

BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ

GEOTECHNISCHE SERIE

herausgegeben von der

Schweizerischen Geotechnischen Kommission

(Organ der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft)

MATÉRIAUX POUR LA GÉOLOGIE DE LA SUISSE

SÉRIE GÉOTECHNIQUE

publiés par la

Commission Géotechnique Suisse

(Organe de la Société Helvétique des Sciences Naturelles)

Lieferung 63

Ch. Meyer, B. Kaufmann und H. J. Keller

Das Mikrogefüge grobkeramischer Scherben

1984

In Kommission bei Kümmerly & Frey AG, Geographischer Verlag, Bern
Druck: Helioprint AG, Zürich

Vorwort der Geotechnischen Kommission

An der Sitzung vom 26. Januar 1983 beschloss die Kommission, die Arbeit von Ch. Meyer, B. Kaufmann und H.J. Keller «Das Mikrogefüge grobkeramischer Scherben» in die Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, aufzunehmen.

Die vorliegende Arbeit über physikalische und Gefügeeigenschaften grobkeramischer Scherben schliesst thematisch an die 1973 als Beitrag Nr. 50 erschienene, mineralogische Arbeit von Tj. Peters und J.P. Jenni über das Brennverhalten von Ziegeltonen an.

Die Kommission dankt den Verfassern für die interessante Arbeit. Sie schliesst sich dem Dank an die im Vorwort der Autoren genannten, die Arbeit fördernden Stellen, an.

Für den Inhalt von Text und Figuren sind die Autoren allein verantwortlich.

Der Präsident der
Schweizerischen Geotechnischen Kommission
V. Trommsdorff

Vorwort der Autoren

Herrn Prof. Tj. Peters, auf dessen Anregung hin die vorliegende Arbeit entstanden ist, danken wir herzlich für seine unermüdliche, tatkräftige Unterstützung.

Auf Ersuchen der Vereinigung Schweizerischer Ziegel- und Steinproduzenten (VSZS) hin stellten uns verschiedene Ziegeleibetriebe die notwendigen Probematerialien und Produktionsdaten zur Verfügung. Für Ihr Vertrauen sowie für die in grosszügiger Weise gewährte materielle Unterstützung möchten wir uns herzlich bedanken.

Das grosse Interesse und die aktive Unterstützung, welche dieser Arbeit von verschiedener Seite zuteil wurde, waren uns Hilfe und Ansporn zugleich und hatten wesentlich Einfluss auf das Gelingen dieses Projektes. Wir möchten deshalb all jenen Personen ganz herzlich danken, welche uns in irgend einer Form behilflich waren:

Universität Bern, Mineralogisches und Geologisches Institut:

Frau R. Mäder sowie den Herren Ch. Böhm, Ch. Bühler, Ch. de Capitani, H. Huber, J. Megert, Dr. I. Mercolli, Dr. R. Oberhänsli, K. Ramseyer und A. Zweili.

Universität Bern, Anatomisches Institut:

den Herren Prof. E. R. Weibel, Dr. H. J. Keller und K. Babl.

Universität Freiburg, Mineralogisches Institut:

Herrn Prof. M. Maggetti

ETH Zürich, Mineralogisches Institut:

Herrn Dr. G. Kahr

Technische Universität München, Physik-Departement:

Frau Dr. Ursel Wagner sowie Herrn Prof. G. M. Kalvius

Philipps-Universität Marburg, Kristallographie und Mineralogie:

Herrn Prof. Stefan S. Hafner

Ziegelei Gasser AG, Rapperswil (BE):

den Herren H.J. und P. Gasser

Ziegelei Horw - Gettnau - Muri AG, Horw:

den Herren H. Felber und A. Schilter

Ziegelei Keller AG, Frick:

den Herren D. Sütterlin, W. Hirt, P. Hurt und E. Wälchli.

Ziegelei Laufen: Herrn J. Schwander

Tuileries Morandi SA, Corcelles:

Mess. R. Morandi et Dr. J. Sigg

Zürcher Ziegeleien, Zürich:

den Herren Dr. R. Iberg, Dr. T. Mumenthaler, P. Brunner, R. Caviezel, J. Christen und R. Kägi.

LPM AG in Beinwil a. See:

Frau E. Lehner sowie den Herren B. Romer, E. Peter und U. Vogel.

Prüf- und Forschungsinstitut der Schweizerischen Ziegeleiindustrie in Sursee:

den Herren R. Porubsky, H. Graber und A. Ziswiler

Besonderer Dank gebührt Frau Christa Kaufmann-Zelger, welche die Reinschrift des Manuskriptes besorgte.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort der Geotechnischen Kommission	2	4.1.3 Automatische Bildanalyse auf dem Quantimet 720	33
Vorwort der Autoren	3	4.1.3.1 Analysen mittels Auflicht- Fluoreszenzmikroskopie ..	33
Verzeichnis der Tabellen.....	5	4.1.3.2 Versuch, die Porenvertei- lungsdaten aus den licht- optischen Messungen mit denjenigen aus den REM- Messungen zusammenzu- hängen	35
Zusammenfassung	7	4.1.3.3 Quantimet-Analyse der ra- sterelektronenmikroskopi- schen Aufnahmen von An- schliffen	36
Abstract	8	4.1.4. Quecksilber-Druckporosimetrie ..	43
Résumé	9	4.2 Physikalische und mechanische Eigen- schaften	45
1. Einleitung und Problemstellung	11	4.2.1 Spezifisches Gewicht, Raumge- wicht, Porosität, Permeabilität, Wassersaugvermögen	45
2. Auswahl und Beschaffung des Probemate- rials	12	4.2.2 Wärmeleitfähigkeit	47
2.1 Auswahl der Probeentnahmestellen und Probenbeschaffung	12	4.2.3 Kalktreibertest und Ausblühnei- gung	48
2.2 Entnahme und Bezeichnung der Probe- körper	12	4.2.4 Austrocknungsversuche	48
2.3 Fabrikationsparameter	14	4.2.5 Elastizitätsmodul, Druck-, Spalt- zug-, und Biegezugfestigkeit	48
3. Untersuchungsmethoden	14	4.3 Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit ..	51
3.1 Gefügeuntersuchungen	14	4.4 Ergebnisse aus den chemisch-mineralogi- schen und granulometrischen Untersu- chungen	52
3.1.1 Dünnschliffuntersuchungen	14	4.4.1 Mineralogische Zusammensetzung der Rohlinge	52
3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie	17	4.4.2 Sedimentationsanalyse	53
3.1.3 Automatische Bildanalyse auf dem Quantimet	17	4.4.3 Mineralogische Zusammensetzung der gebrannten Scherben	53
3.1.3.1 Präparatherstellung	17	4.4.4 Die Quarzbilanz	54
3.1.3.2 Messanordnung	18	4.4.5 Brenngradkurven und freies CaO ..	56
3.1.4. Bildanalyse	19	4.4.6 Das Anorthit/Gehlenit-Verhältnis (CAS-Modul)	56
3.1.5. Quecksilber-Druckporosimetrie ..	20	4.4.7 Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Mineralbe- stand der gebrannten Scherben	58
3.2 Messung der physikalischen und mecha- nischen Eigenschaften	20	4.5 Dilatometrie	58
3.2.1 Spezifisches Gewicht, Raumge- wicht, Porosität, Permeabilität, Wassersaugvermögen	20	5 Die Laborprobekörper	61
3.2.2 Wärmeleitfähigkeit	22	5.1 Zusammensetzung und Granulometrie der Rohmaterialien	61
3.2.3 Kalktreibertest und Ausblühnei- gung	22	5.2 Herstellung der Probekörper	63
3.2.4 Austrocknungsversuche	22	5.3 Brennprozess und Brennschwindung	63
3.2.5 Elastizitätsmodul, Druck-, Spalt- zug-, und Biegezugfestigkeit	23	6 Ergebnisse aus den Untersuchungen an den Laborproben	64
3.2.6 Prüfung der Frostwiderstandsfä- higkeit	23	6.1 Rasterelektronenmikroskopie	64
3.3 Mineralogisch-chemische Untersuchen- gen	24	6.2 Quantimetanalyse der rasterelektronen- mikroskopischen Anschliffaufnahmen ..	74
3.3.1 Röntgendiffraktometrische Be- stimmung der Mineralphasen	24	6.3 Physikalische und mechanische Eigen- schaften	77
3.3.2 Chemische Gesamtanalyse	25	6.3.1 Spezifisches Gewicht, Raumge- wicht, Porosität	77
3.3.3 Nasschemische Quarzanalyse nach TALVITIE	25		
3.3.4 Gasvolumetrische Bestimmung des Carbonatgehaltes nach PASSON ..	25		
3.3.5 Brenngradkurven und freies CaO ..	26		
3.4 Sedimentationsanalyse	26		
3.5 Dilatometrie	26		
4. Ergebnisse aus den Untersuchungen an den Werkproben	26		
4.1 Gefügeuntersuchungen	26		
4.1.1 Optische Untersuchungen auf dem Fluoreszenzmikroskop	26		
4.1.2 Rasterelektronenmikroskopie	28		

6.3.2 Wärmeleitfähigkeitsmessungen . . .	79	6.6 Dilatometrie	113
6.3.3 Austrocknungsversuche	79	7. Diskussion	118
6.3.4 Bestimmung des Restwassergehaltes bei 110°C	80	7.1 Entwicklung eines Strukturmodells für Dachziegel	118
6.3.5 Mechanische Eigenschaften	84	7.2 Entwicklung der Porenhäufigkeiten in den verschiedenen Porenflächenklassen der Durchschnittsmischung SZM bei steigender Brenntemperatur	120
6.4 Frostprüfung	86	7.3 Diskussion einiger Zusammenhänge aus den Untersuchungen an Werk- und Laborproben	122
6.5 Mineralogie und Chemie der Laborproben	88	7.3.1 Mechanische Eigenschaften	122
6.5.1 Qualitativer Mineralbestand der gebrannten Proben	88	7.3.2 Sättigungswert	125
6.5.2 Die mineralogischen Veränderungen beim Aufheizen und während des Garbrandes	90	7.3.3 Frostverhalten	127
6.5.3 Die mineralogische Zusammensetzung der gebrannten Durchschnittsmischung SZM	98	7.3.4 Sedimentationsanalysen	128
6.5.4 Beziehung zwischen Chemismus und Mineralbestand	102	Anhang I: Tabelle mineralogische Zusammensetzung der Werkproben	132
6.5.5 Der amorphe und glasige Anteil	102	Anhang II: Tabelle mineralogische Zusammensetzung der Laborproben	133
6.5.6 Mikrosondenanalysen	104	Literaturverzeichnis	134
6.5.7 Untersuchungen mittels Kathodolumineszenz	108		
6.5.8 Beziehung zwischen Carbonatgehalt und Brennfarbe	110		

Verzeichnis der Tabellen

	Seite
Tab. 1 Rohmaterialkomponenten der untersuchten Ziegeleimischungen	12
Tab. 2 Durchgeführte Untersuchungen an den Werkproben	13
Tab. 3 Wichtigste Herstellungsparameter für Dachziegel der Werke A bis F	15
Tab. 4 Wichtigste Herstellungsparameter für Backsteine der Werke A bis E	16
Tab. 5 Bei den Röntgenopgraphischen Untersuchungen benutzte Reflexe	25
Tab. 6 Porenanteile, Gesamtumfänge und Anzahl gemessene Poren aus den Feldmessungen	33
Tab. 7 Daten aus den REM-Feldmessungen	37
Tab. 8 Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Porenanteilen	37
Tab. 9 Regressionskoeffizienten der verschiedenen Klassengruppen	43
Tab. 10 Durchschnittliche Porenkennwerte für Dachziegel	44
Tab. 11 Durchschnittliche Porenkennwerte für Backsteine	44
Tab. 12 Physikalische Daten ungebrannter Dachziegel	45
Tab. 13 Physikalische Daten ungebrannter Backsteine	46
Tab. 14 Physikalische Daten der gebrannten Dachziegel	46
Tab. 15 Physikalische Daten der gebrannten Backsteine	46
Tab. 16 Zusammenhang zwischen Permeabilität, Wassersaugvermögen und Rohmaterialzusammensetzung	47
Tab. 17 Wärmeleitfähigkeitsmessungen (K-Wert) parallel zur Textur	48
Tab. 18 Ausblühneigung von Backsteinen	48
Tab. 19 Mechanische Eigenschaften gebrannter Dachziegel	51
Tab. 20 Mechanische Eigenschaften gebrannter Backsteine	51
Tab. 21 Kornzusammensetzung (Gew.-%) und T/Q-Verhältnis der Rohmischungen	55
Tab. 22 Quarzbilanzen der Werkproben	55
Tab. 23 Carbonatgehalt, freies CaO, CAS-Modul, maximale Brenntemperatur und Haltezeiten der Werkproben	56
Tab. 24 Pauschalchemismus der Werkproben (Gew.-%)	58
Tab. 25 Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Tonrohstoffe (Gew.-%)	61

Tab. 26	Sedimentationsanalyse der Rohmischungen	62
Tab. 27	Brennbedingungen und Brennschwindung	63
Tab. 28	Porositätsdaten aus den REM-Feldmessungen	74
Tab. 29	Regressionskoeffizienten (Formfaktoren) der verschiedenen Porenklassengruppen aus den Scatterplots der bei variablen Temperaturen gebrannten Scherben der Durchschnittsmischung	77
Tab. 30	Regressionskoeffizienten (Formfaktoren) der verschiedenen Porenklassengruppen aus den Scatterplots der bei 1000 °C gebrannten Scherben der Ausgangsmischung mit variablen Zusätzen	77
Tab. 31	Physikalische Daten der gebrannten Laborproben	78
Tab. 32	Wärmeleitfähigkeitsmessungen (K-Wert) parallel zur Textur	79
Tab. 33	Restwassergehalt bei 110 °C (Gew.-%)	83
Tab. 34	E-Moduli und Druckfestigkeit gebrannter Laborkörper	84
Tab. 35	Chemische Zusammensetzungen der Laborproben	103
Tab. 36	Chemische Zusammensetzungen der für die Berechnungen verwendeten Materialien (Gew.-%)	104
Tab. 37	Eisenverteilung in den verschiedenen Labormischungen auf Grund der chemischen und mineralogischen Untersuchungen	112

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird anhand von Werk- und Laborproben das Mikrogefüge grobkeramischer Scherben charakterisiert und seine Abhängigkeit von den Brennbedingungen und dem Rohmaterial sowie sein Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften untersucht.

Es wurden in sechs schweizerischen Ziegeleien gebrannte und ungebrannte Pfannenziegel und Modulbacksteine aus der Normalproduktion entnommen und hinsichtlich ihrer Scherbeneigenschaften untersucht. Anlässlich der Probenentnahmen wurden anhand eines Fragebogens die wichtigsten Fabrikationsparameter im Werk erfasst. Neben den mechanischen Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Druck-, Biegezug- und Spaltzugfestigkeit wurden folgende physikalischen Parameter gemessen: Raumgewicht, spez. Gewicht, Wassersättigung, Permeabilität, Austrocknungsverhalten, Wärmeleitfähigkeit und Frostwiderstandsfähigkeit im Frostkasten. Zur Untersuchung des Scherbengefüges wurden nebst gängigen Methoden (Dünnschliff- und Rasterelektronenmikroskopie, Quecksilberdruckporosimetrie) systematische Bildanalysen auf dem Quantimet 720 durchgeführt. Diese ermöglichen die gleichzeitige Erfassung mehrerer Porenparameter wie Porengrösse, Porenform und Porenorientierung. Die Analyse der gröberen Poren erfolgte anhand imprägnierter Präparate auf dem Fluoreszenzmikroskop, während zur Untersuchung des Feinporenanteils REM-Aufnahmen von Anschliffpräparaten verwendet wurden. Die mineralogischen Zusammensetzungen wurden röntgendiffraktometrisch und nasschemisch ermittelt, die Bestimmung der Gesamtchemismen erfolgte durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Sämtliche Rohmischungen wurden bezüglich ihrer Granulometrie untersucht. Das Schwindungs-Dehnungsverhalten während des Brennens wurde bei allen Mischungen anhand von Dilatometeraufnahmen verfolgt.

Im zweiten, experimentellen Teil der Arbeit wurden Laborprobekörper einer sog. «Durchschnittsmischung» (Mischung aus verschiedenen schweizerischen Rohmaterialien) hergestellt und bei variablen Brennbedingungen im Labor-Elektroofen gebrannt. Zusätzlich wurde diese Mischung mit den reinen Komponenten Quarz, Kalkmehl, Montmorillonit, Illit oder Kaolinit angereichert, und die verschiedenen Rohmischungen wurden bei 1000 °C gebrannt. In Ergänzung zum oben erwähnten Untersuchungsprogramm gelangten zusätzlich folgende Analysemethoden zur Anwendung: Heizkamera-Röntgendiffraktometrie, Mikrosondenanalysen, Kathodenlumineszenz und Mössbauerspektroskopie.

Bei den Werkproben sind Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Scherbenparametern wegen der Verschiedenheit von Rohmaterial, Aufbereitung, Verpressung, Trocknung und Brennprozess nicht oder nur schwer zu erkennen.

Bei den Laborproben lassen sich mit steigender Brenntemperatur generell bessere Scherbenfestigkeiten erzielen, wobei die Festigkeitszunahme oberhalb 1000 °C am deutlichsten ist. Die Porosität verändert sich mit steigender Brenntemperatur insofern, als dass die Poren grösser und runder werden und die Gesamtporosität abnimmt. Höhere Brenntemperaturen bewirken einerseits eine Zunahme der Quarzbilanz, des Anorthitgehaltes und des glasig-amorphen Anteils, andererseits eine Abnahme des CaO-, Gehlenit-, Wollastonit- und Quarzgehaltes. Die glasig-amorphe Phase wird mit steigender Brenntemperatur zusehends SiO₂-reicher. Demgegenüber beeinflussen unterschiedliche Aufheizgradienten die Scherbeneigenschaften nur unwesentlich.

Die Zugabe von 20% Quarz bewirkt im untersuchten Scherben eine massive Festigkeitsabnahme, was vorwiegend auf den schlechten Verbund von Quarzkorn und Matrix zurückzuführen sein dürfte.

Zugesetztes Kalkmehl wirkt porosierend, ohne jedoch die Scherbenfestigkeit nachhaltig zu beeinträchtigen. Der Scherben unterscheidet sich von den andern durch den hohen Gehlenitgehalt und den relativ hohen Anteil glasig-amorpher Substanz. Die gelbe Brennfarbe dürfte von Eisengehlenit einerseits, und von feinsten Hämatitkriställchen im Glas andererseits herrühren.

Ein Zusatz von 25% Kaolinit beeinflusst die Eigenschaften des gebrannten Scherbens nur unwesentlich. Es ist lediglich eine geringe Zunahme der Texturierung zu beobachten.

Ein 25%iger Montmorillonitzusatz hat eine Erhöhung des Elastizitätsmodul zur Folge, während die Druckfestigkeit herabgesetzt wird. Die Gesamtporosität wird geringer, gleichzeitig ist eine Anreicherung der Poren im Kleinstbereich zu beobachten. Im Vergleich zu andern Scherben zeigen die Poren länglichere Formen.

Illit als Zusatz bewirkt ein generelles Herabsetzen des Schmelzsinterpunktes. Die Poren werden grösser und runder bei gleichzeitiger Abnahme der Gesamtporosität. Trotz des dichteren Scherbengefüges wird keine Festigkeitszunahme beobachtet, was auf den hohen Illitgehalt in der Rohmischung (40%) zurückzuführen ist.

Weiter wird ein schematisches Strukturmodell für grobkeramische Scherben erarbeitet, worin alle in gebrannten Scherben beobachteten Strukturelemente dargestellt und genetisch gedeutet werden. Die aus den Untersuchungen an den Werk- und Laborproben gewonnenen Daten werden statistisch ausgewertet, und einige signifikante Beziehungen diskutiert. Danach sind die mechanischen Eigenschaften gut miteinander korrelierbar. Zudem wird eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Druckfestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit sowie der Druckfestigkeit und der Permeabilität beobachtet. Der Sättigungswert ist mit Daten aus der Quantimet-Porositätsanalyse verknüpfbar. Das Frostverhalten ist korrelierbar mit dem Sättigungswert und der Scherbenfestigkeit. Das Ton/Schluff-Verhältnis in der Rohmischung wiederum hat deutlichen Einfluss auf die Wasseraufnahme des gebrannten Scherbens.

Abstract

This work describes the characteristics of the microtexture of structural clay products, including factory produced samples as well as laboratory produced ones. The relationship between microstructure and some technical and physical properties were studied and also their development depending on the firing conditions and the composition of the raw materials.

Unburned and burned tiles and bricks out of the normal production of six Swiss manufactories were selected. At the same time the most important production parameters were requested. During the course of analyses some mechanical properties as modulus of elasticity, compressive strength, tensile strength and cleaving strength were measured as well as density, specific gravity, water absorption capacity, permeability, drying capacity, thermal conductivity and frost resistance. In addition to well known methods such as thin-section, SEM- and mercury-pressure-porosity-analyses a new method was used for the poreanalyses: With the systematical picture analyses on a Quantimet 720, different pore-parameters were determined, in terms of size, shape and orientation of the pores. The larger pores were investigated on impregnated samples under a fluorescence microscope while for the smaller pores SEM pictures of polished surface were used. For the analysis of the chemical and mineralogical composition, X-ray fluorescence and X-ray diffraction were applied. The granulometry of the raw-materials was determined. With dilatometer-curves the extension and shrinkage properties were followed.

In the second, experimental part a new raw mixture was produced of six different raw materials and burned in an electric furnace under various burning conditions. Then certain amounts of pure components such as quartz, powdered lime, montmorillonite, kaolinite and illite were added to the initial mixture and heated up to 1000 °C. In addition to the earlier mentioned analyses the following ones were applied: X-ray diffractometry while heating the powders, microprobe-analyses, cathodeluminescence and Mössbauer-spectroscopy.

The manufactured samples show only a poor or even no relationship of most of the measured parameters. This is because of the difference of the raw materials, of the preparation- and drying-processes and the burning conditions.

The laboratory made samples generally show improving strength properties with increasing

burning temperatures, especially above 1000 °C. With higher temperatures the pores become larger and rounder, whilst the total porosity decreases gradually with higher temperatures. An increasing quartz-consumption together with an increasing content of anorthite and vitreous-amorphous phase was observed. On the other hand a remarkable decrease of CaO, gehlenite, wollastonite and quartz was noted. With higher temperatures the vitreous-amorphous phase shows a higher content of SiO₂.

If 20% of quartz are added, the result is a remarkable decrease of the strength properties, which is caused by the poor binding between the quartz-grains and the matrix.

The addition of 20% powdered lime effects an increase of the total porosity without reduction of the mechanical properties. The sample shows a high content of gehlenite and vitreous-amorphous phase. The yellowish color might be caused by iron-gehlenite as well as by finest hematite crystals in the vitreous phase.

If 25% kaolinite are added, the properties of the material do not show much change. Only a slight increase of parallel texture in the fabric can be observed.

An addition of 25% montmorillonite causes a higher modulus of elasticity whilst the compressive strength decreases and the total porosity is lower. An enrichment of small sized pores with elongated shapes parallel to the texture can be observed.

If 25% illite is added, the result is a decrease of the melting point. The pores become larger and rounder and the total porosity decreases remarkably. In spite of the denser fabric there is no increase of the strength properties, which can be explained with the high total content of illite (40%) in the raw material.

A schematical structure model for structural clay products has been constructed and evaluated. All elements which were observed in unburned and burned materials have been displayed and genetically interpreted. All data have been statistically evaluated and some of the most significant relations were discussed: A good relationship exists between the mechanical properties (e. g. compressive strength) and the heating capacity as well as the permeability. The saturation coefficient can be related to the Quantimet pore analyses. Another relationship exists between the frost resistance and the saturation coefficient and the strength properties. The clay/silt ratio of raw materials shows a clear influence on the water absorption capacity of the burned materials.

Résumé

Le présent travail a pour but de caractériser la microstructure de tessons de terre cuite provenant de produits industriels et d'échantillons de laboratoire, ainsi que de déterminer l'influence des conditions de cuisson et de la matière première sur les propriétés physiques de tessons.

Des tuiles et des briques provenant de la production courante de 6 tuileries suisses ont été échantillonnées dans le but d'analyser les propriétés des tessons. Lors du prélèvement des échantillons, les principaux paramètres de fabrication ont été enregistrés au moyen d'un questionnaire. En plus des propriétés mécaniques comme le module d'élasticité, la résistance à la compression, à la flexion et à la fissuration, les paramètres physiques suivants ont été déterminés: densité, poids spécifique, saturation en eau, perméabilité, comportement lors de la dessiccation, conductivité thermique, résistance au gel en laboratoire. L'étude de la microstructure des tessons a été effectuée à l'aide de méthodes courantes (lames minces observées au microscope optique, microscopie électronique à balayage, porosimétrie à pression de mercure, et d'une analyse systématique des images au Quantimet 720. Cet instrument permet d'obtenir un certain nombre de paramètres concernant les pores, notamment leur grandeur, leur forme et leur orientation. Les plus grands pores ont été analysés à partir de coupes minces imprégnées d'une résine fluorescente thermodurcissable examinées au microscope optique en lumière ultraviolette. L'examen des pores les plus fines a été effectué à partir de photographies de surface polies prises au microscope électronique à balayage.

La composition minéralogique des matières premières et des tessons cuits a été obtenue par diffraction aux rayons X et au moyen d'analyses chimiques classiques. La composition chimique de chaque échantillon a été déterminée au moyen de la fluorescence aux rayons X.

La granulométrie des mélanges bruts initiaux a également fait l'objet d'une étude. Le comportement de retrait ou de dilatation lors de la cuisson a été suivi à l'aide d'un dilatomètre.

Dans la deuxième partie expérimentale du travail, des échantillons-test de laboratoire ont été préparés à partir d'un mélange standard (mélange effectué à partir des principales matières premières suisses) et cuits à différentes températures dans un four électrique. Ce mélange a été en plus enrichi en composants purs comme le quartz, le calcaire moulu, la montmorillonite, l'illite ou la kaolinite, et les différents produits bruts ainsi obtenus cuits à 1000 °C. Dans cette deuxième partie, les méthodes analytiques suivants ont été employées en plus de celles de la première partie: diffractométrie par rayons X couplée à un four, microsonde, luminescence cathodique et spectroscopie de Mössbauer.

Les relations entre les différents paramètres des tessons provenant d'échantillons industriels sont très difficiles à reconnaître étant donné la diversité des matières premières, de leur préparation, de la compaction, du séchage et du processus de cuisson.

Les échantillons de laboratoire présentent une meilleure résistance lorsque la température de cuisson augmente, particulièrement au-dessus de 1000 °C. La porosité se transforme à température croissante, les pores deviennent plus grands et s'arondissent alors que la porosité totale diminue. Une élévation de la température provoque d'une part une augmentation de bilan du quartz, une augmentation de la teneur en anorthite et de substance vitreuse, d'autre part une diminution des teneurs en CaO, géhlénite, wollastonite et quartz. La phase vitreuse et amorphe s'enrichit en SiO₂ à mesure que la température croît; par contre des gradients de chauffage différents n'influencent pratiquement pas les propriétés des tessons.

L'adjonction de 20% de quartz provoque une diminution importante de la densité du tesson, ce qui est probablement attribuable au mauvais lien entre les grains de quartz et la matrice.

L'addition de calcaire moulu provoque une augmentation de la porosité, sans que pour cela la densité du tesson en soit vraiment influencée. Seules les hautes teneurs en géhlénite et en substance vitreuse distinguent ce tesson des autres. La couleur jaune observée après cuisson provient vraisemblablement d'une part de la géhlénite riche en Fe⁺⁺ et d'autre part de très fines paillettes d'hématite contenues dans le verre.

Un apport de 25% de kaolinite n'influence guère les propriétés du tesson cuit. Seule une légère augmentation de la texturation apparaît.

Une adjonction de 25% de montmorillonite provoque une augmentation du module d'élasticité et une diminution de la résistance à la compression. La porosité totale diminue également alors qu'en même temps on assiste à une augmentation des plus petits pores. Les pores présentent une forme allongée par rapport aux autres tessons.

L'illite amène une diminution du point de frittage. Les pores deviennent plus grands et ronds alors que la porosité totale diminue. Malgré la texture du tesson plus compacte, aucune augmentation de la densité n'apparaît, ce qui est à mettre en rapport avec la teneur élevée en illite de la matière première (40%).

Un modèle structural schématique a été élaboré comprenant tous les éléments de structure des tessons cuits avec l'interprétation de leur genèse. Les données obtenues à partir des échantillons industriels et de laboratoire ont été analysées statistiquement et quelques relations significatives discutées.

Les propriétés mécaniques sont mutuellement bien corrélables. Une interdépendance significative est apparue d'une part entre la résistance à la compression et la conductivité thermique et d'autre part entre la résistance à la compression et la perméabilité. La valeur de saturation en eau peut être mise en rapport avec les données obtenues lors de l'analyse de la porosité au Quantimet. Le comportement au gel est corrélable avec la valeur de saturation et la densité du tesson. Le rapport argile/limon de la matière première a une grande influence sur la saturation en eau du tesson cuit.

1. Einleitung und Problemstellung

Ziegeleiprodukte entstehen aus einer Rohmaterialmischung, die im Verlauf des Fabrikationsprozesses starke Veränderungen erfährt und zu einer stabilen Struktur mit geeigneten technischen Eigenschaften überführt wird. Entscheidend für die technisch-physikalischen Eigenschaften des Endproduktes sind – neben den mineralogischen Umwandlungsprozessen – v. a. auch die räumliche Anordnung der Elemente, die Struktur. Über die beim Brennen stattfindenden Reaktionsabläufe liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor. Eingehende Untersuchungen stammen unter anderem von STEGMÜLLER (1955). Praktische Konsequenzen für den Brennprozess und den daraus resultierenden Endprodukteigenschaften ziehen IBERG (1971) und IBERG et al., (1972) anhand der Quarzbilanz, der ablaufenden Sukzessionen von Mineralneubildungen und des im gebrannten Scherben verbleibenden freien CaO. PETERS und JENNI (1973) untersuchten an schweizerischen Ziegeleirohstoffen die Reaktionen im Brennprozess mit Hilfe der Heizdiffraktometrie. Dagegen sind die Kenntnisse betreffend die Scherbenstruktur bis anhin noch lückenhaft.

Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war die Entwicklung einer systematischen Strukturanalyse für gebrannte Scherben, die Erforschung der Zusammenhänge zwischen Strukturmerkmalen und den chemisch-physikalischen Eigenschaften (Qualität) der gebrannten Produkte sowie Untersuchungen über eine mögliche Beeinflussung der Struktur durch Rohstoff und Fabrikationsparameter.

In einer ersten Phase wurden die Strukturmerkmale sowie die chemisch-physikalischen Eigenschaften an verschiedenen schweizerischen Ziegeleiprodukten ermittelt.

Eine zweite Phase umfasste Modellversuche im Labor, wobei die Rohmaterialzusammensetzungen und Brennbedingungen systematisch variiert und die daraus resultierenden strukturellen und chemisch-physikalischen Veränderungen verfolgt wurden.

In der Diskussion werden Zusammenhänge zwischen der Scherbenstruktur und der chemisch-physikalischen Eigenschaften aufgezeigt und die daraus resultierenden Erkenntnisse für die Praxis besprochen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in den Jahren 1978–1982 am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Bern durchgeführt. Ausserdem stellten uns folgende Universitätsinstitute, Firmen und Institutionen verschiedene Einrichtungen zur Verfügung:

- Universität Bern, Anatomisches Institut: Stereologische Porenanalyse auf dem Quantimet (Projekt Nr. 3.762.80 Schweiz. Nationalfonds), Rasterelektronenmikroskopie.
- Universität Bern, Geologisches Institut: Rasterelektronenmikroskopie, Kathodenlumineszenz.
- Universität Freiburg, Mineralogisch-Petrographisches Institut: Quecksilber-Druckporosimetrie.
- ETH Zürich, Tonlabor: Computerauswertung der Quecksilber-Druckporosimetermessungen.
- ETH Zürich, Geophysikalisches Institut: Messung der Wärmeleitfähigkeiten.
- Technische Universität München, Physikalisches Institut: Mössbauer-Spektroskopie.
- LPM AG, Beinwil a. See: Imprägnation und Herstellung spezieller An- und Dünnschliffpräparate, Frostprüfung, Messen der E-Moduli.
- Prüf- und Forschungsinstitut der Schweizerischen Ziegeleiindustrie, Sursee: Brennen der Laborproben, Austrocknungsversuche, Spaltzug- und Druckfestigkeitsmessungen.
- Labor der Zürcher Ziegeleien, Zürich: Messung der Biegezugfestigkeiten, Sedimentationsanalysen, Ausblüh- und Kalktreibertest, Wassersaugvermögen, Brenngradkurven.
- Labor der Ziegeleien Keller AG in Frick: Verpressung der Laborprobekörper.

2. Auswahl und Beschaffung des Probenmaterials

2.1 Auswahl der Probeentnahmestellen und Probebeschaffung

Die Auswahl der berücksichtigten Ziegeleibetriebe erfolgte hauptsächlich auf Grund geologischer Kriterien. Es wurde angestrebt, ein möglichst vollständiges Spektrum der geologischen Horizonte zu erfassen, welche heute in der Schweiz von der Ziegeleiindustrie abgebaut werden.

Tabelle 1: Rohmaterialkomponenten der untersuchten Ziegeleimischungen

Bezeichnung	Geologisches Alter	Herkunft
Opalinuston	Aalénien (Dogger)	Jura
Tonmergel	Albien (Kreide)	Jura
Septarienton	Rupélien (Tertiär)	Jura
Tone, Mergel, sandige Mergel, Sandsteine	Untere Süsswassermolasse (Tertiär)	Mittelland der West- und Zentralschweiz
Tone, Mergel, Sandsteine	Obere Süsswassermolasse (Tertiär)	Mittelland der Ostschweiz
Lösslehm	Quartär	Neuenburger Jura
Bänder-ton	Quartär	Mittelland der Ostschweiz

PETERS (1962, 1964, 1969 a, b) und PETERS, MUMENTHALER und JENNI (1972) publizierten umfassende Untersuchungen zur Mineralogie und Petrographie von schweizerischen Ziegeleirohstoffen, weshalb wir darauf verzichteten, die genaue mineralogische Zusammensetzung der einzelnen Rohmaterialkomponenten zu bestimmen.

Die Probenentnahme in den Ziegeleibetrieben erfolgte Ende 1978 und Anfang 1979. In fünf schweizerischen Werken wurden je ca. 10–15 Stück ungebrannte und gebrannte Pfannenziegel sowie 12,5 cm Modulbacksteine der Normalproduktion entnommen.

Um Materialunterschiede, bedingt durch Unregelmässigkeiten im Fabrikationsprozess oder in der Rohmaterialzusammensetzung, möglichst gering zu halten, wurden alle Proben bereits als Rohlinge auf dem Förderband, unmittelbar nach der Verpressung, gekennzeichnet. Nach der Trocknung wurde die Hälfte der bezeichneten Proben für die Untersuchungen an den Rohlingen entnommen, während die anderen Proben im Rahmen der Normalproduktion gebrannt wurden. Um möglichst durchschnittliche Brennbedingungen zu erhalten, wurde beim Ofenwagenbesatz darauf geachtet, dass die bezeichneten Proben möglichst zentral gesetzt wurden.

2.2 Entnahme und Bezeichnung der Probekörper

Ein Teil des Probenmaterials wurde im Rahmen eines umfassenden Programmes hinsichtlich der Gefügemerkmale sowie der technischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Untersuchungsmethoden. Um eine optimale Vergleichsbasis der einzelnen Messwerte zu erhalten, erfolgte die Entnahme von Probekörpern in Dachziegeln bzw. Backsteinen, stets an derselben Stelle.

Pfannenziegel: Innerhalb des flachen Muldenteils (auf Zeichnung schraffiert)

Backsteine: An den Seitenwänden (auf Zeichnung schraffiert)

Tabelle 2: Durchgeführte Untersuchungen an den Werkproben

	<i>Dachziegel</i>						<i>Backsteine</i>																
	AZU	BZU	CZU	DZU	EZU	FZU	AZG	BZG	CZG	DZG	EZG	FZG	ABU	BBU	CBU	DBU	EBU	ABG	BBG	CBG	DBG	EBG	
Fabrikationstechnische Parameter	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Dünnschliffuntersuchungen	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•					•	•	•	•	•	•
Rasterelektronenmikroskopie	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Porenanalyse Quantimet							•	•	•	•	•	•											
Quecksilber-Druckporosimetrie	•						•	•	•	•	•	•						•	•	•	•	•	•
Elastizitätsmodul							•	•	•	•	•	•						•	•	•	•	•	•
Druckfestigkeit							•	•	•	•	•	•											
Biegezugfestigkeit							•	•	•	•	•	•						•	•	•	•	•	•
Spaltzugfestigkeit							•	•	•	•	•	•											
Spezifisches Gewicht	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Raumgewicht	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Atmosphär. Wassersättigung							•	•	•	•	•	•						•	•	•	•	•	•
Vakuum-Wassersättigung	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Austrocknungsverhalten							•	•	•	•	•	•											
Permeabilitätsbestimmung							•	•	•	•	•	•											
Wassersaugvermögen																		•	•	•	•	•	•
Frostprüfung							•	•	•	•	•	•											
Wärmeleitfähigkeit							•	•	•	•	•	•						•	•	•	•	•	•
Sedimentationsanalyse	•	•	•	•	•	•							•	•	•	•	•						
Röntgendiffraktometrie	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Röntgenfluoreszenzanalyse	•	•	•	•	•	•							•	•	•	•	•						
Quarzanalyse nach Talvitie	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Carbonatgehalt	•	•	•	•	•	•							•	•	•	•	•						
Freies CaO							•	•	•	•	•	•						•	•	•	•	•	•
Brenngradkurven							•	•	•	•	•	•						•	•	•	•	•	•
Ausblühneigung																		•	•	•	•	•	•
Kalktreiber							•	•	•	•	•	•						•	•	•	•	•	•
Dilatometrie Kurven	•	•	•	•	•	•							•	•	•	•	•						

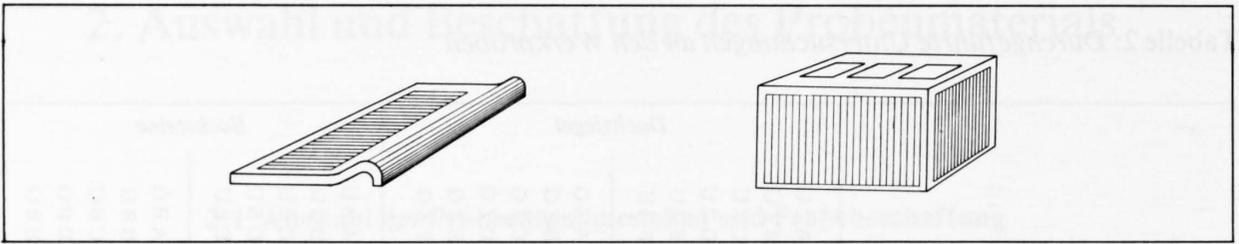


Fig. 1: Probeentnahmen an Dachziegeln und Backsteinen (schraffiert).

Die Probebezeichnung setzt sich aus 3 Buchstaben und einer Zahl zusammen. Der erste Buchstabe (A–E) steht für die Werkbezeichnung, der zweite Buchstabe für Dachziegel (Z) oder Backstein (B), während der dritte Buchstabe besagt, ob es sich um ungebranntes (U) oder gebranntes (G) Material handelt.

Die Zahlen 1, 2, 3 bezeichnen die einzelnen Proben eines bestimmten Werkes.

Beispiel: AZG-2 bedeutet: Werk A, Ziegel, gebrannt, Probe-Nr. 2.

2.3 Fabrikationsparameter (Tabellen 3 und 4)

Die Kenntnis der Fabrikationsparameter der einzelnen Werke ist für die Interpretation der Untersuchungsergebnisse von grösster Wichtigkeit. Es wurde deshalb anlässlich der Probenahmen versucht, im Gespräch mit den Betriebsleitern anhand von Fragebogen den Werdegang der Produkte möglichst detailliert zu erfassen.

3. Untersuchungsmethoden

3.1 Gefügeuntersuchungen

3.1.1 Dünnschliffuntersuchungen

Dünnschliffe (Mikroschnitte von ca. 20 μ Dicke) dienen generell zur optischen Erfassung der Mineralphasen und des Gefüges unter dem Mikroskop.

Von je drei Dachziegeln und Backsteinen pro Werk wurden Dünnschliffe senkrecht zu den Texturebenen in 2 verschiedenen Richtungen (längs und quer) hergestellt.

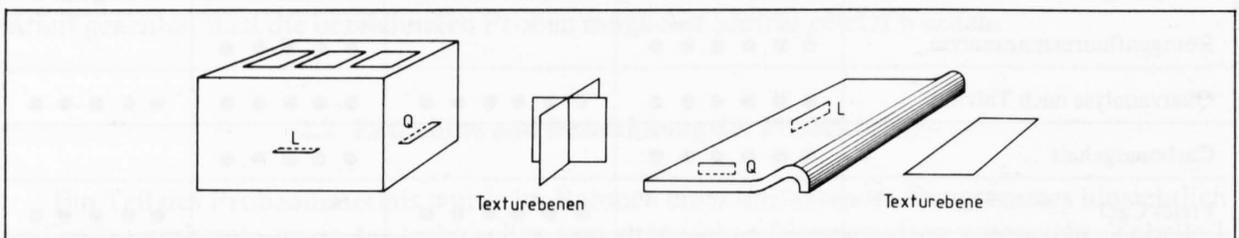


Fig. 2: Entnahmen der Dünnschliffproben senkrecht zu den Texturebenen in zwei Richtungen längs (L) und quer (Q).

Um die Zusammenhänge zwischen dem Gefüge der Rohlinge und demjenigen der gebrannten Scherben zu untersuchen, wurden Dünnschliffpräparate sowohl von Rohlingen als auch von gebrannten Scherben hergestellt.

Tabelle 3: Wichtigste Herstellungsparameter für Dachziegel der Werke A bis F

Fabrikationsparameter	WERK A	WERK B	WERK C	WERK D	WERK E	WERK F
Bezeichnung und Anteile der Rohmaterialkomponenten	72% Mergel (OSM) 28% Sand (OSM)	50% Tonmergel (Albien) 50% sandige Mergel (USM)	40% Opalinuston 25% Ton, Mergel Sand (USM) 35% Ton, Mergel z.T. sandig (OSM)	42% Lösslehm (Quartär) 26% Septarienton (Tertiär) 32% Opalinuston	Tone und tonige Mergel, z. T. sandig	80% Tone und Mergel (USM) 20% Opalinuston
Zusätze	—	6% Kalksteinmehl	wenig Zieglmehl	Bariumcarbonat 3,7 kg/m ³	—	Bariumcarbonat 1%
Maximale Korngrösse	1,2-1,4 mm	0,5 mm	0,9 mm	1 mm	0,8 mm	?
Regulierung des Anmachwasserhaltes	Pfefferkorn 10-17 mm	Pfefferkorn 26% H ₂ O	Pfefferkorn, je nach Kalkgehalt	?	Pfefferkorn 19 mm	ca. 21% H ₂ O
Zwischenlagerungszeit	2,5-3 Wochen	ca. 3 Wochen	6-8 Wochen	2-3 Wochen	4-8 Wochen	2-3 Wochen
Dampfzugabe	ja	ja	ja	ja	—	ja
Regulierung des Wassergehaltes im Strang	Konsistenz 22-24 mm	Pressdruck im Mundstück	Prüfung am Doppellwellenmischer	Pearson 23 mm 28% H ₂ O	Pfefferkorn 19 mm	Pressdruck im Mundstück
Strangtemperatur	40°C	40°C	30-35°C	44°C	?	?
Max. Trocknungstemperatur	85°C	65°C	50°C	40°C	80°C	100°C
Trocknungszeit	60 h	36 h	72 h	144 h	27 h	24 h
Ofenatmosphäre	oxydierend	oxydierend	oxydierend	oxydierend	oxydierend	oxydierend
Brenndauer	32 h	96 h	48-60 h	70 h	50 h	72 h
Zusätzliche Luftumwälzung	ja	im Vorfeuer	vorw. im Vorfeuer	bei 290 und 430°C	Längsbelüftung	im Vorfeuer
Max. Brenntemperatur	1020°C	980-1000°C	1040-1060°C	980-1050°C	1030°C	1050°C
Temperaturanstieg	70°/h	25°/h	30°/h	30°/h	30°/h	70°/h
Haltezeit	8 h	12 h	10 h	6,5 h	9-10 h	9-10 h
Abkühlung	Sturzkühlung bis 650°C	—	Sturzkühlung bis 680°C	Sturzkühlung bis 700°C	Sturzkühlung bis 680°C	Frischluftventilator

USM = untere Süsswassermolasse OSM = obere Süsswassermolasse

Tabelle 4: Wichtigste Herstellungsparameter für Backsteine der Werke A bis E

Fabrikationsparameter	WERK A	WERK B	WERK C	WERK D	WERK E
Bezeichnung und Anteil der Rohmaterialkomponenten	OSM braune Mergel zum Teil sandig und stark kalkhaltig	USM Tone, tonige Mergel und Sande	55% Opalinuston 45% Bändernton (Quartär)	34% Lösslehm (Quartär) 35% Septarionton 15% Opalinuston 11% magere Mergel	USM Tone, tonige Mergel mürbe Sandsteine
Zusätze	15% Sägemehl 7% Trockenbruch	—	7% Sägemehl 3% Ziegelschrot	21% Sägemehl 2% Trockenbruch	2-3% Kaffeesatz
Maximale Korngrösse	1,5-1,7 mm	—	—	2 mm	1 mm
Regulierung des Anmachwassergehaltes	Konsistenzprüfung	Pfefferkorn 18-20% H ₂ O	Pfefferkorn	24% H ₂ O	Pfefferkorn 24 mm
Zwischenlagerungszeit	—	—	—	1-2 Wochen	4-5 Wochen
Dampfzugabe	ja	ja	ja	ja	—
Regulierung des Wassergehaltes im Strang	23%	Pressdruck im Mundstück	Strom Pressmotor	26,2%	Pfefferkorn
Strangtemperatur	60°C	80°C	50°C	27°C	—
Max. Trocknungstemperatur	80°C	80°C	80°C	80°C	100°C
Trocknungszeit	60-70 h	12 h	45-48 h	90 h	35 h
Ofenatmosphäre	oxydierend	oxydierend	oxydierend	oxydierend	oxydierend
Brenndauer	72 h	96 h	36-48 h	32 h	48-50 h
Zusätzliche Luftumwälzung	ja	im Vorfeuer	ja	wenig	ja
Max. Brenntemperatur	1050°C	980-1000°C	1010°C	980°C	1030°C
Temperaturanstieg	—	25°/h	—	—	30°/h
Haltezeit	5-6 h	12 h	6 h	6 h	9 h
Abkühlung	Sturzkühlung	—	Sturzkühlung	—	Sturzkühlung

USM = untere Süsswassermolasse

OSM = obere Süsswassermolasse

Zur besseren Identifikation der Poren wurden die Dünnschliffpräparate mit einem fluoreszierenden Epoxidharz imprägniert. Das Präparationsverfahren ist eine Entwicklung der LPM AG, Beinwil am See, wo auch die Imprägnierung unserer Proben erfolgte.

3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In einer umfassenden Arbeit haben PETERS und JENNI (1973) verschiedene Dachziegel und Backsteine schweizerischer Produktionen u. a. mit dem REM untersucht. Ihre Untersuchungen führten massgeblich zur Erkenntnis, dass im REM wertvolle Hinweise bezüglich Struktur, Textur und Mineralogie im submikroskopischen Bereich von grobkeramischen Produkten gewonnen werden. Im Besonderen erhält man mit dem REM Information über:

- Kristallinität, Art und Grösse der neugebildeten Mineralphasen
- Ausbildung der amorphen Substanz
- Textur und Homogenität des Scherbens
- Verbundqualität der Quarzkörner mit der Matrix
- Strukturelle Verhältnisse in den verpressten Rohlingen

Die Identifikation gut auskristallisierter Neubildungen in Hohlräumen erfolgte auf einem Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersivem Detektor am physikalischen Institut der Universität Bern. Ausserdem wurden polierte Anschliffpräparate hergestellt, um die Porositätsverhältnisse im submikroskopischen Bereich untersuchen zu können.

3.1.3 Automatische Porenanalyse auf dem Quantimet

3.1.3.1 Präparatherstellung

Für die lichtmikroskopische Porenanalyse wurden Anschliffpräparate hergestellt. Die zugeschnittenen Probekörper wurden nach dem in Kap. 3.1.1 erwähnten Verfahren imprägniert. Anschliessend wurde die Messfläche plangeschliffen und poliert. Die Herstellung der REM-Präparate erfolgte in ähnlicher Weise:

Es werden kleine (ca. 2×2 cm) Probekörper aus den Scherben geschnitten, wobei die zu untersuchende Messfläche senkrecht zur Textur steht. Diese werden anschliessend auf ebener Unterlage mittels Schmirgeltuch plangeschliffen. Um die Poren vom Abrieb vollständig zu befreien, werden die Präparate mit der plangeschliffenen Fläche nach unten während ca. 30–60 sec. im Ultraschallbad hängend gesäubert. Bei längerer Verweildauer im Ultraschallbad besteht die Gefahr der Zerstörung des Mikrogefüges. Nach dieser Vorbehandlung werden die Körper bei 110°C getrocknet. Nach erfolgter Trocknung gelangen die Proben mit der Messfläche nach oben in kleine, flache Alubecher, welche anschliessend mit pulverisiertem Kerzenwachs (Wachs Typ C Pulver, «Höchst») aufgefüllt werden. Die Aluform muss mindestens zweimal so hoch wie die Probe sein, damit das Präparat auch nach der Verflüssigung des Wachses noch vollständig überdeckt bleibt. Nachdem das Wachspulver eingefüllt ist, wird die Aluform in ein heiz- und evakuierbares Behältnis (in unserem Fall ein umgebauter Kochtopf) gebracht und langsam auf ca. 135°C aufgeheizt, wobei darauf zu achten ist, dass der Wachs zwar flüssig, aber nicht braun wird. Bei Überhitzung entweichen die leichtflüchtigen Bestandteile und der Wachs wird zähflüssig. Zur Evakuierung reicht eine Wasserstrahlpumpe. Sobald der Wachs vollständig geschmolzen ist, wird das Gefäss alle vier Minuten während ca. einer Minute belüftet. Dieser Vorgang bewirkt einen Pumpeffekt und ist vier- bis fünfmal zu wiederholen, so dass der Wachs genügend tief auch in die feinsten Poren eindringt. Anschliessend nimmt man die Probe aus dem Gefäss und lässt sie erkalten. Der erstarrte Wachs rund um den Probekörper wird abgebrochen und derjenige auf der Messfläche mit einer Klinge gründlich entfernt. Die so präparierte Messfläche wird mit Diamantpaste poliert, wobei die feinste Diamant-Körnung $0,25 \mu$ betragen sollte. Nach erfolgter Politur muss sämtlicher Wachs wieder aus den Poren entfernt werden. Zu diesem Zweck wird auf die vorhin benutzte Heizplatte ein saugkräftiges Fliesspapier gelegt und das Präparat mit der polierten

Fläche nach unten daraufgedrückt. Auf diese Weise wird der Grossteil des Wachses aus dem Präparat gesogen. Um den Wachs in den feinen Poren ebenfalls zu entfernen, bringt man die Probe während ca. 30 min. in den auf 800–900 °C vorgeheizten Ofen. Zum Schluss wird das Präparat mit Pressluft und kurzem Ultraschallbad gereinigt, um allfälligen Kohlenstoff auf der Oberfläche oder Diamantkörner in den Poren zu entfernen.

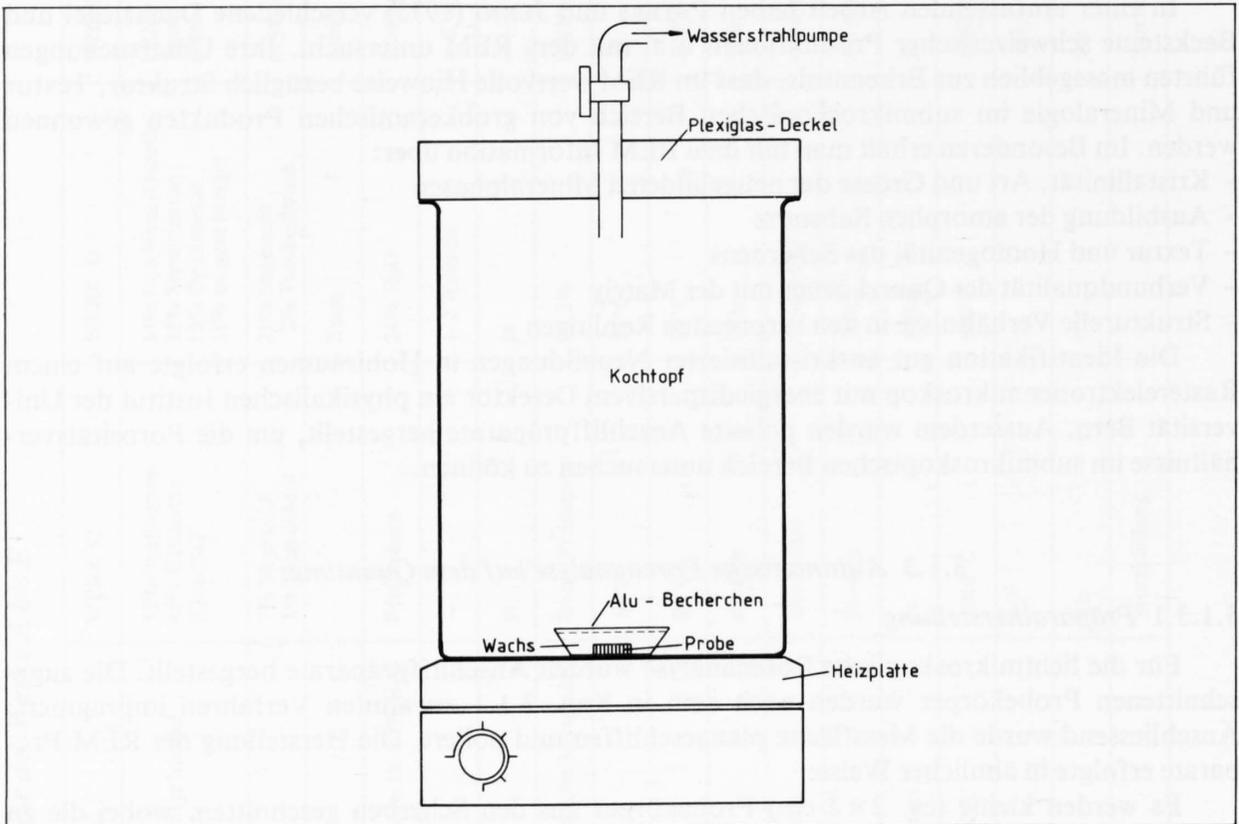


Fig. 3: Apparatur zur Vakuum-Imprägnation der REM-Proben

3.1.3.2 Messanordnung

Lichtmikroskopie:

Die Analyse der groben Poren, $600\text{--}1\,000\,000\ \mu^2$, erfolgte auf dem Fluoreszenzmikroskop an den mit fluoreszierendem Epoxidharz imprägnierten Anschliffpräparaten. Es wurden pro Probe je 30 Messfelder von ca. $3,2\ \text{mm}^2$ abgerastert und analysiert. Mit Dunkelfeldkondensator und durch geeignete Kombination von Anreger- und Sperrfilter wurde erreicht, dass die mit Epoxidharz gefüllten Poren hellgelb leuchteten (Fig. 8–11), während das umgebende Material relativ dunkel blieb. Dieser optimale Kontrast zwischen Pore und umgebendem Material ist Voraussetzung für eine automatische Bildanalyse auf dem Quantimet.

Rasterelektronenmikroskop

Die polierten REM-Präparate dienen zur Erfassung des Feinporenanteils von $0,24\text{--}600\ \mu^2$. Für die Auswertung auf dem Quantimet wurden pro Probe neun REM-Aufnahmen angefertigt. Rasterelektronenmikroskope zeichnen sich durch eine grosse Tiefenschärfe aus, was anschauliche Bilder mit Reliefwirkung ergibt. Dieser Reliefeffekt bewirkt aber, dass sich die Grauwerte zwischen Präparatoberfläche und Pore nur allmählich verändern. Für die automatische Bildanalyse ist aber ein kontrastreiches Bild nötig, worauf die Poren schwarz und das umgebende Material hell erscheinen. Um das zu erreichen, mussten die Aufnahmen auf einem REM mit Ringdetektor

angefertigt werden. Im Gegensatz zum normalen Detektor fängt der Ringdetektor nur die von der polierten Oberfläche zurückgestreuten Elektronen auf, wobei die betrachtete Fläche senkrecht zum Elektronenstrahl steht. Auf diese Weise erscheint die Oberfläche hell und die Poren dunkel. Diese kontrastreichen Aufnahmen wurden anschliessend mit den normalen REM-Aufnahmen verglichen, und es stellte sich heraus, dass die dunkel erscheinenden Poren auf den kontrastreichen Aufnahmen vorzüglich mit den effektiven Poren der normalen REM-Aufnahmen übereinstimmen. Die kontrastreichen Bilder konnten dann bezüglich der Detektion problemlos auf dem Quantimet ausgewertet werden.

3.1.4 Die Bildanalyse (Quantimet 720, Cambridge Instruments, England)

Das Ziel einer stereologischen Bildanalyse besteht darin, ein zweidimensionales Bild quantitativ auszuwerten und nach Möglichkeit jene Daten zu gewinnen, die es ermöglichen aus dem zweidimensionalen Bild auf den dreidimensionalen Körper zu extrapolieren. Grundlegende Arbeiten zu diesem Problem verfassten die Autoren UNDERWOOD (1970), ONDRACEK (1973) und GAHM (1975). Einige wichtige Grundsymbole und abgeleitete Beziehungen der Stereologie sind in SALMANG und SCHOLZE (1982) zusammengestellt. Eine Beschreibung des Quantimets 720 und einiger Anwendungsbeispiele gibt SELL (1980).

Automatische Bildanalysen mittels Quantimet zur quantitativen und qualitativen Erfassung der Porosität an keramischen Scherben wurde von LE DOUSSAL und BISSON (1978) durchgeführt. Nach einer einführenden Beschreibung von Funktion und Möglichkeiten des Quantimets sind Beispiele zur Berechnung der Porosität im dreidimensionalen Raum aus zweidimensionalen Schnitten gegeben, wobei die Rechenmodelle auf der Annahme kugeliger Poren basieren.

MURPHY, BULLOCK und TURNER (1977) führten Quantimetuntersuchungen an Dünnschliffen von Bodenproben durch, wobei die Proben zur besseren Erkennung der Poren mit fluoreszierendem Epoxiharz imprägniert wurden. Die Richtungsverteilung der Poren wurde anhand der längsten Ferets (0° oder 90°) analysiert, wobei das untersuchte Bild zwischen den einzelnen Messungen jeweils um 10° (bis 90°) gedreht wurde.

Die vom QTM zu analysierenden Bilder gelangen entweder via Mikroskop (Auflicht-Fluoreszenzmikroskopie) oder via Diaprojektor (REM-Aufnahmen) auf die lichtempfindliche Schicht einer speziellen TV-Kamera. Das elektrische Ausgangssignal (Video) der Kamera wird durch die spezielle digitale Elektronik des QTM (hardware) ausgewertet, wobei die berechneten Daten an einen Minicomputer (PDP 11/34) weitergegeben werden. Die «hardware» umfasst ferner einen Bildschirm, eine Tastatur und einen Lichtgriffel. In einem Menüfeld auf dem Bildschirm kann durch Lichtkontakt (Lichtgriffel) mit zwei bestimmten Zeichen die sogenannte Schwelle nach oben oder unten verschoben werden. Diese Schwelle ist eine frei wählbare Lichtintensität, nach welcher jeder Bildpunkt als zu einem Objekt zugehörig, sofern seine Intensität höher als diejenige der Schwelle ist, oder dem Hintergrund zugehörig, wenn seine Intensität schwächer als diejenige der Schwelle ist, definiert wird. Man erhält somit ein binäres («detektiertes») Bild (nur schwarz-weiß), welches auf demselben Bildschirm dem Originalbild überlagert wird. Das mittels dieser Schwelle detektierte Bild kann mit dem Lichtgriffel noch korrigiert werden, d. h. Objekte können abgeändert, gelöscht oder neu hinzugezeichnet werden. Die darauf folgende Bildauswertung im QTM liefert folgende Daten:

Feldmessungen

- Flächenanteil aller Poren bezogen auf die Messfläche in %
- Gesamtumfang aller Poren

Objektmessungen

- Fläche jeder einzelnen Pore
- Umfang jeder einzelnen Pore
- Vier Ferets-Druckmesser jeder einzelnen Pore (alle 45°)

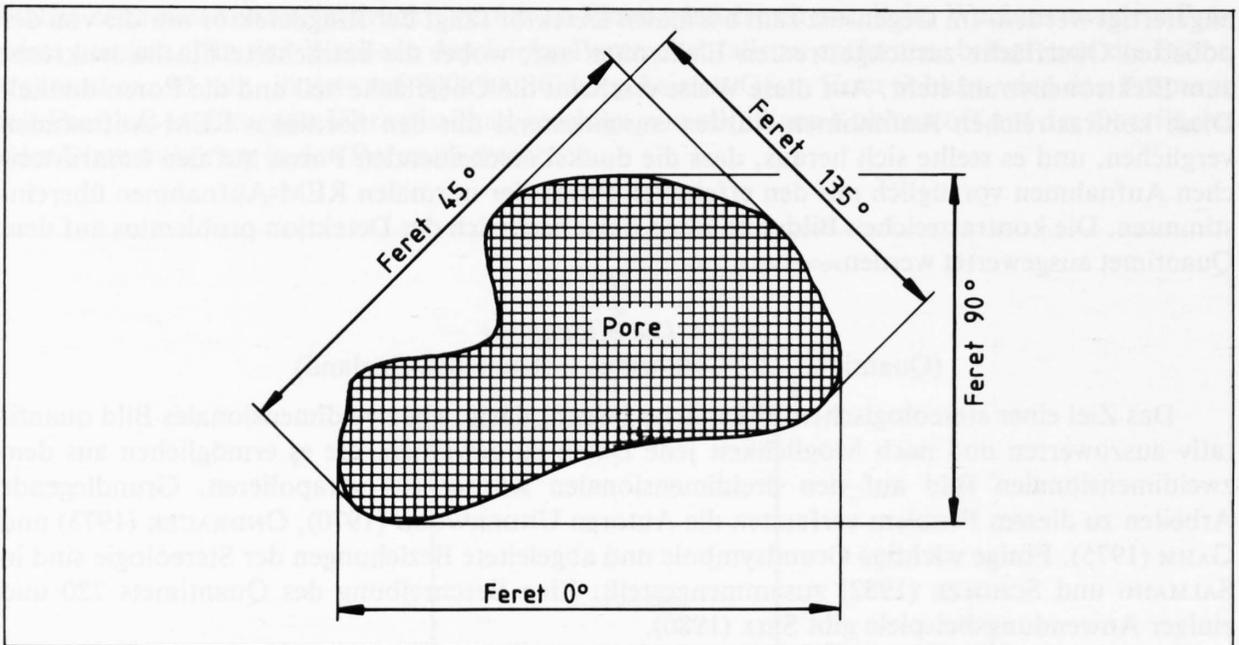


Fig. 4: Anordnung der 4 Feret-Durchmesser

3.1.5 Quecksilber-Druckporosimetrie

Porenanalysen mittels Quecksilber-Druckporosimetrie werden in der Ziegelforschung seit längerer Zeit praktiziert. Entsprechend umfangreich ist die Literatur über diesen Themenkreis. Das Prinzip beruht darauf, dass Quecksilber, welches eine sehr hohe Oberflächenspannung und einen hohen Benetzungswinkel besitzt, in eine evakuierte Probe eingepresst wird. Bei 1 atm Druck werden Poren mit einem Durchmesser bis $75\ \mu$, bei 1000 atm solche bis $75\ \text{Å}$ und bei 2000 atm solche bis $37.5\ \text{Å}$ gefüllt.

Anhand der Porositätskurven kann das totale Porenvolumen der offenen Poren, die Porenradienverteilung, die Verteilung der spezifischen Oberfläche samt totaler spezifischer Oberfläche ermittelt werden.

3.2 Messung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften

Das Probematerial wurde einer Reihe technischer und physikalischer Prüfungen unterzogen zum Zwecke einer möglichst umfassenden Quantifizierung der Materialeigenschaften.

3.2.1 Spezifisches Gewicht, Raumgewicht, Porosität, Permeabilität, Wasseraugvermögen

Spezifisches Gewicht

Die spezifischen Gewichte ungebrannter und gebrannter Scherben wurden zuerst nach der SIA-Norm 115 (195) «Normen für Bindemittel des Bauwesens» bestimmt (= «Terpentinmethode»). Berechnungen der spezifischen Gewichte aus dem quantitativen Mineralbestand liessen aber vermuten, dass die Werte der «Terpentinmethode» zu niedrig liegen. Aus diesem Grunde wurden die spezifischen Gewichte sämtlicher Proben auch nach der «Pyknometermethode» doppelt bestimmt. Die somit erhaltenen Werte lagen deutlich höher und stimmten gut mit den errechneten Werten überein.

Offensichtlich ist die «Terpentinmethode» für die Bestimmung der spezifischen Gewichte an unserem Material nicht geeignet, da eine vollständige Benetzung des Gesteinspulvers sowie die Füllung allfällig vorhandener Feinstporen nur unter Vakuum gewährleistet ist.

Beispiele:

Spez. Gewicht

	«Terpentinmethode»	«Pyknometermethode»
A Z G - 3	2.70	2.75
B Z G - 3	2.70	2.81
C B G - 3	2.63	2.91
C Z U - 3	2.56	2.76

Raumgewicht

Die Bestimmung der Raumgewichte ungebrannter Scherben erfolgte durch Messung des Auftriebes in Quecksilber (Quecksilberverdrängungsmethode).

Die Raumgewichte gebrannter Scherben ergaben sich rechnerisch aus der kapillaren Wassersättigung (A_s) und der Vakuumsättigung (A_v). In einigen Fällen wurde an denselben Probekörpern das Raumgewicht auch mittels Quecksilberverdrängungsmethode bestimmt, was identische Resultate ergab.

Porosität

Die Methode zur Bestimmung der Kapillarität und offenen Porosität wurde vom LPM-Labor übernommen.

- **Kapillarität:** Ein Mass für die Kapillarität gebrannter Scherben ergibt sich aus der Wasseraufnahme nach 5 Tagen Wasserlagerung (A_s -Sättigung). Die Proben wurden während ca. 24 Stunden zu $\frac{3}{4}$ im Wasser stehend gelagert und anschliessend während 4 Tagen vollständig im Wasser liegen gelassen (bis zur Gewichtskonstanz).
- **Offene Porosität:** Die Ermittlung der offenen Porosität gebrannter Scherben erfolgt durch Vakuum-Wassersättigung (A_v). Dabei werden die Probekörper in Exsiccator auf 4 mm Hg Restdruck evakuiert und nach erfolgter Wasserzugabe anschliessend in 3 Zyklen abwechselungsweise evakuiert und atmosphärischem Druck ausgesetzt (Pumpeffekt!).

Analog ist das Vorgehen bei ungebrannten Proben, mit dem einzigen Unterschied, dass anstelle von Wasser Terpentin verwendet wird.

- **Gesamtporosität:** Die Gesamtporosität (Gesamtheit der offenen und geschlossenen Poren) kann aus dem spezifischen Gewicht und dem Raumgewicht einer Probe berechnet werden.

Aus den A_s - und A_v -Sättigungswerten lassen sich für gebrannte Scherben ausserdem das Raumgewicht und der Sättigungswert $S = A_s/A_v$ berechnen.

Permeabilität

Die Permeabilität (= Durchlässigkeit) eines porösen Stoffes ist definiert als die Durchflussmenge einer bestimmten Flüssigkeit oder eines Gases durch den Einheitsquerschnitt des porösen Materials unter einem Einheitsdruckabfall und unter der Bedingung viskosen Fliessens, bzw. isothermen Strömens. Die Permeabilität von Gesteinen wird heute im Labor fast ausschliesslich mit Luft als strömendes Medium bestimmt. Zu diesem Zweck werden zylindrische Kerne von genau 3 cm Durchmesser aus dem gebrannten Scherben senkrecht zur Texturebene gebohrt und bei 110°C getrocknet. Für die Messung werden die Zylinder in eine Gummimanschette eingespannt, damit sie seitlich vollkommen abgedichtet sind.

Prinzip des Messgerätes: In einem Seifenblaseninstrument, das mit einer Einspannvorrichtung für die Probe und einem Wassersäulenmanometer gekoppelt ist, wird bei einem bestimmten Überdruck (0,1 atü) die durchgepresste Luftmenge (Wandern der Seifenblase von A nach B) pro Zeiteinheit gemessen. Für ausführlichere Beschreibungen der Methode und der Apparaturen sei auf Spezialliteratur verwiesen: z. B. MÜLLER (1964), «Methoden der Sedimentuntersuchung».

Wassersaugvermögen

Das Wassersaugvermögen wurde an gebrannten Backsteinen bestimmt. Ein bei 110°C getrockneter Backstein, dessen eine Standfläche vorher eben angeschliffen wurde, wird in einem Wasserbad von genau 1 cm Tiefe gelagert. Nach 1 Minute wird der Stein herausgenommen und die Gewichtszunahme bestimmt. Mittels eines Normsand, welcher in die Backsteinlöcher eingefüllt wird, lässt sich der Lochanteil bestimmen. Das Wassersaugvermögen S berechnet sich nach der Formel:

$$S = \frac{g_w}{F_{\text{tot}} \cdot F_l}$$

g_w = Gewicht des aufgesogenen Wassers
 F_{tot} = Standfläche total
 F_l = Fläche Lochanteil

3.2.2 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeiten, welche am geophysikalischen Institut der ETH Zürich gemessen wurden, erfolgten an gebrannten Dachziegel- und Backsteinscherben. Auf den plangeschliffenen Flächen wurden an trockenen und wassergesättigten Proben (1 Woche Wasserlagerung) parallel zur Texturebene 5–15 Messungen pro Probekörper vorgenommen. Die Messungen erfolgten mit einem Quick-Thermal-Conductivity-Meter (SCHÄRLI 1980).

3.2.3 Kalktreibertest und Ausblühneigung

Kalktreiber

Bei karbonathaltigen Rohmischungen spielt die Qualität der Aufbereitung und des Brandes deshalb eine entscheidende Rolle, weil die Gefahr besteht, dass freies CaO (ungelöschter Kalk) bei Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf Schäden am Brenngut verursacht. CaO reagiert mit Wasser unter Volumenzunahme zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, was häufig zu kraterförmigen Absprengungen – sog. Kalktreibern – an der Oberfläche führt.

Die Prüfkörper wurden während 1–2 Stunden in einer wasserdampf-gesättigten Atmosphäre gelagert. Wurden danach Absprengungen festgestellt, so galten deren Häufigkeit und Grösse, bezogen auf eine bestimmte Fläche, als Mass für die Kalktreiberneigung.

Ausblühneigung

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Rohmischung, deren Aufbereitung sowie den Brennbedingungen können an der Oberfläche grobkeramischer Produkte weissliche Ausblühungen auftreten. Es handelt sich dabei vorwiegend um wasserlösliche Salze (Sulfate).

Während des Ausblühtests werden die im Prüfkörper vorhandenen Salze durch zirkulierendes Wasser in Lösung und an der Steinoberfläche wieder zur Ausfällung gebracht. Zu diesem Zweck werden die Prüfkörper während ca. 1 Woche in einem flachen Behälter gelagert, welcher etwa 2–3 cm hoch mit Wasser gefüllt wird. Mit einem Ventilator, dessen kalter Luftstrom die Steinoberfläche bestreicht, wird das aufsteigende Kapillarwasser zum Verdunsten gebracht.

3.2.4 Austrocknungsversuche

Im Prüf- und Forschungsinstitut der Schweizerischen Ziegeleiindustrie wurden Austrocknungsversuche an Muldentteilen der gebrannten Dachziegel durchgeführt. Vorgängig wurden die Prüfkörper unter Vakuum bei 200 Hg Restdruck gesättigt und anschliessend im Klimaschrank getrocknet. Um den natürlichen Verhältnissen, wie sie während der winterlichen Frostperiode etwa herrschen können, möglichst nahe zu kommen, wurden die Ziegelscherben bei einer konstanten Temperatur von 6°C und einer konstanten Luftfeuchtigkeit von 50–70% bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.2.5 Elastizitätsmodul, Druck-, Spaltzug- und Biegezugfestigkeit

Elastizitätsmodul (E-Modul)

Der E-Modul wurde generell in 2 Richtungen gemessen, nämlich senkrecht (E_q) und parallel (E_l) zur Texturrichtung. Der Durchmesser der zylindrischen Messkörperchen (E_q) beträgt 1 inch, die Kantenlängen der Prismenmessflächen (E_l) 20×60 mm.

Druckfestigkeit

Die Bestimmung der Druckfestigkeiten gebrannter Dachziegel erfolgte an zylindrischen Prüfkörperchen mit einem Durchmesser von 10 mm. Diese wurden aus dem Muldenteil herausgebohrt und ihre Ober- und Unterseite planparallel geschliffen. Als Messgerät wurde eine hydraulische Presse (TINIUS-OLSEN) verwendet.

Spaltzugfestigkeit

Die Spaltzugfestigkeiten wurden an quadratischen Prismen mit 20×20 mm Kantenlänge gemessen, die aus dem Muldenteil der Dachziegel herausgeschnitten wurden. Zwei gegenüberliegende Messflächen wurden planparallel geschliffen, anschliessend erfolgten die Messungen parallel zur Texturebene auf derselben Presse, wie sie für die Druckfestigkeitsbestimmungen verwendet wurde.

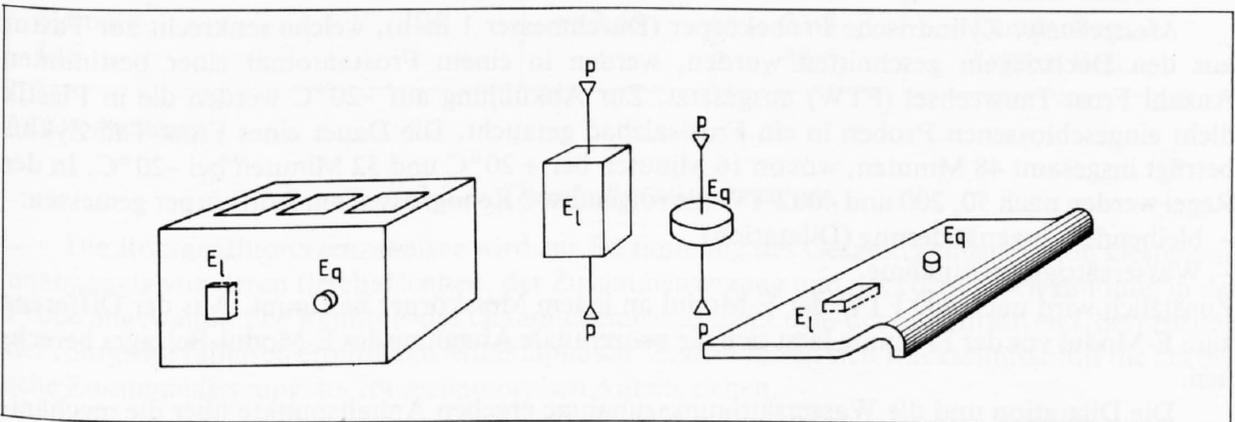


Fig. 5: Entnahmen der Probekörper für die E-Modul-Messungen und Versuchsanordnung.

E-Modul senkrecht zur Textur = E_q

E-Modul parallel zur Textur = E_l

Biegezugfestigkeit

Die Biegezugfestigkeit wurde an gebrannten Dachziegeln und Backsteinen bestimmt. Die Messungen erfolgten mit einem Tensometer der Firma Monsanto Ltd. Swindon (England). Als Prüfkörper dienten ca. $120 \times 40 \times 10$ mm grosse Prismen, welche parallel zur Textur des Scherbens herausgeschnitten wurden.

3.2.6 Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit

Die Frostprüfung wurde an gebrannten Dachziegeln durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein von TROJER und BRESLMAIR (1971) entwickeltes Schnellfrostverfahren, welches (etwas modifiziert) im LPM-Labor Beinwil zur Dachziegelprüfung angewandt wird. Im Gefrierbereich bewirkt die Umwandlung von Porenwasser zu Eis und die damit verbundene, etwa 10%ige Volumenzunahme in Dachziegeln eine mechanische Beanspruchung des Gefüges. In der Praxis führt dies zu frostbedingten Rissbildungen und Absprengungen.

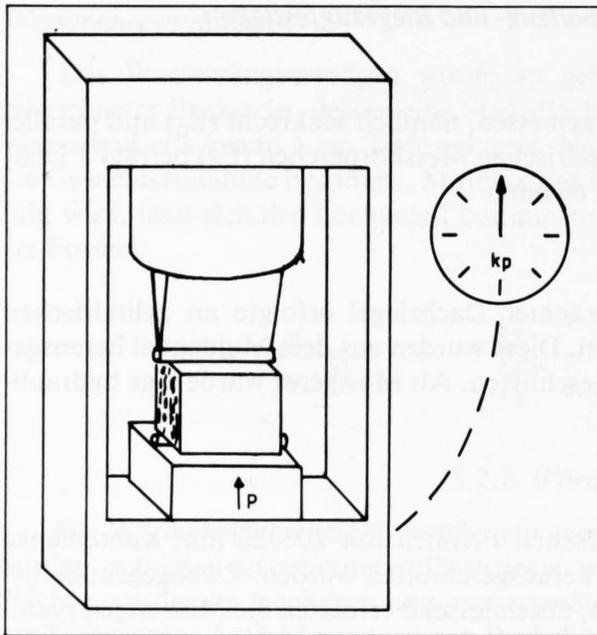


Fig. 6: Versuchsanordnung Spaltzugfestigkeit

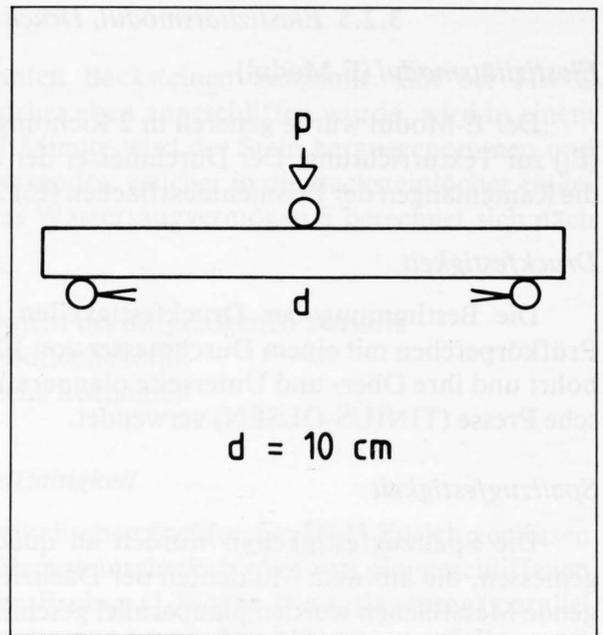


Fig. 7: Versuchsanordnung Biegezugfestigkeit

Messprinzip: Zylindrische Probekörper (Durchmesser 1 inch), welche senkrecht zur Textur aus den Dachziegeln geschnitten wurden, werden in einem Frostautomat einer bestimmten Anzahl Frost-Tauwechsel (FTW) ausgesetzt. Zur Abkühlung auf -20°C werden die in Plastik dicht eingeschlossenen Proben in ein Frostsalzbad getaucht. Die Dauer eines Frost-Tau-Zyklus beträgt insgesamt 48 Minuten, wovon 16 Minuten bei $+20^{\circ}\text{C}$ und 32 Minuten bei -20°C . In der Regel werden nach 50, 200 und 400 FTW die folgenden 2 Kenngrößen am Prüfkörper gemessen:

- bleibende Längenänderung (Dilatation)
- Wassersättigungszunahme

Zusätzlich wird nach 400 FTW der E-Modul an jedem Messkörper bestimmt. Aus der Differenz zum E-Modul vor der Frostung lässt sich die prozentuale Abnahme des E-Modul-Betrages berechnen.

Die Dilatation und die Wassersättigungszunahme ergeben Anhaltspunkte über die mechanische Aufweitung des Gefüges infolge Frosteinwirkung, während der E-Modul-Abfall ein Mass für die frostbedingte Schwächung des Gefüges darstellt. Mit Hilfe dieser Messgrößen sind somit Aussagen hinsichtlich dem Ausmass bleibender Gefügeveränderungen möglich, welche im Scherben als Folge der Frosteinwirkung eintreten.

3.3 Mineralogisch-chemische Untersuchungen

3.3.1 Röntgendiffraktometrische Bestimmung der Mineralphasen

Für die Röntgenanalyse wurde ein Philips-Diffraktometer mit Cu-K α -Strahlung eingesetzt. Die quantitative Analyse der Mineralphasen erfolgte an drehenden, mit einem Teflonstempel desorientierten Präparaten, wobei LiF als interner Standard den Proben beigemischt wurde (vgl. PETERS und JENNI, 1973). Die qualitative und semi-quantitative Analyse der Tonmineralien in den Rohmischungen erfolgte an Texturpräparaten. Die relativen Mengenverhältnisse der Tonmineralien in der decarbonatisierten Tonfraktion ($\leq 2 \mu$) wurden anhand der Basisreflexintensitäten ermittelt.

Mit der quantitativen Röntgenanalyse werden nur die kristallinen Hauptgemengteile bestimmt. Sämtliche gebrannten Scherben enthalten jedoch grössere Anteile nicht kristalliner,

d. h. röntgenamorpher Substanz, welche zumindest teilweise aus Glasphase besteht. Der quantitative Anteil dieser röntgenamorphen Substanz konnte nur indirekt ermittelt werden, als Restmenge nach Abzug des prozentualen Anteils kristalliner Phase von 100% Gesamtsubstanz.

Die qualitative Zusammensetzung des akzessorischen Mineralanteils konnte anhand von Guinier-Aufnahmen ermittelt werden.

Tabelle 5: Bei den Röntgenographischen Untersuchungen benutzte Reflexe

Mineral	hkl	dÅ	2θ*	
Quarz	100	4.26	20.8	Quant. Best.
Anorthit/Albit	201	4.04	22.0	Quant. Best.
Wollastonit	400	3.83	23.2	Quant. Best.
Hexag. Anorthit	004	3.68	24.2	Guinier-Aufn.
Orthoklas	002	3.24	27.5	Quant. Best.
Calcit	104	3.03	29.4	Quant. Best.
Diopsid	311	2.90	30.8	Quant. Best.
Dolomit	104	2.89	30.9	Quant. Best.
Gehlenit	211	2.85	31.3	Quant. Best.
Spinell	220	2.85	31.3	Guinier-Aufn.
Hämatit	104	2.69	33.3	Quant. Best.
LiF			38.8	Quant. Best.

* Cu K α -Strahlung

3.3.2 Chemische Gesamtanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird zur Bestimmung des Gesamtchemismus von Gesteinen, unabhängig von deren Beschaffenheit, der Zusammensetzung und der chemischen Bindung in der Probe angewandt. Die Kenntnis des Gesamtchemismus dient u. a. der quantitativen Überprüfung der röntgenographisch ermittelten Mineralphasen. Zudem lassen sich Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des röntgenamorphen Anteils ziehen.

3.3.3 Nasschemische Quarzanalyse nach TALVITIE

Die Menge umgesetzten Quarzes gibt nach IBERG (1971) ein Mass für den Brenngrad von Ziegeln. Da die Werte der röntgendiffraktometrischen Quarzanalyse zu ungenau für die Bestimmung der Quarzbilanz sind, wurde der Anteil an freiem Quarz zusätzlich nasschemisch nach der Methode von TALVITIE (1951) bestimmt.

3.3.4 Gasvolumetrische Bestimmung des Carbonatgehaltes nach PASSON

Die Methode dient zur genaueren Bestimmung des Gesamtcarbonatgehaltes (v. a. Calcit und Dolomit) im Rohmaterial. Unter Zugabe von verdünnter Salzsäure lösen sich die Carbonate auf. Mittels der sog. Scheibler-Apparatur wird das bei dieser Reaktion entweichende CO₂ gemessen, woraus sich der Gesamtcarbonatgehalt einfach berechnen lässt.

Brenngradkurven

Die Bestimmung der Brenngradkurven ist ein vom chemischen Labor der Zürcher Ziegeleien entwickeltes Prüfverfahren zur Brandqualitätskontrolle grobkeramischer Produkte.

Die hydrolytisch zersetzbaren Verbindungen im gebrannten Scherben werden, nebst vorhandenem freiem CaO und MgO, titrimetrisch erfasst und als Titrationskurve dargestellt.

Dabei ergeben sich generell die folgenden Zusammenhänge:

- Steile Titrationskurve: geringe Alkalinität
- Flache Titrationskurve: grössere Alkalinität

Da die Menge an freiem und schwach gebundenem CaO für die Güte eines Brandes eine wesentliche Rolle spielt, wird die Titrationskurve auch Brenngradkurve genannt.

3.3.5 Brenngradkurven und freies CaO

Freies CaO (ungelöschter Kalk) entsteht während des Brennprozesses infolge Dissoziation von CaCO₃ (Kalk) und CaMg(CO₃)₂ (Dolomit) in CaO, MgO und CO₂. Im Temperaturbereich von ca. 850–1000 °C reagiert das CaO mit SiO₂ und Al₂O₃, und es bilden sich Ca-Al-Silikate. Bleibt freies CaO übrig, so reagiert es mit Wasser zu Ca(OH)₂, verbunden mit einer bedeutenden Volumenzunahme, welche zu den bekannten Kalktreiber-Schäden am Brenngut führt (vgl. Kap. 3.2.3).

Die CaO-Analyse erfolgte nach der sog. «Zuckermethode», wie sie im Labor der Zürcher Ziegeleien angewandt wird.

3.4 Sedimentationsanalyse

Bestimmt werden die Korngrössenfraktionen ≤ 0.002 mm (Tonfraktion), 0.002–0.02 mm (Schlufffraktion) und ≥ 0.02 mm (Sandfraktion). Die Analyse erfolgte nach dem Prinzip von Andreasen unter Verwendung einer Doppelpipette.

3.5 Dilatometrie

Um das Dehnungs- und Schwindungsverhalten während des Brennprozesses verfolgen zu können, wurden aus Rohlingen geschnittene Probekörper im Dilatometerofen mit 5 °C/min auf 1040 ± 20 °C aufgeheizt und anschliessend abgekühlt. Ein angeschlossener Schreiber zeichnet den Temperaturverlauf sowie das Dehnungs- und Schwindungsverhalten des Probekörpers während dem Brand und der Abkühlung auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Betrag dieser Längenveränderungen materialspezifisch ist, d. h. es sind Aussagen hinsichtlich Materialzusammensetzung und Mineralumwandlungen im Verlaufe des Brennprozesses möglich.

4. Ergebnisse aus den Untersuchungen an den Werkproben

4.1 Gefügeuntersuchungen

4.1.1 Optische Untersuchungen auf dem Fluoreszenzmikroskop

Zur Veranschaulichung des Gefüges im Scherben, insbesondere des Porengefüges, wurden Dünnschliffe und Anschliffe von mit fluoreszierendem Epoxiharz imprägnierten ungebrannten und gebrannten Dachziegeln und Backsteinen, wie in Kap. 3.1.1 und 3.1.3 beschrieben, hergestellt. Diese Präparate dienen einerseits der automatischen Bildanalyse auf dem Quantimet, andererseits der visuellen Veranschaulichung des Gefüges der verschiedenen Scherben. Die Gefügebilder geben Aufschluss über:

- die Form, Grösse und Verteilung der Grobporen und Risse. (Die mengenmässig viel bedeutenderen Feinporen $\leq 2 \mu$ werden mit dieser Methode nicht erfasst.)
- durch Trocken- und/oder Brennschwindung bedingte Kornablösungen und Kornzerstörungen (zerrissene Körner)
- durch den Quarzprung bedingte Kornablösungen oder Kornzerstörungen
- die Verbundqualität zwischen Korn und Matrix

- die Vererbung von Strukturen, d. h. welche Strukturen erst beim Brand entstanden sind und welche bereits im Rohling vorhanden sind bzw. angelegt wurden.
 - die Verteilung der Magerungskomponenten
- In den folgenden Bildern erscheinen die mit fluoreszierendem Epoxidharz gefüllten Poren gelb.

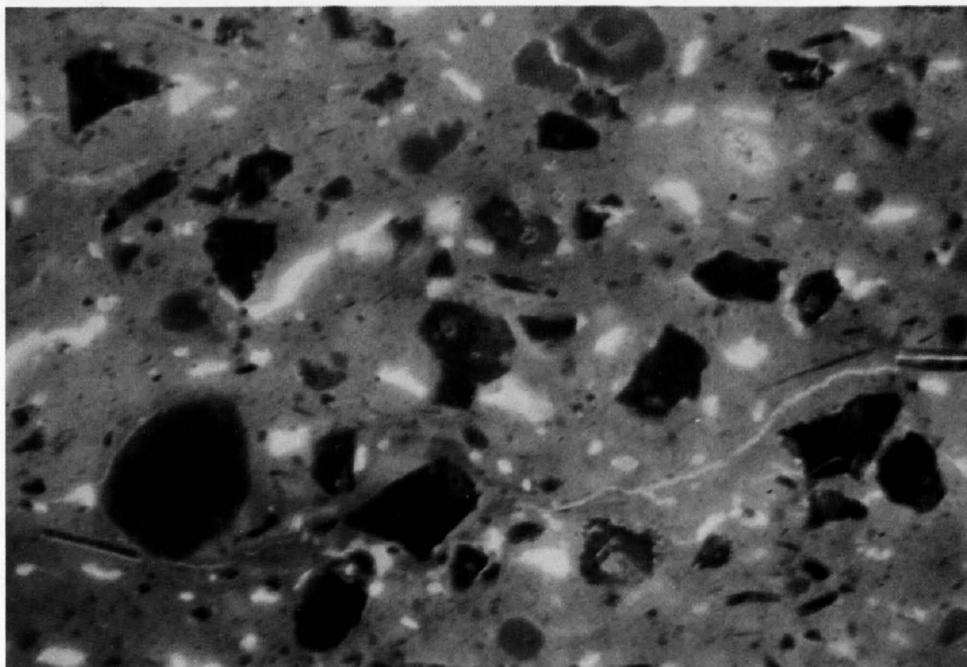


Fig. 8: Dünnschliff-Durchlichtfluoreszenzaufnahme des ungebrannten Dachziegelscherbens AZU. In der unteren Bildhälfte sind feine Trockenrisse erkennbar, die von den am linken und rechten Bildrand erkennbaren, eingeregelteten Glimmerplättchen ausgehen. Bildbreite 1,60 mm.

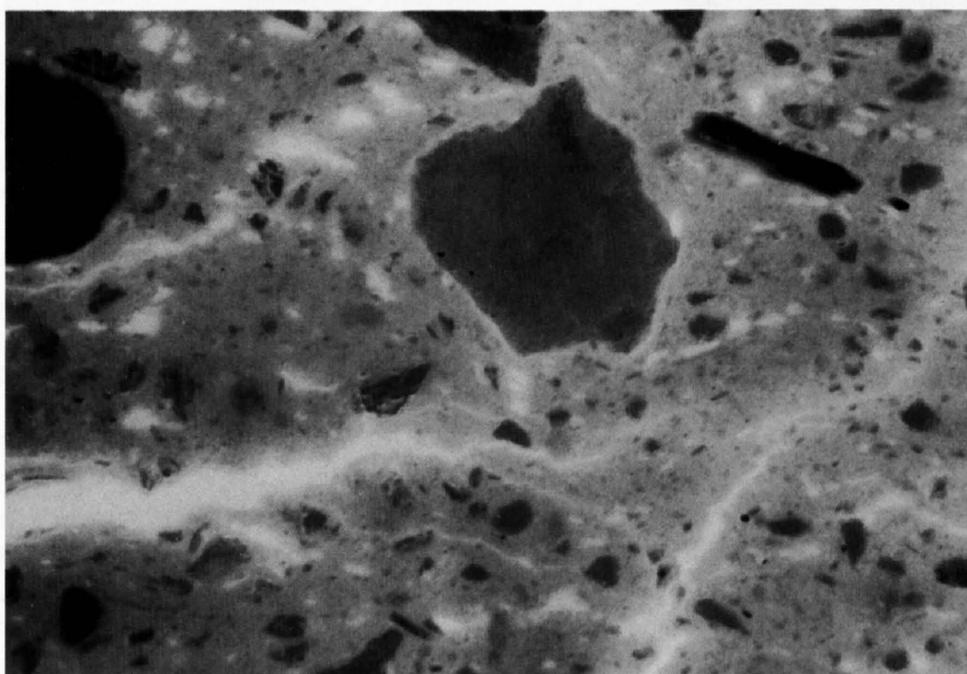


Fig. 9: Dünnschliff-Durchlichtfluoreszenzaufnahme des ungebrannten Dachziegelscherbens EZU. Ein System feinerer und größerer Risse durchzieht den Rohling. Das Korn in der Bildmitte ist nur schlecht mit der Grundmasse verbunden. Bildbreite 1,65 mm.

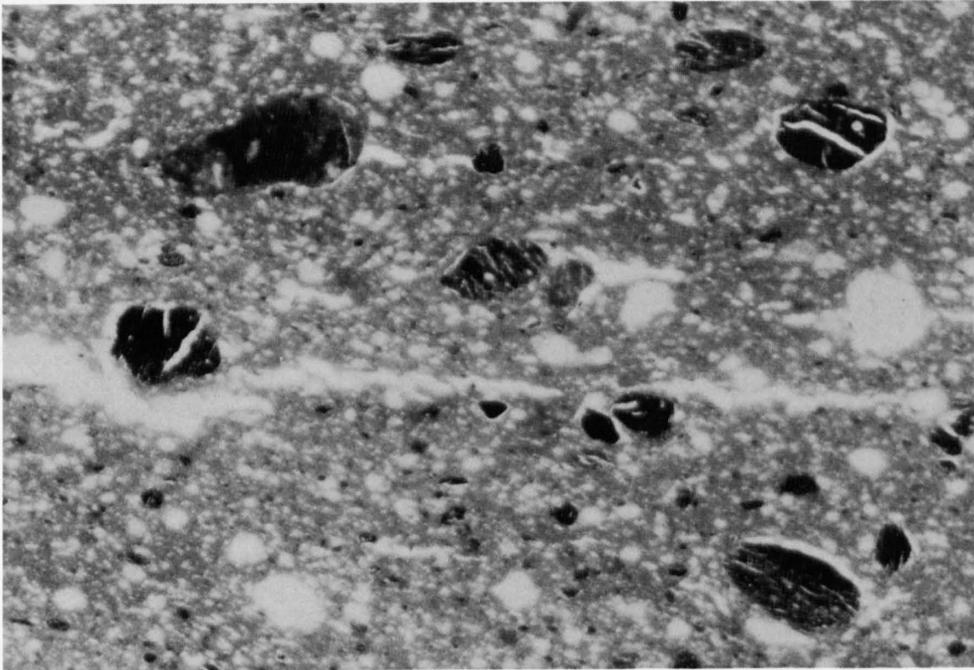


Fig. 10: Anschliff-Auflichtfluoreszenzaufnahme des Scherbens CZG. Hoher Anteil an Makroporen, Längsporen sind deutlich erkennbar. Häufig treten bis zentimeterlange Risse auf. Die schwarzen Körper (Fe-reiche, nicht dispergierte Tonklümpchen, verm. Opalinus) zeigen hohe Brennschwindung, wodurch sie sich von der Matrix lösen oder zerreißen. Bildbreite 1cm.

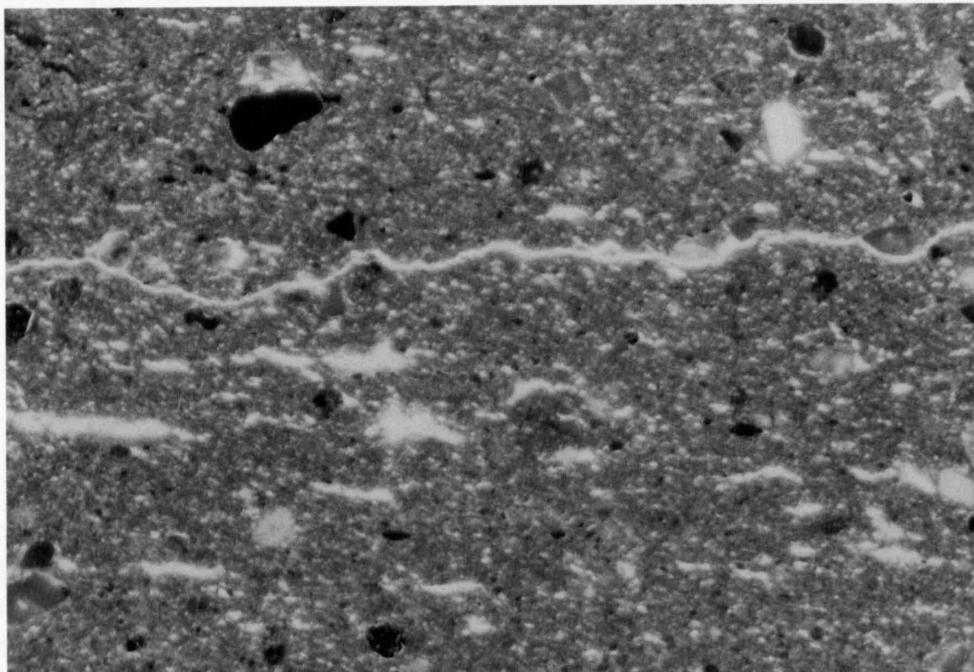


Fig. 11: Anschliff-Auflichtfluoreszenzaufnahme des Scherbens DZG. Feinkörnige Struktur mit häufigen, deutlich längsorientierten Grossporen und langen Rissen. Bildbreite 1 cm.

4.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rohlinge

Die REM-Aufnahmen ungebrannter Ziegel und Backsteine zeigen deutlich die Einregelung

der blättrigen Tonminerale als Folge des Verpressungsdruckes. Unterschiede struktureller Art sind zwischen den Rohlingen der einzelnen Produktionen im REM nicht feststellbar.

Gebrannte Scherben

Umfassende REM-Untersuchungen an schweizerischen Ziegeleiprodukten wurden von PETERS und JENNY (1973) durchgeführt. Die Arbeit enthält ein ausführliches Inventar der mit dem REM beobachtbaren Gefügeeigenschaften, insbesondere über die Verteilung von kristalliner und amorpher Phase, die Kornbildung sowie die textuellen Veränderungen während des Brandes. Die Arbeit enthält zahlreiche REM-Aufnahmen ungebrannter und gebrannter Scherben, welche die wichtigsten Gefügeelemente wie Neubildungen, Sinterungsphänomene usw. zeigen, so dass wir uns auf die Abbildung von polierten Anschliffflächen gebrannter Dachziegel beschränken. Diese wurden im Zusammenhang mit der stereometrischen Porenanalyse auf dem Quantimet hergestellt. (Fig. 12 bis 17). In Ergänzung der Dünnschliffuntersuchungen an gebrochenen Scherben ergibt sich damit eine weitere Möglichkeit für vergleichende Beobachtungen bezüglich Kornverbund, Porosität und Textur.

Kristallinität

Das Grundgerüst der untersuchten Scherben besteht aus unterschiedlich stark zusammengesinterter Tonsubstanz. Der Zustand dieser Masse kann am ehesten als «glasig-amorpher Teig» mit darin eingebetteten kleinsten Kristalliten (vorw. Anorthit) bezeichnet werden. Darin eingebettet sind die Magerungskörner, hauptsächlich Quarz und Feldspat. Die dazwischenliegenden Porenhohlräume enthalten recht häufig gut auskristallisierte Neubildungen, deren chemische Zusammensetzung mit Hilfe eines energie-dispersiven Detektors bestimmt wurde. Es handelt sich zur Hauptsache um Diopsid, CaO und Portlandit ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$). Obwohl auf Grund der röntgendiffraktometrischen Analysen in allen Scherben auch bedeutende Anteile Anorthit, Gehlenit und Wollastonit vorhanden sind, konnte in den Porenhohlräumen keines dieser Minerale mit Sicherheit bestimmt werden.

Kornverbund

Der Grossanteil der untersuchten Scherben zeigt einen guten Verbund zwischen Grundmasse und Magerungskomponenten, zum Teil scheinen die Körner randlich angelöst worden zu sein (z. B. CZG). Wie aus den REM-Anschliffen hervorgeht (Fig. 15 und 16), enthalten jedoch vor allem die Scherben DZG und EZG auch schlecht eingebundene Magerungskomponenten, hauptsächlich Quarz- und Feldspatkörner. Vereinzelt handelt es sich auch um Fe-reiche, nicht dispergierte Tonaggregate mit grosser Brennschwindung (Fig. 10).

Porosität und Textur

In Abhängigkeit von der Rohstoffzusammensetzung und den Fabrikationsparametern zeigt ein jeder Dachziegelscherben sein sortentypisches Gefügebild. Die bereits von PETERS und JENNY (1973) aufgezeigten Zusammenhänge zwischen dem Carbonatgehalt der Rohmischung, der Kristallinität und dem Porenbild des gebrannten Produktes wurden auch im vorliegenden Material festgestellt. Gebrannte Scherben, welche aus Rohmischungen mit hohem Carbonat-Feinanteil hergestellt wurden, zeigen ein körniges, texturarmes, infolge der CO_2 -Dissoziation aufgelockertes Gefüge, mit eher rundlichen Poren sowie zahlreichen Neubildungen in den Porenhohlräumen.

Demgegenüber wird das Gefüge der carbonatarmen Mischung des Scherbens DZG (Fig. 15) massgeblich durch die stark zusammengesinterter Tonmineralsubstanz geprägt, wobei die Textur des Rohlings weitgehend erhalten blieb. Neugebildete Kristalle werden in den Porenhohlräumen nur selten beobachtet, insgesamt zeigt der Scherben einen eher «glasigen» Aspekt mit ausgeprägter Paralleltexur.

Grosse, texturparallel orientierte Makroporen treten vor allem in Dachziegeln der Werke C, D, E und F auf. Wie die Dünnschliffaufnahmen der ungebrannten Scherben zeigen, sind diese

Risse in den meisten Fällen bereits im Rohling vorhanden. Hohe Garbrandtemperaturen vergrößern die Reaktionsfähigkeit der Komponenten, was umfassendere Gefügeumbildungen und eine zunehmende Auflösung der ursprünglichen Textur bewirkt. Dieser Effekt ist bei Scherben CZG deutlich erkennbar, wo bei einer Garbrandtemperatur von ca. 1050 °C Grundmasse und Magerungskomponenten besonders intensiv miteinander reagiert haben.

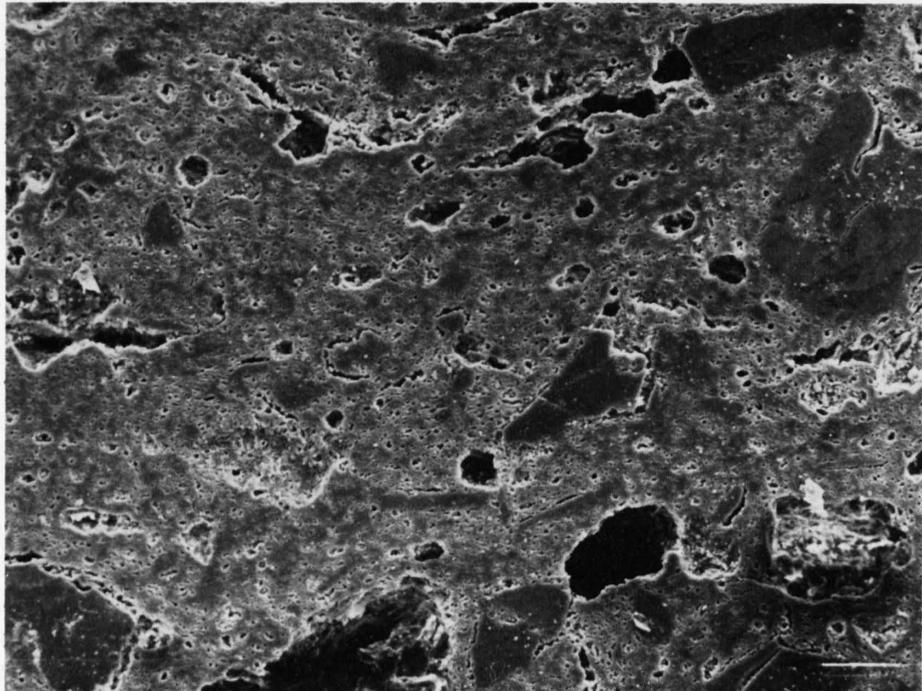


Fig. 12: AZG

Das Porenbild zeigt einerseits bis mehrere 100 μ grosse, nicht orientierte Makroporen, andererseits feinverteilte, häufig rundliche Feinporen. Es ist keine ausgeprägte Texturichtung erkennbar. Bildbreite 0,83 mm.

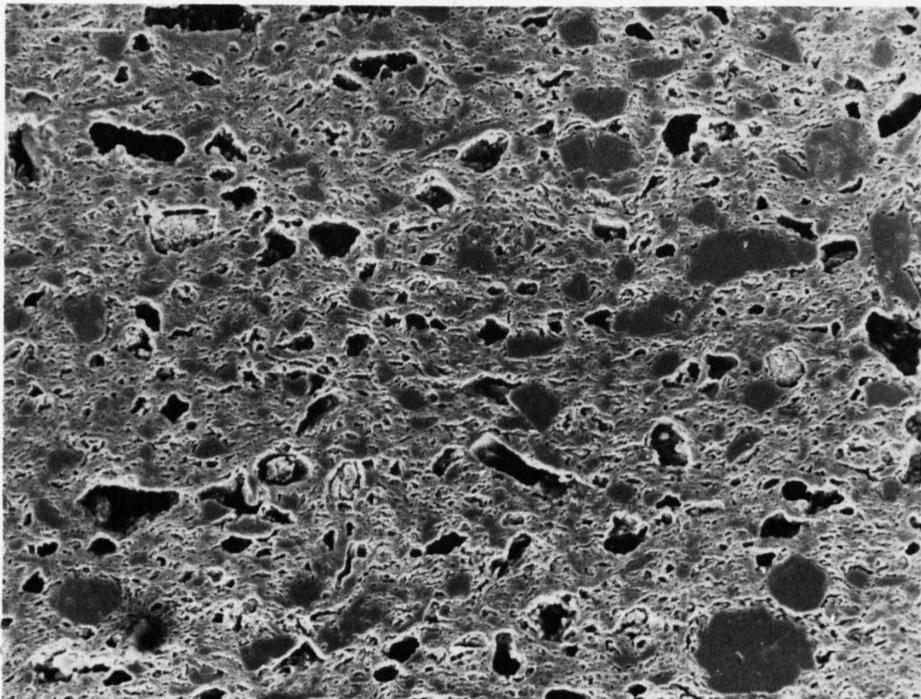


Fig. 13: BZG

Regelmässig verteilte, nicht orientierte Makroporen $\geq 100 \mu$. Die Feinporen sind im Gegensatz zu AZG deutlich gelängt und eingeregelt. Die dunkelgrauen Magerungskomponenten haben mit der Matrix gut reagiert. Bildbreite 0,83 mm.

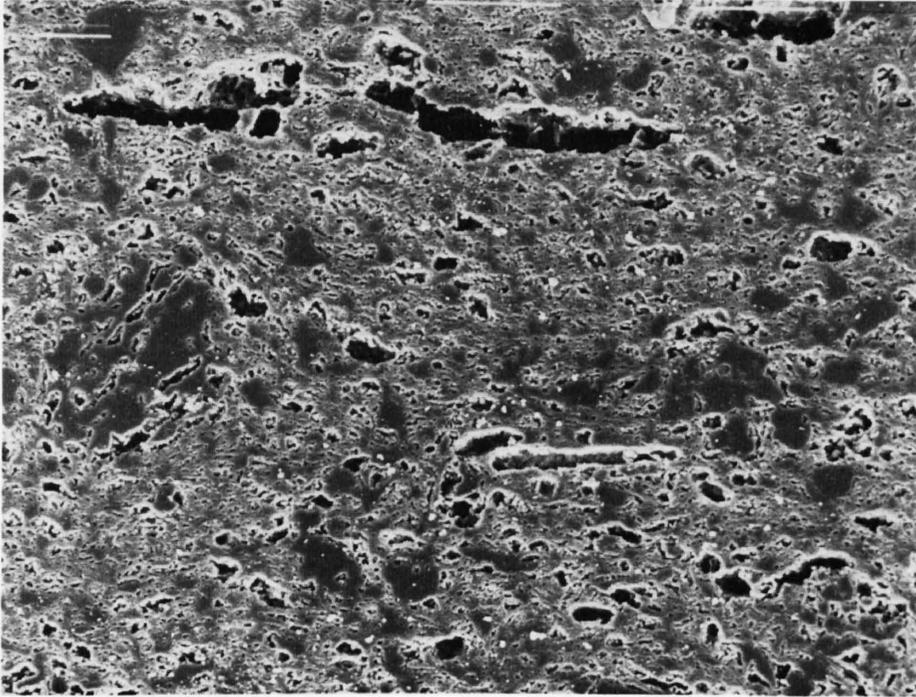


Fig. 14: CZG

Verhältnismässig feines Porengefüge mit einzelnen, eingeregelten Makroporen, bei welchen es sich um «vererbte» Trockenrisse handelt. Die Magerungskörner haben – als Folge der hohen Garbrandtemperatur (1050 °C) – intensiv mit der Matrix reagiert. Bildbreite 0,83 mm.

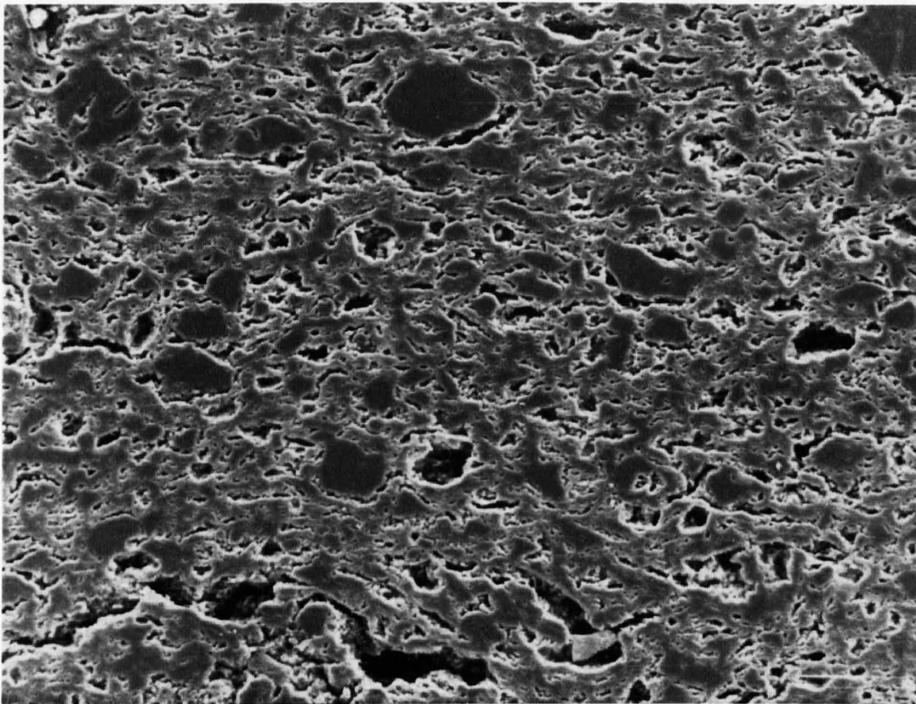


Fig. 15: DZG

Wenige, mehr oder weniger eingeregelte Makroporen, daneben ein dichtes Geflecht feiner, deutlich längs orientierter Poren und Risse, grössere Magerungskörner sind teilweise von der Matrix losgelöst, was insgesamt einen eher schlechten Kornverbund ergibt. Bildbreite 0,83 mm.

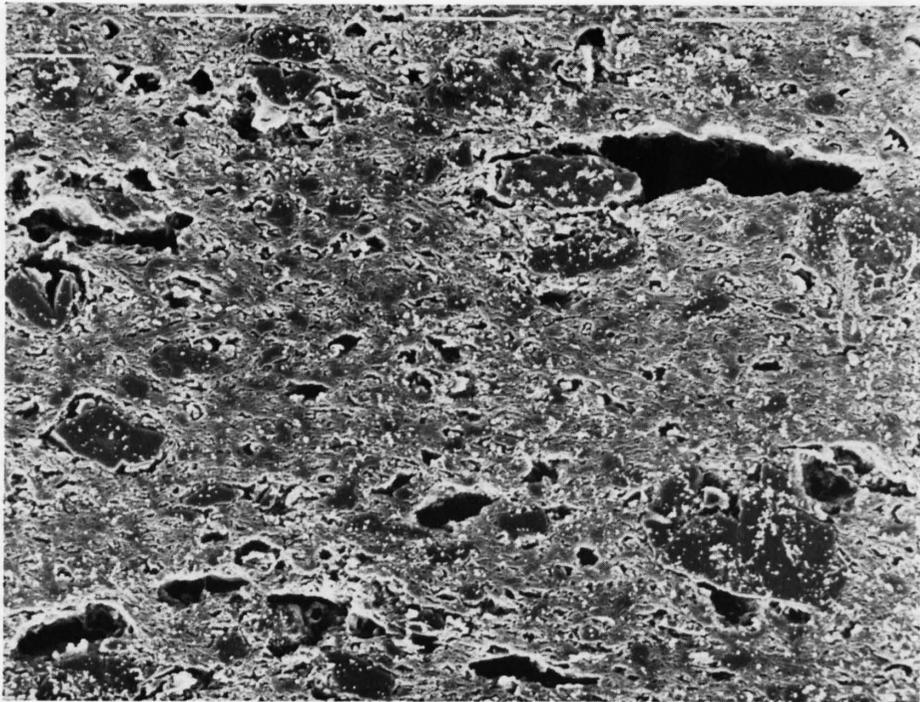


Fig. 16: EZG

Bis $200\ \mu$ grosse, texturparallel orientierte Makroporen treten bevorzugt in der Umgebung grober Magerungskomponenten auf, welche schlecht mit der Grundmasse verbunden sind. Die mit länglichen Feinporen sind ebenfalls texturparallel eingeregelt. Bildbreite 0,83 mm.

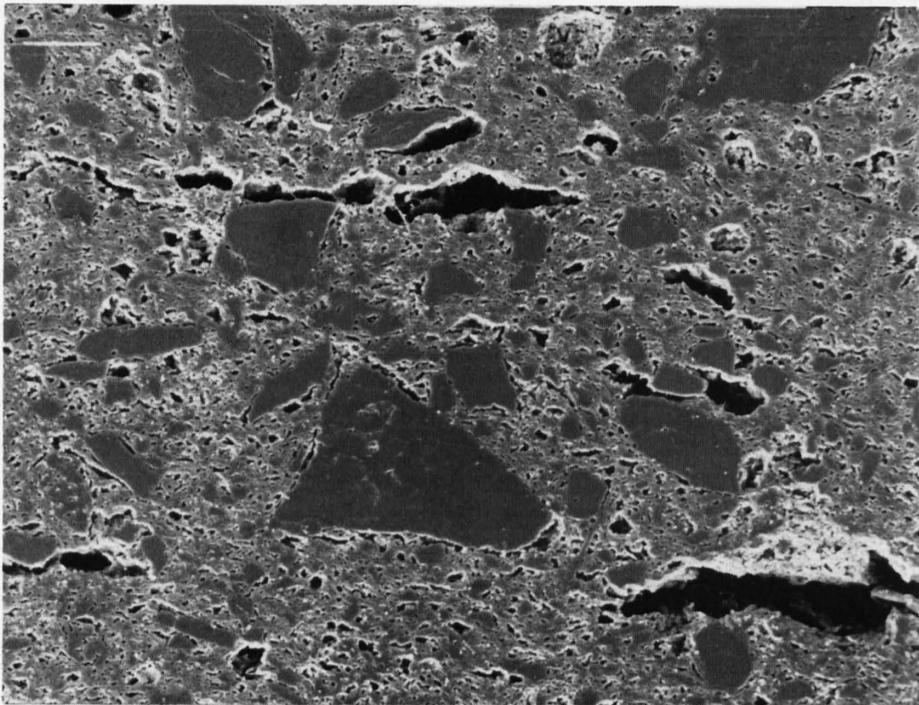


Fig. 17: FZG

Ähnlich Texturbild wie bei EZG, jedoch sind die Magerungskomponenten als Folge der hohen Garbrandtemperatur ($1050\ ^\circ\text{C}$) gut eingebunden. Vergrößerung $150\times$. Bildbreite 0,83 mm.

4.1.3 Automatische Bildanalyse auf dem Quantimet (QTM) 720

4.1.3.1 Analysen mittels Aufricht-Fluoreszenz-Mikroskopie

Feldmessungen

Die vom QTM durchgeführten Feldmessungen ergeben den totalen Porenflächenanteil pro Messfläche in % sowie den totalen Umfang aller Poren pro Messfläche. Die Anzahl der verarbeiteten Poren wird ebenfalls ausgedruckt. Während der prozentuale Porenanteil von einem Eichfaktor unabhängig ist, muss der Gesamtumfang, der vorerst in Bildpunkten gemessen wird, mittels Eichfaktor in eine gebräuchliche Grösse (mm/mm^2) umgerechnet werden. Die Anzahl der gemessenen Flächen bezieht sich auf 1 mm^2 Präparatfläche. Der quadratische Bildpunkt ist das kleinste vom QTM verarbeitete Detail. Bei den aufrichtmikroskopischen Messungen beträgt die Kantenlänge eines Bildpunktes $3,6 \mu$.

Tabelle 6: Porenanteile, Gesamtumfänge und Anzahl gemessene Poren aus den Feldmessungen

Probe	Porenanteil 600–100000 μ^2 in %	Gesamtumfang mm/mm^2	Anzahl Poren pro mm^2
AZG	3,33	2,02	4,35
BZG	2,89	2,73	7,05
CZG	3,87	1,66	2,84
DZG	1,93	1,94	4,36
EZG	3,40	2,02	4,41

Mit den aufrichtfluoreszenzmikroskopischen Messungen wurden Poren mit Flächen von $600\text{--}100000 \mu^2$ berücksichtigt. Auf die Tatsache, dass dabei viele Poren vorwiegend im kleineren Bereich nicht erfasst wurden, wird später eingegangen. Es sei an dieser Stelle jedoch schon darauf hingewiesen, dass die prozentualen Porenanteile in obiger Tabelle vermutlich zu gering sind.

Objektmessungen

Von jeder Probe wurden die Fläche, der Umfang und die vier Ferets-Durchmesser gemessen. Bei der Bildanalyse wurde darauf geachtet, dass die bei den Werkproben mehr oder weniger gut ausgebildete Textur (vgl. Fig. 11) bzw. die Schnittgerade von Texturebene und Präparatoberfläche im Messfeld horizontal, also parallel dem 0° -Ferets-Durchmesser verlief. Die Messungen ergaben, dass die Ferets-Durchmesser bei allen Proben eine ähnliche Tendenz zeigen: Die 0° -Ferets sind generell die längsten, während die senkrecht darauf stehenden 90° -Ferets die kürzesten sind. Die 45° - und 135° -Ferets liegen in der Grössenordnung der 0° -Ferets oder wenig darunter. Das bedeutet, dass die mit dieser Methode erfassten Poren generell schwach horizontal gelängt sind.

Bildet man mit den Median-Werten der Ferets-Verteilungen die konvexen Umfänge der Poren, so ergeben sich für die einzelnen Werke mittlere, die Poren umschreibende Formen (Fig. 18).

Zusammenhang zwischen konvexem und effektivem Porenumfang

Der konvexe Umfang einer Pore wird durch die vier Ferets-Durchmesser beschrieben (Fig. 18), und kann nur minimal grösser werden als der effektive Umfang. Wie aus Fig. 19 hervorgeht, bewegen sich die Verhältnisse zwischen konvexem und effektivem Umfang in sehr engen Grenzen unterhalb des Wertes 1, was bedeutet, dass der konvexe Umfang nur unwesentlich kleiner ist als der effektive.

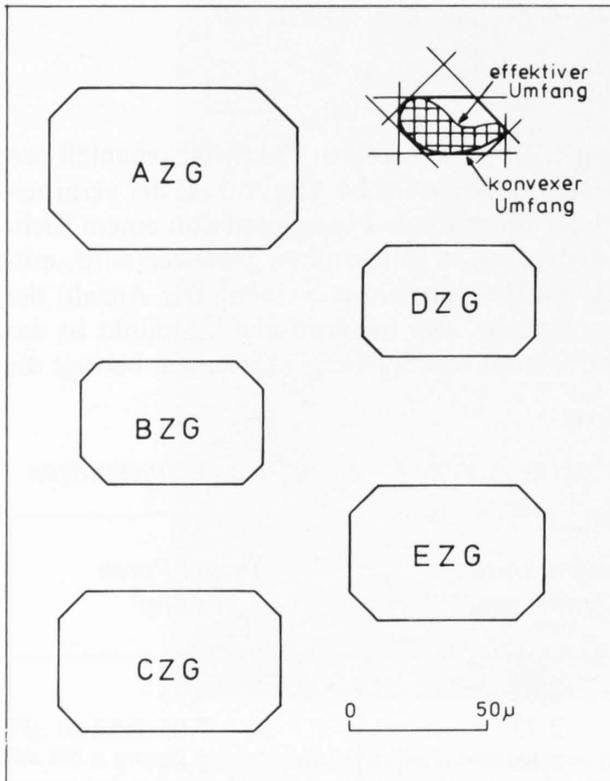


Fig. 18: Konvexe Poren umfänge aus den Median-Werten der Ferets-Verteilungen aus den lichtmikroskopischen Messungen. Der konvexe Umfang wird durch die vier senkrecht zu den Ferets-Durchmessern stehenden Tangentenpaare (in Fig. rechts oben) gebildet.

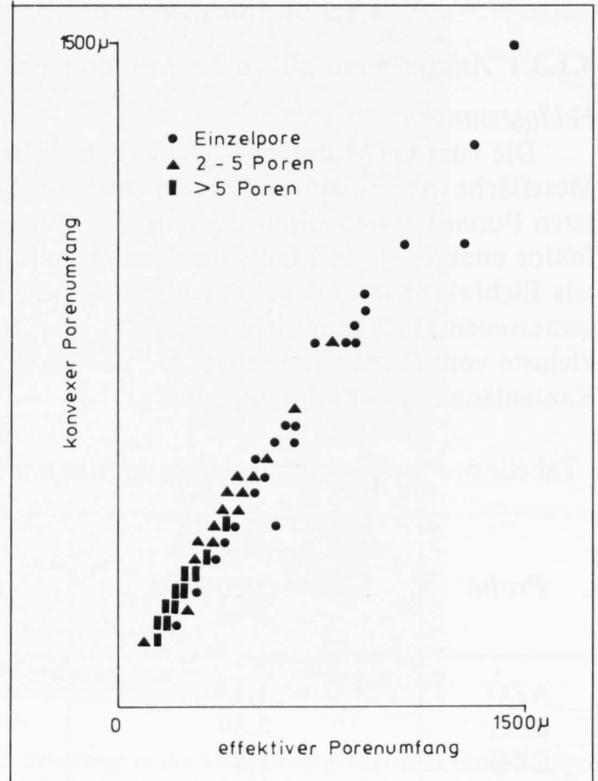


Fig. 19: Zusammenhang konvexer Umfang - effektiver Umfang.

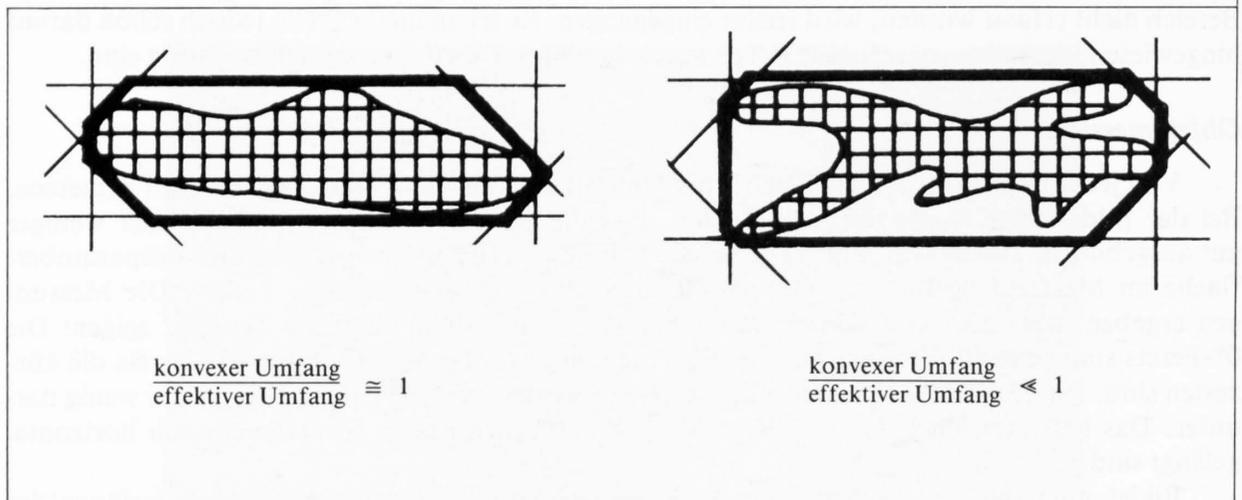


Fig. 20: Zusammenhang zwischen Porenform, konvexem und effektivem Porenumfang.

Aus dieser Beobachtung darf geschlossen werden, dass die Poren i. A. konvexe Formen haben, d. h. dass verzweigte Poren oder Poren mit lobenartigen Umrandungen eher die Ausnahme bilden.

Verteilung der grössten Ferets-Durchmesser

Es ist makroskopisch gut erkennbar (Fig. 10 und 11), dass die Werkproben mehr oder weniger häufig gelängte Makroporen bis zu eigentlichen Rissen aufweisen. Diese Poren liegen bevor-

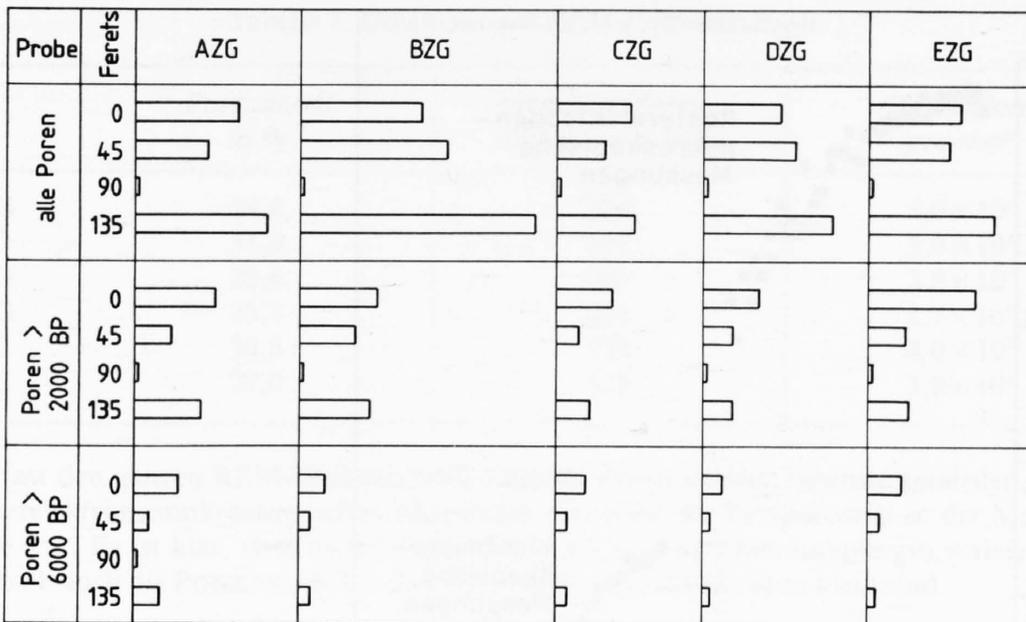


Fig. 21: Zusammenhang zwischen Porengrösse und längstem Feret-Durchmesser. Die Säulenlänge entspricht der Anzahl gemessener Poren im entsprechenden Porengrössenbereich.

zugt in der Ebene der Pfannenmulde (senkrecht zum Pressdruck der Revolverpresse) und verleiht somit dem Scherben eine mehr oder weniger ausgeprägte Paralleltexur.

Die Abhängigkeit der Einregelung von der Porengrösse wurde anhand der Verteilung der grössten Ferets untersucht. Figur 21 zeigt, dass mit zunehmender Porengrösse die Wahrscheinlichkeit einer Übereinstimmung zwischen 0°-Feret und längsten Feret steigt, d. h. dass die grössten Poren eines Dachziegelscherbens parallel der Muldenebene verlaufen.

4.1.3.2 Versuch, die Porenverteilungsdaten aus den lichtoptischen Messungen mit denjenigen aus den REM-Messungen zusammenzuhängen

Wie aus Figur 22 ersichtlich ist, sind die mittels den zwei verschiedenen Methoden gewonnenen Porendaten nur schlecht miteinander verknüpfbar. Die Anzahl erfasster Poren aus den auflichtmikroskopischen Messungen sind – vorwiegend gegen den kleineren Porenbereich hin – ungefähr um den Faktor 6 zu gering.

Die Begründung dieses massiven Fehlers liegt in der Methode der auflichtfluoreszenzmikroskopischen Erfassung der Poren und kann folgendermassen erklärt werden:

- Bei den Messungen an den imprägnierten Anschliffpräparaten nimmt die Intensität der Fluoreszenz, bedingt durch die unterschiedliche Dicke der porenfüllenden Harzschicht, gegen die kleineren Poren hin graduell ab.
- Der Übergang von Pore zum umgebenden Material ist oft diffus, bedingt durch poröse Porenwände oder dadurch, dass der fluoreszierende Epoxiharz in einer segmentartig angeschnittenen Pore auf die Messfläche durchscheint.
- Umgewandelter Kalk oder kieselige Kalkkörner hinterlassen oft ein stark poröses Gerüst feinstkristalliner Neubildungen. Die Helligkeit solcher Zonen erreicht zwar nicht die Intensität freier Poren, ist aber doch wesentlich höher als diejenige des umgebenden Materials.

Daraus resultieren grosse Schwierigkeiten bei der Wahl einer geeigneten Grauschwelle, um ein den effektiven Porenverhältnissen einigermaßen gerecht werdendes, detektiertes Bild zu erhalten. Wird die Schwelle so gewählt, dass die grossen Poren richtig detektiert werden, wird der grösste Teil der kleinen Poren unterdrückt. Wird bei der Schwelleneinstellung jedoch auf eine richtige Detektion der kleinen Poren geachtet, überstrahlen grössere Poren z. T. sehr stark, so dass das detektierte Bild wiederum nicht den wahren Gegebenheiten entspricht.

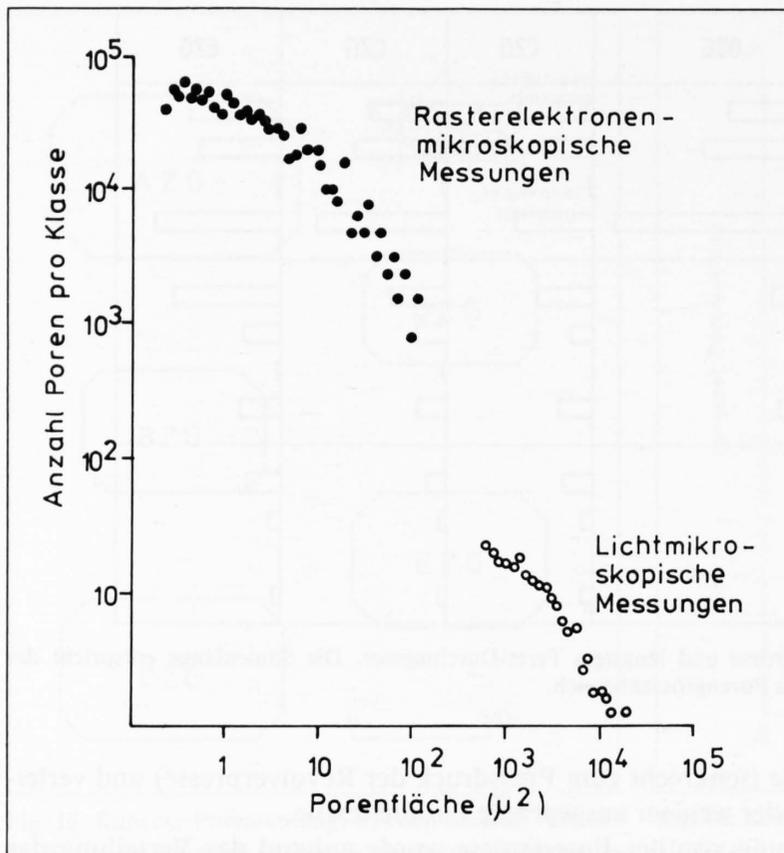


Fig. 22: Porenhäufigkeitsverteilungen aus lichtoptischen- und REM-Messungen.

Die Wahl der Schwelle hängt also stets von der subjektiven Beurteilung des Betrachters ab. So verwundert es nicht, dass eine zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführte Nachmessung ergab, dass die mit dieser Methode gewonnenen Porositätsdaten am untersuchten Material als schlecht reproduzierbar betrachtet werden müssen. Die Verschiedenheiten der Porenbilder der einzelnen Werkproben treten aber trotzdem deutlich hervor und bestätigen die anhand der Dünnschliffbilder gemachten Beobachtungen.

Es bleibt die Frage offen, ob mit verfeinerten Bildauswertungsmethoden mehr hätte erreicht werden können. Bei Betrachtung der Objekte im Mikroskop gewinnt man den Eindruck, dass das Auge wesentlich mehr sieht, als das detektierte Bild hergibt, dass also mit einer Auswertung von Hand bessere Resultate erzielt werden könnten. In neuerer Zeit werden automatische Bildanalysen mit Bildvorverarbeitung (Bildtransformation) mittels Array-Prozessor durchgeführt. Detaillierte Beschreibung und Funktionsweise des Array-Prozessors geben COMAZZI (1981) und FAVRE, KELLER, COMAZZI (1981). Es besteht durchaus die Möglichkeit, mit diesen verfeinerten Bildanalysemethoden auch an grobkeramischem Material bessere Resultate zu erzielen.

4.1.3.3 Quantimet-Analyse der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Anschliffen

Feldmessungen

Bei der Auswertung der REM-Bilder entspricht der Durchmesser eines Bildpunktes $0,15 \mu$. Die Feldmessungen ergaben die in Tabelle 7 dargestellten Werte.

Die prozentualen Porenanteile aus den REM-Feldmessungen mit den Anteilen aus den lichtmikroskopischen Feldmessungen addiert sollten den errechneten Gesamtporositäten der untersuchten Proben entsprechen.

Wie die Tabelle 8 zeigt, liegt die Summe der Porenanteile jedoch weit unter den berechneten Porositäten. Der Grund für diese Diskrepanz liegt einerseits in den zu geringen Porenanteilen aus den lichtoptischen Messungen, andererseits in der subjektiven Auswahl der REM-Bilder. Sehr

Tabelle 7: Daten aus den REM-Feldmessungen

	<i>Porenanteil in %</i>	<i>Gesamter Poren- umfang mm/mm²</i>	<i>Anzahl Poren pro mm²</i>
AZG	24,6	494	$5,0 \times 10^4$
BZG	31,9	597	$3,9 \times 10^4$
CZG	23,6	580	$3,8 \times 10^4$
DZG	25,5	423	$2,7 \times 10^4$
EZG	30,8	739	$4,0 \times 10^4$
FZG	29,0	532	$3,9 \times 10^4$

grosse, fast den ganzen REM-Bildausschnitt füllende Poren wurden bewusst gemieden, weil bei den rasterelektronenmikroskopischen Messungen vor allem die Feinporosität in der Matrix von Interesse war. Es ist klar, dass dadurch die Praxis des «statistischen samplings» verletzt wurde, und deshalb auch die Porenanteile aus den REM-Messungen (Tab. 8) zu klein sind.

Objektmessungen

Die Objektmessungen auf den QTM verarbeiteten Poren liegen im Grössenbereich zwischen $0,25$ und $600 \mu^2$.

a) Porenhäufigkeitsverteilung

Die Porenhäufigkeitsverteilungen wurden in Histogrammen (Fig. 23–28) dargestellt. Die Poren wurden nach den Logarithmen ihrer Flächen in 21 Klassen von $0,25$ – $150 \mu^2$ eingeteilt. Die Höhen der Klassen entsprechen der Anzahl Poren pro mm^2 .

In den gleichen Histogrammen wurden zudem die absoluten Flächenanteile der jeweiligen Porenklassen eingezeichnet. Diese Flächenanteile erhält man durch Multiplikation der Porenanzahl mit der jeweiligen mittleren Porenfläche (Klassenmitte).

Die Histogramme geben Auskunft über:

- Totale Anzahl Poren pro mm^2 (Fläche unter dick ausgezogener Kurve)
- Häufigkeitsverteilung dieser Poren in den einzelnen Grössenklassen.
- Totale Porenfläche (μ^2) pro mm^2 Präparatfläche (Fläche unter fein ausgezogener Kurve)
- Anteil Porenfläche der einzelnen Grössenklassen

Die Porenhäufigkeitskurven steigen vorerst generell an, erreichen ihr Maximum bei einer Porenfläche zwischen $0,3$ und $1 \mu^2$, sinken zwischen 1 und $10 \mu^2$ steil ab, um anschliessend gegen $150 \mu^2$ allmählich abzuflachen. Die Histogramme der absoluten Flächenanteile verhalten sich gerade umgekehrt. Die stark belegten kleinen Porengrössenklassen nehmen nur sehr geringe Flä-

Tabelle 8: Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Porenanteilen

	<i>Porenanteil REM Vol.-%</i>	<i>Porenanteil LM Vol.-%</i>	<i>Vol.-%</i>	<i>Gesamtporosität berechnet Vol.-%</i>
AZG	24,6	3,3	27,9	35,5
BZG	31,9	2,9	34,8	39,5
CZG	23,6	3,9	27,5	38,2
DZG	25,5	1,9	27,4	35,4
EZG	30,8	3,4	34,2	39,2
FZG	29,0			39,2

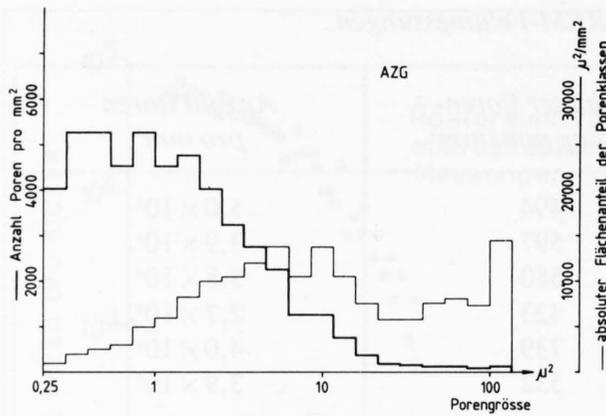


Fig. 23: Porengrößenverteilung und Flächenanteil der jeweiligen Porengrößenklasse von AZG.

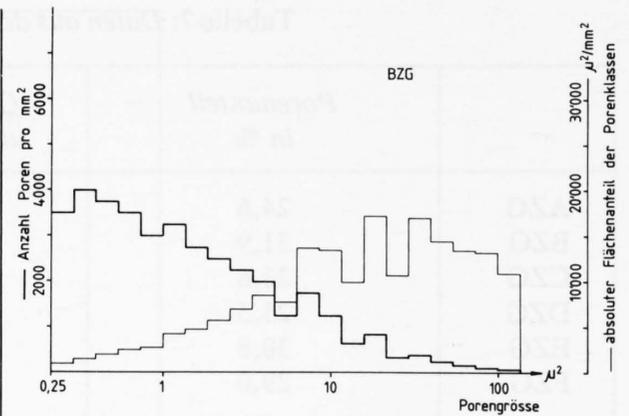


Fig. 24: Porengrößenverteilung und Flächenanteil der jeweiligen Porengrößenklasse von BZG.

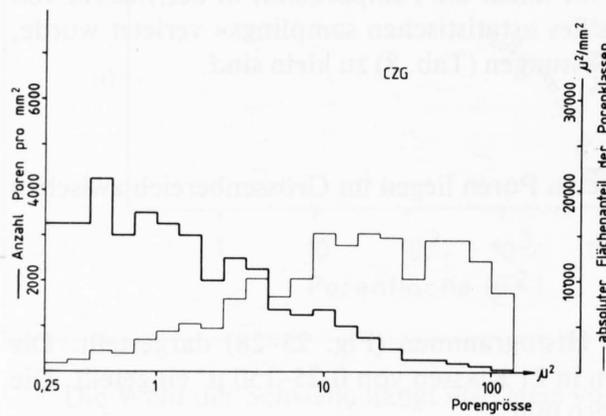


Fig. 25: Porengrößenverteilung und Flächenanteil der jeweiligen Porengrößenklasse von CZG.

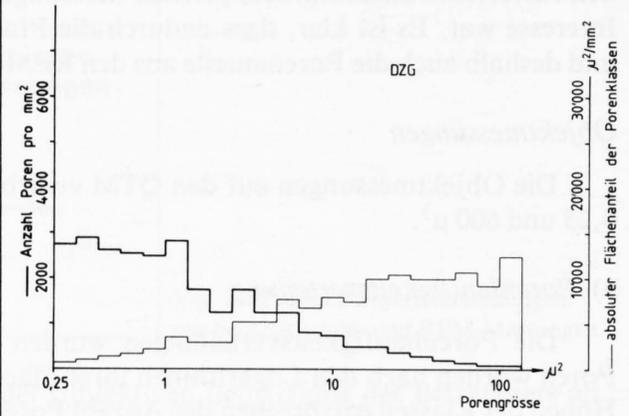


Fig. 26: Porengrößenverteilung und Flächenanteil der jeweiligen Porengrößenklasse von DZG.

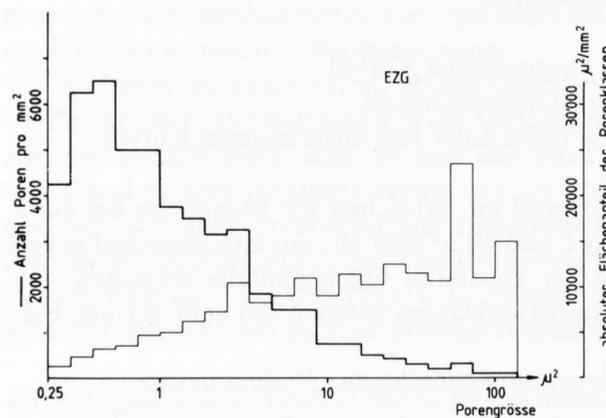


Fig. 27: Porengrößenverteilung und Flächenanteil der jeweiligen Porengrößenklasse von EZG.

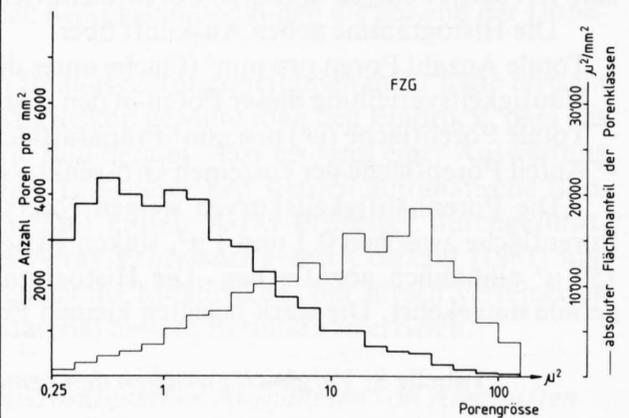


Fig. 28: Porengrößenverteilung und Flächenanteil der jeweiligen Porengrößenklasse von FZG.

chen ein, während die schwach belegten, grösseren Klassen den Hauptanteil der gesamten Porenfläche ausmachen.

Diese Tendenz ist bei allen Proben zu beobachten. Die Porenanzahlen pro mm^2 hingegen variieren z. T. stark. AZG und EZG weisen in den Porenklassen $\leq 5 \mu^2$ fast doppelt so viele Poren auf wie z. B. DZG.

Der gesamte Flächenanteil aller Porenklassen aus den Objektmessungen ist wesentlich geringer als der von QTM bestimmte Porenflächenanteil aus den Feldmessungen. Dieser Unterschied

rührt einerseits daher, dass einige grosse Poren (Porenfläche zwischen 150 und 600 μ^2) in den Histogrammen nicht berücksichtigt sind, andererseits sind «supergrosse» Poren, welche sich über den Rand des Bildfeldes hinaus erstreckten, nicht oder nur unvollständig berücksichtigt worden.

b) Scatterplots und Formfaktoren

Um Aussagen bezüglich der Porenform zu ermöglichen, wurden sog. Scatterplots hergestellt und die dazugehörigen Regressionskoeffizienten (Formfaktoren) bezeichnet (Fig. 29 und 30). Auf Grund einer stark vereinfachenden Modellvorstellung wird davon ausgegangen, dass aus der Beziehung Umfang - Fläche direkt auf die Porenform geschlossen werden kann, und zwar in der Weise, dass das Verhältnis zwischen Umfang und Fläche bei kreisrunden Poren am kleinsten ist und somit ein Anstieg dieses Verhältniswertes einer zunehmenden Porenlängung entspricht. Es ist klar, dass verzweigte Poren oder Poren mit lobenartiger Umrandung diesem Modell nicht genü-

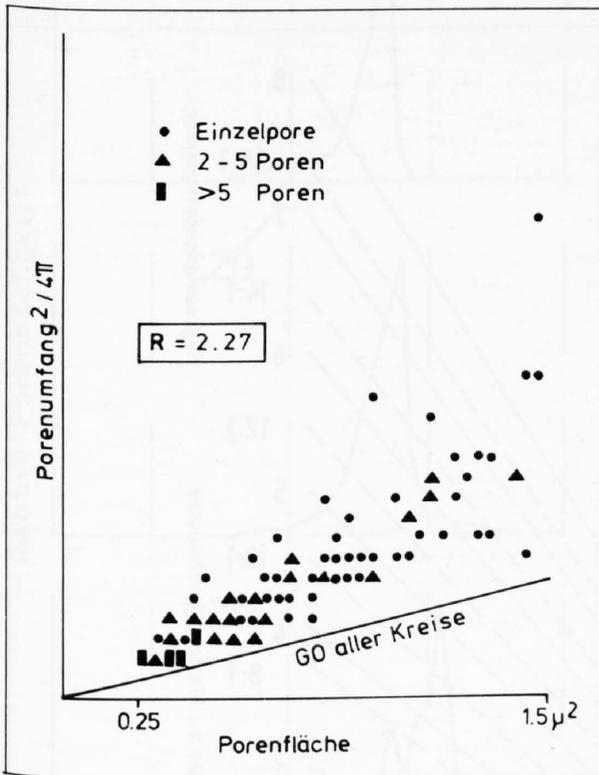


Fig. 29: Scatterplot der kleinsten erfassten Poren (Flächen 0,25-1,5 μ^2). Die Poren liegen nahe dem geometrischen Ort aller Kreise und haben somit generell eine runde Form. Achsenverhältnis a:b = 4:1.

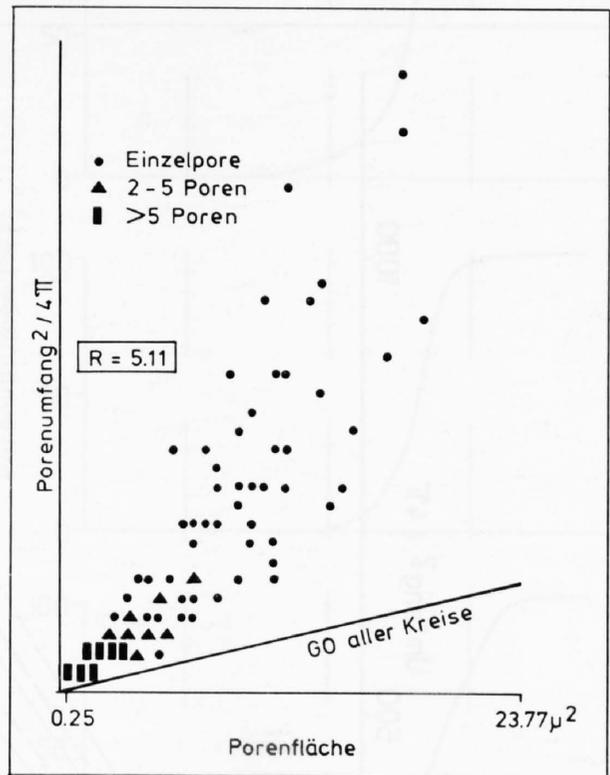


Fig. 30: Scatterplot der Poren mit Flächen zwischen 0,25 und 23,77 μ^2 . Die grösseren Poren liegen deutlich oberhalb des geometrischen Ortes aller Kreise und haben somit generell eine längliche Form. Achsenverhältnis a:b = 11:1.

gen bzw. als langgestreckte Ellipsen interpretiert werden. Wie aber aus den Verhältnissen zwischen den konvexen Porenumfangen und den effektiven Porenumfangen (vgl. Fig. 19) hervorgeht, ist die Annahme dieses vereinfachten Modelles durchaus gerechtfertigt. Zur besseren Veranschaulichung des Formfaktors wurden nicht die Porenumfangen (U) sondern deren Quadrate (U^2) dividiert durch 4 gegen die Flächen abgetragen.

$$X = A = \text{Fläche}$$

$$Y = \frac{U^2}{4} = \text{Fläche}$$

Da $U^2/4\pi$ beim Kreis ebenfalls die Fläche ergibt, wird der Formfaktor für alle Kreise 1. Grössere Werte dieses Faktors entsprechen einem Längerwerden der Poren (Fig. 30).

Figur 31 zeigt die geometrischen Orte (GO) aller Kreise und aller Ellipsen mit den verschiedenen Durchmesser-Verhältnissen a:b. Je grösser das Verhältnis der Durchmesser, desto langgezogen

gener ist die Pore. Gleichzeitig sind die Regressionsgeraden aus den Scatterplots eingetragen. Je steiler die Gerade, desto grösser ist die Abweichung der Porenform von der Kreisform. Porenformen unter der Linie «GO aller Kreise» sind nicht möglich.

Generell ist zu beobachten, dass der Formfaktor mit zunehmender Porengrösse ansteigt, grössere Poren also stärker von der Kreisform abweichen als kleinere. Eine Ausnahme bildet der Scherben AZG, dessen Formfaktor bei den grössten Poren wieder kleiner wird. Die Unterschiede in den Formfaktoren werden erst ab einer bestimmten Porengrösse (ca. $10 \mu^2$) signifikant. Die Formfaktoren der kleineren Poren der einzelnen Werkproben zeigen nur minimale Unterschiede. Die grössten Differenzen sind bei den grossen Poren ($60-150 \mu^2$) zu beobachten. Der Scherben AZG fällt durch seine durchwegs kleinen Formfaktoren auf, was bedeutet, dass die im gegebenen Grössenbereich analysierten Poren eher rundliche Formen haben und Risse (grosser Umfang bei kleiner Fläche) selten oder nicht vorkommen. Die Scherben BZG, DZG, EZG und FZG unterscheiden sich im Formfaktor nur unwesentlich, während der Scherben CZG in der grössten

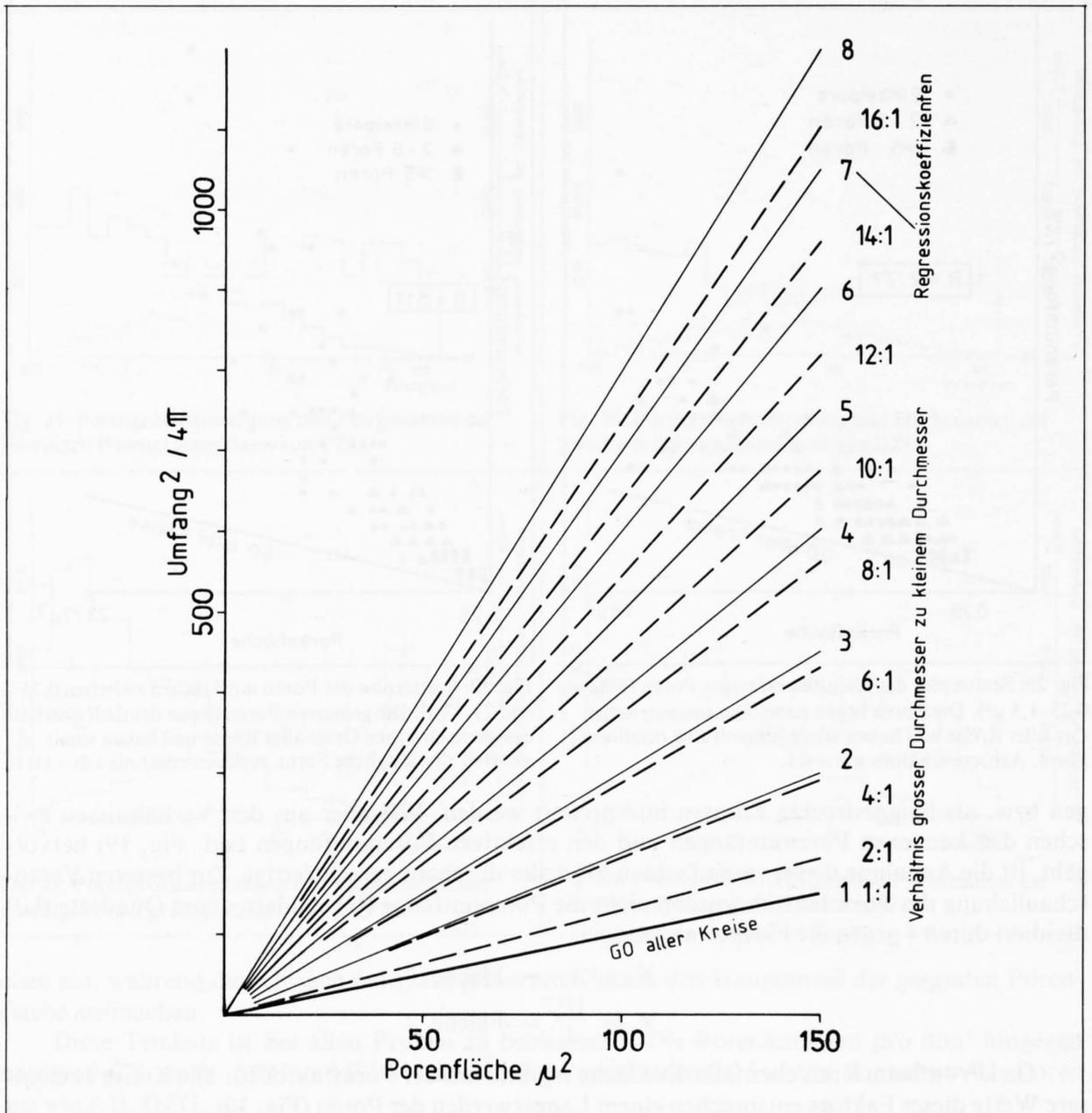


Fig. 31: Beziehung zwischen Umfang und Fläche der Poren mit den daraus resultierenden Ellipsen-Achsenverhältnissen a:b.

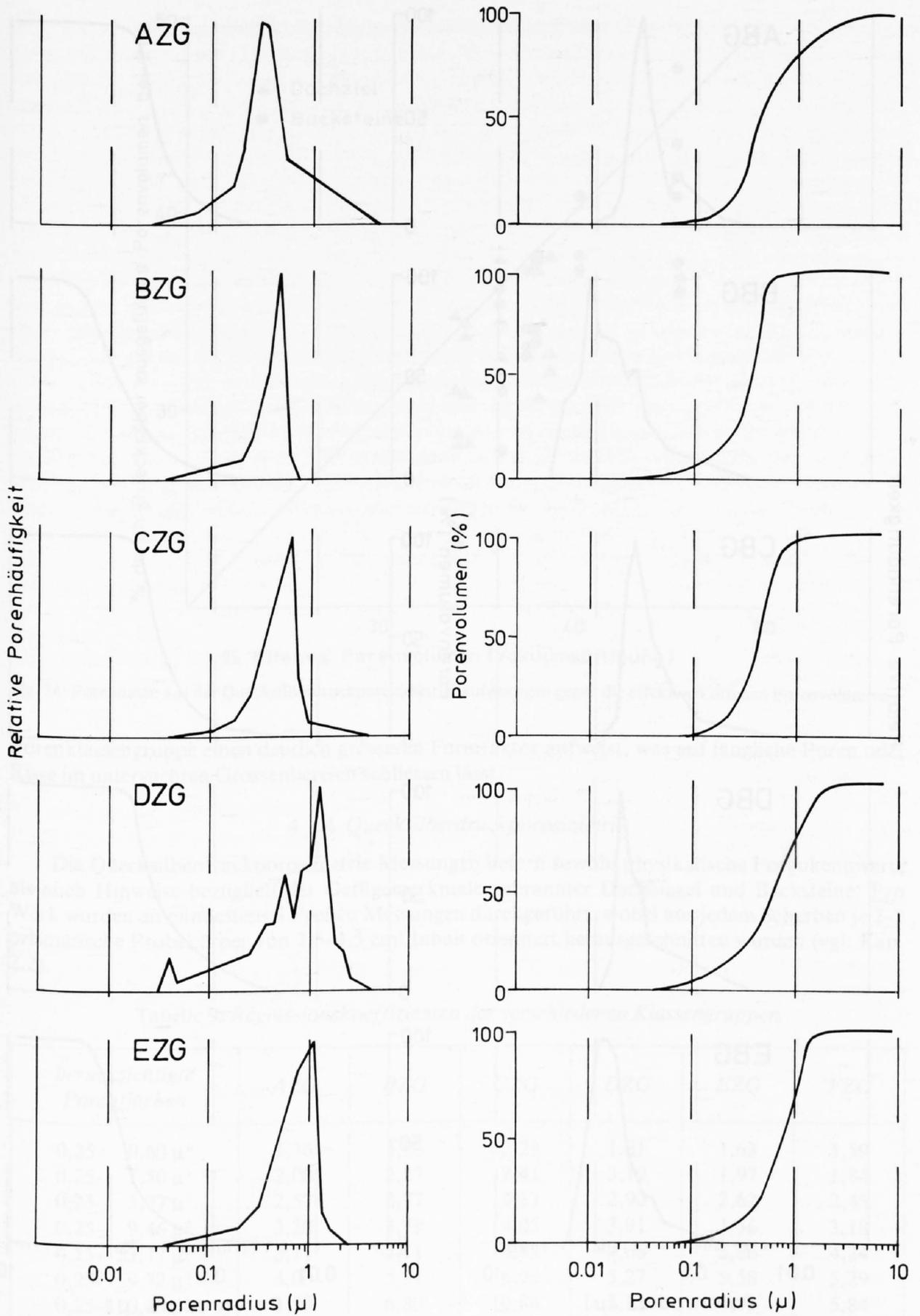


Fig. 32: Porenverteilungskurven aus den Quecksilberdruckporosimetriemessungen an gebrannten Dachziegelproben.

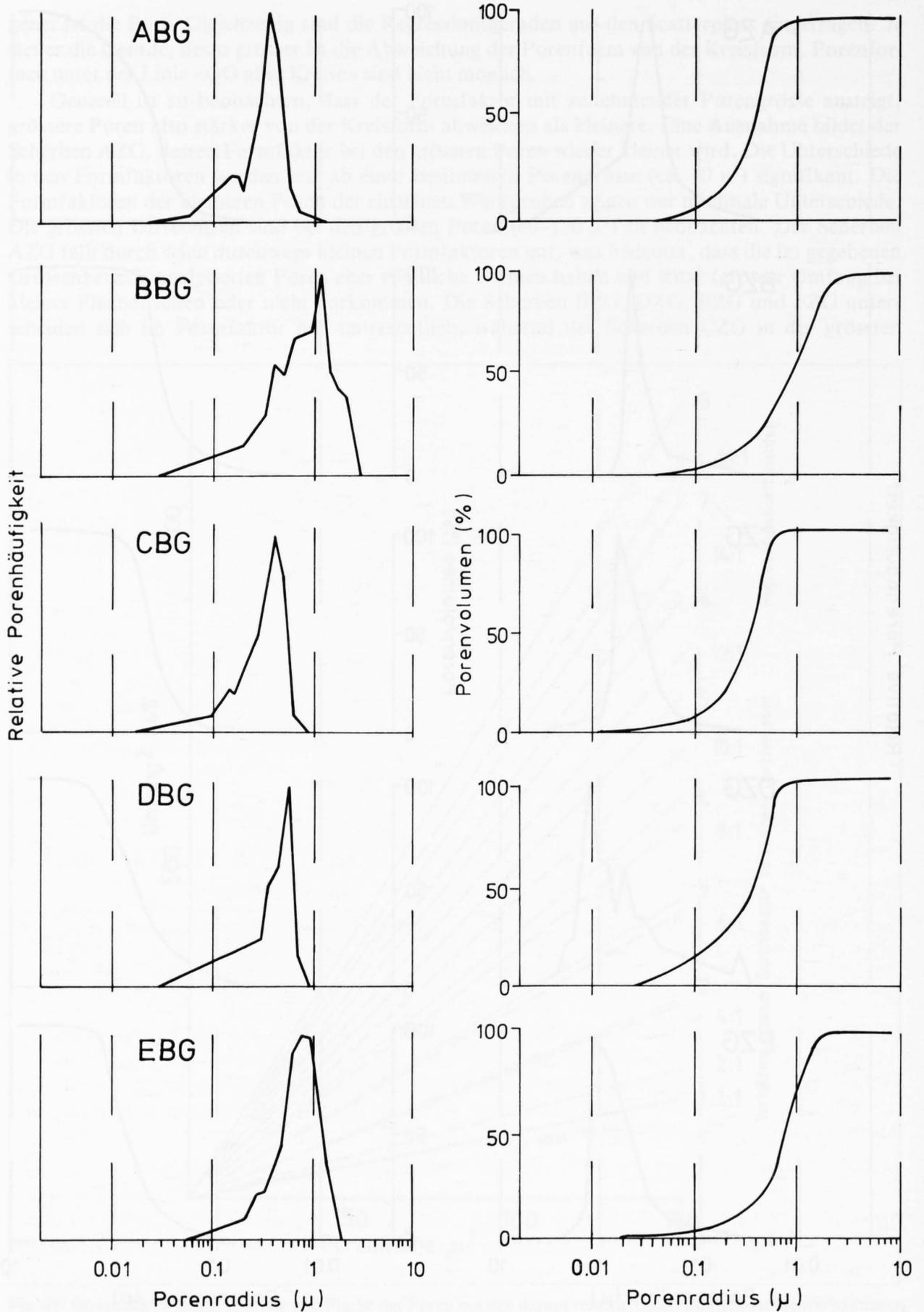


Fig. 33: Porenverteilungskurven aus den Quecksilberdruckporosimetriemessungen an gebrannten Backsteinproben.

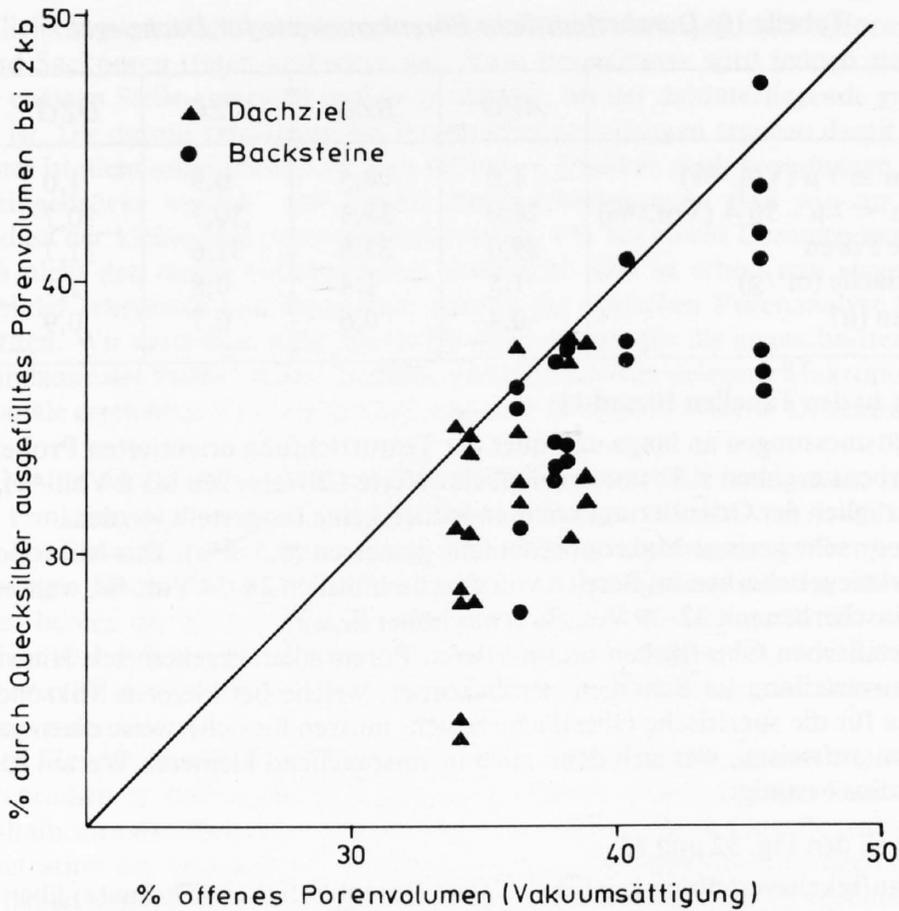


Fig. 34: Porendaten aus der Quecksilberdruckporosimetrie, aufgetragen gegen die effektiven offenen Porenvolumina.

Porenklassengruppe einen deutlich grösseren Formfaktor aufweist, was auf längliche Poren oder Risse im untersuchten Grössenbereich schliessen lässt.

4.1.4 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Quecksilberdruckporosimetrie-Messungen liefern sowohl physikalische Porenkennwerte als auch Hinweise bezüglich der Gefügemerkmale gebrannter Dachziegel und Backsteine. Pro Werk wurden an mindestens 3 Proben Messungen durchgeführt, wobei aus jedem Scherben je 2–3 prismatische Probekörper von 2,5–3,5 cm³ Inhalt orientiert herausgeschnitten wurden (vgl. Kap. 2.2).

Tabelle 9: Regressionskoeffizienten der verschiedenen Klassengruppen

berücksichtigte Porenflächen	AZG	BZG	CZG	DZG	EZG	FZG
0,25– 0,60 μ ²	1,76	1,86	2,28	1,81	1,63	1,59
0,25– 1,50 μ ²	2,00	2,27	2,41	3,19	1,97	1,84
0,25– 3,77 μ ²	2,57	2,77	3,33	2,90	2,62	2,45
0,25– 9,46 μ ²	3,20	3,79	4,05	3,91	3,36	3,18
0,25– 23,77 μ ²	3,71	5,11	5,82	4,66	3,86	4,24
0,25– 59,72 μ ²	4,00	5,91	6,94	5,27	5,58	5,29
0,25–150,00 μ ²	3,50	6,80	10,84	6,18	6,43	5,84

Tabelle 10: Durchschnittliche Porenkennwerte für Dachziegel

	AZG	BZG	CZG	DZG	EZG
Makroporen $\geq 7 \mu$ (Vol.-%)	1,0	0,5	0,9	1,0	1,1
Mikroporen $< 7 \mu - 36 \text{ \AA}$ (Vol.-%)	28,0	32,3	30,7	30,7	34,2
Total offene Poren	29,0	32,8	31,6	31,7	35,3
Spez. Oberfläche (m^2/g)	1,5	1,4	0,8	1,1	0,9
Porenmedian (μ)	0,4	0,6	0,7	0,9	0,8

Erläuterungen zu den Tabellen 10 und 11:

- Die Porositätsmessungen an längs und quer zur Texturrichtung orientierten Probekörpern desselben Scherbens ergaben z. T. unterschiedliche Werte (Differenzen bis 8 Vol.-%), Gesetzmässigkeiten bezüglich der Orientierung konnten jedoch keine festgestellt werden.
- Es wurden nur sehr geringe Makroporenanteile gemessen (0,5–2%). Das Mikroporenvolumen liegt für Dachziegelscherben im Bereich von durchschnittlich 28–34 Vol.-%, während die Werte für Backsteinscherben mit 32–39 Vol.-% etwas höher liegen.
- Aus den spezifischen Oberflächen und mittleren Porenradien ergeben sich Hinweise über die Porengrössenverteilung im Scherben. Probekörper, welche bei kleinem Mikroporenvolumen grosse Werte für die spezifische Oberfläche zeigen, müssen logischerweise einen grossen Anteil kleiner Poren aufweisen, was sich denn auch in entsprechend kleineren Werten für den mittleren Porenradius bestätigt.

Erläuterungen zu den Fig. 32 und 33:

- Die Porenhäufigkeitsverteilung zeigt die relative Porenhäufigkeit (Ordinate) über den dazugehörigen Porenradien. Schlanke, spitze Kurven (z. B. BZG, CZG) deuten auf eine stark vorherrschende Porengrössenklasse hin.
- Die Porenvolumenverteilung zeigt die Verteilung des gesamten Porenvolumens auf die verschiedenen Porenradien und ist somit die Summenkurve der Porenhäufigkeitskurve. Aus der Porenverteilungskurve lässt sich der mittlere Porenradius (50%-Quantil, Median) herauslesen. Beide Kurven gelten für den Mikroporenbereich $\leq 7 \mu$. Wie bereits erwähnt, wurden für alle Werke Messungen an mehreren Proben vorgenommen. Es hat sich gezeigt, dass alle gemessenen Proben pro Werk dieselben, offenbar produktions- oder werktypischen, Kurvenformen ergaben.

Diskussion:

Hinsichtlich der absoluten Verwendbarkeit der Messdaten aus der Druckporosimetrie ist grosse Vorsicht am Platz. Verschiedene Autoren (HENNICKE und STURHAHN, 1969, SCHWIETE und LUDWIG, 1969, PILTZ, 1970) weisen zu Recht auf die grossen Fehlerquellen bei der Berechnung der Porenkennwerte hin. Wie in Kap. 3.1.4 erwähnt wurde, basiert das Rechenmodell auf der Annahme zylindrischer Porenformen. Aus optischen Gefügeanalysen ist jedoch hinreichend bekannt,

Tabelle 11: Durchschnittliche Porenkennwerte für Backsteine

	ABG	BBG	CBG	DBG	EBG
Makroporen $\geq 7 \mu$ (Vol.-%)	1,3	0,6	1,5	0,9	0,7
Mikroporen $< 7 \mu - 36 \text{ \AA}$ (Vol.-%)	39,0	33,0	37,2	32,6	34,0
Total offene Poren	40,3	33,6	38,7	33,5	34,7
Spez. Oberfläche (m^2/g)	2,5	1,6	2,3	2,4	1,4
Porenmedian (μ)	0,4	0,9	0,4	0,4	0,8

dass in Wirklichkeit wesentlich kompliziertere Porenformen vorliegen, trichterförmige Porenverengungen und Sackporen treten verbreitet auf. Vom Porosimeter wird jedoch stets der Widerstand an der engsten Stelle gemessen und zwar solange, bis der dahinterliegende grössere Porenraum gefüllt ist. Die daraus resultierenden Porenradienverteilungen ergeben damit ein verfälschtes Bild. Ferner ist nicht auszuschliessen, dass bei hohen Drucken auch Wandungen zu geschlossenen Poren eingedrückt werden. Auf Grund dieser Überlegungen sind wir zur Überzeugung gekommen, dass der kleine Makroporenanteil von 0,5–2% bei einem Gesamtporenvolumen von 30–40 Vol.-% nicht den realen Gegebenheiten entspricht. Das ist schon rein visuell anhand der Dünnschliffbilder erkennbar und kann auch anhand der optischen Porenanalyse (Kap. 4.1.3.1) bewiesen werden. Wir vermuten, dass das Quecksilber nur gerade die angeschnittenen Makroporen in der Randzone des Probekörpers ausfüllt, während interner gelegene Makroporen nur durch enge Porenkanäle erreichbar sind und deshalb erst nach Erreichen höherer Drucke ausgefüllt werden.

In Fig. 34 sind die Einzelwerte der mit der Quecksilbermethode bestimmten offenen Porenvolumina in Funktion der gesamten offenen Porenvolumina aus der Wasser-Vakuumsättigung aufgetragen. Die Figur zeigt, dass die Gesamtporenvolumina aus den quecksilberdruckporosimetrischen Messungen bis zu 10 Vol.-% tiefer liegen als die Werte der gesamten offenen Porosität. Dabei können bereits die Einzelwerte aus demselben Scherben stark variieren, was jedoch mit Sicherheit nicht auf Inhomogenitäten im Scherben zurückzuführen ist, wie anhand von Vergleichsmessungen (Vakuumsättigung und Quecksilberporosimetrie) an demselben Probekörper nachgewiesen werden konnte.

Die in den Figuren 32 und 33 abgebildeten Porenvolumenverteilungskurven lassen erkennen, dass bei Porenradien $\leq 0,05 \mu$ die Quecksilberpenetration praktisch abgeschlossen ist, und es erscheint deshalb unwahrscheinlich, dass feinste, nur schwer passierbare Porenkanäle die vollständige Penetration des Quecksilbers verhindern sollten. Gefügeuntersuchungen auf dem REM (Kap. 4.1.2) haben ausserdem gezeigt, dass Poren $\leq 0,05 \mu$ praktisch nicht vorhanden sind. Deshalb bleibt die Frage, worauf die in Fig. 34 auftretenden Differenzen zurückzuführen sind, vorläufig ungeklärt.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen:

- Die Quecksilberdruckporosimetrie ergibt für verschiedene Proben aus derselben Produktion stets einen ähnlichen, für die betreffende Provenienz typischen Kurvenverlauf und ist somit als relatives, internes Vergleichsverfahren durchaus geeignet.
- Die Quecksilberdruckporosimetrie ist für unser Material am ehesten als «Quecksilber-Permeabilität» zu bezeichnen. Für Absolutbestimmungen ist die Methode nicht geeignet.

4.2 Physikalische und mechanische Eigenschaften

4.2.1 Spezifisches Gewicht, Raumgewicht, Porosität, Permeabilität und Wasseraugvermögen

Die in den Tabellen aufgeführten Messwerte sind Durchschnittswerte, welche aus Messungen an mindestens 3 verschiedenen Probekörpern pro Werk resultierten.

Tabelle 12: *Physikalische Daten ungebrannter Dachziegel*

	AZU	BZU	CZU	DZU	EZU
Spez. Gewicht (g/cm ³)	2,75	2,76	2,76	2,75	2,76
Raumgewicht (g/cm ³)	1,97	1,91	1,9	1,95	1,88
Offene Porosität (Vol.-%)	28,0*	31,1*	30,9*	29,3*	31,9*
Gesamtporosität berechnet (Vol.-%)	28,0	31,1	30,9	29,3	31,9

Tabelle 13: *Physikalische Daten ungebrannter Backsteine*

	<i>ABU</i>	<i>BBU</i>	<i>CBU</i>	<i>DBU</i>	<i>EBU</i>
Spez. Gewicht (g/cm ³)	2,75	2,76	2,76	2,75	2,76
Raumgewicht (g/cm ³)	2,01	2,01	1,96	1,94	1,98
Offene Porosität (Vol.-%)	26,9*	27,2*	28,7*	28,9*	28,0*
Gesamtporosität berechnet (Vol.-%)	26,9	27,2	28,7	28,9	28,0

* Porositätswerte aus der Terpentin-Vakuumsättigung. Sie sind den berechneten Gesamtporositäten angeglichen, da sie – methodenbedingt – generell ein wenig höher als diese lagen.

Tabelle 14: *Physikalische Daten der gebrannten Dachziegel*

	<i>AZG</i>	<i>BZG</i>	<i>CZG</i>	<i>DZG</i>	<i>EZG</i>	<i>FZG</i>
Spez. Gew. (g/cm ³)	2,75	2,81	2,80	2,77	2,80	2,86
Raumgewicht (g/cm ³)	1,79	1,70	1,73	1,79	1,70	1,74
Wassersättigung A _s (Vol.-%)	25,7	29,3	28,7	28,8	32,4	35,90
Wassersättigung A _v (Vol.-%)	34,2	38,3	36,2	34,4	38,4	37,1
Sättigungswert S	0,75	0,77	0,79	0,84	0,84	0,97
Gesamtporosität (Vol.-%)	35,5	39,5	38,2	35,4	39,2	39,2
Permeabilität (Millidarcy)	12	3	8	12	20	—

Tabelle 15: *Physikalische Daten der gebrannten Backsteine*

	<i>ABG</i>	<i>BBG</i>	<i>CBG</i>	<i>DBG</i>	<i>EBG</i>
Spez. Gew. (g/cm ³)	2,89	2,78	2,91	2,79	2,78
Raumgewicht (g/cm ³)	1,60	1,76	1,69	1,68	1,74
Wassersättigung A _s (Vol.-%)	38,8	32,1	36,2	31,9	33,6
Wassersättigung A _v (Vol.-%)	44,9	36,5	40,4	37,9	37,8
Sättigungswert S	0,86	0,88	0,90	0,84	0,89
Gesamtporosität (Vol.-%)	44,9	36,5	41,9	39,8	37,8
Wassersaugvermögen (g/dm ² min)	50,4	44,3	40,6	34,7	46,6
Permeabilität (Millidarcy)	27	33	25	13	31

Erläuterungen zu den Tabellen 12 bis 15:

- Bei den ungebrannten Dachziegeln bzw. Backsteinen zeigen die einzelnen physikalischen Parameter durchwegs sehr ähnliche Werte.
- Auch bei den gebrannten Dachziegeln bzw. Backsteinen streuen – abgesehen von wenigen Ausnahmen (Wassersaugvermögen, Permeabilität) – die Einzelwerte der verschiedenen physikalischen Parameter untereinander nicht sehr stark.
- Beim Backstein ABG beeinflusst der hohe Feincarbonatanteil (über 30% Carbonat) deutlich die physikalischen Eigenschaften, weist dieser Scherben doch das grösste Porenvolumen und Wassersaugvermögen auf.
- Bemerkenswert ist der hohe Sättigungswert des Dachziegels FZG (0,97). Derartig hohe Sättigungswerte werden in der Praxis oft als Hinweis auf schlechte Frosteigenschaften angesehen (vgl. Kap. 7).

Tabelle 16: Zusammenhang zwischen Permeabilität, Wassersaugvermögen und Rohmaterialzusammensetzung

	<i>Permeabilität senkrecht zur Textur (Millidarcy)</i>	<i>Wassersaugvermögen (g/dm/min)</i>	<i>Anteil Tertiär- und Quartärkomp. (Vol.-%)</i>	<i>Porosierungszusatz (Vol.-%)</i>
AZG	12		100	
BZG	3		50	
CZG	8		60	
DZG	12		68	
EZG	20		100	
ABG	27	50	100	+ 15
BBG	33	44	100	—
CBG	25	41	45	+ 7
DBG	13	35	80	+ 21
EBG	31	47	100	+ 3

- Aus der Differenz zwischen der errechneten Gesamtporosität und der Av-Sättigung (= gesamte offene Porosität) lässt sich der Anteil geschlossener, nicht kommunizierender Poren berechnen. Dieser umfasst bei den gebrannten Dachziegeln und Backsteinen lediglich 0-5% des gesamten Porenvolumens.
- Die Permeabilitäten senkrecht zur Textur liegen für Dachziegel als Folge ihrer ausgeprägteren Texturierung generell niedriger. Diese Werte wie auch die Permeabilitäten und Wassersaugvermögen für Backsteine lassen eine gewisse Abhängigkeit von der Rohmaterialzusammensetzung erkennen (Tab. 16). Rohmischungen, welche zu 100% aus Tertiär- oder Quartärmaterialien bestehen, besitzen allgemein höhere Permeabilitäten und Saugvermögen als Rohmischungen mit Anteilen der diagenetisch stärker verfestigten und damit schlechter aufschliessbaren Albien- und Opalinuston. Bei den Backsteinen muss noch berücksichtigt werden, dass einzelnen Mischungen unterschiedliche Mengen Porosierungsmittel (Sägemehl usw.) zugesetzt wurden. So liegt die Permeabilität von DBG (20% Opalinuston) trotz einem Sägemehlzusatz von 21 Vol.-% um 2-2,5mal tiefer als diejenigen von ABG, BBG und EBG, deren Rohmischungen aus 100% Molassenmaterial bestehen, versetzt mit nur 0-15 Vol.-% Porosierungsmitteln.

4.2.2 Wärmeleitfähigkeit

Im wesentlichen bestimmen 3 Grössen die Wärmeübertragung in grobkeramischen Produkten:

1. Wärmeübertragung durch kristalline Komponenten
2. Wärmeübertragung durch röntgenamorphe oder glasige Substanz
3. Wärmeübertragung durch Poren

In Tabelle 17 sind die Messdaten für die trockenen und nassen Dachziegel- und Backsteinscherben zusammengestellt.

Aus Untersuchungen von LOEB (1954) und SCHWIETE et al. (1961) ist bekannt, dass die Wärmeleitfähigkeit keramischer Produkte mit steigendem Porenvolumen linear abnimmt. Nach LOEB besteht insofern eine direkte Beziehung zur Porengrösse und Porenform, als dass die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Porengrösse und Orientierung der Poren in Richtung des Wärmeflusses ansteigt.

Aus der Tabelle 17 ist ersichtlich, dass die Messwerte für trockene Scherben kaum variieren, während für die wassergesättigten Proben etwas grössere Unterschiede resultieren. Wegen der

Tabelle 17: *Wärmeleitfähigkeitsmessungen (K-Wert) parallel zur Textur*

	AZG	BZG	CZG	DZG	EZG	ABG	BBG	CBG	DBG	EBG
trocken (W/m°C)	0,74	0,61	0,64	0,66	0,61	0,65	0,65	0,63	0,67	0,64
nass (W/m°C)	1,47	1,33	1,25	1,65	1,42	1,39	1,69	1,33	1,49	1,54

guten Wärmeleitfähigkeit von Wasser gelten für wassergesättigte Körper die umgekehrten Bedingungen, d. h. mit steigendem Porenvolumen nimmt die Wärmeleitfähigkeit zu.

Ein Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit nasser Proben und physikalisch ermittelter Porendaten ist nicht feststellbar. Als mögliche Ursache fallen die stark unterschiedlichen Scherbengefüge (Risse, Orientierung und Grössenverteilung der Poren usw.) in Betracht.

4.2.3 Kalktreibertest und Ausblühneigung

Kalktreiber wurden in allen untersuchten Ziegel- und Backsteinscherben nur vereinzelt festgestellt. Die Ausblühneigung, welche an Backsteinen untersucht wurde, ergab folgende Resultate:

Tabelle 18: *Ausblühneigung von Backsteinen*

	Ausblühungen		
	stark	schwach	keine
ABG		X	
BBG	X		
CBG			X
DBG			X
EBG		X	

Im Falle von BBG begünstigt neben einer relativ niedrigen Garbrandtemperatur (ca. 990 °C) auch die Grobkörnigkeit der Komponenten (\varnothing bis 8 mm) die ausgeprägte Ausblühneigung.

4.2.4 Austrocknungsversuch

In Figur 35 sind die Austrocknungskurven für die gebrannten Dachziegel aufgetragen. Der Sättigungswert zu Beginn der Austrocknung entspricht dem prozentualen Anteil des bei 200 mm Hg Restdruck gefüllten Porenvolumens, bezogen auf das gesamte offene Porenvolumen (AV). Die Anfangssättigungswerte liegen zwischen 85% und 95%. Die Austrocknungskurven verlaufen für AZG, BZG, CZG und DZG etwa parallel. Der Scherben EZG, dessen Anteil gefüllter Poren nach 20 Stunden Austrocknung noch 65% beträgt, trocknet deutlich langsamer aus als etwa AZG und BZG mit noch 38–40% gefülltem Porenvolumen. Der Scherben FZG weist mit 96% den höchsten Anfangssättigungswert auf, trocknet jedoch schneller aus als die übrigen Dachziegel und weist nach 48 Stunden Austrocknungsdauer den niedrigsten Restwassergehalt (17%) auf.

4.2.5 Elastizitätsmodul, Druck-, Spaltzug- und Biegezugfestigkeit

Die Tabellen 19 und 20 enthalten eine Zusammenstellung der mechanischen Messdaten für gebrannte Ziegel und Backsteine.

Erläuterungen zu den Tabellen 19 und 20:

- Die E-Modul-Einzelwerte quer zur Texturrichtung streuen z.T. innerhalb einer Provenienz beträchtlich. Diese Streuungen sind wohl hauptsächlich auf messtechnisch bedingte Ungenauigkeiten zurückzuführen. Ergänzende Messungen haben jedoch gezeigt, dass die Durchschnittswerte repräsentativ sind.
- Die generell höheren Biegezugfestigkeiten bei den Dachziegeln sind auf deren ausgeprägte Texturierung senkrecht zur Druckrichtung zurückzuführen.
- Zwischen den E-Moduli längs und quer zur Texturrichtung ist keine eindeutige Beziehung erkennbar. Ebenso ergeben sich keine direkten Zusammenhänge zu den Biegezugfestigkeiten.

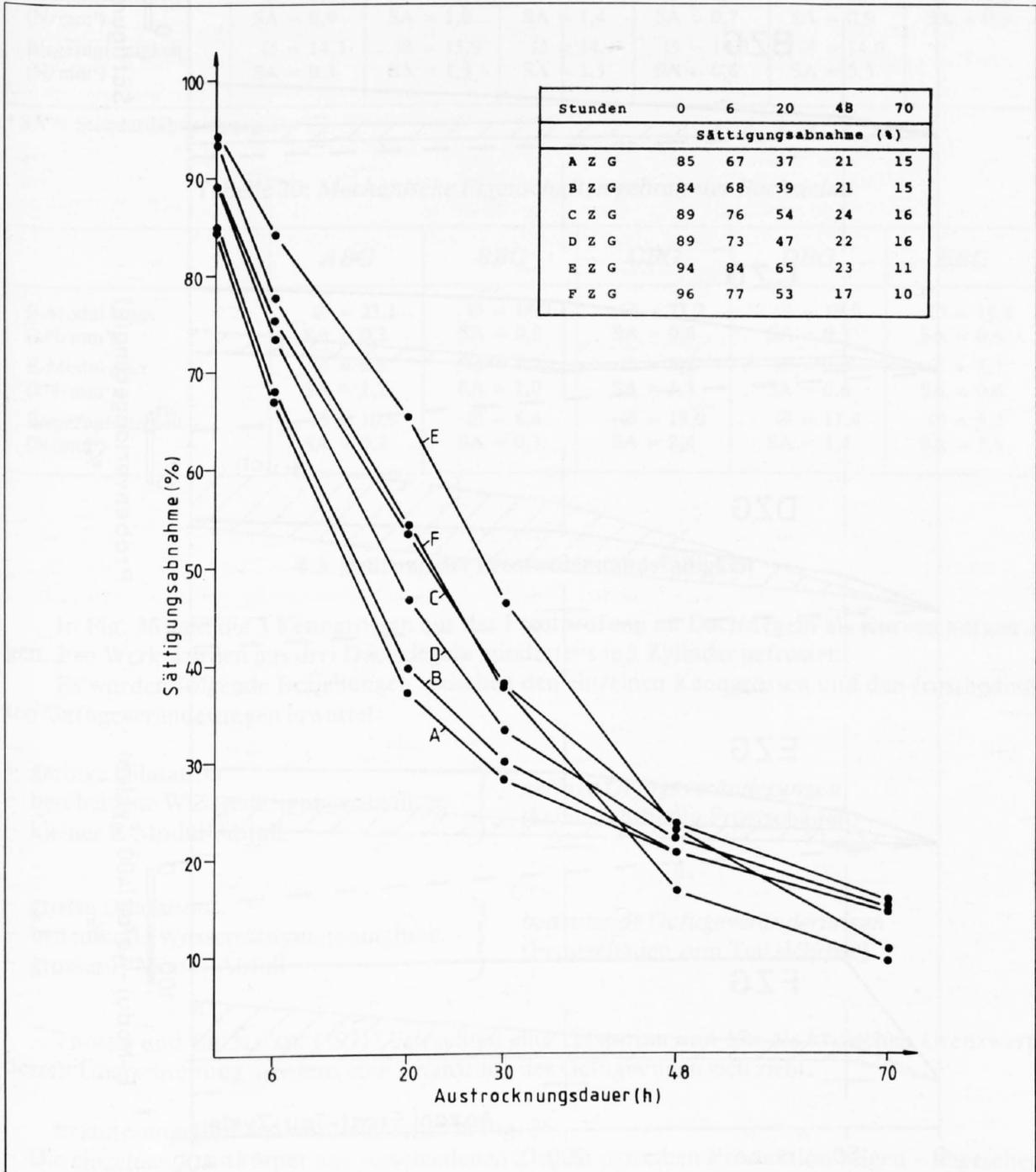


Fig. 35: Austrocknungskurven für Dachziegel. Sättigung bei 200 mm Hg, Temperatur = 6°C, Luftfeuchtigkeit = 50-70%.

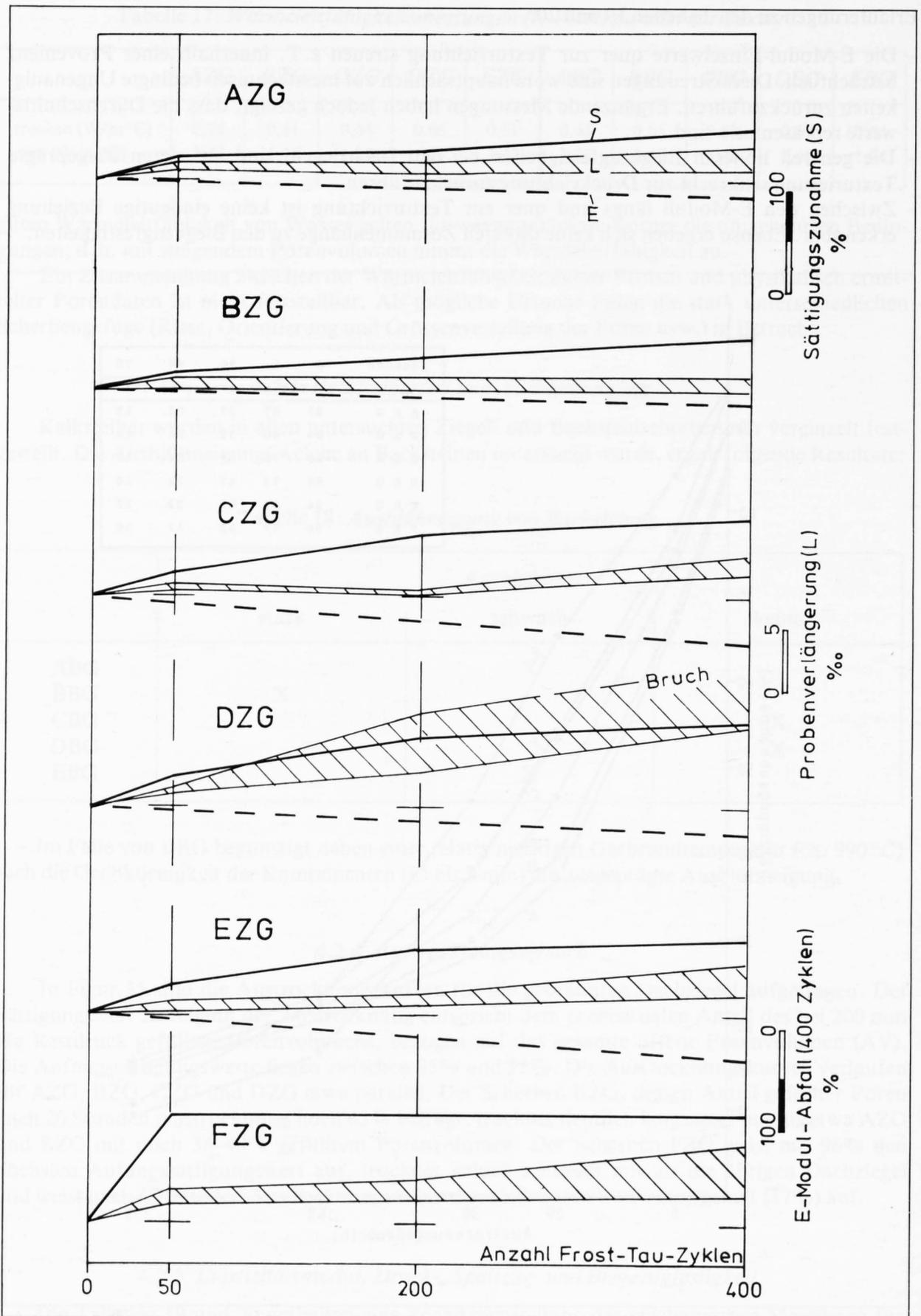


Fig. 36: Probenverlängerung, Sättigungszunahme und E-Modul-Abfall während des Frostversuches an Dachziegeln.

Tabelle 19: Mechanische Eigenschaften gebrannter Dachziegel

	AZG	BZG	CZG	DZG	EZG	FZG
E-Modul längs (kN/mm ²)	∅ = 22,7 SA = 1,1	∅ = 22,8 SA = 0,8	∅ = 24,7 SA = 0,4	∅ = 22,8 SA = 0,9	∅ = 20,2 SA = 0,4	
E-Modul quer (kN/mm ²)	∅ = 4,9 SA* = 0,9	∅ = 5,8 SA = 0,6	∅ = 6,6 SA = 0,4	∅ = 3,2 SA = 0,9	∅ = 4,3 SA = 0,4	∅ = 4,1 SA = 0,3
Druckfestigkeit (N/mm ²)	∅ = 44,8 SA = 3,3	∅ = 61,2 SA = 4,4	∅ = 51,2 SA = 5,6	∅ = 44,1 SA = 4,5	∅ = 31,6 SA = 5,4	∅ = 29,1 SA = 1,6
Spaltzugfestigkeit (N/mm ²)	∅ = 6,0 SA = 0,9	∅ = 9,1 SA = 1,0	∅ = 8,1 SA = 1,4	∅ = 6,7 SA = 0,7	∅ = 6,4 SA = 0,9	∅ = 4,6 SA = 0,3
Biegezugfestigkeit (N/mm ²)	∅ = 14,3 SA = 0,3	∅ = 15,9 SA = 1,3	∅ = 14,1 SA = 1,3	∅ = 14,0 SA = 0,6	∅ = 14,0 SA = 0,3	

* SA = Standardabweichung

Tabelle 20: Mechanische Eigenschaften gebrannter Backsteine

	ABG	BBG	CBG	DBG	EBG
E-Modul längs (kN/mm ²)	∅ = 23,1 SA = 0,3	∅ = 18,7 SA = 0,8	∅ = 21,2 SA = 0,8	∅ = 19,8 SA = 0,1	∅ = 18,8 SA = 0,6
E-Modul quer (kN/mm ²)	∅ = 6,5 SA = 1,2	∅ = 4,2 SA = 1,0	∅ = 5,3 SA = 1,3	∅ = 2,3 SA = 0,6	∅ = 5,1 SA = 0,6
Biegezugfestigkeit (N/mm ²)	∅ = 10,5 SA = 0,2	∅ = 8,4 SA = 0,3	∅ = 13,0 SA = 2,4	∅ = 11,4 SA = 1,4	∅ = 9,2 SA = 1,6

4.3 Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit

In Fig. 36 sind die 3 Kenngrössen aus der Frostprüfung an Dachziegeln als Kurven aufgetragen. Pro Werk wurden aus drei Dachziegeln mindestens je 3 Zylinder gefrostet.

Es wurden folgende Beziehungen zwischen den einzelnen Kenngrössen und den frostbedingten Gefügeveränderungen erwartet:

- | | | |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - geringe Dilatation - bescheidene Wassersättigungszunahme - kleiner E-Modul-Abfall | } | <p><i>geringe Gefügeveränderungen</i>
(keine sichtbaren Frostschäden)</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> - grosse Dilatation - bedeutende Wassersättigungszunahme - grosser E-Modul-Abfall | } | <p><i>bedeutende Gefügeveränderungen</i>
(Frostschäden zum Teil sichtbar)</p> |

TROJER und BRESLMAIR (1971) betrachten eine Dilatation von 5‰ als kritischen Grenzwert, dessen Überschreitung meistens eine Zerstörung des Gefüges nach sich zieht.

Erläuterungen zu den «Frostbildern» in Fig. 36:

- Die einzelnen Frostkörper aus verschiedenen Ziegeln derselben Produktion zeigen – abgesehen von vereinzelt «Ausreissern» – durchwegs ein sehr ähnliches Frostverhalten, so dass wir annehmen können, dass die «Frostbilder» produktionspezifisch sind.

- Für die Scherben AZG, BZG, DZG und EZG bestätigten sich die eingangs Kapitel angeführten Beziehungen zwischen «Frostbildern» und Gefügeveränderungen, was im Falle von DZG zur Zerstörung einzelner Frostkörper führt. Bei CZG dagegen wurde bei geringer Dilatation eine verhältnismässig grosse Sättigungszunahme und ein beträchtlicher E-Modulabfall festgestellt; FZG weist eine ausserordentlich rasche Sättigungszunahme auf (100% bei 50 Zyklen), dennoch bleiben die Frostkörper bei mittlerer bis grosser Dilatation bis 400 FTW noch intakt. Möglicherweise hängt dieses abnorme Verhalten mit den in diesem Scherben häufig auftretenden grossen, texturparallelen Rissen zusammen (vgl. Austrocknungsversuch).

Das von uns angewandte Frostprüfverfahren hat den Nachteil, dass die verwendeten Prüflylinder, bezogen auf die Gesamtoberfläche des Körpers, eine relativ grosse Seitenfläche aufweisen, was bewirkt, dass das Wasser seitlich durch die angeschnittenen, texturparallelen Poren sehr rasch aufgenommen und abgegeben wird. Dieser Effekt wird durch die in gewissen Scherben auftretenden, texturparallelen Risse noch verstärkt, so dass derartige Frostkörper nicht selten ein abnormes Frostverhalten zeigen (vgl. FZG). Um ein seitliches Eindringen des Wassers in die Frostkörper zu verhindern, wurden versuchsweise einige Proben mit einer Silikonmasse seitlich abgedichtet und gefroren. Es zeigte sich, dass an diesen Körpern i. A. wesentlich früher Frostschäden auftreten.

Für künftige Labor-Frostversuche an Ziegelscherben scheint es uns zweckmässig, grössere Probekörper, mit einem den realen Gegebenheiten besser entsprechenden Verhältnis der Seitenfläche zur Gesamtoberfläche zu wählen.

4.4. Ergebnisse aus den chemisch-mineralogischen und granulometrischen Untersuchungen

4.4.1 Mineralogische Zusammensetzung der Rohlinge (Fig. 37 und 38, Anhang I)

Die mineralogische Gesamtgesteinsanalyse der Rohlinge erfolgte röntgenographisch auf dem Diffraktometer (Kap. 3.3.1). Zusätzlich wurden die Quarzgehalte auch nasschemisch nach Talviti (Kap. 3.3.3) und die Carbonatgehalte gasvolumetrisch nach Passon (Kap. 3.3.4) bestimmt. Der gesamte Tonmineralanteil der Rohmischung (Illit + Montmorillonit + Chlorit + Kaolinit) wurde indirekt ermittelt, als Restmenge nach Abzug der Anteile Quarz + Carbonat + Feldspat + Goethit von 100% Gesamtsubstanz. Dieser Wert ist nicht zu verwechseln mit dem «Tonanteil» aus der Sedimentanalyse (Kap. 3.4).

Bemerkungen zur mineralogischen Zusammensetzung der Rohmischungen (Fig. 37 und 38, Anhang 1):

- *Quarz*: Die Quarzgehalte liegen im Bereich zwischen 20 und 30%, mit Ausnahme von DZU und DBU, welche 30–35% aufweisen.
- *Carbonat* (Calcit + Dolomit): Die Gesamtcarbonatgehalte für Dachziegelmischungen betragen 10–20%, für Backsteinmischungen 15–22%, mit Ausnahme von ABU, deren Anteil mit 36% deutlich höher liegt.
- *Feldspäte* (Albit + Kalifeldspat): Die Feldspatanteile der Rohmischungen liegen zwischen 8 und 19%, wobei stets 2–5mal mehr Albit als Kalifeldspat vorhanden ist.
- *Illit*: Die Illitgehalte für Dachziegelmischungen schwanken zwischen 15 und 26%, diejenigen für Backsteinmischungen zwischen 15 und 31%.
- *Montmorillonit*: Die Montmorillonitgehalte betragen 4–11%, einzig diejenigen von AZU und ABU liegen mit 19% resp. 14% höher.
- *Kaolinit*: Keinen Kaolinit enthalten EZU, ABU und EBU. Die Mischungen AZU, BZU, FZU, BBU und DBU weisen 3–9% Kaolinit auf, während für CZU, DZU und CBU mit 12–16% die höchsten Anteile gefunden wurden.
- *Chlorit*: Die Mischungen enthalten 4–14% Chlorit.
- *Goethit*: Es wurden nur sehr geringe Goethitanteile festgestellt, bis max. 2% bei BZU und BBU.

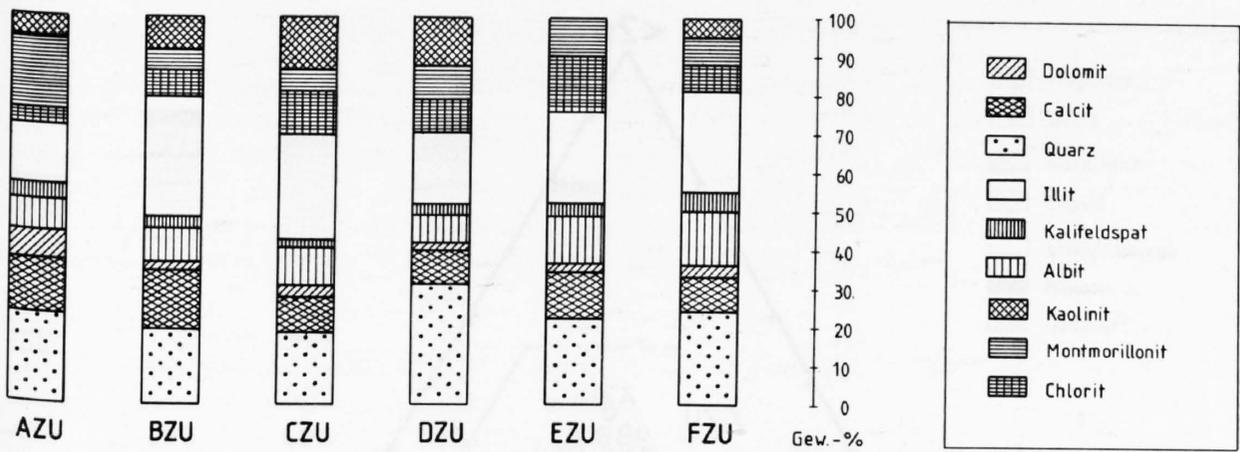


Fig. 37: Mineralogische Zusammensetzung der ungebrannten Dachziegel.

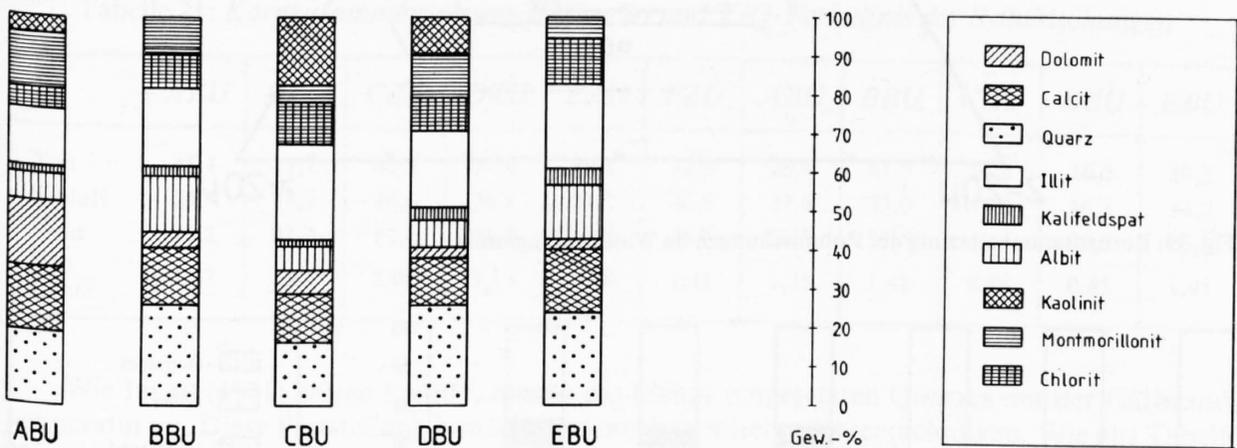


Fig. 38: Mineralogische Zusammensetzung der ungebrannten Backsteine.

4.4.2 Sedimentationsanalyse

Es wurden die Kornfraktionen $\leq 0,002$ mm (Tonfraktion), $0,002-0,02$ mm (Schlufffraktion) und $\geq 0,02$ mm (Sandfraktion) bestimmt. In Tabelle 21 sind ausserdem die Ton/Quarz-Verhältnisse für die einzelnen Rohmischungen angegeben, welche in der Praxis anzeigen, ob eine Mischung eher «mager» (T/Q klein) oder «fett» (T/Q gross) ist.

Der aus der Sedimentationsanalyse resultierende Tonanteil der einzelnen Rohmischungen lässt sich nicht mit dem entsprechenden Tonmineralanteil aus der röntgendiffraktometrischen Analyse (Anhang I) vergleichen. Die Grösse des Tonanteils aus der Sedimentationsanalyse wird massgeblich durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Die diagenetisch bedingte, unterschiedliche Aufschliessbarkeit der Komponenten. Schon MÜLLER-VONMOOS (1971) und PETERS, MUMENTHALER und JENNI (1972) wiesen darauf hin, dass z. B. Opalimustone trotz intensiver mechanischer Aufbereitung nur unvollständig aufgeschlossen werden können. Demgegenüber sind etwa Molassetone, die diagenetisch weit weniger verfestigt wurden, bedeutend leichter und vollständiger aufschliessbar.
- Die unterschiedliche Zwischenlagerungszeit in den einzelnen Werken (vgl. Tab. 3 und 4).
- Das Vorhandensein von Quarz, Feldspat, Carbonat usw. in der Tonfraktion.

4.4.3 Mineralogische Zusammensetzung der gebrannten Scherben (Fig. 40 und 41, Anhang I)

Die kristallinen Phasen der gebrannten Scherben wurden röntgenographisch quantitativ

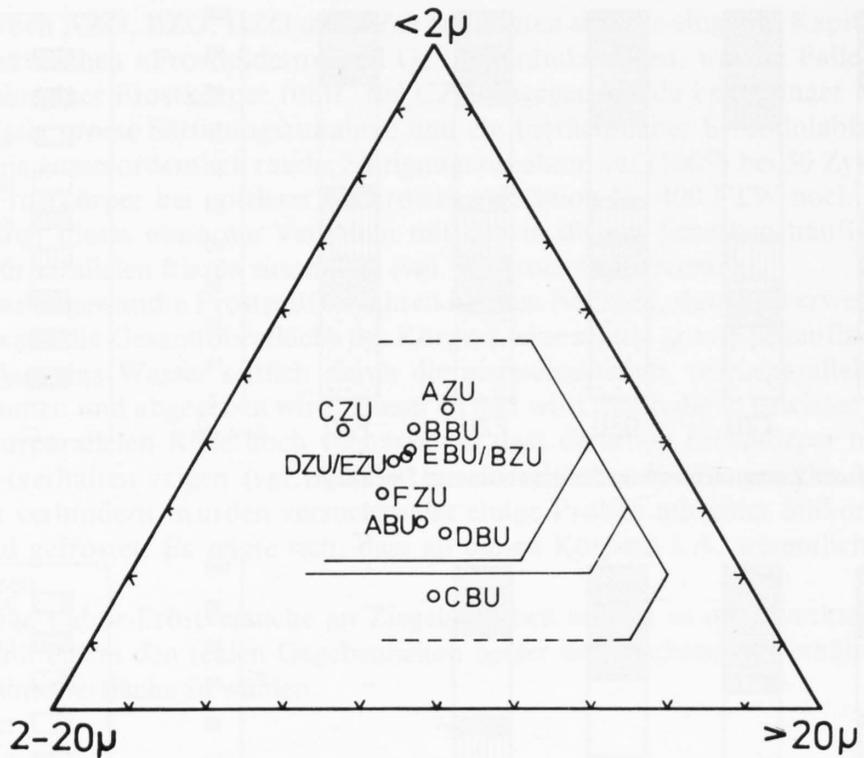


Fig. 39: Kornzusammensetzung der Rohmischungen im Winkler-Diagramm.

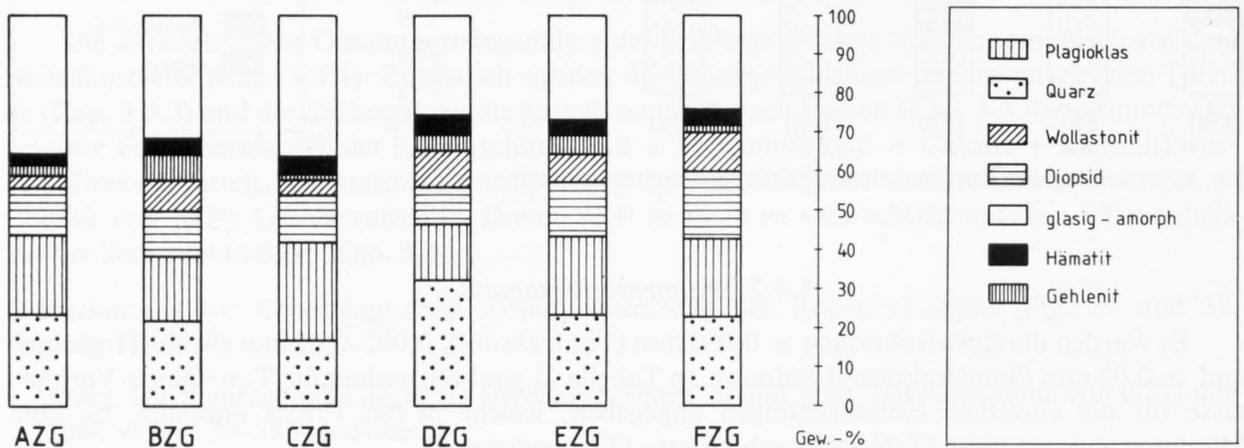


Fig. 40: Mineralogische Zusammensetzung der gebrannten Dachziegel.

bestimmt (Kap. 3.3.1). Akzessorische Mineralien, deren Anteile insgesamt ca. 2–3% betragen, wurden mittels Guinier-Aufnahmen nachgewiesen. Es handelt sich um hexagonalen Anorthit, Spinell und Sanidin. Der Anteil an freiem CaO wurde nasschemisch bestimmt (Kap. 3.3.5). Der röntgenamorphe Anteil ergab sich indirekt als Differenz zwischen 100% und dem quantitativ ermittelten prozentualen Anteil kristalliner Phase.

4.4.4 Die Quarzbilanz

Beim Brand der grobkeramischen Produkte wird Quarz umgesetzt, d. h. der Quarzgehalt im gebrannten Scherben ist geringer als in der Rohmischung. Um die Quarzbilanz quantitativ erfassen zu können, wurden die Quarzgehalte der ungebrannten und gebrannten Proben nasschemisch nach Talvitie bestimmt.

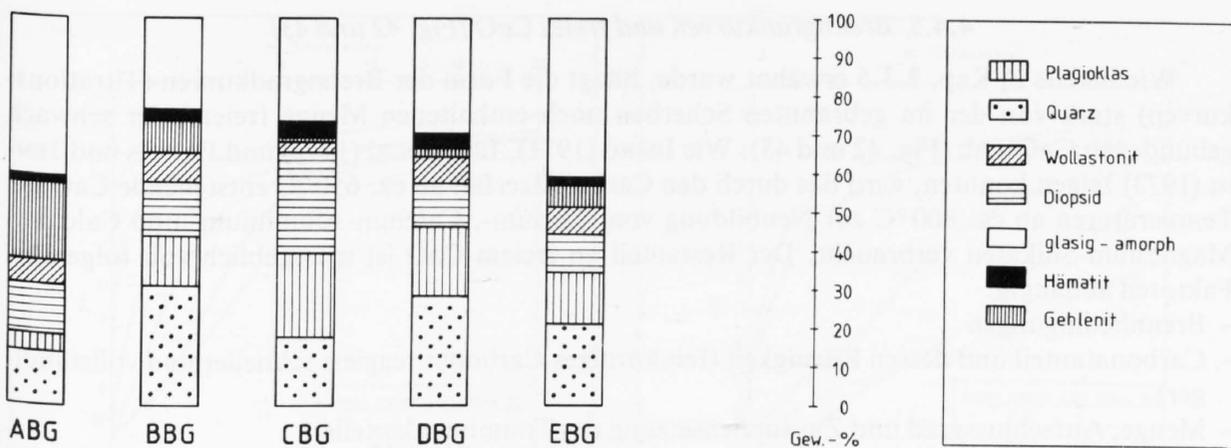


Fig. 41: Mineralogische Zusammensetzung der gebrannten Backsteine.

Tabelle 21: Kornzusammensetzung (Gew.-%) und T/Q-Verhältnis der Rohmischungen

	AZU	BZU	CZU	DZU	EZU	FZU	ABU	BBU	CBU	DBU	EBU
Ton	45,1	37,7	42,4	37,4	37,1	32,5	28,4	41,5	16,8	26,2	39,2
Schluff	25,7	34,9	40,6	36,6	37,2	40,9	37,8	33,0	41,8	36,3	34,0
Sand	29,2	27,4	17,0	26,0	25,7	26,6	33,8	25,5	41,4	37,5	26,8
Ton Quarz	1,67	1,64	2,02	1,13	1,48	1,41	1,35	1,48	0,84	0,85	1,45

Wie IBERG (1971) zeigen konnte, nimmt die Menge umgesetzten Quarzes mit der Garbrandtemperatur zu. Diese Feststellung bestätigt sich auch in unseren Untersuchungen. Wie aus Tabelle 22 ersichtlich ist, wurde in den Scherben der Werke B und D (Dachziegel und Backsteine) am wenigsten Quarz umgesetzt. Ein Vergleich zeigt, dass diese zwei Werke mit den niedrigsten Garbrandtemperaturen brennen. Von Bedeutung für die Quarzbilanz ist auch die Korngröße des Quarzes, da Feinquarz besser reagiert als grober Quarz. Daneben dürften der Carbonatgehalt und der Tonmineralgehalt in der Rohmischung die Quarzbilanz ebenfalls beeinflussen.

Tabelle 22: Quarzbilanzen der Werkproben

	Quarz ungebrannt (Gew.-%)	Quarz gebrannt (Gew.-%)	Quarzbilanz		Max. Brenntemp. (°C)
			Absolut-%	Relativ-%	
AZ	27	19	-8	30	1020
BZ	23	19	-4	17	1000
CZ	21	13	-8	38	1050
DZ	33	31	-2	6	1020
EZ	25	20	-5	20	1030
FZ	26	23	-3	12	1050
AB	21	13	-8	38	1050
BB	28	24	-4	14	1000
CB	20	12	-8	40	1010
DB	31	28	-3	10	980
EB	27	22	-5	19	1030

4.4.5 Brenngradkurven und freies CaO (Fig. 42 und 43)

Wie bereits in Kap. 3.3.5 erwähnt wurde, hängt die Form der Brenngradkurven (Titrationskurven) stark von der im gebrannten Scherben noch enthaltenen Menge freien oder schwach gebundenen CaO's ab (Fig. 42 und 43). Wie IBERG (1971), IBERG et al (1972) und PETERS und JENNI (1973) zeigen konnten, wird das durch den Carbonatzerfall ab ca. 650 °C entstehende CaO bei Temperaturen ab ca. 800 °C zur Neubildung von Calcium-, Calcium-Aluminium- und Calcium-Magnesium-Silikaten verbraucht. Der Restanteil an freiem CaO ist massgeblich von folgenden Faktoren abhängig:

- Brennbedingungen
- Carbonatanteil und dessen Körnigkeit (feinkörniges Carbonat reagiert schneller und vollständiger)
- Menge, Aufschlussgrad und Zusammensetzung des Tonmineralanteils

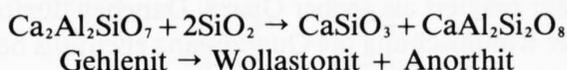
Im Kap. 4.4.6 wird u. a. gezeigt, dass ein direkter Zusammenhang zwischen dem Restanteil an freiem und schwach gebundenem CaO und dem Gehlenitgehalt besteht (Fig. 44).

4.4.6 Das Anorthit/Gehlenit-Verhältnis (CAS-Modul)

Tabelle 23: Carbonatgehalt, freies CaO, CAS-Modul, maximale Brenntemperatur und Haltezeiten der Werkproben

	AZG	BZG	CZG	DZG	EZG	FZG	ABG	BBG	CBG	DBG	EBG
Carbonatgehalt %	18	19	14	11	14	11	36	15	14	15	16
Freies CaO %	0,6	1,3	0,0	0,3	0,9	0,2	1,8	1,8	0,1	0,2	1,3
CAS-Modul	7,4	2,4	25	3,5	4,0	10	0,2	1,5	22	9,0	2,2
Max. Brenntemperatur °C	1020	1000	1050	1020	1030	1050	1050	1000	1010	980	1030
Haltezeit h	8	12	10	6,5	10	10	6	12	6	6	9

Arbeiten von IBERG (1971), IBERG et al. (1972) und PETERS und JENNI (1973) besagen, dass Gehlenit im Garbrandbereich unter SiO₂-Aufnahme zu Anorthit und Wollastonit reagiert. Dabei wird in der Reaktion



zuerst das reaktivere SiO₂ aus den Tonmineralien umgesetzt und dann der Quarz. Bei optimalen Brennbedingungen ist zu erwarten, dass im SiO₂-reichen System der untersuchten Proben der stark untersilifizierte Gehlenit entsprechend obiger Reaktion vollständig in Wollastonit und Anorthit umgewandelt wird. Wenig oder kein Gehlenit im gebrannten Scherben bedeutet demnach, dass die Mineralreaktionen annähernd den Gleichgewichtszustand erreicht haben – somit die Brennbedingungen für die betreffende Mischung optimal waren und umgekehrt. Aus dem Anorthit/Gehlenit-Verhältnis (CAS-Modul nach SCHMIDT (1976) kann demnach auf die Reaktionsfähigkeit der Komponenten und die Güte des Brandes geschlossen werden.

In Fig. 44 wurde die Beziehung zwischen CAS-Modul und den CaO-Gehalten dargestellt. Generell ergibt sich der erwartete Zusammenhang, dass Scherben mit hohem CAS-Modul kleine CaO-Gehalte aufweisen und umgekehrt.

Noch deutlicher ist die Beziehung des CAS-Modul zum Gehlenitgehalt. Der CAS-Modul verhält sich exponentiell umgekehrt dem Gehlenitgehalt. Es ist deshalb fraglich, ob der CAS-Modul als Kenngrösse notwendig ist, wenn mit dem ohnehin bekannten Gehlenitgehalt die gleiche Aussage gemacht werden kann. Der hohe Gehlenitgehalt und der sehr geringe CAS-Modul von ABG trotz höchster Brenntemperatur von 1030 °C lassen darauf schliessen, dass während der Mineralneubildungsphase nicht genug reaktives SiO₂ zur Verfügung stand, um aus Gehlenit und SiO₂ den höher silifizierten Anorthit zu bilden.

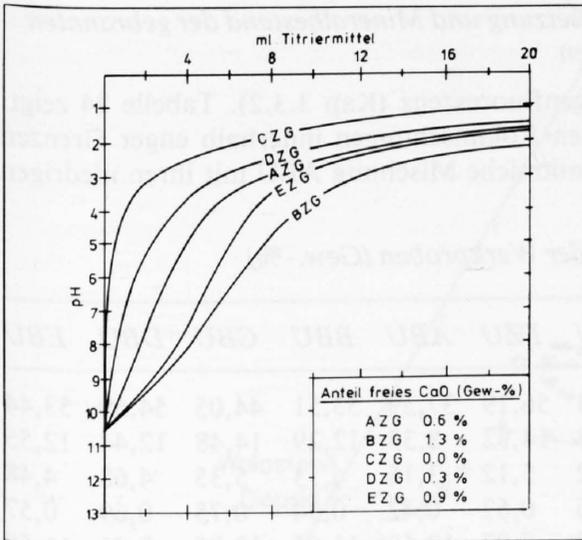


Fig. 42: Brenntemperaturkurve und nasschemisch bestimmte Anteile freies CaO für gebrannte Dachziegel.

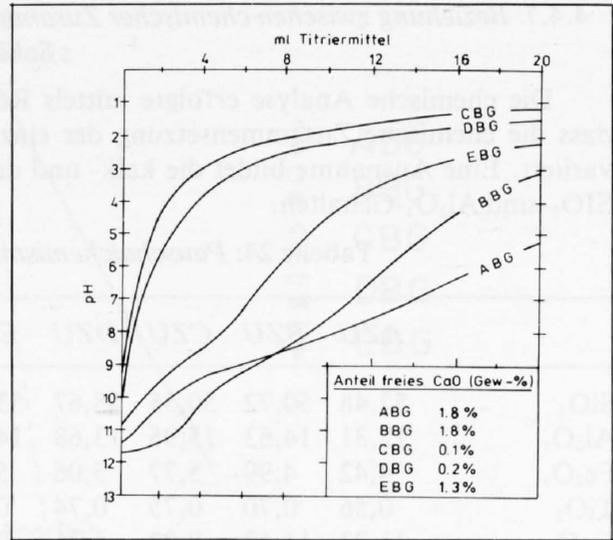


Fig. 43: Brenntemperaturkurven und nasschemisch bestimmte Anteile freies CaO für gebrannte Backsteine.

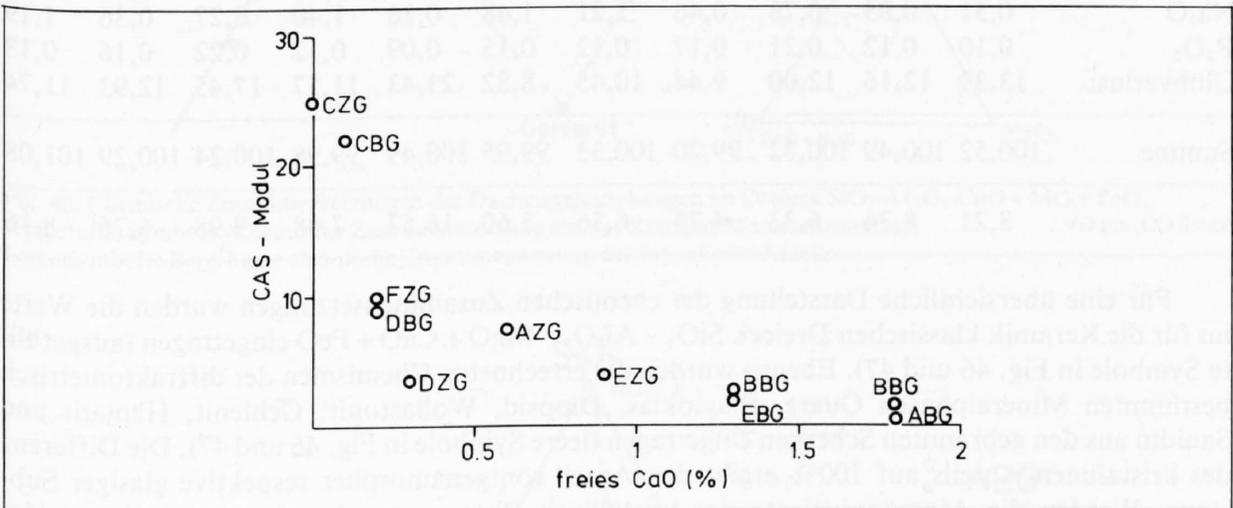


Fig. 44: Beziehung zwischen CAS-Modul und dem Gehalt an freiem CaO.

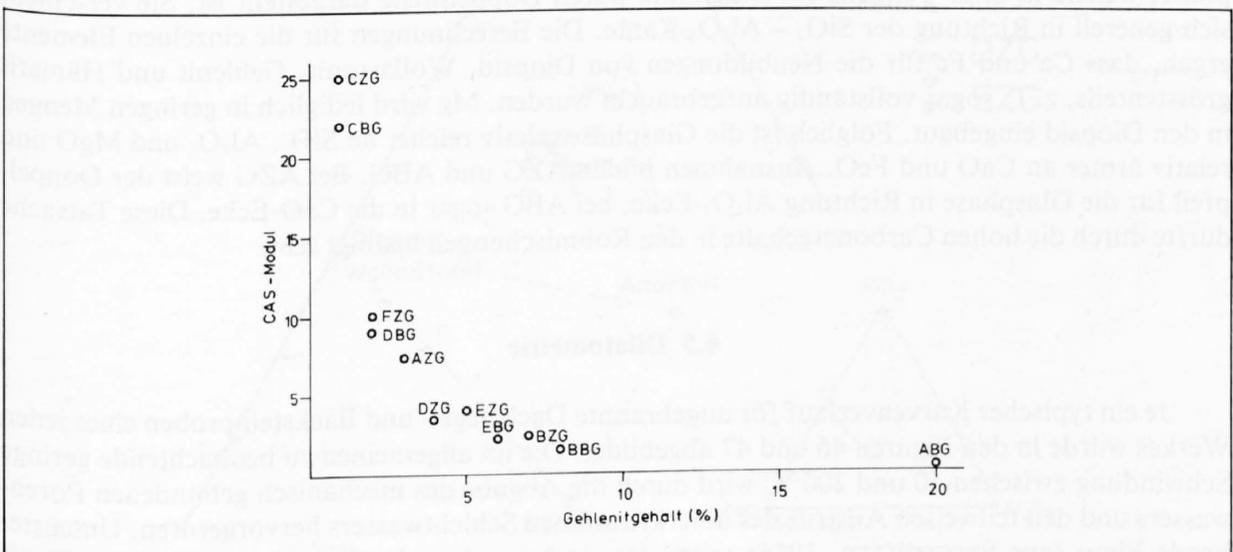


Fig. 45: Beziehung zwischen CAS-Modul und Gehlenitgehalt.

4.4.7 Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Mineralbestand der gebrannten Scherben

Die chemische Analyse erfolgte mittels Röntgenfluoreszenz (Kap 3.3.2). Tabelle 24 zeigt, dass die chemische Zusammensetzung der einzelnen Rohmischungen innerhalb enger Grenzen variiert. Eine Ausnahme bildet die kalk- und dolomitreiche Mischung ABU mit ihren niedrigen SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalten.

Tabelle 24: Pauschalchemismus der Werkproben (Gew.-%)

	AZU	BZU	CZU	DZU	EZU	FZU	ABU	BBU	CBU	DBU	EBU
SiO_2	52,48	50,72	50,55	58,67	53,68	56,19	37,59	53,51	44,05	54,69	53,44
Al_2O_3	12,31	14,63	15,95	13,68	14,18	14,82	8,35	12,29	14,48	12,44	12,55
Fe_2O_3	4,42	4,99	5,77	5,06	5,32	5,12	3,16	4,13	5,35	4,68	4,48
TiO_2	0,56	0,70	0,75	0,74	0,66	0,67	0,42	0,54	0,75	0,69	0,57
CaO	11,23	11,12	8,23	6,76	9,03	7,07	19,53	11,05	12,05	9,81	11,58
MgO	3,41	2,35	3,33	1,89	2,89	2,52	6,25	2,76	3,44	2,31	2,66
K_2O	2,11	2,85	2,80	2,33	2,79	3,11	1,55	2,61	2,18	2,22	2,54
Na_2O	0,51	0,85	0,73	0,46	1,21	1,48	0,16	1,40	0,27	0,36	1,19
P_2O_5	0,10	0,12	0,21	0,17	0,12	0,15	0,09	0,12	0,22	0,16	0,13
Glühverlust	13,39	12,16	12,00	9,44	10,45	8,82	23,43	11,57	17,45	12,93	11,74
Summe	100,52	100,49	100,32	99,20	100,33	99,95	100,49	99,98	100,24	100,29	101,08
Anteil CO_2 am GV	8,21	8,34	6,33	4,73	6,36	5,60	16,57	7,88	9,98	6,76	8,16

Für eine übersichtliche Darstellung der chemischen Zusammensetzungen wurden die Werte im für die Keramik klassischen Dreieck $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} + \text{CaO} + \text{FeO}$ eingetragen (ausgefüllte Symbole in Fig. 46 und 47). Ebenso wurden die errechneten Chemismen der diffraktometrisch bestimmten Mineralphasen Quarz, Plagioklas, Diopsid, Wollastonit, Gehlenit, Hämatit und Sanidin aus den gebrannten Scherben eingetragen (leere Symbole in Fig. 46 und 47). Die Differenz des kristallinen Anteils auf 100% ergibt den Anteil röntgenamorpher respektive glasiger Substanz. Werden die Atomäquivalente der kristallinen Phasen von den Atomäquivalenten des Gesamtchemismus subtrahiert, ergibt sich die ungefähre chemische Zusammensetzung der Glasphase, welche in ihrer Tendenz im Diagramm durch Doppelpfeile dargestellt ist. Sie verschiebt sich generell in Richtung der $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Kante. Die Berechnungen für die einzelnen Elemente ergab, dass Ca und Fe für die Neubildungen von Diopsid, Wollastonit, Gehlenit und Hämatit grösstenteils, z. T. sogar vollständig aufgebraucht wurden. Mg wird lediglich in geringen Mengen in den Diopsid eingebaut. Folglich ist die Glasphase relativ reicher an SiO_2 , Al_2O_3 und MgO und relativ ärmer an CaO und FeO. Ausnahmen bilden AZG und ABG. Bei AZG weist der Doppelpfeil für die Glasphase in Richtung Al_2O_3 -Ecke, bei ABG sogar in die CaO-Ecke. Diese Tatsache dürfte durch die hohen Carbonatgehalte in den Rohmischungen bedingt sein.

4.5 Dilatometrie

Je ein typischer Kurvenverlauf für ungebrannte Dachziegel- und Backsteinproben eines jeden Werkes wurde in den Figuren 46 und 47 abgebildet. Die im allgemeinen zu beobachtende geringe Schwindung zwischen 50 und 200 °C wird durch die Abgabe des mechanisch gebundenen Porenwassers und den teilweisen Austritt des innerkristallinen Schichtwassers hervorgerufen. Untenstehende Figur (aus STEGMÜLLER, 1956) zeigt, dass insbesondere das Tonmineral Montmorillonit grosse Schwindungsraten durch Wasserabgabe im Niedertemperaturbereich aufweist.

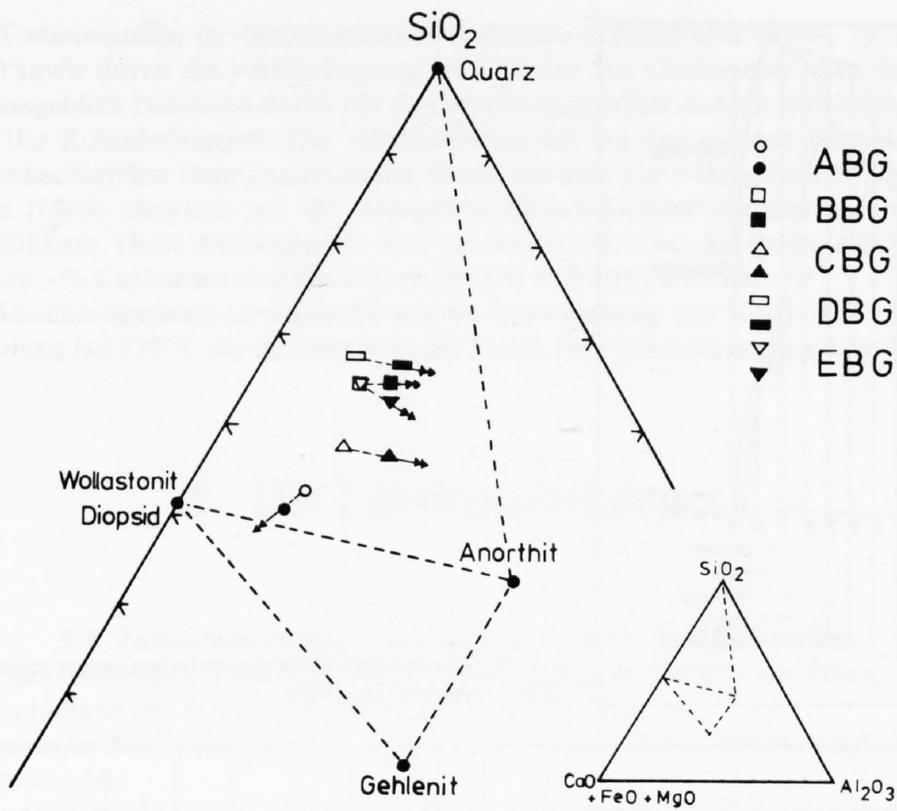


Fig. 46: Chemische Zusammensetzungen der Dachziegelmischungen im Dreieck $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO + MG + FeO}$.
 Ausgefüllte Symbole: Chemische Zusammensetzung aus der Röntgenfluoreszenzanalyse.
 Leere Symbole: Berechnete chemische Zusammensetzung des kristallinen Anteils.

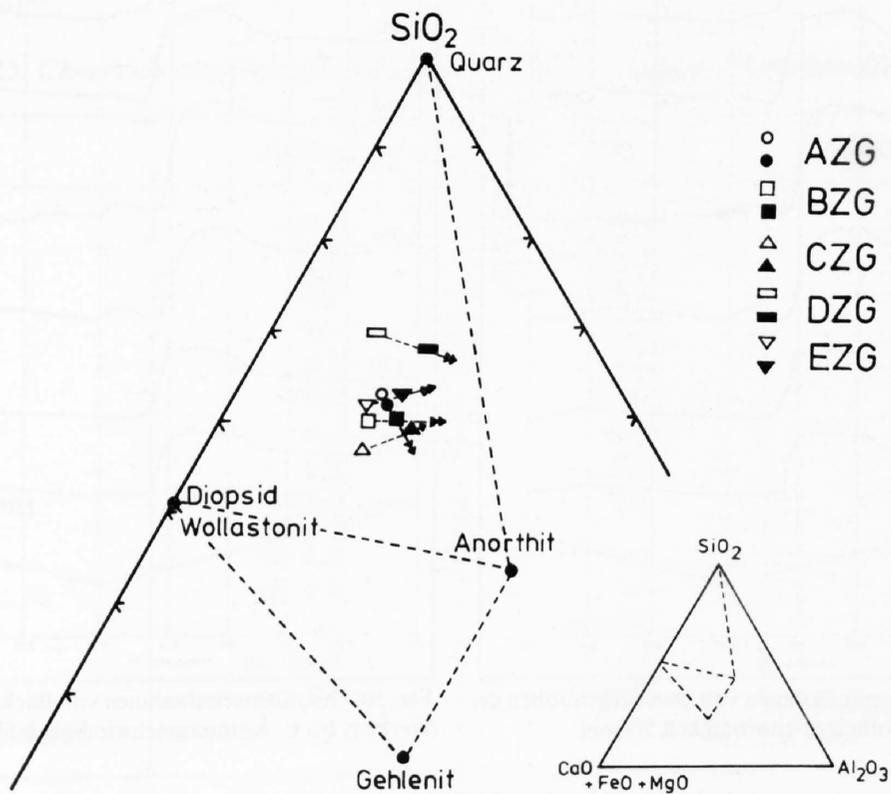


Fig. 47: Chemische Zusammensetzungen der verwendeten Backsteinmischungen (vgl. Text Fig. 46).

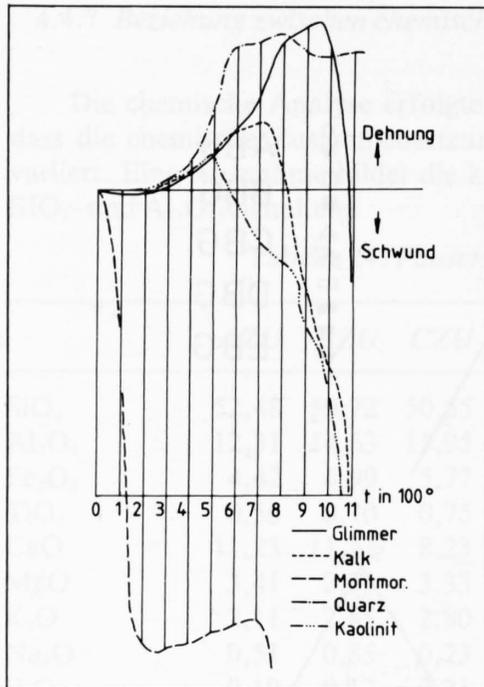


Fig. 48: Schwindungs-Dehnungsverhalten einiger reiner Substanzen. (aus L. STEGMÜLLER, 1956)

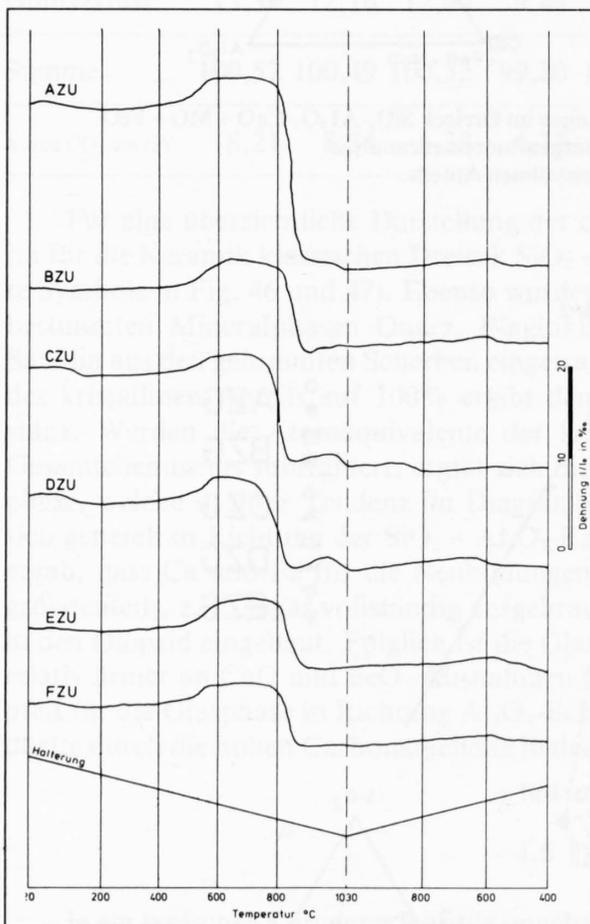


Fig. 49: Dilatometeraufnahmen von Dachziegelproben der Werke A bis F, Aufheizgeschwindigkeit 5°/min.

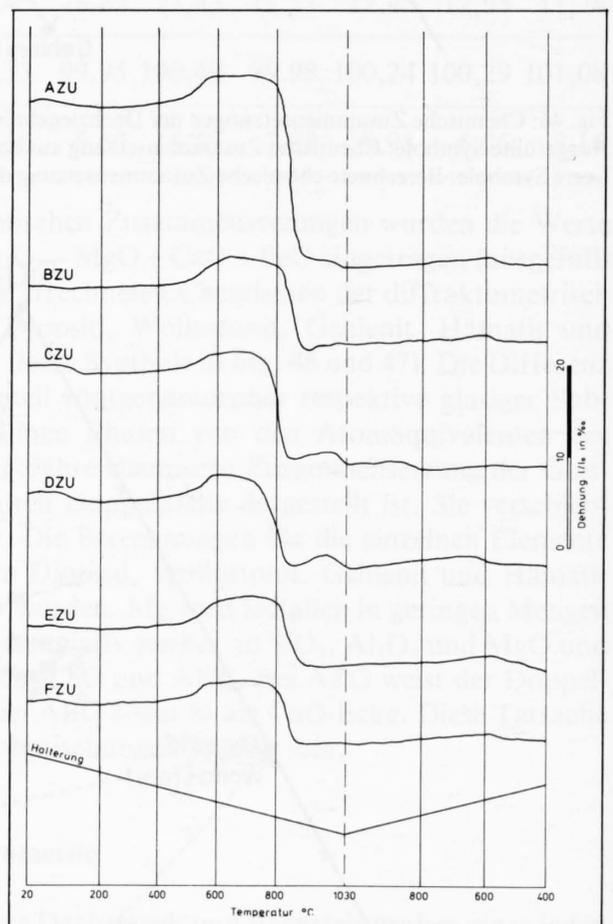


Fig. 50: Dilatometeraufnahmen von Backsteinproben der Werke A bis E, Aufheizgeschwindigkeit 5°/min.

Der Dehnungssprung bei 575°C ist durch die Umwandlung von Tief- in Hochquarz bedingt. Ab etwa 750°C setzt eine unterschiedlich grosse Schwindungsphase ein, hervorgerufen durch den

Zerfall der Tonmineralien in röntgenamorphe Substanz (PETERS und JENNI, 1973, PETERS und IBERG, 1978) sowie durch die Verflüchtigung des CO₂ aus den Carbonaten. Der Schwindungsbeitrag wird massgeblich bestimmt durch die Aufbereitungsqualität und die mineralogische Zusammensetzung der Rohmischungen. Der Absolutbetrag der bei den meisten Probekörpern ab ca. 850 °C zu beobachtenden Dehnungsphase ist direkt mit dem Carbonatgehalt korrelierbar und ist nach PETERS (1969) identisch mit der Hauptkristallisationsphase der Calcium- und Calcium-Aluminium-Silikate. Diese Abhängigkeit wird am deutlichsten bei der Probe ABU sichtbar, welche mit 36 Gew.-% Carbonatanteil die weitaus grösste Dehnung aufweist.

In der Abkühlungsphase ist einzig die mit der Umwandlung von Hoch- in Tiefquarz verbundene Schwindung bei 575 °C als schwacher Knick in den Dilatometerkurven erkennbar.

5. Die Laborprobekörper

5.1 Zusammensetzung und Granulometrie der Rohmaterialien

Durchschnittsmischung SZM: Die Durchschnittsmischung für die Laborbrennversuche wurde aus Ziegelrohlingen der Werke A-E (Kap. 4.4.1) hergestellt.

Zuschlagstoffe: Als Zuschlagstoffe zur Durchschnittsmischung wurden möglichst reine Rohsubstanzen verwendet:

- *Quarz:* Quarzmehl mit ca. 40% Kalifeldspat. Korngrössen: 0.08–0.2 mm (gebrochen)
- *Kalk:* reines Kalkmehl. Korngrössen: ≤ 2μ:23%, 2–20 μ: 36%, ≥ 20 μ:41%
- *Kaolinit:* Zettlitzer Kaolin, Standard I A
- *Illit:* reiner Illit von Le Puy-en-Velay, Massif Central, Frankreich (Oligocaen)*¹
- *Montmorillonit:* Bentonit von Bois Genoud bei Crissier VD (Untere Süsswassermolasse, «Aquitaniens»)*²

Tabelle 25: Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Tonrohstoffe (Gew.-%)

	<i>Kaolinit</i>	<i>Illit</i>	<i>Montmorillonit</i>
SiO ₂	47,0	50,0	53,4
Al ₂ O ₃	37,0	20,0	19,9
Fe ₂ O ₃	0,9	6,5	3,2
MgO	0,3	3,5	3,9
CaO	0,4	1,0	5,3
K ₂ O	0,9	7,5	0,8
Na ₂ O	0,2	0,5	1,4
TiO ₂	0,3	1,0	0,4
Glühverlust	13,0	9,5	10,8
Quarz	ca. 2,0	—	6,5
Feldspat	ca. 4,0	—	4,0
Calcit	—	ca. 1,0	5,5
Kaolinit	ca. 89,0	—	—
Illit	ca. 5,0	99,0	—
Montmorillonit	—	—	84,0

*¹ Literatur: GABIS, V. Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. LXXXVI (1963)

*² Literatur: MUMENTHALER, T. et al, Eclogae geol. Helv., Vol. 74/3, 1981

Aus der Durchschnittsmischung SZM und den Zuschlagstoffen wurden folgende Rohmischungen hergestellt (Angaben in Gew.-%):

- Durchschnittsmischung ohne Zusatz (SZM)
- Durchschnittsmischung + 20% Quarz (SZM + Qz)
- Durchschnittsmischung + 20% Kalk (SZM + Cc)
- Durchschnittsmischung + 25% Kaolinit (SZM + K)
- Durchschnittsmischung + 25% Illit (SZM + I)
- Durchschnittsmischung + 25% Montmorillonit (SZM + M)

Die mineralogische Zusammensetzung der Rohmischungen ist in Anhang II enthalten. Tab. 26 enthält eine Zusammenstellung der granulometrischen Zusammensetzung der Rohmischungen aus der Sedimentationsanalyse.

Tabelle 26: Sedimentationsanalyse der Rohmischungen

	Ton < 2 μ	Schluff 2-20 μ	Sand > 20 μ
SZM	43,8	33,0	23,2
SZM + Qz	39,2	26,7	34,1
SZM + Cc	39,6	33,6	26,8
SZM + K	53,1	30,5	16,4
SZM + I	51,9	28,9	19,2
SZM + M	56,4	29,3	14,3

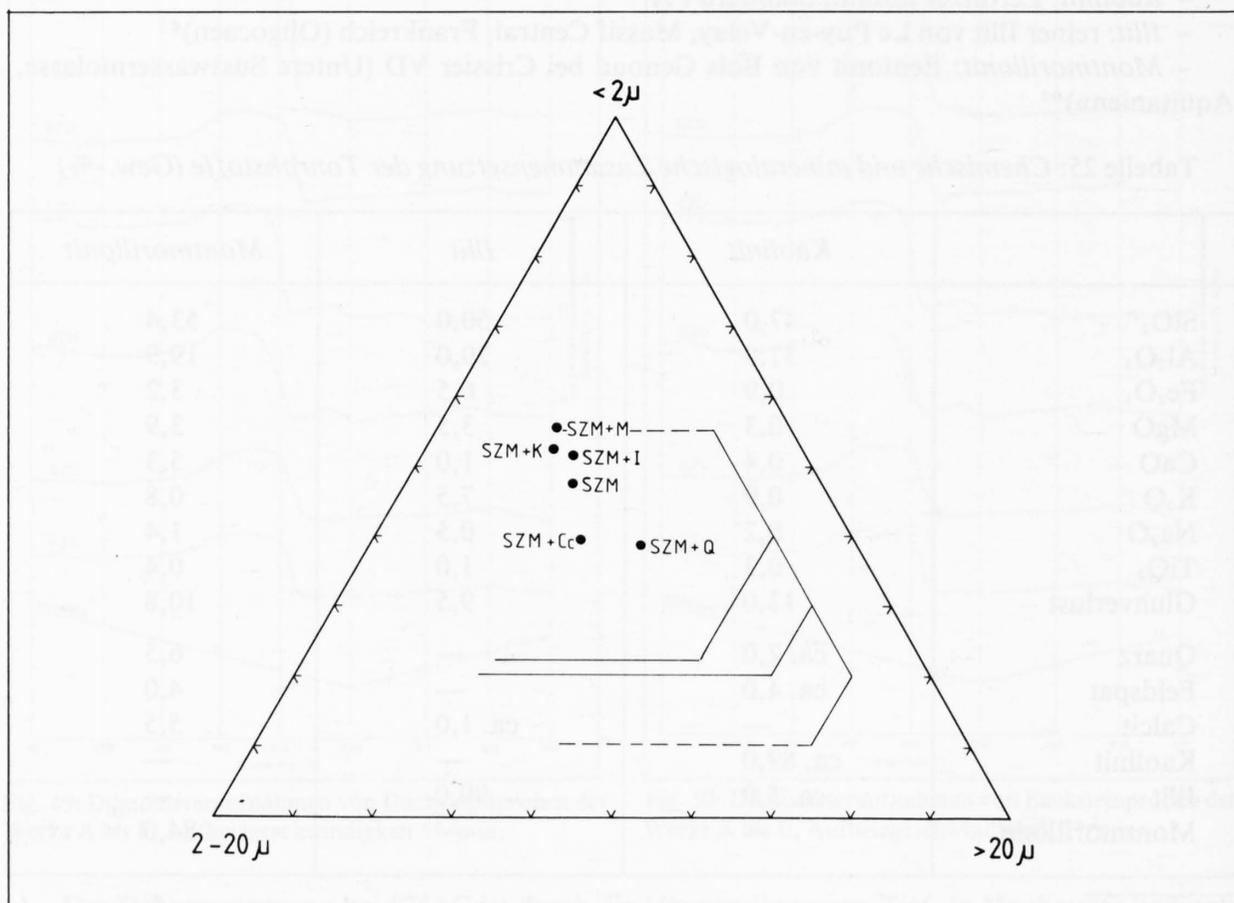


Fig. 51: Kornzusammensetzung der Rohmischungen im Winkler-Dreieck.

5.2 Herstellung der Probekörper

Aufbereitung: Die Rohmaterialien wurden gebrochen, gemahlen (Korngrösse ≤ 1 mm) und gründlich vermischt. Nach der Wasserzugabe wurden sie mittels einer Haendle-Laborpresse verpresst und anschliessend während 2–3 Wochen gesumpft.

Verpressung: Die Verpressung der Probekörper mit der Laborpresse erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Vakuum: -0.90 bis -0.95 kg/cm³

Steifigkeit n. Pearson: 15 mm Eindringtiefe

Masse der Probekörper: $110 \times 65 \times 30$ mm

Trocknung: Zuerst mehrere Tage Lufttrocknung, anschliessend schonende Ofentrocknung unter stufenweiser Erhöhung der Temperatur auf 110°C .

5.3 Brenzprozess und Brennschwindung

Die Probekörper wurden im Laborelektrobrennofen des Prüf- und Forschungsinstitutes der Schweizerischen Ziegelindustrie in Sursee gebrannt. Der Brennprozess erfolgte in oxydierendem Milieu.

Tabelle 27: *Brennbedingungen und Brennschwindung*

Mischung	Aufheizgradient ($^\circ\text{C}/\text{h}$)	Maximaltemperatur ($^\circ\text{C}$)	Haltezeit (h)	Gewichtsverlust (%)	Lin. Längenänderung (%)
SZM	30	800	10	12,5	0,8
	30	850	10	12,5	0,6
	30	900	10	12,5	0,6
	30	950	10	12,5	0,8
	30	1000	10	12,5	1,2
	30	1050	10	12,5	2,5
	120	1000	10	12,5	0,8
	30	1000	2	12,5	0,8
	30	1000	18	12,5	1,2
SZM + Qz	30	1000	10	10,2	0,5
SZM + Cc	30	1000	10	19,2	1,5
SZM + K	30	1000	10	14,2	1,4
SZM + I	30	1000	10	11,3	2,8
SZM + M	30	1000	10	12,0	1,6

Der Einfluss unterschiedlicher Brennbedingungen und Rohstoffzusammensetzungen auf das Schwindungsverhalten grobkeramischer Produkte wurde in den letzten Jahren am Institut für Ziegelforschung in Essen eingehend untersucht. Wir verweisen deshalb auf die Publikationen von SCHMIDT und PILTZ (1977) und beschränken uns darauf, auf einige für unsere Untersuchungen bedeutsame Schwindungsphänomene hinzuweisen.

Wie aus Figur 52 hervorgeht, bleibt bei der Durchschnittsmischung SZM zwischen 800 und 950°C die negative Längenänderung nahezu konstant und nimmt erst zwischen 950 und 1000°C allmählich zu. Zwischen 1000 und 1050°C ist dagegen eine bedeutende Schwindungszunahme festzustellen, welche auf den beginnenden Erweichungsprozess im Scherben zurückzuführen ist.

Aus Tabelle 27 ist ersichtlich, dass bei schärferem Brennen oder kürzerer Haltezeit die negative Längenänderung etwas geringer ausfällt, während sie bei längerer Haltezeit gleichbleibt. Bei

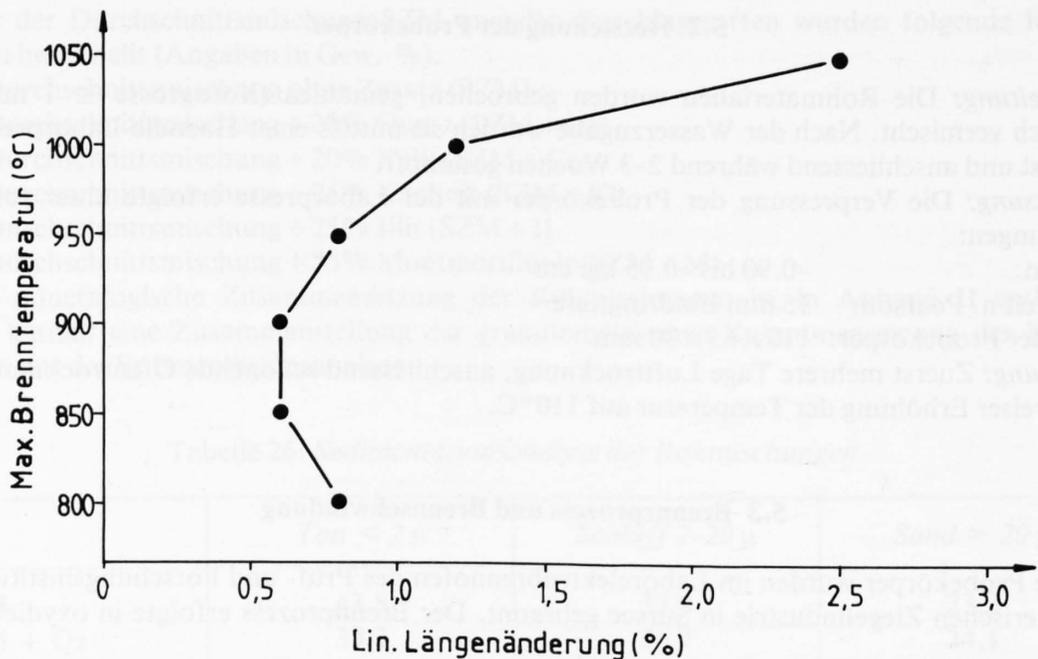


Fig. 52: Lineare Längenänderung der Durchschnittsmischung (SZM) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

der Durchschnittsmischung SZM mit variablen Zuschlagstoffen (Tab. 27) resultiert bei Illitzusatz erwartungsgemäss die grösste negative Längenänderung, hervorgerufen durch den als Flussmittel wirkenden höheren Kaliumgehalt im Illit. Demgegenüber zeigt die mit Quarz versetzte Mischung wegen des hohen Anteils an Magerungskomponente eine nur geringe Schwindung. Der grösste Gewichtsverlust ist bei der Mischung mit Kalkzusatz feststellbar, was auf das Entweichen des CO_2 aus dem Carbonat zurückzuführen ist. Bei Zugabe von Kaolinit wird der Gewichtsverlust im Vergleich zur Durchschnittsmischung leicht höher, während alle übrigen Mischungen ihn herabsetzen.

6 Ergebnisse aus den Untersuchungen an den Laborproben

6.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Untersuchungen von gebrochenen und polierten Flächen wurden an Rohlingen und gebrannten Laborproben durchgeführt. Die Herstellung der Präparate entspricht dem in Kap. 3.1.3.1 beschriebenen Verfahren.

a) Untersuchungen an Rohlingen

Bei allen untersuchten Bruchflächen von Rohlingen prägen die blättrigen Tonmineralaggregate die Struktur, und es fällt schwer, Unterschiede festzustellen. Auch brachten die REM-Untersuchungen an den ungebrannten Laborprobekörpern gegenüber den Werkproben keine neuen Erkenntnisse.

b) Untersuchungen an gebrannten Scherben der Durchschnittsmischung SZM

Zwischen 800 und 1000 °C ist bei den Scherben der Durchschnittsmischung SZM ein allmäh-

liches Verschwinden der Portlanditkristalle ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$) in den Porenhohlräumen zu beobachten. Daneben werden in diesem Temperaturbereich dieselben Neubildungen wie bei den Werkproben (Kap. 4.1.2) beobachtet. Wie aus den Aufnahmen von Anschliffpräparaten ersichtlich ist, sind Unterschiede zwischen den Gefügebildern der bei 800 bzw. 1000 °C gebrannten Scherben nicht feststellbar.

Dagegen verändert sich die Scherbenstruktur zwischen 1000 und 1050 °C grundlegend (Fig. 57 und 58): In diesem Temperaturbereich verschmelzen zahlreiche kleine Poren infolge Schmelzsinterung zu wenigen grösseren bei gleichzeitiger Reduktion des totalen Porenvolumens um ca. $\frac{1}{3}$. Auf den Bruchflächen dieses Scherbens sind diffuse, ca. 1 μ grosse Kriställchen erkennbar, welche in der glasigen Grundmasse «schwimmen» (Fig. 54 und 55). Wir vermuten, dass es sich hierbei um kleinste Anorthitkristalle handeln könnte (Anorthitgehalt des Scherbens: ca. 35%).

c) Untersuchungen an gebrannten Scherben der Durchschnittsmischung SZM mit variablen Zusätzen

In Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Zuschlagstoffes ist ganz allgemein ein deutlicher Einfluss derselben auf die Scherbenstruktur feststellbar (Fig. 59–63).

- Die mit 20% Quarz versetzte Durchschnittsmischung (SZM + Qz) zeigt ein durch grobe, texturparallele Risse stark gestörtes Gefüge mit z. T. vollständig von der Grundmasse losgelösten Magerungskörnern. Offensichtlich hat der hohe Anteil an Magerungskomponenten (ca. 45%) eine starke Beeinträchtigung der Scherbenstruktur zur Folge, was sich u. a. auch in den gegenüber der Durchschnittsmischung SZM und allen übrigen Mischungen stark abfallenden technischen Parametern zeigt.
- Bei 20% Zusatz von Kalkmehl (SZM + Cc) erhält man ein weitgehend texturfrees Gefüge mit einem hohen Anteil kleiner, vorwiegend rundlicher Poren. Die Magerungskomponenten sind vollständig eingebunden. Der hohe Feinkalkgehalt in der Rohmischung bewirkte umfassende chemische Reaktionen der tonigen Grundmasse mit den Magerungskomponenten, die zur Neubildung von Kalksilikaten (v. a. Gehlenit und Wollastonit) führten. Die Struktur des Scherbens (Carbonatgehalt in der Rohmischung ca. 30%) ist vergleichbar mit derjenigen des Werkziegels AZG (Carbonatgehalt ca. 20%), Fig. 60.
- Auch die mit 25% Kaolinit angereicherte Durchschnittsmischung (SZM + K) besitzt ein sehr feinporöses Gefüge. Im Gegensatz zur kalkreichen Mischung sind die Poren jedoch meist texturparallel gelängt, und die gröberen Magerungskomponenten sind z. T. nur unvollständig in die Grundmasse eingebunden, wobei letzteres auf die schlechte Reaktionsfähigkeit des Kaolinit mit den Magerungskomponenten zurückzuführen ist.
- Die Scherbenstruktur der mit 25% Montmorillonit versetzten Durchschnittsmischung (SZM + M) wird durch grosse, texturparallele Risse und grobe Längsporen geprägt, welche während der Trocknung angelegt worden sind. Auch die meisten kleineren Poren sind in ihrer längsten Achse texturparallel eingeregelt. Verglichen mit der kaolinitreichen Mischung, sind die Magerungskomponenten besser mit der Grundmasse verbunden.
- Der Scherben der mit 25% Illit angereicherten Durchschnittsmischung (SZM + I) zeigt starke Schmelzsinterungsphänomene, ähnlich wie sie bei der bei 1050 °C gebrannten Durchschnittsmischung feststellbar sind. Die Herabsetzung des Schmelzsinterpunktes wird hervorgerufen durch den hohen, als Flussmittel wirkenden Kaliumgehalt im Illit. Im Vergleich zu allen übrigen bei 1000 °C gebrannten Mischungen stellt man in dieser Probe eine deutliche Zunahme der durchschnittlichen Porengrösse bei gleichzeitiger Abnahme des Gesamtporenvolumens fest. Während die gröberen Poren mehr oder weniger ausgeprägt texturparallel orientiert sind, herrschen bei den kleineren Poren eher rundliche Formen vor. Bedingt durch den hohen Tonmineralanteil, bildeten sich bei der Trocknung vereinzelte grobe, texturparallele Risse. Die Magerungskomponenten haben vollständig mit der Matrix reagiert, so dass sie in Fig. 63 z. T. kaum mehr als solche erkennbar sind.

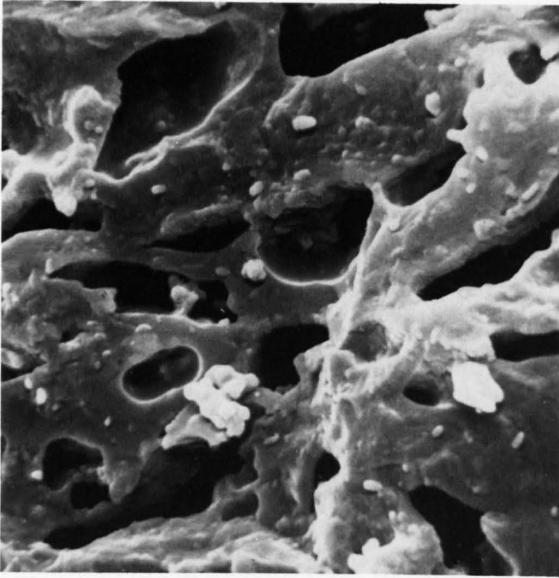


Fig. 53: Scherbenbruchfläche der bei 1000°C gebrannten Durchschnittsmischung (SZM). Das Scherbengefüge besteht aus einer glasig-amorphen Grundmasse und meist länglichen Poren. Bildbreite 14,5 μ .

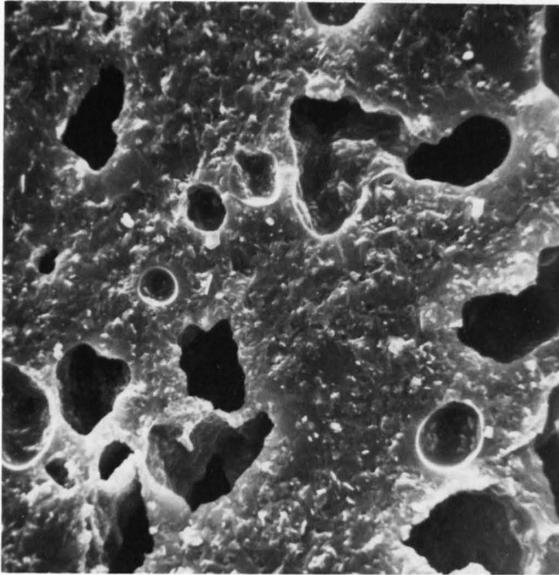


Fig. 54: Scherbenbruchfläche der bei 1050°C gebrannten Durchschnittsmischung (SZM). Der stark gesinterte Scherben enthält nur noch wenige grosse, rundliche Poren. Bildbreite 80,0 μ .

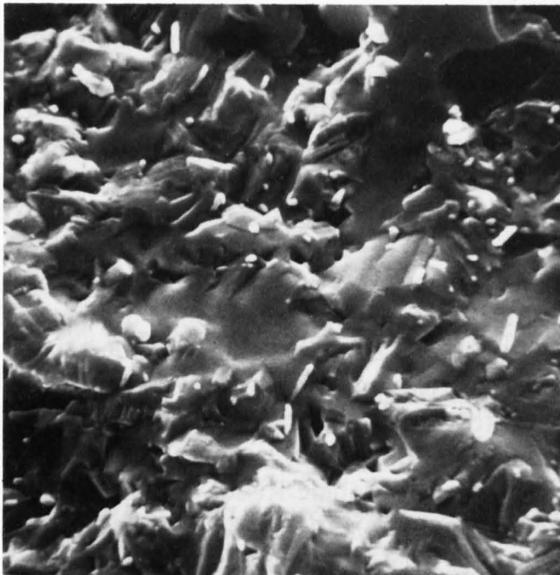


Fig. 55: Detail aus Figur 54. In der glasigen Grundmasse sind diffus begrenzte, bis ca. 1 μ grosse Kristallite erkennbar. Bildbreite 14,5 μ .

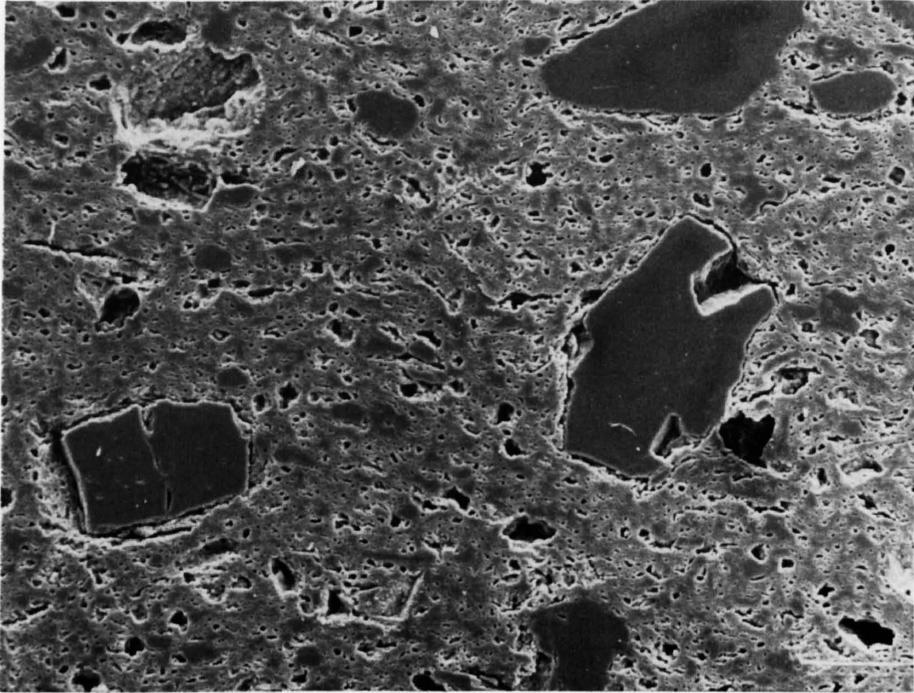


Fig. 56: Gefügebild des bei 800°C gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM. Bildbreite 0,73 mm.

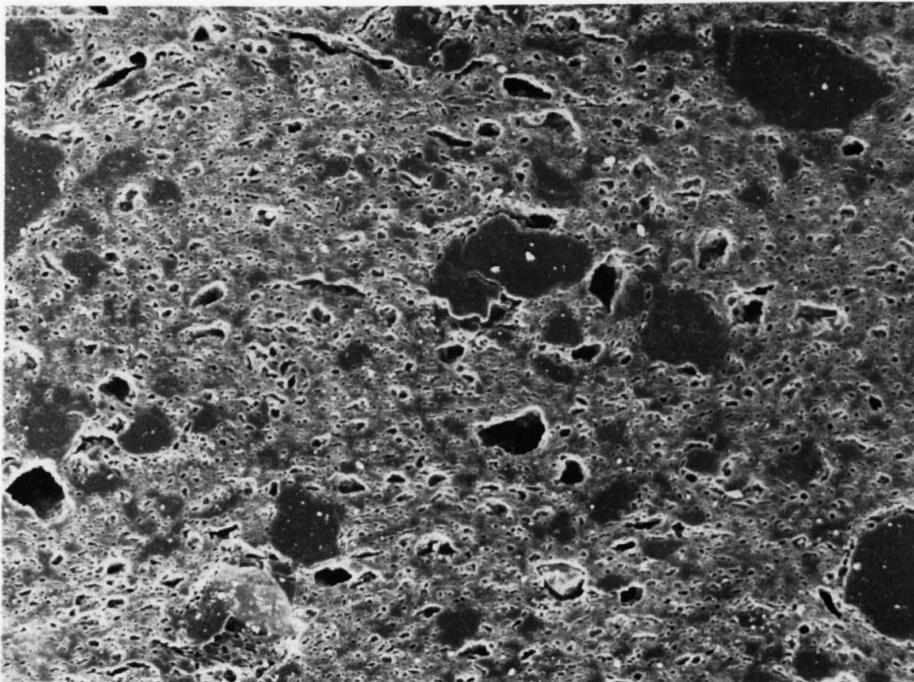


Fig. 57: Gefügebild des bei 1000°C gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM. Bildbreite 0,73 mm.

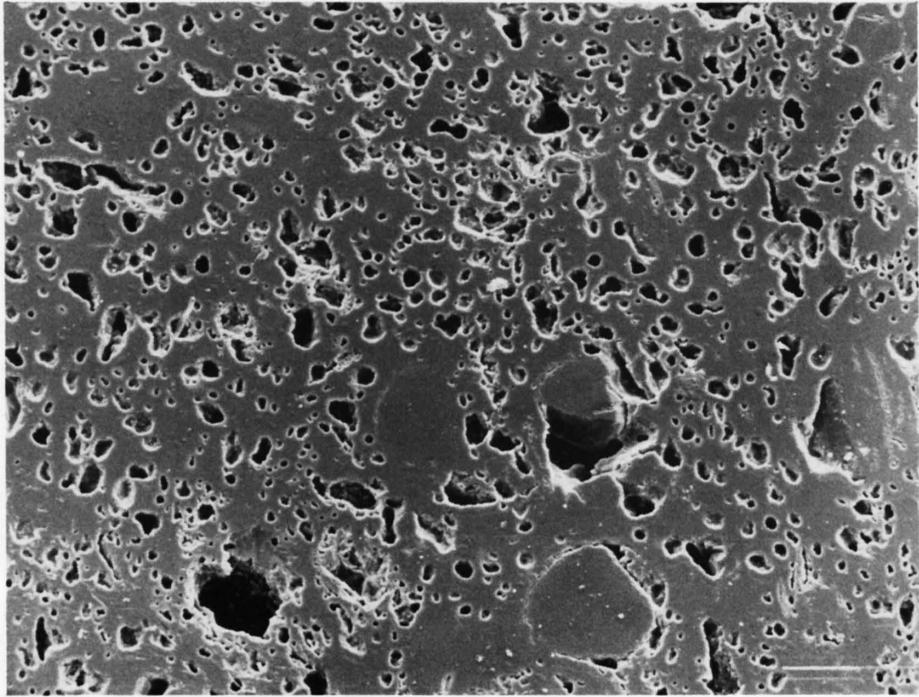


Fig. 58: Gefügebild der bei 1050 °C gebrannten Durchschnittsmischung SZM. Bildbreite 0,73 mm.

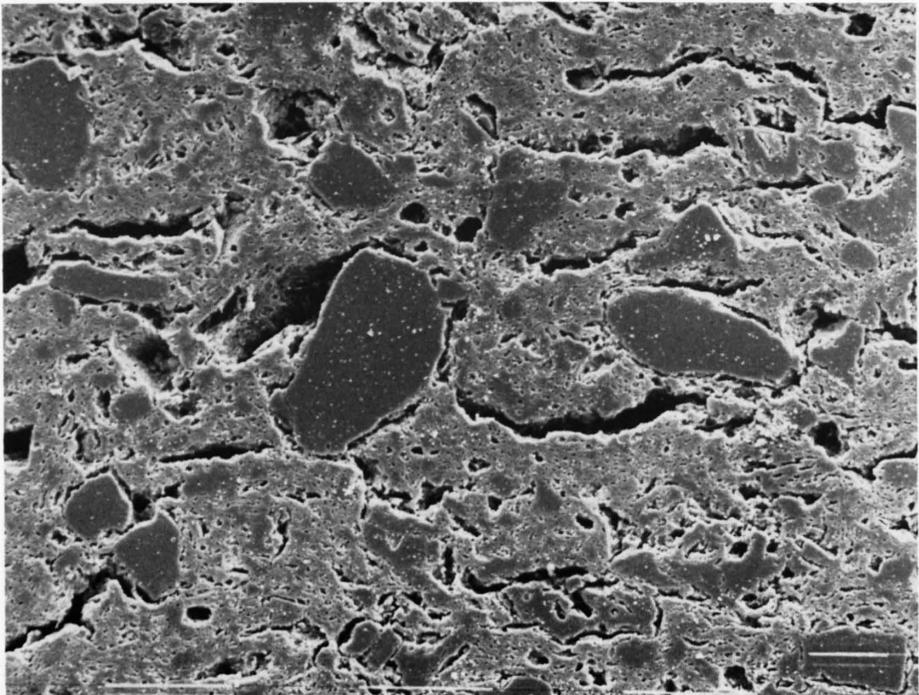


Fig. 59: Gefügebild der bei 1000 °C gebrannten Durchschnittsmischung mit 20% Quarzzusatz. Bildbreite 0,73 mm.

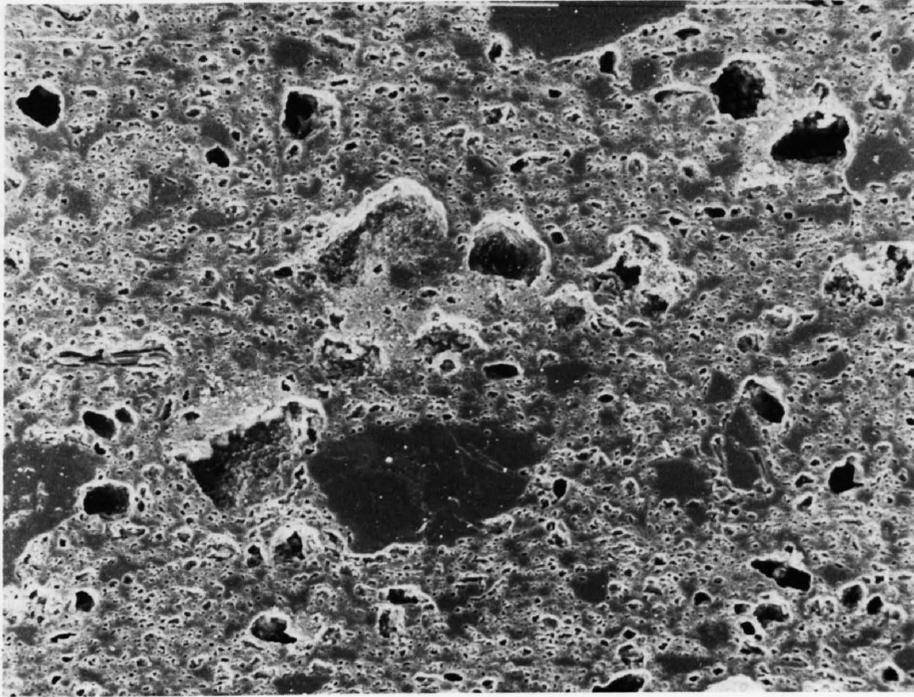


Fig. 60: Gefügebild der bei 1000 °C gebrannten Durchschnittsmischung mit 20% Kalkmehlzusatz. Bildbreite 0,73 mm.

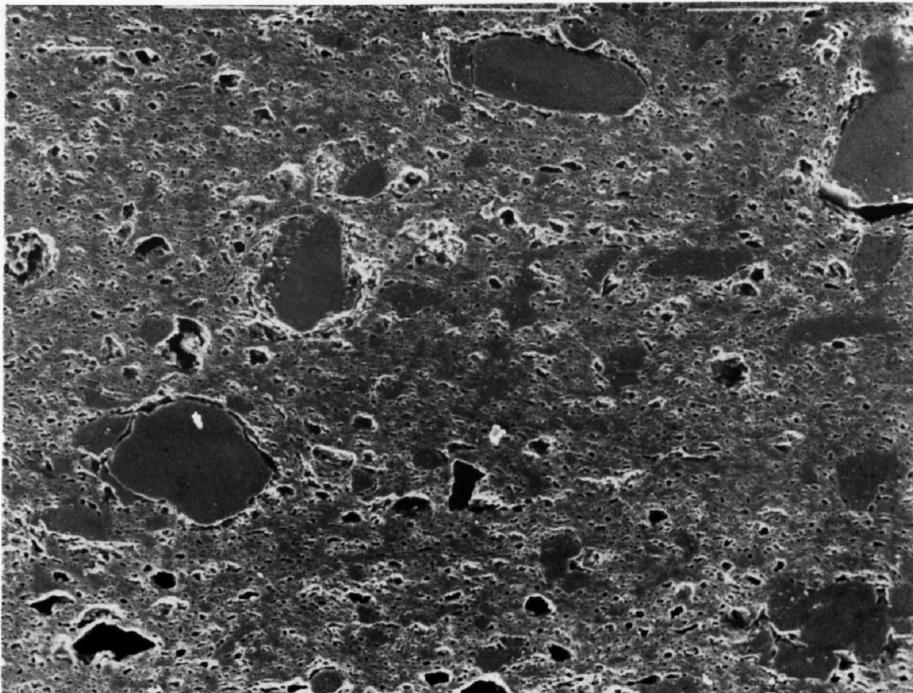


Fig. 61: Gefügebild der bei 1000 °C gebrannten Durchschnittsmischung mit 25% Kaolinitzusatz. Bildbreite 0,73 mm.

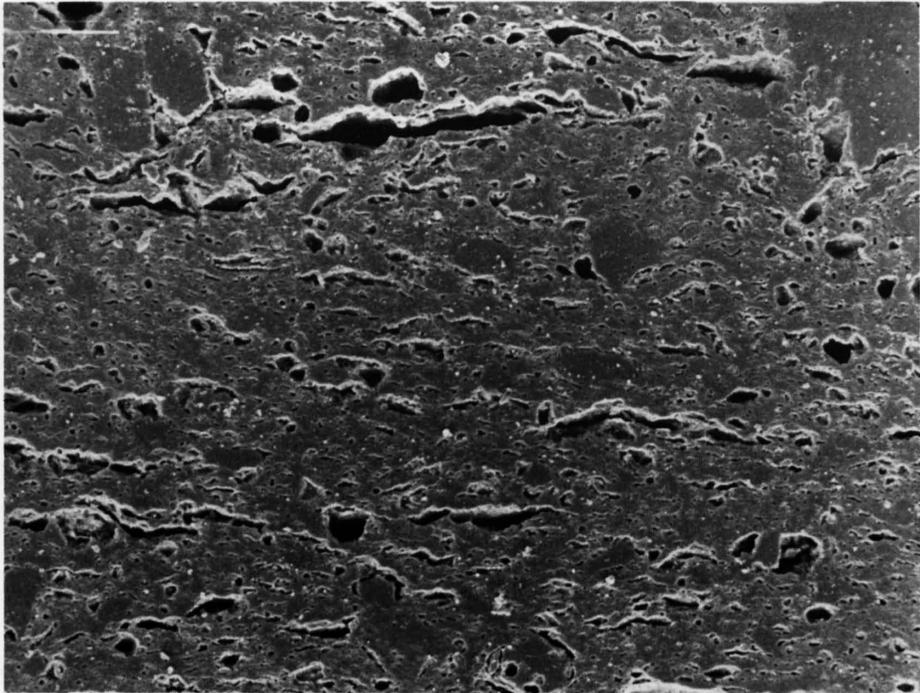


Fig. 62: Gefügebild der bei 1000 °C gebrannten Durchschnittsmischung mit 25% Montmorillonitzusatz. Bildbreite 0,73 mm.

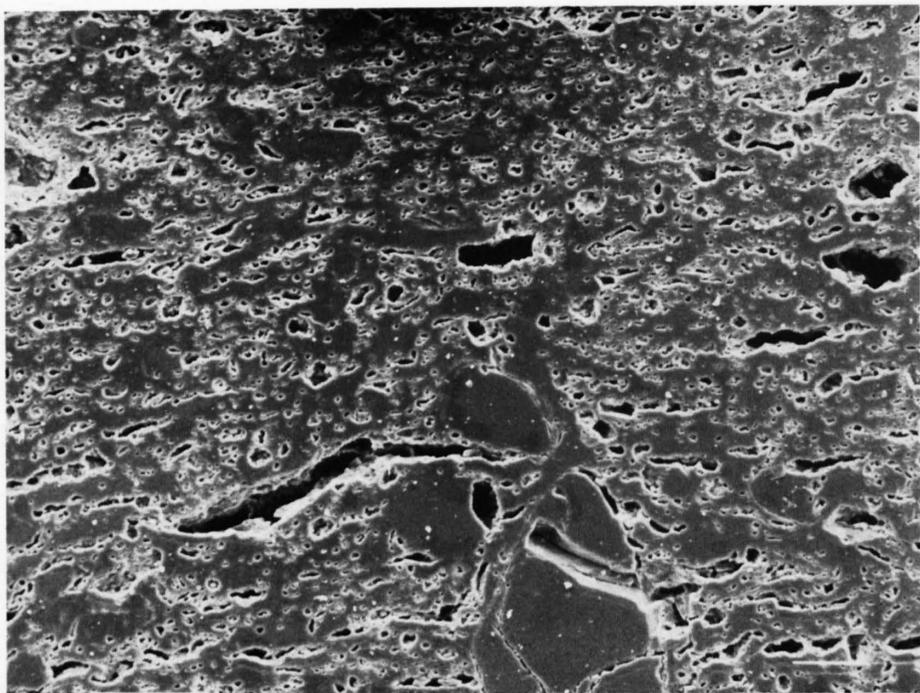


Fig. 63: Gefügebild der bei 1000 °C gebrannten Durchschnittsmischung mit 25% Illitzusatz. Bildbreite 0,73 mm.

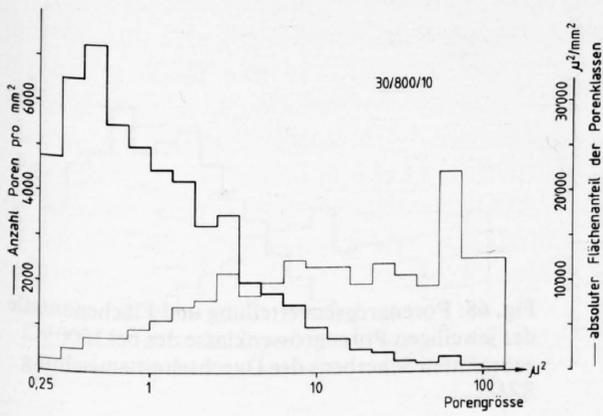


Fig. 64: Porengrössenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrössenklasse des bei 800 °C gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM.

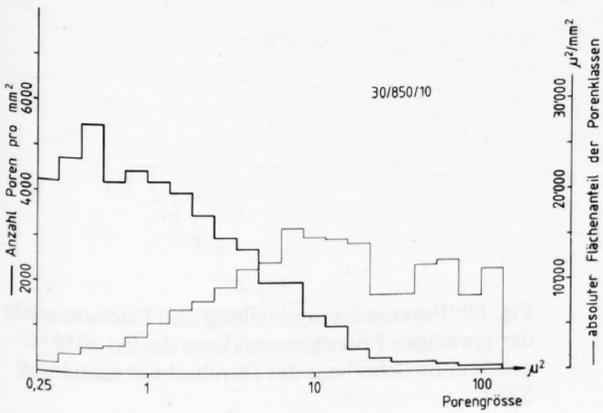


Fig. 65: Porengrössenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrössenklasse des bei 850 °C gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM.

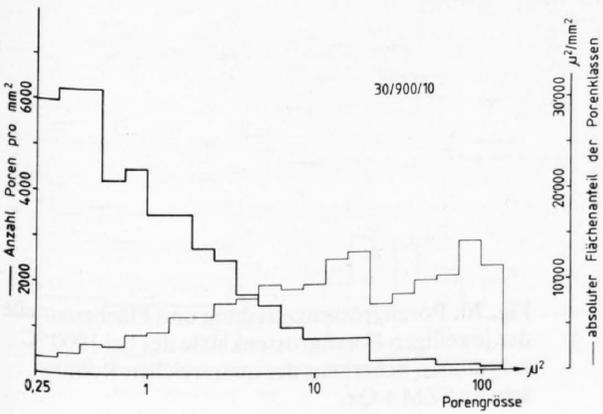


Fig. 66: Porengrössenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrössenklasse des bei 900 °C gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM.

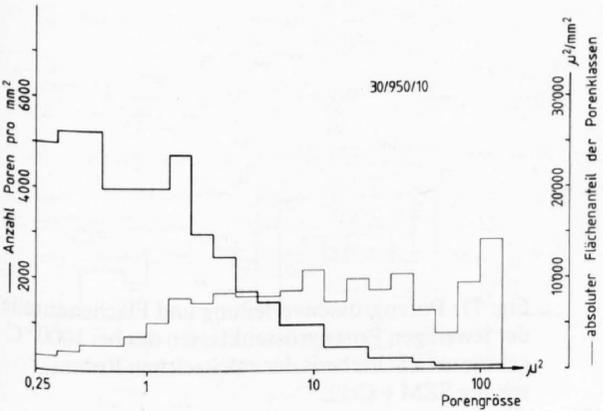


Fig. 67: Porengrössenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrössenklasse des bei 950 °C gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM.

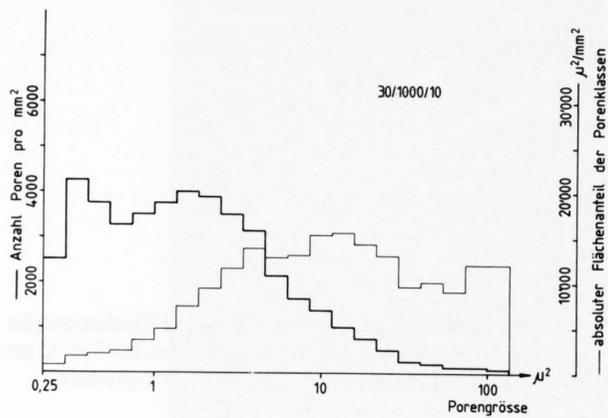


Fig. 68: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklasse des bei 1000 °C gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM.

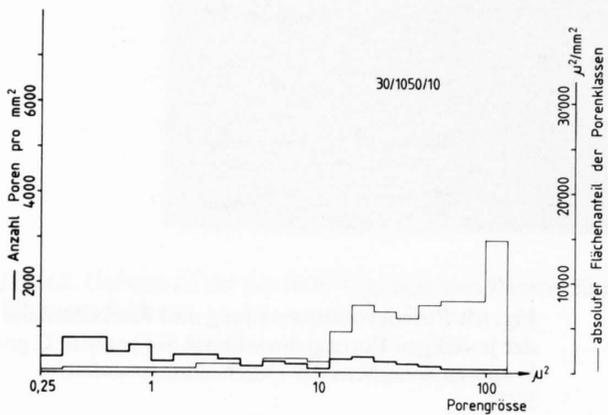


Fig. 69: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklasse des bei 1050 °C gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM.

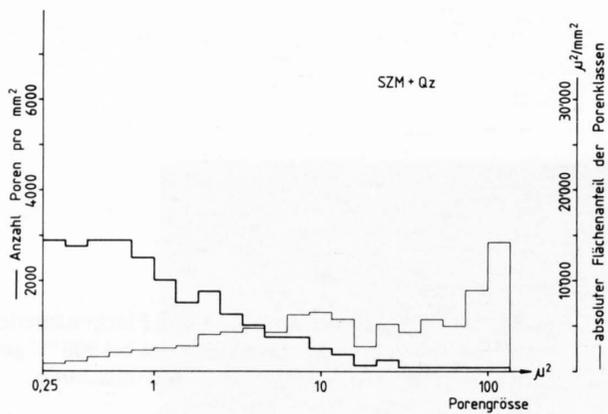


Fig. 70: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklasse des bei 1000 °C gebrannten Scherbens der quarzreichen Rohmischung SZM + Qz.

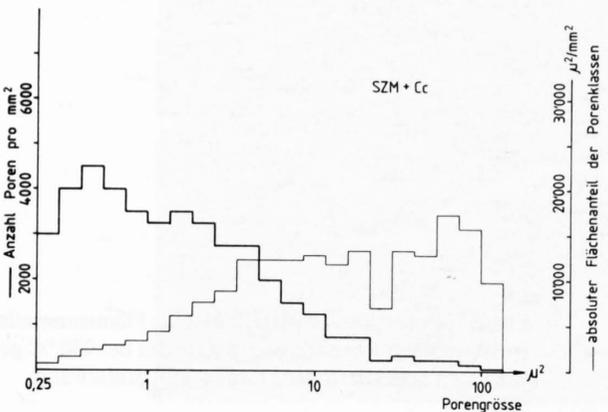


Fig. 71: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklassen des bei 1000 °C gebrannten Scherbens der calcitreichen Rohmischung SZM + Cc.

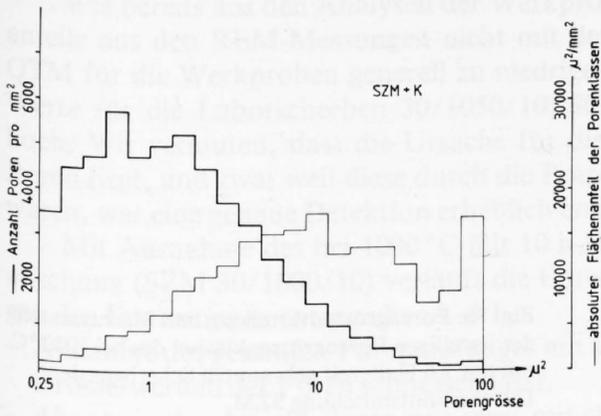


Fig. 72: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklassen des bei 1000 °C gebrannten Scherbens der kaolinitreichen Rohmischung SZM + K.

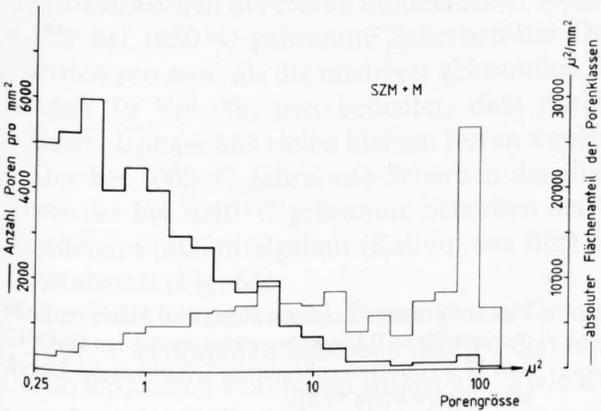


Fig. 73: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklassen des bei 1000 °C gebrannten Scherbens der montmorillonitreichen Rohmischung SZM + M.

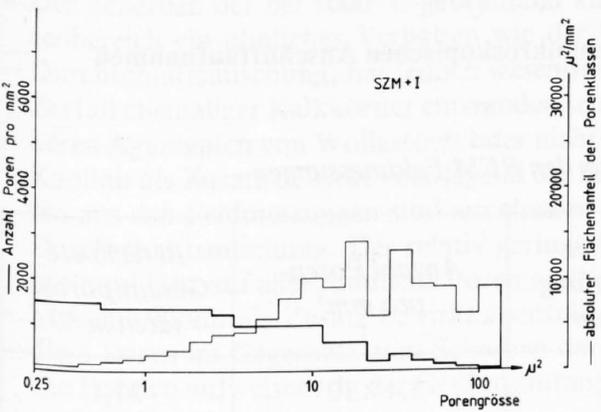


Fig. 74: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklassen des bei 1000 °C gebrannten Scherbens der illitreichen Rohmischung SZM + I.

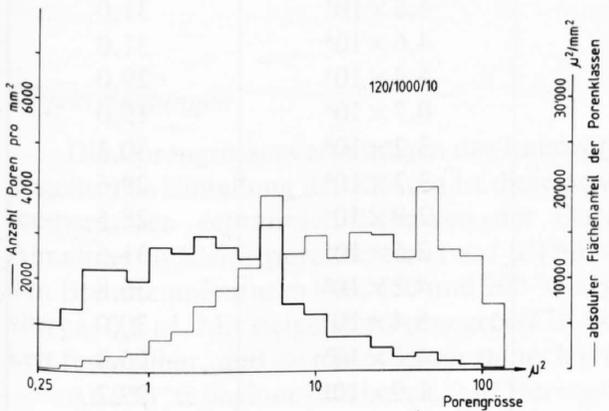


Fig. 75: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklassen des bei 1000 °C mit einem Aufheizgradient von 120 °C/min gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM.

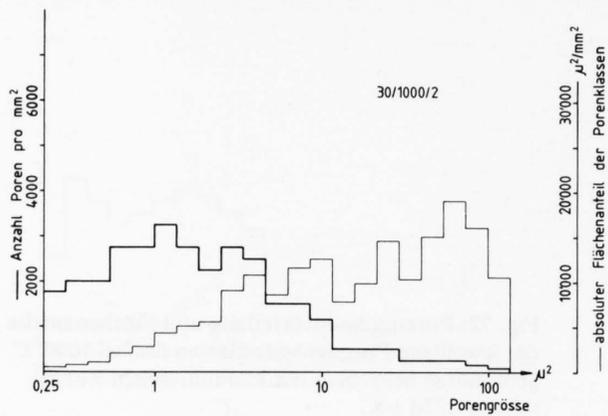


Fig. 76: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklassen des bei 1000 °C mit nur 2 h Haltezeit gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM.

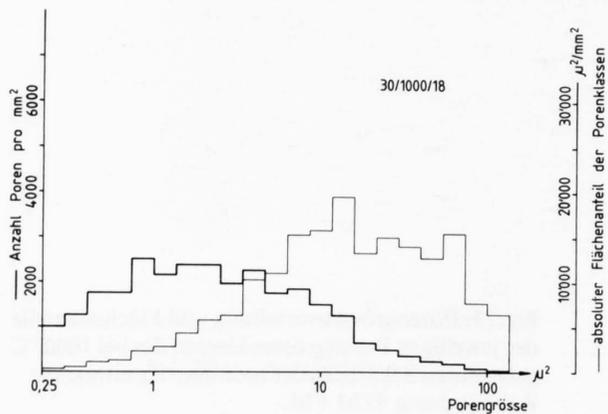


Fig. 77: Porengrößenverteilung und Flächenanteile der jeweiligen Porengrößenklassen des bei 1000 °C und 18 h Haltezeit gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM.

6.2 Quantimetanalyse der rasterelektronenmikroskopischen Anschliffaufnahmen

Feldmessungen

Tabelle 28: Porositätsdaten aus den REM-Feldmessungen

Probe	Porenanteil in %	Gesamter Porenumfang mm/mm ²	Anzahl Poren pro mm ²	Berechnete Gesamtporositäten in %
30/800/10	24	560	$5,4 \times 10^4$	31,1
30/850/10	25	533	$4,9 \times 10^4$	31,4
30/900/10	28	530	$4,8 \times 10^4$	31,0
30/950/10	32	500	$4,6 \times 10^4$	31,0
30/1000/10	28	500	$4,4 \times 10^4$	29,0
30/1050/10	22	158	$0,7 \times 10^4$	19,0
120/1000/10	30	489	$3,2 \times 10^4$	30,3
30/1000/2	35	445	$3,2 \times 10^4$	29,6
30/1000/18	30	401	$2,9 \times 10^4$	28,5
SZM + Qz	36	408	$2,5 \times 10^4$	31,6
SZM + Cc	28	514	$4,2 \times 10^4$	36,8
SZM + K	23	541	$5,4 \times 10^4$	30,0
SZM + M	30	572	$4,2 \times 10^4$	25,9
SZM + I	17	263	$1,9 \times 10^4$	22,2

Wie bereits aus den Analysen der Werkproben bekannt ist, stimmen die prozentualen Porenanteile aus den REM-Messungen nicht mit den errechneten Porositäten überein. Während das QTM für die Werkproben generell zu niedrige Porositäten lieferte (vgl. Kap. 4.1.3.1), liegen die Werte für die Laborscherben 30/1050/10, 30/1000/2, SZM+Qz und SZM+M um 3–5% zu hoch. Wir vermuten, dass die Ursache für diese zu hohen Werte in der Detektion der grossen Poren liegt, und zwar weil diese durch die Präparation bei einigen Proben randlich ausgebrochen waren, was eine genaue Detektion erheblich erschwerte.

Mit Ausnahme des bei 1000 °C mit 10 h Haltezeit gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung (SZM 30/1000/10) verläuft die Entwicklung der Porositätsdaten aus den Feldmessungen den Erwartungen entsprechend, d. h.:

- Abnahme des gesamten Porenvolumens mit steigender Brenntemperatur, was auf ein generelles Grösserwerden der Poren schliessen lässt.
- Abnahme der Anzahl Poren pro mm² mit steigender Brenntemperatur, was ebenfalls auf ein Grösserwerden der Poren hindeutet.
- Der bei 1050 °C gebrannte Scherben der Durchschnittsmischung SZM hat ca. 7mal weniger Poren pro mm² als die niedriger gebrannten Scherben. Die Gesamtporosität beträgt aber immer noch 19 Vol.-%, was bedeutet, dass durch die starke Sinterung unter Anwesenheit einer Schmelzphase aus vielen kleinen Poren wenige grössere entstehen (Fig. 58).
- Der bei 1000 °C gebrannte Scherben der illitreichen Mischung (SZM + I) verhält sich ähnlich wie der bei 1050 °C gebrannte Scherben der Durchschnittsmischung. Sein Verhalten dürfte im grossen Flussmittelgehalt (Kalium aus Illit) begründet sein, der den Sinterpunkt des Scherbens herabsetzt (Fig. 63).
- Der bei kleiner Anzahl Poren grosse Gesamtumfang pro mm², wie er im quarzreichen, bei 1000 °C gebrannten Scherben (SZM + Qz) festgestellt wird, deutet auf ein häufiges Vorkommen von länglichen Poren und Rissen hin. Viele Risse entstehen auch durch schlechten Kornverbund entlang den Kornrändern (Fig. 59).
- Der Scherben der bei 1000 °C gebrannten kalkreichen Mischung (SZM + Cc) zeigt im Feinporbereich ein ähnliches Verhalten wie der bei gleicher Temperatur gebrannte Scherben der Durchschnittsmischung, hat jedoch wesentlich mehr Grossporen ($\geq 160 \mu^2$), welche durch den Zerfall ehemaliger Kalkkörner entstanden sein dürften. Häufig sind diese Poren gefüllt mit lokaleren Aggregaten von Wollastonit oder nicht reagiertem CaO resp. Portlandit.
- Kaolinit als Zusatz bewirkt vorwiegend die Bildung von Poren im Kleinstbereich. Die Porendaten aus den Feldmessungen sind am ehesten vergleichbar mit jenen der bei 800 °C gebrannten Durchschnittsmischung. Der relativ geringe Umfang im Verhältnis zur grossen Anzahl Poren pro mm² lässt auf eher rundliche Poren schliessen (Fig. 61).
- Montmorillonit als Zusatz bewirkt ebenfalls die Bildung von Poren im Kleinstbereich, wobei diese Poren im Gegensatz zum Scherben der kaolinitreichen Mischung (SZM + K) eher längliche Formen aufweisen, da der Gesamtumfang grösser, die Porenanzahl pro mm² jedoch kleiner ist (Fig. 62).

Objektmessungen

Die Porengrössenverteilungen der Laborproben sind in den Histogrammen (Fig. 64–77) dargestellt. Die Einteilung der Klassen ist dieselbe wie bei den Werkproben. Die mit variablen Brenntemperaturen gebrannten Scherben der Durchschnittsmischung SZM zeigen eine deutliche Abnahme im Kleinstporbereich ($\leq 1 \mu^2$) mit steigender Brenntemperatur. Bei den Scherben mit den Brenntemperaturen 800, 850 und 900 °C liegt das Häufigkeitsmaximum bei einer Porengrösse von ca. $0,5 \mu^2$. Mit steigender Porengrösse ist bis ca. $30 \mu^2$ eine rasche Abnahme der Porenhäufigkeit feststellbar, und sie nimmt dann zu noch grösseren Poren hin nur noch allmählich ab.

Ab 950 °C beginnt sich bei ca. $2 \mu^2$ Porengrösse ein zweites Maximum auszubilden. Zwischen 1000 und 1050 °C verschwindet der Feinporanteil ($\leq 10 \mu^2$) praktisch vollständig. Der bei

850 °C gebrannte Scherben hat weniger Feinstporen ($\leq 0,5 \mu^2$) als der bei 900 °C gebrannte. Dies hat massgeblichen Einfluss auf das Frostverhalten dieses Scherbens, welcher im Gegensatz zu den schwächer und stärker gebrannten Scherben dem Frosttest standhielt (vgl. Kap. 6.4).

Wie aus den Histogrammen zu ersehen ist, zeigen die bei 1000 °C gebrannten Scherben mit grösserem Aufheizgradient und variablen Haltezeiten (120/1000/10, 30/1000/2 und 30/1000/18) das «reifere» Porenbild als der mit 30 °C/min aufgeheizte, bei 1000 °C mit 10 h Haltezeit gebrannte Scherben (SZM 30/1000/10). Unter einem «reiferen» Porenbild verstehen wir in diesem Fall ein Porenbild, das höheren Brenntemperaturen entspricht, d. h. eine Abnahme der Porenzahl im Kleinstbereich zeigt. Die Fig. zeigt, dass bei SZM 30/1000/10 neben dem Maximum bei Porengrösse $2 \mu^2$ das für die Schwachbrände typische erste Porenmaximum bei $0,5 \mu^2$ noch deutlich vorhanden ist, während bei den anderen bei 1000 °C gebrannten Proben der Durchschnittsmischung SZM diese Feinstporosität bereits verlorengegangen ist. Dieses weniger «reife» Porenbild von SZM 30/1000/10 hat im Frosttest zur Folge, dass diese Probe zerstört wird, während die anderen, bei 1000 °C gebrannten Proben der Durchschnittsmischung den Frosttest unbeschadet überstehen.

Als einzige Erklärung für das aberrante Porenbild des bei 1000 °C und 10 h Haltezeit (30/1000/10) gebrannten Scherbens der Durchschnittsmischung SZM ist zu erwähnen, dass dieser Scherben zusammen mit den bei 1000 °C gebrannten Scherben mit variablen Zusätzen gebrannt wurde. Es erschien uns von Bedeutung, all diese Proben in einem Brand gleichzeitig zu brennen, um sicher zu sein, dass alle Scherben den genau gleichen Brennbedingungen unterlagen, was für einen späteren, direkten Vergleich gewisser Parameter der verschiedenen Scherben Voraussetzung ist. Die Verschiedenheiten des Porenbildes dieses Scherbens im Vergleich zu denjenigen der übrigen bei 1000 °C gebrannten Scherben der Durchschnittsmischung könnten möglicherweise durch den dichteren Ofenbesatz beim Brennen des Scherbens SZM 30/1000/10 verursacht worden sein.

Der Einfluss der verschiedenen Zusätze auf die Porengrössenverteilungen sind aus den Histogrammen (Fig. 70–74) ersichtlich. Die Tonzusätze Kaolinit und Montmorillonit erzeugen Poren im Kleinstbereich. Der Scherben aus der montmorillonitreichen Mischung (SZM + M) zeigt das Häufigkeitsmaximum bei einer Porengrösse von ca. $0,5 \mu^2$, der Scherben aus der kaolinitreichen Mischung (SZM + K) bei ca. $0,8 \mu^2$. Dieser Unterschied dürfte durch die primäre Korngrösse dieser beiden Tone bedingt sein. Bei gleichem Dispersionsgrad der Tone ist Montmorillonit grundsätzlich feinkörniger als Kaolinit. Der Scherben aus der kalkreichen Mischung SZM + Cc zeigt ein ähnliches Porenbild wie der Scherben der bei 1000 °C gebrannten Durchschnittsmischung. Die bei 1000 °C gebrannte quarzreiche Mischung (SZM + Qz) hat deutlich weniger Poren im Kleinstbereich. Den grössten Porenanteil bilden bei diesen Scherben Poren mit Flächen $\geq 150 \mu^2$. Der Scherben der illitreichen Mischung (SZM + I) verhält sich ähnlich wie die bei 1050 °C gebrannte Durchschnittsmischung.

Scatterplots und Formfaktoren

Beispiele von Scatterplots und die Grundlagen für die Berechnung des Formfaktors sind in Kap. 4.1.3.3 gegeben. Die Formfaktoren der verschiedenen Porengrössen-Gruppen der Laborproben sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Folgende Schlüsse können aus den in den Tabellen 29 und 30 aufgeführten Daten gezogen werden:

- Der Formfaktor nimmt mit steigender Porengrösse zu, d. h., kleine Poren sind runder als grössere.
- Die Formfaktoren der grösseren Poren nehmen mit steigender Brenntemperatur ab, d. h., die Poren in höher gebrannten Scherben sind generell runder als jene in den schwach gebrannten Scherben.
- Der bei 850 °C gebrannte Scherben der Durchschnittsmischung verhält sich auch im Formfaktor der grössten Poren aberrant. Sein Formfaktor ist, gemessen an seiner Brenntemperatur, vergleichsweise kleiner (= rundere Poren) als diejenigen der bei 800 °C und 900 °C gebrannten Scherben.

Tabelle 29: Regressionskoeffizienten (Formfaktoren) der verschiedenen Porenklassengruppen aus den Scatterplots der bei variablen Temperaturen gebrannten Scherben der Durchschnittsmischung

Berücksichtigte Porenflächen	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C
0,25– 0,60 μ^2	1,69	1,58	2,07	1,86	1,75	2,16
0,25– 1,50 μ^2	1,96	2,07	2,33	2,11	1,94	2,07
0,25– 3,77 μ^2	2,55	2,34	2,92	2,63	2,40	2,24
0,25– 9,46 μ^2	3,16	3,11	3,70	3,22	2,67	2,45
0,25– 23,77 μ^2	3,78	3,97	4,84	3,95	3,63	2,33
0,25– 59,72 μ^2	5,16	5,14	5,53	4,97	4,44	2,58
0,25–150,00 μ^2	6,30	5,33	5,20	4,69	4,45	2,41

Tabelle 30: Regressionskoeffizienten (Formfaktoren) der verschiedenen Porenklassengruppen aus den Scatterplots der bei 1000 °C gebrannten Scherben der Ausgangsmischung mit variablen Zusätzen

Berücksichtigte Porenflächen	SZM + Qz	SZM + Cc	SZM + K	SZM + M	SZM + I
0,25– 0,60 μ^2	1,84	1,86	1,42	1,93	1,65
0,25– 1,50 μ^2	2,05	1,88	1,68	2,50	1,96
0,25– 3,77 μ^2	2,51	2,29	1,99	2,97	2,37
0,25– 9,46 μ^2	3,52	2,97	2,62	3,87	2,60
0,25– 23,77 μ^2	4,21	3,85	3,59	4,94	3,14
0,25– 59,72 μ^2	5,77	4,34	4,98	6,41	3,89
0,25–150,00 μ^2	6,74	4,94	6,86	8,01	3,96

- Der Scherben der kalkreichen Mischung (SZM + Cc) verhält sich bezüglich der Formfaktoren gleich wie der bei 1000 °C gebrannte Scherben der Durchschnittsmischung. In unserem Versuch beeinträchtigt Feinkalk also weder die Porenverteilung noch die Porenform im gebrannten Scherben. Es ist lediglich eine geringe Erhöhung der Gesamtporosität festzustellen.
- Quarz als Zusatz hat grössere Formfaktoren und somit länglichere Poren zur Folge. Die durch schlechten Kornverbund oder Kornablösung entstandenen Risse dürften wesentlich zu diesem grösseren Formfaktor beitragen.
- Kaolinit und Montmorillonit als Zusätze haben grössere Formfaktoren und somit länglichere Poren zur Folge. Diese Tendenz ist bei Montmorillonit stärker ausgeprägt als bei Kaolinit, was vor allem in der ausgesprochenen Trockenempfindlichkeit (Trockenrisse) des Montmorillonits begründet sein dürfte.
- Illit als Zusatz bewirkt kleinere Formfaktoren und somit rundere Poren. Dieser Scherben verhält sich auch hier ähnlich demjenigen der bei 1050 °C gebrannten Durchschnittsmischung.

6.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften

6.3.1 Spezifisches Gewicht, Raumgewicht, A5, Av, Gesamtporosität und Sättigungswert

Die physikalischen Messungen an den Laborproben erfolgten analog den in Teil I beschriebenen Methoden. In Tabelle 31 ist eine Zusammenstellung der Messwerte enthalten.

Spezifisches Gewicht: Das spezifische Gewicht der Durchschnittsmischung SZM nimmt mit steigender Brenntemperatur ab. Dies ist zurückzuführen auf eine Zunahme der spezifisch leichteren Anorthit- und Glasanteile bei gleichzeitiger Abnahme der spezifisch schwereren Gehlenit- und Wollastonitkomponenten. Bei den Mischungen mit Zuschlagstoffen hat die Kalkzugabe einen deutlichen Anstieg zur Folge, was auf den röntgenographisch festgestellten höheren Gehlenit-Anteil im Scherben zurückzuführen ist.

Raumgewicht: Das Raumgewicht der Durchschnittsmischung SZM zeigt zwischen 800 und 1000 °C nur eine leichte Zunahme. Zwischen 1000 und 1050 °C wird ein rascher Anstieg beobachtet, welcher auf den beginnenden Sinterungsprozess zurückzuführen ist. Gegenüber der Durchschnittsmischung bewirken Zusätze von Kalk, Quarz und Kaolinit in unterschiedlichem Mass eine Herabsetzung des Raumgewichtes, während Zusätze von Illit und Montmorillonit den gegenteiligen Effekt haben.

Atmosphärische Sättigung (A_5), Vakuumsättigung (A_v), Gesamtporosität, Sättigungswert: Figur 78 zeigt die Veränderung der physikalischen Porenkenngrößen der Durchschnittsmischung SZM bei steigender Brenntemperatur. Zwischen 800 und 950 °C verlaufen die Kurven praktisch horizontal, d. h., in diesem Temperaturbereich sind keine Veränderungen der Porositäten feststellbar. Ab 950 °C wird eine kontinuierliche Abnahme sowohl des Gesamtporenvolumens als auch der A_v - und A_5 -Sättigungswerte beobachtet. Oberhalb 1000 °C fallen alle drei Kurven sehr steil ab, was auf die einsetzende Schmelzsinterung, verbunden mit einer grundlegenden Umwandlung des Porenbildes, zurückzuführen ist. Dies zeigt sich u. a. auch im hohen Anteil geschlossener Poren bei einer Brenntemperatur von 1050 °C.

Tabelle 31: *Physikalische Daten der gebrannten Laborproben*

	Spez. Gew. (g/cm ³)	Raumgew. (g/cm ³)	Wassersättigung (Vol.-%)			Gesamtporosität (Vol.-%)	
			A_5	A_v	S-Wert	geschlossen	offen und geschlossen
SZM-30/800/10	2,80	1,93	25,2	29,3	0,86	1,8	31,1
30/850/10	2,80	1,92	24,4	29,7	0,82	1,7	31,4
30/900/10	2,78	1,92	24,0	30,2	0,79	0,8	31,0
30/950/10	2,78	1,92	24,0	30,0	0,80	1,0	31,0
30/1000/10	2,75	1,95	20,0	27,6	0,72	1,4	29,0
30/1050/10	2,70	2,18	3,6	7,8	0,46	11,2	19,0
120/1000/10	2,74	1,91	21,9	29,5	0,74	1,8	31,3
30/1000/2	2,74	1,93	22,5	29,4	0,77	0,2	29,6
30/1000/18	2,74	1,96	18,3	26,8	0,68	1,7	28,5
SZM + Qz	2,75	1,88	27,0	31,2	0,87	0,4	31,6
SZM + Cc	2,91	1,84	25,5	36,5	0,70	0,3	36,8
SZM + K	2,73	1,91	20,8	28,0	0,74	2,0	30,0
SZM + I	2,70	2,10	8,8	16,6	0,53	5,6	22,2
SZM + M	2,70	2,00	15,0	22,7	0,66	3,2	25,9

Wird der Durchschnittsmischung SZM 20% Kalk zugesetzt, so hat dies infolge Carbonatzerfall und der damit verbundenen CO₂-Diffusion eine merkliche Zunahme des Gesamtporenvolumens zur Folge. Den genau umgekehrten Effekt bewirkt ein 25%iger Illitzuschlag. Durch die Flussmittelwirkung des Kaliums beginnt die Sinterung früher, so dass die Gesamtporosität bei gleichzeitiger Zunahme des Anteils geschlossener Poren deutlich kleiner wird. Bei Quarz- und Kaolinitzusatz verändert sich die Gesamtporosität kaum, während sie durch die Zugabe von Montmorillonit herabgesetzt wird. Bei den Sättigungswerten bringt ein 20%iger Quarzzusatz einen deutlichen Anstieg mit sich, während er durch Kalk- und Kaolinitzugabe nur unmerklich

verändert wird. Die Zugabe von Illit und Montmorillonit wiederum bewirkt eine Abnahme des Sättigungswertes.

6.3.2 Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen an trockenen und wassergesättigten Scherben wurden am Geophysikalischen Institut der ETH Zürich durchgeführt, analog dem in Kap. 3.2.2 beschriebenen Verfahren. Wie aus Tab. 32 hervorgeht, streuen die Messwerte der trockenen Proben nur in engen Grenzen, während an den wassergesättigten Scherben grössere Unterschiede feststellbar sind. Bei den wassergesättigten Probekörpern der Durchschnittsmischung SZM bleibt die Wärmeleitfähigkeit zwischen 800 und 950 °C Brenntemperatur vorerst praktisch unverändert, zwischen 950 und 1050 °C jedoch wird eine rasche Abnahme beobachtet. Kürzere Haltezeiten und höhere Aufheizgradienten bei 1000 °C Brenntemperatur haben einen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zur Folge. Bei der quarzreichen Mischung (SZM + Qz) und – weniger ausgeprägt – auch bei der carbonatreichen Mischung (SZM + Cc) resultieren gegenüber der Durchschnittsmischung SZM deutlich höhere Wärmeleitfähigkeiten, während die Zugabe von Illit (SZM + I) sie herabsetzt.

Tabelle 32: Wärmeleitfähigkeitsmessungen (K-Wert) parallel zur Textur

	Wärmeleitfähigkeit (W/°C m)	
	trocken	nass
SZM-30/800/10	0,89	1,66
30/850/10	0,89	1,65
30/900/10	0,86	1,65
30/950/10	0,85	1,66
30/1000/10	0,87	1,47
30/1050/10	1,08	1,28
120/1000/10	0,83	1,57
30/1000/2	0,86	1,60
30/1000/18	0,88	1,46
SZM + Qz	0,72	1,96
SZM + Cc	0,87	1,56
SZM + K	0,79	1,44
SZM + I	0,85	1,29

6.3.3 Austrocknungsversuche

An allen gebrannten Probekörpern wurden Austrocknungsversuche durchgeführt, gemäss dem in Kap. 3.2.4 beschriebenen Verfahren. Der Anfangssättigungsgrad in % entspricht dem bei 200 mm Restdruck gefüllten Porenvolumen, bezogen auf das gesamte füllbare Porenvolumen (A_V -Sättigung).

a) Austrocknungskurven der bei variablen Brennbedingungen gebrannter Durchschnittsmischung (SZM)

Bei der Durchschnittsmischung SZM bewirkt eine Erhöhung der maximalen Brenntemperatur einen tieferen Anfangssättigungswert und eine schnellere Austrocknung. Wird die Haltezeit verkürzt, so liegen die Anfangssättigungswerte etwas höher, und die Austrocknung erfolgt langsamer. Die bei 1050 °C gebrannte Mischung trocknet anfänglich deutlich schneller aus, jedoch bereits nach wenigen Stunden wird die Kurve zunehmend flacher, und zwischen 20 und 70 Stunden Austrocknungsdauer wird nur noch wenig Wasser abgegeben. Dieses unterschiedliche Austrocknungsverhalten kommt daher, dass bei 1050 °C infolge einsetzender Erweichungsprozesse das Porenvolumen stark abnimmt und gleichzeitig die Porengrösse zunimmt.

b) Austrocknungskurven der Durchschnittsmischung SZM mit variablen Zusätzen

Die Austrocknungskurve der bei 1000 °C und 10 h Haltezeit gebrannten Durchschnittsmischung SZM ist – abgesehen von einem etwas niedrigeren Anfangssättigungswert – praktisch identisch mit derjenigen der illitreichen Mischung (SZM + I) und wurde deshalb in Fig. 81 nicht separat gezeichnet. Die mit Quarz angereicherte Mischung (SZM + Qz) trocknet deutlich schneller aus als alle übrigen Mischungen, was auf die groben Risse im Scherben (Fig. 59) zurückzuführen ist. Bei Kaolinitzugabe (SZM + K) erfolgt die Austrocknung gegenüber der Durchschnittsmischung SZM etwas schneller, bei Kalk- und Montmorillonitzugabe (SZM + Cc, SZM + M) etwas langsamer.

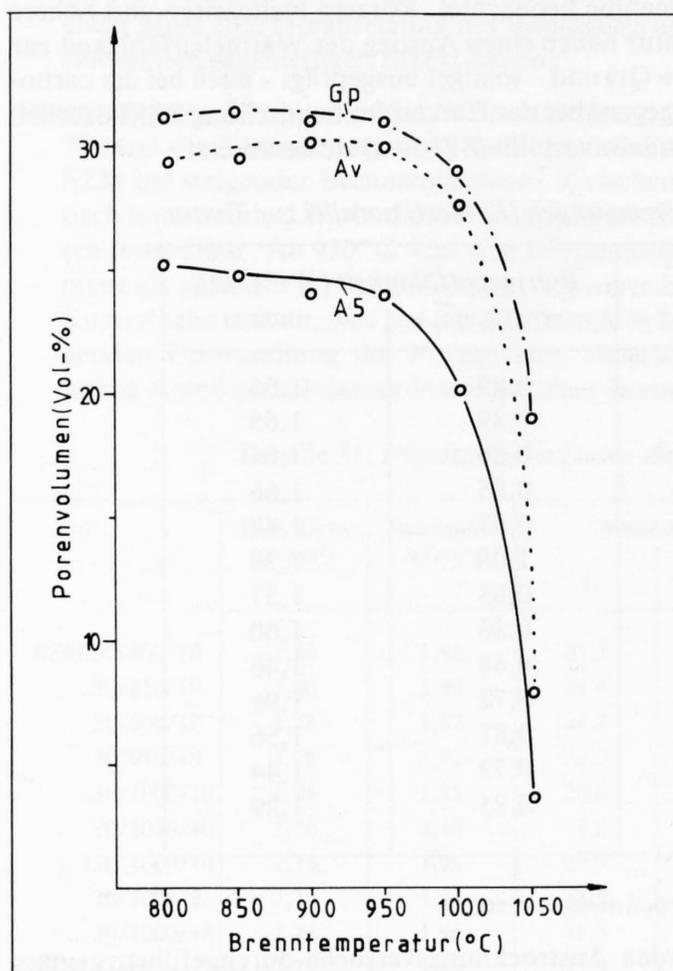


Fig. 78: Durchschnittsmischung SZM: Wassersättigungen (A_s , A_v) und Gesamtporosität (G_p) in Abhängigkeit zur Brenntemperatur.

6.3.4 Bestimmung des Restwassergehaltes bei 110 °C

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Wasserhaushalt poröser Werkstoffe wurde in letzter Zeit verschiedentlich darauf hingewiesen, dass Feinstporen $\leq 0,1 \mu$ ihr Wasser selbst nach tagelanger Trocknung bei 105 °C nicht abgeben. Nach GERTIS (1978) wirken auf die gekrümmten Wasseroberflächen in diesen Poren erhebliche Drucke, so dass das Wasser bei 105 °C nicht zu verdampfen vermag. Demnach sollte es anhand einer Bestimmung des Restwassergehaltes über 105 °C möglich sein, den prozentualen Anteil von Poren $\leq 0,1 \mu$ annähernd zu bestimmen.

Die Bestimmung des Restwassergehaltes in den gebrannten Laborproben erfolgte an denselben Scherben, welche vorgängig für den Austrocknungsversuch verwendet worden waren. Die Probekörper wurden während ca. 14 Tagen bei 110 °C bis zur absoluten Gewichtskonstanz getrocknet, im Exsiccator abgekühlt und anschliessend gewogen. In der Folge wurden sie wäh-

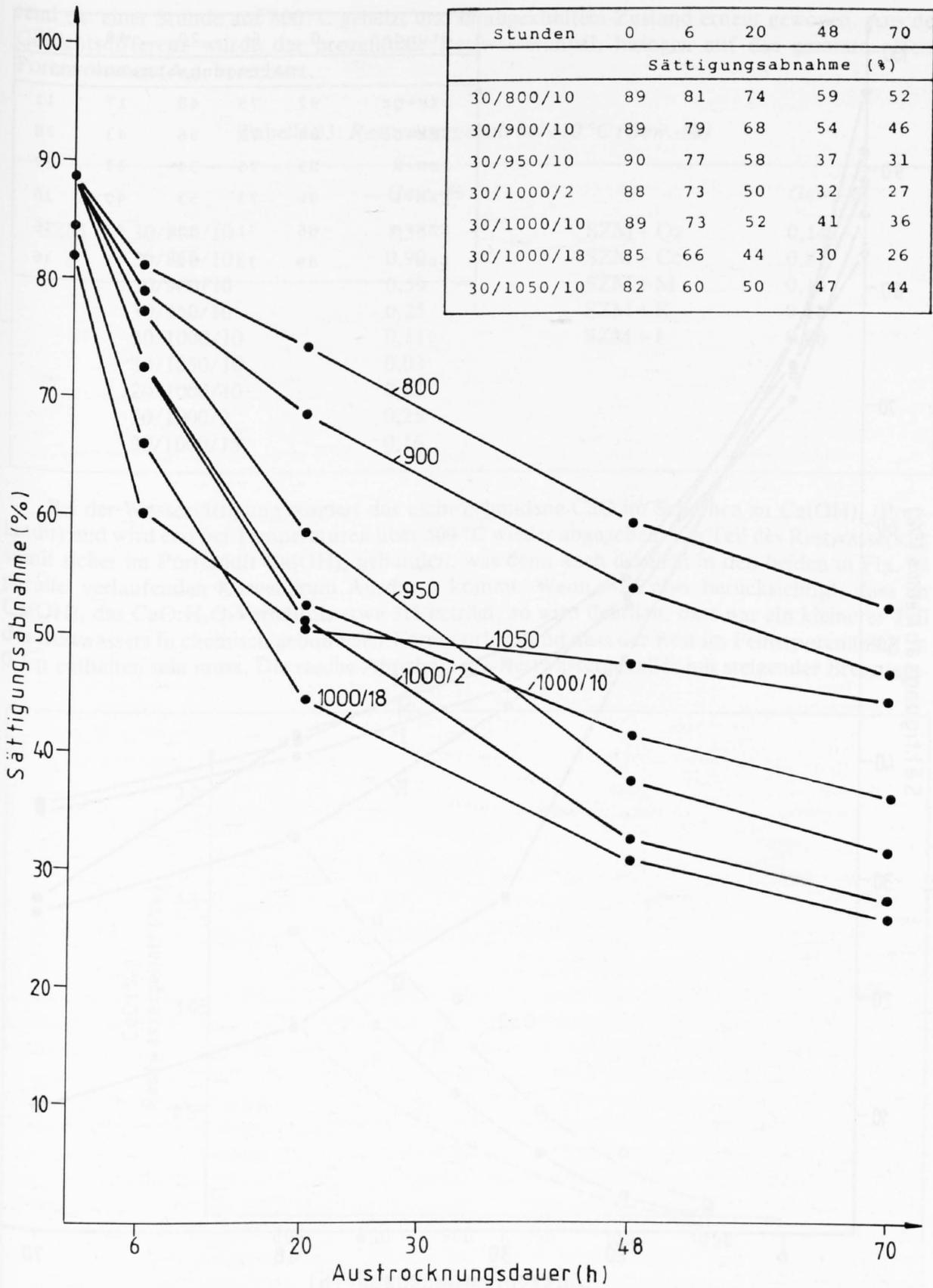


Fig. 79: Austrocknungsversuche an Probekörpern der Durchschnittsmischung SZM bei variablen Brennbedingungen.
 Wassersättigung bei 200 mm Hg Restdruck, Temp. = 6 °C
 Luftfeuchtigkeit: 50-70%

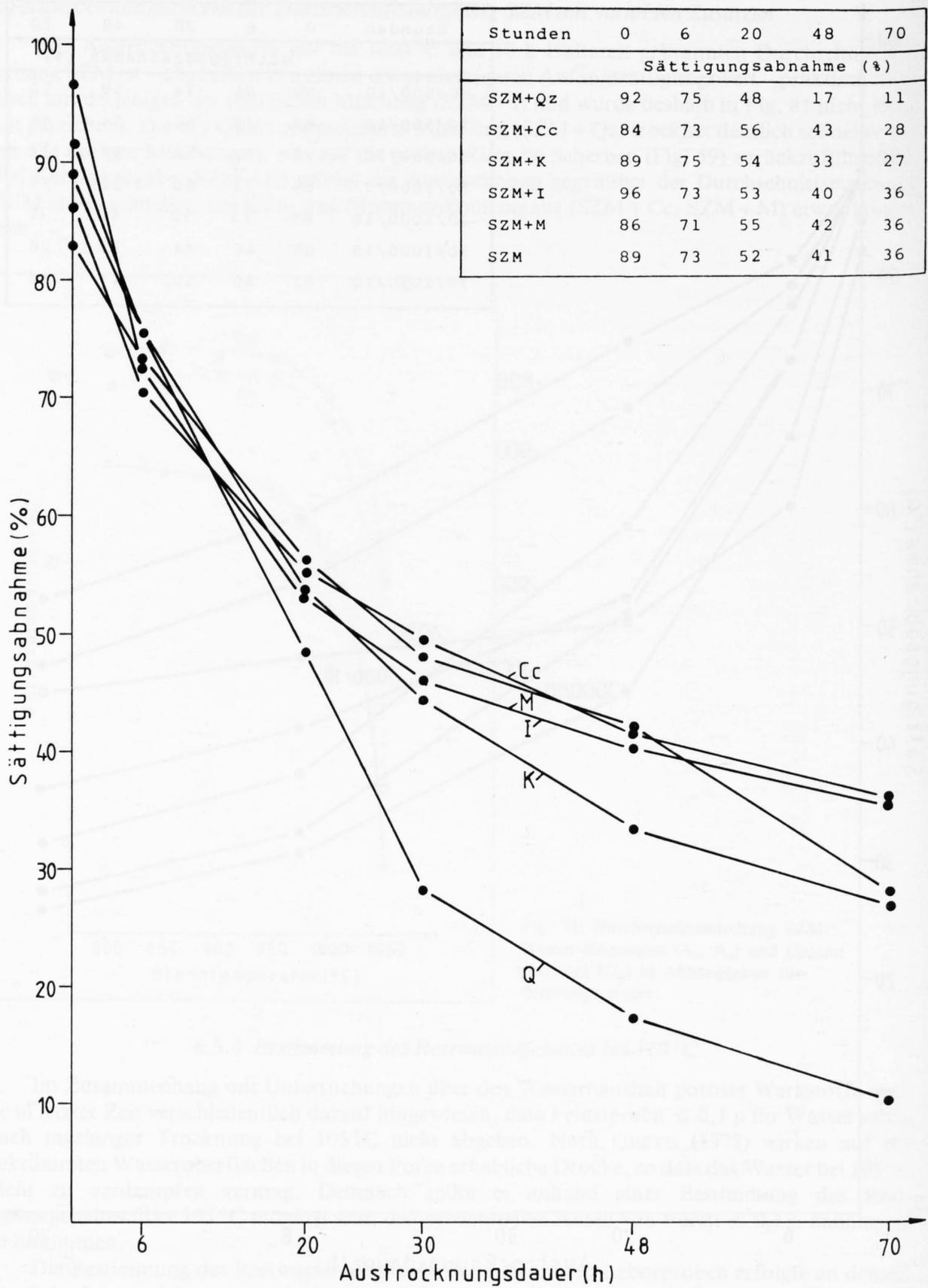


Fig. 80: Austrocknungsversuche an gebrannten Probekörpern der Durchschnittsmischung SZM mit variablen Zusätzen. Wassersättigung bei 200 mm Hg Restdruck, Temp. 6°C, Luftfeuchtigkeit: 50-70%

rend ca. einer Stunde auf 800 °C geheizt und in abgekühltem Zustand erneut gewogen. Aus der Gewichts-differenz wurde der prozentuale Restwasseranteil, bezogen auf das gesamte offene Porenvolumen (A_v), berechnet.

Tabelle 33: Restwassergehalt bei 110 °C (Gew.-%)

		Gew.-%		Gew.-%
SZM	30/800/10	1,35	SZM + Qz	0,14
	30/850/10	0,90	SZM + Cc	0,81
	30/900/10	0,59	SZM + M	0,13
	30/950/10	0,25	SZM + K	0,18
	30/1000/10	0,11	SZM + I	0,06
	30/1050/10	0,03		
	120/1000/10	0,23		
	30/1000/2	0,25		
	30/1000/18	0,16		

Bei der Wassersättigung reagiert das nicht gebundene CaO im Scherben zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandit) und wird erst bei Temperaturen über 500 °C wieder abgegeben. Ein Teil des Restwassers ist somit sicher im Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebunden, was denn auch deutlich in den beiden in Fig. 82 parallel verlaufenden Kurven zum Ausdruck kommt. Wenn man aber berücksichtigt, dass im $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das $\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis etwa 3:1 beträgt, so wird deutlich, dass nur ein kleinerer Teil des Restwassers in chemisch gebundener Form vorliegt und dass der Rest im Feinstporenanteil $\leq 0,1 \mu$ enthalten sein muss. Die rasche Abnahme des Restwassergehaltes mit steigender Brenntem-

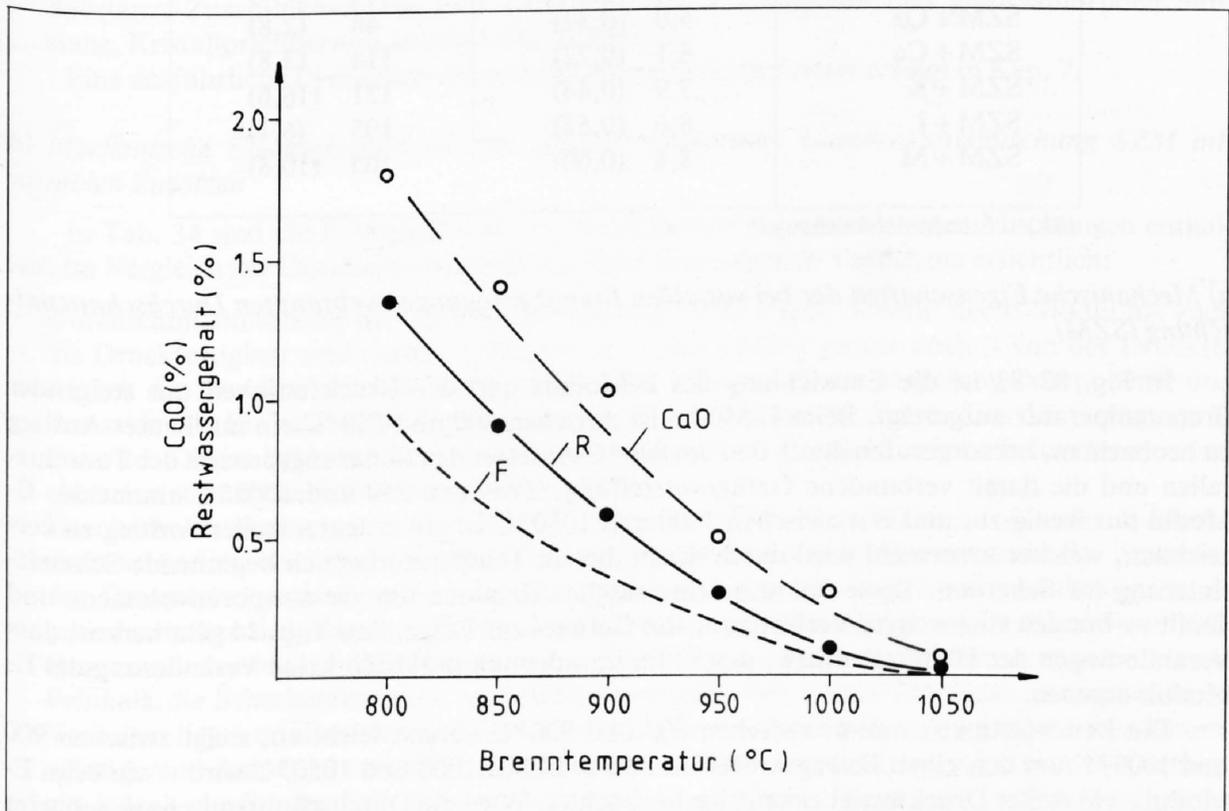


Fig. 81: Durchschnittsmischung (SZM): Abnahme des Restwassergehaltes (R) und des CaO mit steigender Brenntemperatur. Kurve F = Abnahme des freien, nicht im $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebundenen Wassers.

peratur hängt demnach mit einer Abnahme sowohl des freien CaO als auch des Feinstporenanteils zusammen (Fig. 82). Bei den Mischungen weist diejenige mit Kalkzusatz (SZM + Cc) den höchsten Restwassergehalt auf, was z. T. auf den höheren CaO-Gehalt zurückzuführen ist, während die illithaltige Mischung (SZM + I) nur sehr wenig Restwasser aufweist.

6.3.5 Mechanische Eigenschaften

An allen gebrannten Laborproben wurden der Elastizitätsmodul (E-Modul) und die Druckfestigkeit bestimmt. Die Messungen erfolgten senkrecht zur Texturebene. Die Präparation und Messanordnung sind identisch mit dem in Kap. 3.2.5 beschriebenen Verfahren. Tabelle 34 enthält eine Übersicht aller Messwerte.

Tabelle 34: E-Moduli und Druckfestigkeit gebrannter Laborkörper

	E-Modul quer (kN/mm ²)		Druckfestigkeit (N/mm ²)	
	Ø	(SA)	Ø	(SA)
SZM-30/800/10	7,0	(0,56)	136	(15,1)
30/850/10	7,8	(0,48)	128	(14,7)
30/900/10	7,9	(0,54)	124	(11,4)
30/950/10	7,9	(0,38)	129	(10,3)
30/1000/10	8,1	(0,60)	138	(8,4)
30/1050/10	9,7	(0,35)	235	(23,1)
120/1000/10	8,1	(0,38)	108	(8,4)
30/1000/2	8,1	(0,67)	134	(4,4)
30/1000/18	8,0	(0,52)	140	(5,6)
SZM + Qz	5,0	(0,32)	48	(2,8)
SZM + Cc	8,1	(0,72)	114	(3,8)
SZM + K	7,9	(0,44)	121	(16,6)
SZM + I	8,6	(0,54)	105	(6,1)
SZM + M	8,4	(0,60)	105	(10,8)

(SA) = Standardabweichung

a) Mechanische Eigenschaften der bei variablen Brennbedingungen gebrannten Durchschnittsmischung (SZM)

In Fig. 82/83 ist die Entwicklung des E-Moduls und der Druckfestigkeit mit steigender Brenntemperatur aufgezeigt. Beim E-Modul ist zwischen 800 und 850 °C ein markanter Anstieg zu beobachten, hervorgerufen durch den um 800 °C einsetzenden Sinterungsprozess der Tonminerale und die damit verbundene Gefügeversteifung. Zwischen 850 und 1000 °C nimmt der E-Modul nur wenig zu, und erst zwischen 1000 und 1050 °C ist ein erneuter steiler Anstieg zu verzeichnen, welcher verursacht wird durch die in diesem Temperaturbereich beginnende Schmelzsinterung im Scherben. Diese hat u. a. eine rasche Abnahme des Gesamtporenvolumens und damit verbunden eine weitere Verfestigung des Gefüges zur Folge. Aus Tab. 34 geht hervor, dass Veränderungen der Haltezeiten bzw. des Aufheizgradienten praktisch keine Veränderung des E-Moduls ergeben.

Die Druckfestigkeit nimmt zwischen 800 und 900 °C vorerst leicht ab, steigt zwischen 900 und 1000 °C um denselben Betrag wieder an und zwischen 1000 und 1050 °C wird – wie beim E-Modul – ein steiler Druckfestigkeitsanstieg beobachtet. Wird die Durchschnittsmischung schärfer gebrannt (Aufheizgradient 120 °C/h), so hat dies eine deutliche Abnahme der Druckfestigkeit zur Folge, während bei unterschiedlichen Haltezeiten sich nur geringe Veränderungen ergeben. Ein

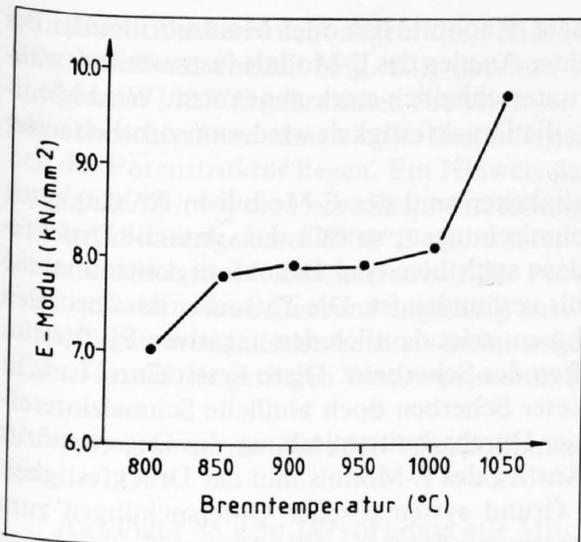


Fig. 82: Durchschnittsmischung (SZM): Entwicklung des Elastizitätsmoduls mit steigender Brenntemperatur.

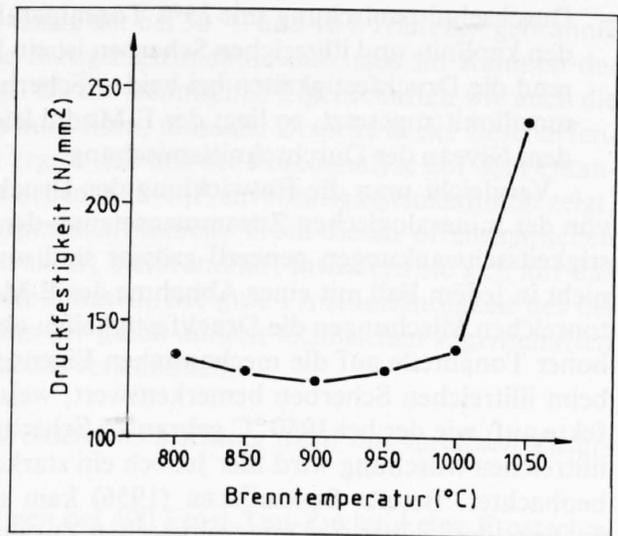


Fig. 83: Durchschnittsmischung (SZM): Entwicklung der Druckfestigkeit mit steigender Brenntemperatur.

Vergleich der Entwicklung von E-Modul und Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Brenntemperatur zeigt, dass diese nicht immer parallel verlaufen, d. h. eine E-Modul-Zunahme ist nicht in jedem Fall mit einer Druckfestigkeitszunahme verbunden und umgekehrt. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass dieses unterschiedliche Verhalten – wie die Festigkeitsentwicklung im Scherben überhaupt – durch mehrere Faktoren beeinflusst werden kann:

- Gefügestörungen: Risse
- Porosität: Porengrößenverteilung, Porenvolumen, Porenorientierung.
- Substanz: Zusammensetzung und Verteilung der Mineralphase und glasig-amorphen Substanz, Kristallorientierung, interkristalline Kräfte.

Eine ausführliche Diskussion dieses komplexen Problemkreises erfolgt in Kap. 7.

b) Mechanische Eigenschaften der bei 1000 °C gebrannten Durchschnittsmischung SZM mit variablen Zusätzen

In Tab. 34 sind die E-Moduli und Druckfestigkeiten der verschiedenen Mischungen enthalten. Im Vergleich zur Durchschnittsmischung SZM sind folgende Tendenzen ersichtlich:

- Durchschnittsmischung mit 20% Quarzzuschlag (SZM + Qz): Sowohl der E-Modul als auch die Druckfestigkeit sind massiv herabgesetzt, wobei letztere gerade noch $\frac{1}{2}$ von der Druckfestigkeit der Durchschnittsmischung beträgt. Der hohe Anteil der Magerungskomponente und ihre schlechte Einbindung in die Grundmasse (Fig. 59) haben zur Folge, dass das Gefüge spröder wird. Die im Bild ebenfalls erkennbaren groben Risse parallel zur Scherbentextur verursachen eine zusätzliche Schwächung des Gefüges.
- Durchschnittsmischung mit 20% Kalkmehlzusatz (SZM + Cc): Während sich der E-Modul nicht verändert, wird die Druckfestigkeit herabgesetzt, was möglicherweise mit der Zunahme des Gesamtporenvolumens im Scherben zusammenhängt. Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Magerungszusätzen Quarzsand und Feinkalk, indem die Zugabe von 20% Quarzsand eine massive Herabsetzung der Festigkeit zur Folge hat, während dieselbe Menge Feinkalk die Scherbenfestigkeit nur wenig herabsetzt. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten liegt vor allem darin, dass das feinverteilte CaO mit SiO₂ und Al₂O₃ aus den Tonmineralien und dem Quarz stabile Ca- bzw. Ca-Al-Silikate zu bilden vermag. Diese Feststellung gilt jedoch nur für den Fall, dass der Kalkanteil in sehr feiner Form vorliegt. Das Vorhandensein größerer Kalkkomponenten bewirkt immer eine deutliche Herabsetzung der Scherbenfestigkeit (SCHMIDT, 1978).

- Durchschnittsmischung mit 25% Tonmineralzusatz (Kaolinit, Illit oder Montmorillonit): Bei den kaolinit- und illitreichen Scherben ist ein leichter Anstieg des E-Moduls festzustellen, während die Druckfestigkeiten bei beiden Scherben unterschiedlich stark abnehmen. Wird Montmorillonit zugesetzt, so liegt der E-Modul leicht, die Druckfestigkeit wiederum deutlich unter dem Niveau der Durchschnittsmischung.

Vergleicht man die Entwicklung der Druckfestigkeiten und der E-Moduli in Abhängigkeit von der mineralogischen Zusammensetzung der Rohmischungen, so fällt auf, dass die Druckfestigkeitsschwankungen generell grösser sind und dass auch hier eine Druckfestigkeitsabnahme nicht in jedem Fall mit einer Abnahme des E-Moduls verbunden ist. Die Tatsache, dass bei allen tonreichen Mischungen die Druckfestigkeiten abnehmen, zeigt deutlich den negativen Einfluss zu hoher Tonanteile auf die mechanischen Eigenschaften des Scherbens. Diese Feststellung ist v. a. beim illitreichen Scherben bemerkenswert, weist dieser Scherben doch ähnliche Schmelzintereffekte auf, wie der bei 1050 °C gebrannte Scherben der Durchschnittsmischung. Im Gegensatz zur illitreichen Mischung wird hier jedoch ein starker Anstieg des E-Moduls und der Druckfestigkeit beobachtet. Bereits STEGMÜLLER (1956) kam auf Grund systematischer Untersuchungen zum Schluss, dass neben der mineralogischen Zusammensetzung der Grundmischung v. a. die Menge eines bestimmten Zuschlagstoffes für die mechanischen Eigenschaften des Scherbens entscheidend ist. So konnte er beobachten, dass die Zugabe von bis 20% Montmorillonit die Scherbenfestigkeit allgemein erhöht, während noch grössere Anteile dieses Tonminerals sie wieder absinken lassen. Die Festigkeitsentwicklung kaolinitreicher Scherben verhält sich mit steigendem Kaolinitanteil ähnlich. Zusätzlich spielt jedoch auch die Höhe der Brenntemperatur eine wichtige Rolle, indem hohe Brenntemperaturen die Druckfestigkeiten sehr kaolinitreicher Scherben auch steigern können. Dagegen sind Hinweise auf festigkeitsvermindernde Einflüsse hoher Illitgehalte (Illitanteil der Mischung ca. 40%) in der einschlägigen Literatur (SCHMIDT 1977) nicht gefunden worden.

Eine ausführliche Diskussion von Zusammenhängen zwischen mechanischen Eigenschaften des Scherbens, dessen Struktur und den Rohstoffparametern ist in Kap. 7 enthalten.

6.4 Frostprüfung

Die Frostprüfung an gebrannten Scherben erfolgte analog dem im Kap. 3.2.6 beschriebenen Verfahren. Der Verlauf der Sättigungszunahmen und Längenänderungen während des Frosttests ist in den Fig. 85 dargestellt.

a) Frostverhalten der bei variablen Brennbedingungen gebrannten Durchschnittsmischung SZM:

Wie aus der Fig. 84 hervorgeht, überstanden nur gerade die bei 850 °C und 1050 °C gebrannten Prüfkörper die 400 Frost-Tau-Zyklen unbeschadet. Die Feststellung, dass gewisse zwischen 800 und 900 °C gebrannte Tonmischungen in diesem Temperaturbereich eine erhöhte Frostbeständigkeit aufweisen können, ist nicht neu, wies doch bereits TROJER (1973) auf diese Tatsache hin. Zudem ist bekannt, dass ältere Dachziegel, welche nachweislich bei Temperaturen unter 900 °C gebrannt wurden, sich nicht selten als deutlich frostbeständiger erwiesen, als neuere, bei wesentlich höheren Temperaturen gebrannte Produkte. Betrachtet man die Porenverteilung der bei 850 °C gebrannten Probe (Fig. 65), so fällt auf, dass sie wesentlich weniger Poren im Kleinstbereich (0.25–0.6 μ^2) enthält, als die bei 800, bzw. 900 °C gebrannten Proben (Fig. 64 und 66). Eine Erklärung hierfür ergibt sich aus den Dilatometrie Kurven (Fig. 109), welche zeigen, dass die durch den Tonmineralzerfall bedingte Hauptschwindungsphase zwischen 800 und 850 °C einsetzt, während die das Gefüge versteifende Mineralneubildungsphase noch nicht voll eingesetzt hat. Es ist deshalb möglich, dass im fraglichen Temperaturbereich vorübergehend eine frostwiderstandsfähige Scherbenstruktur entsteht, welche bei höheren Garbrandtemperaturen jedoch wieder verloren geht. Die Wassersättigungszunahme liegt bei den Scherben mit Garbrandtemperaturen um 800–950 °C nach 200 Frost-Tau-Zyklen zwischen 50 und 100%. Schwieriger zu interpretieren ist das Frostverhalten der bei 1000 °C mit unterschiedlichem Aufheizgradient bzw. Haltezeiten

gebrannten Proben (nicht abgebildet). Hier zeigt einzig der bei 30 °C und 10 h Haltezeit gebrannte Scherben Frostschäden (Fig. 84), obschon seine Sättigungszunahme durchaus im Rahmen der übrigen bei 1000 °C gebrannten Probekörper liegt. Da die technischen Eigenschaften wie auch die physikalischen Porendaten keine Besonderheiten aufweisen, muss die Ursache in der Beschaffenheit der Porenstruktur liegen. Ein Hinweis dafür ergibt sich aus der Porenanalyse auf dem Quantimet (Fig. 68), wo die Porenflächenverteilung zwischen 0,25–1 μ^2 ein Häufigkeitsmaximum zeigt, welches die übrigen bei 1000 °C gebrannten Körper nicht haben. Trotz diesen offensichtlichen Unterschieden in der Beschaffenheit der Porenstruktur, bleibt unklar, inwiefern sie sich auf das Frostverhalten des Scherbens ungünstig auswirken könnten. Die gute Frostbeständigkeit des bei 1050 °C gebrannten Scherbens erscheint angesichts der guten andern technischen Eigenschaften (Tab. 34) und der geringen Wasseraufnahme (Tab. 31) verständlich.

b) Frostverhalten der bei 1000 °C gebrannten Durchschnittsmischung SZM mit variablen Zusätzen

Aus Figur 85 geht hervor, dass alle Mischungen bei 400 Frost-Tau-Zyklen keine Frostschäden aufweisen. Die Werte der Durchschnittsmischung mit Montmorillonitzusatz (SZM + M), deren Prüfkörper z. T. grobe, bei der Trocknung entstandene Risse aufweisen, wurden nicht berücksichtigt. Die kaolinitreiche Mischung (SZM + M) zeigt bei Abschluss des Frostversuches die grösste Ausdehnung der Prüfkörper. Bei der quarzreichen Mischung (SZM + Qz) steigt die Sättigungszunahme deutlich steiler an, als bei den übrigen Mischungen. Gleichzeitig ergab der Austrocknungsversuch (Kap. 6.3.3), dass diese Mischung das Wasser auch am schnellsten wieder abgibt. Die Mischung mit Illit (SZM + I) weist nur eine sehr geringe Sättigungszunahme auf und eine positive Längenänderung ist nicht feststellbar.

c) Folgerungen:

Aus den Frostversuchen an den Laborkörpern resultieren folgende Erkenntnisse:

- In Abhängigkeit von der steigenden Brenntemperatur zeigen die Scherben der Durchschnittsmischung SZM bis 1000 °C allgemein eine eher geringe Frostwiderstandsfähigkeit. Als Ausnahme ist der bei 850 °C gebrannte Scherben zu erwähnen, welcher eine höhere Frostresistenz aufweist. Als absolut frostsicher erweist sich der bei 1050 °C gebrannte Scherben.
- Zwischen 0–50 Frost-Tau-Zyklen ist die Sättigungszunahme am grössten, bei weiterer Frostung schreitet sie langsamer fort oder stagniert. Alle festgestellten Frostschäden entstanden zwischen 200–400 Zyklen, z. T. ohne dass vorher eine merkliche Zunahme der Dilatation festgestellt worden wäre. Wohl besteht ein genereller Zusammenhang zwischen der Sättigungszunahme und der Frostdilatation, jedoch bewirkt eine hohe Sättigungszunahme nicht zwangsläufig eine deutliche positive Längenänderung (Fig. 85). Umgekehrt können manchmal bereits bei verhältnismässig bescheidenen Sättigungszunahmen Frostschäden auftreten. Es zeigt sich somit einmal mehr, dass auch die Porenform und -verteilung das Frostverhalten von Scherben massgeblich beeinflussen.
- Ein Vergleich der Sättigungswerte (Tab. 31) mit den Ergebnissen aus der Frostprüfung zeigt, dass die bereits in Kap. 4.3 erwähnte Beziehung, wonach ein hoher Sättigungswert in der Regel mit einer geringeren Frostbeständigkeit einhergeht, auch für die Labormischungen zutrifft. Allerdings sind auch hier Ausnahmen möglich, wie z. B. bei der mit Quarz versetzten Mischung, welche bei einem Sättigungswert von 0.87 und hoher Sättigungszunahme im Frosttest 400 Frost-Tau-Zyklen schadenfrei übersteht. Der Zusatz von Illit (SZM + I) und die damit verbundene Herabsetzung des Schmelzsinterpunktes beeinflusst die Frosteigenschaften des Scherbens positiv. Bezüglich der Zusätze von Kaolinit (SZM + K) und Kalkmehl (SZM + Cc) kann gesagt werden, dass diese Zuschlagstoffe die Frosteigenschaften des Scherbens im vorliegenden Versuch nicht negativ beeinflussen, was vor allem bei SZM + Cc mit einem totalen Kalkgehalt von 30% bemerkenswert ist.

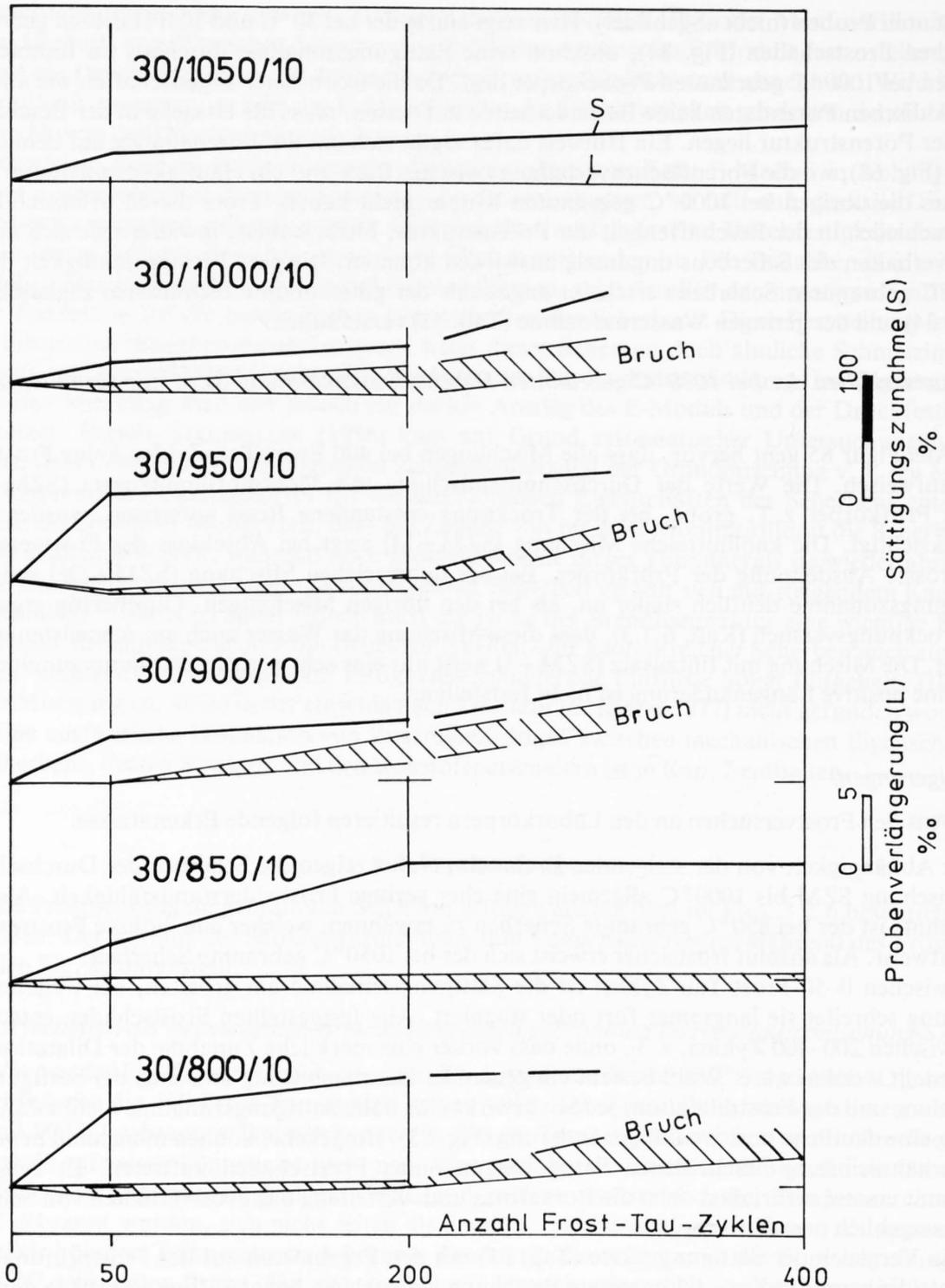


Fig. 84: Probekörpervverlängerung und Sättigungszunahme während des Frostversuches an Probekörpern der Durchschnittsmischung SZM.

6.5 Mineralogie und Chemie der Laborproben

6.5.1 Qualitativer Mineralbestand der gebrannten Proben

Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) wurde in allen Proben beobachtet. Der Gehalt ist abhängig vom Carbonatgehalt im Rohmaterial und von der Brenntemperatur. Nach NEUVONEN (1952) kann mit Hilfe

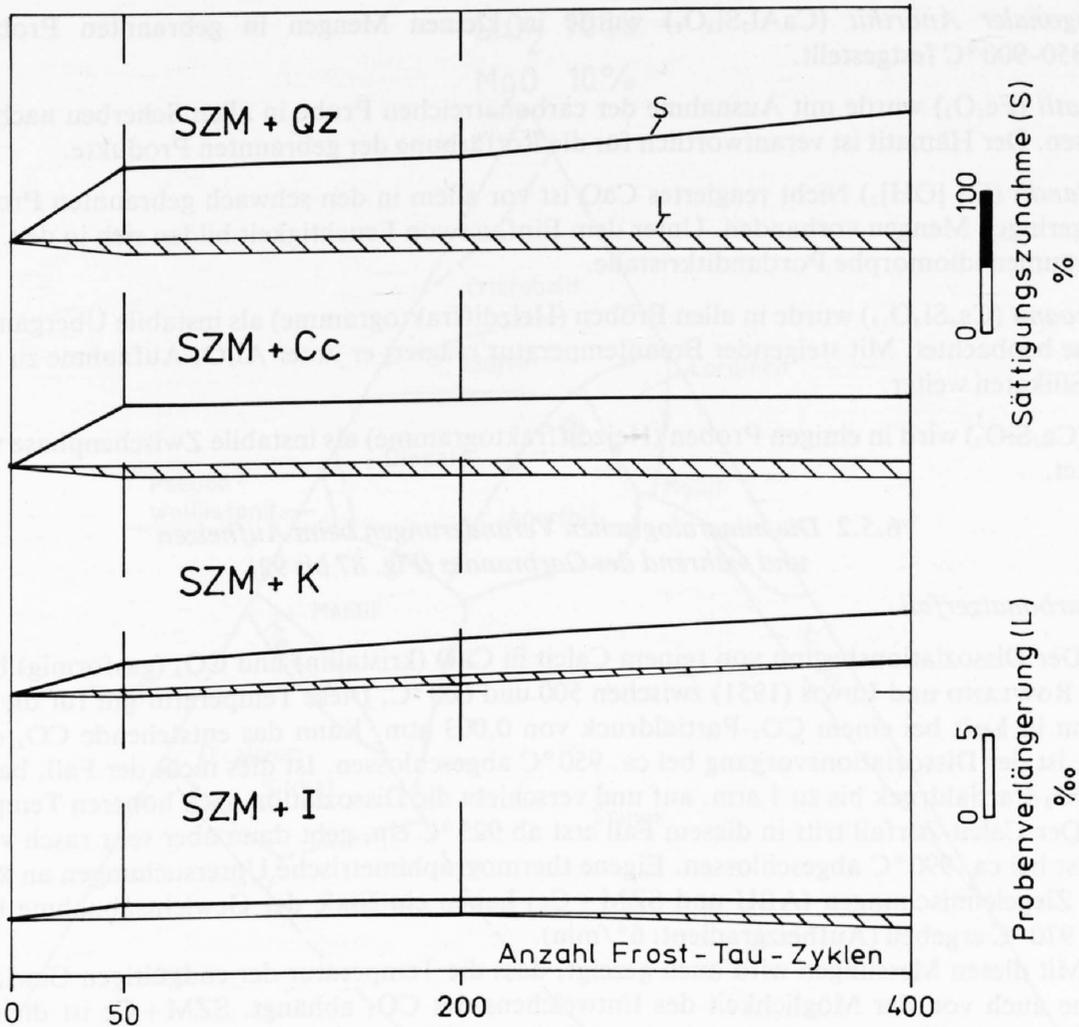


Fig. 85: Probekörpervverlängerung und Sättigungszunahme während des Frostversuches an Probekörpern der Durchschnittsmischung SZM, welche mit verschiedenen Zusätzen versetzt wurde.

des Abstandes zwischen den Reflexen (213) - (440) und (213) - (521) der ungefähre Åkermanit-Gehalt ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) abgeschätzt werden. In unseren Proben konnte trotz z. T. erheblichen Gehlenit-Gehalten nur der (213)-Reflex identifiziert werden. Unter der Annahme, dass sich dieser in gleichem Masse nach oben verschiebt wie die zwei anderen Reflexe nach unten, kann ein Åkermanit-Gehalt von 20-30 Mol.-% angenommen werden. Ob auch Fe in die Struktur eingebaut wird, kann mit dieser Methode nicht entschieden werden (vgl. Kap. 6.5.8).

Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) ist in allen gebrannten Proben vorhanden. PETERS und JENNI (1973) konnten bei ihren untersuchten gebrannten Ziegeleiproben nach einer Methode von ZWAAN (1955) Hedenbergit ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$)-Gehalte um 20 Mol.-% feststellen. Wir haben für unsere Diopside die gleiche Zusammensetzung erhalten.

Wollastonit (CaSiO_3) wurde ebenfalls in allen gebrannten Proben beobachtet. Es konnte anhand der Reflexe nicht beurteilt werden, ob neben Wollastonit noch andere CaSiO_3 -Modifikationen wie Para- oder Pseudowollastonit vorliegen.

Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) Trikliner Plagioklas ist das häufigste Ca-Al-Silikat in normal gebrannten (ca. 1000°C) Ziegelscherben. Hohe Garbrandtemperaturen und tonreiche Ausgangsmischungen begünstigen die Anorthitbildung.

Hexagonaler Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) wurde in kleinen Mengen in gebrannten Proben ab 850–900 °C festgestellt.

Hämatit (Fe_2O_3) wurde mit Ausnahme der carbonatreichen Probe in allen Scherben nachgewiesen. Der Hämatit ist verantwortlich für die Rotfärbung der gebrannten Produkte.

Portlandit ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$) Nicht reagiertes CaO ist vor allem in den schwach gebrannten Proben in geringen Mengen vorhanden. Unter dem Einfluss von Feuchtigkeit bilden sich in den Porenräumen idiomorphe Portlanditkristalle.

Kilchoanit ($\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{14}$) wurde in allen Proben (Heizdiffraktogramme) als instabile Übergangsphase beobachtet. Mit steigender Brenntemperatur reagiert er unter Al_2O_3 -Aufnahme zu Ca-Al-Silikaten weiter.

Alit (Ca_3SiO_5) wird in einigen Proben (Heizdiffraktogramme) als instabile Zwischenphase vermutet.

6.5.2 Die mineralogischen Veränderungen beim Aufheizen und während des Garbrandes (Fig. 87 bis 92)

a) Carbonatzerfall

Der Dissoziationsbeginn von reinem Calcit in CaO (kristallin) und CO_2 (gasförmig) beginnt nach ROWLAND und LEWIS (1951) zwischen 500 und 600 °C. Diese Temperatur gilt für die Dissoziation in Luft bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,003 atm. Kann das entstehende CO_2 entweichen, ist der Dissoziationsvorgang bei ca. 950 °C abgeschlossen. Ist dies nicht der Fall, baut sich ein CO_2 -Partialdruck bis zu 1 atm. auf und verschiebt die Dissoziation nach höheren Temperaturen. Der Calcit-Zerfall tritt in diesem Fall erst ab 925 °C ein, geht dann aber sehr rasch vor sich und ist bei ca. 990 °C abgeschlossen. Eigene thermographimetrische Untersuchungen an kalkreichen Ziegeleimischungen (ABU und SZM + Cc) haben ein Ende der Gewichtsabnahme bei 950 resp. 970 °C ergeben (Aufheizgradient: 6°/min).

Mit diesen Messungen wird auch gezeigt, dass die Temperatur der endgültigen Gewichtsabnahme auch von der Möglichkeit des Entweichens des CO_2 abhängt. SZM + Cc ist dichter als ABU, was die endgültige Dissoziation nach höheren Temperaturen hin verlagert. Die Anwesenheit von Quarz bewirkt tiefere Dissoziationstemperaturen. HARKER und TUTTLE (1956 a) konnten die Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ für $P_{\text{CO}_2} = 340$ atm bei 600 °C nachweisen und errechneten für atmosphärischen CO_2 -Druck eine Reaktionstemperatur von ca. 400 °C. Nach HÜTTIG und LEWINTER (1928) ist das durch den Calcitzerfall entstandene CaO vorerst amorph und in dieser Phase am reaktionsfreudigsten. Seine Reaktionsbereitschaft wird bei weiterer Erhitzung durch Kristallisation und Kornvergrößerung jedoch wieder herabgesetzt. Dies dürfte mitunter ein Grund dafür sein, dass sich schon bald nach dem Calcitzerfall Ca-reiche Silikate wie Wollastonit, Kilchoanit und eventuell Alit bilden.

b) Zerfall der Tonminerale

Kaolinit gibt das Hydroxylwasser (OH-Wasser) zwischen 400 und 525 °C ab.

Nach BRINDLEY und NAKAHIRA (1959) zerfällt das Kaolinit-Gitter bei ca. 500 °C und bildet den «quasikristallinen» Metakaolin unter starker Verkürzung in Richtung der C-Achse. Bei ca. 925 °C wandelt sich der Metakaolin zu einer Spinell-Phase mit der ungefähren Zusammensetzung $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ um. Ab ca. 1050 °C wird *Mullit* gebildet.

Montmorillonit gibt das schwach gebundene Zwischenschichtwasser bei ca. 100 °C ab (vgl. Dilatometeraufnahmen). Zwischen ca. 500 und 750 °C wird auch das Hydroxylwasser abgegeben. Nach BRADLEY und GRIMM (1951) zerfällt das Gitter oberhalb 850 °C.

Illit gibt schwach gebundenes Wasser zwischen 100 und 200 °C, das Hydroxylwasser zwischen 550 und 650 °C ab. Oberhalb 850 bis 950 °C zerfällt die Struktur. In den untersuchten Laborproben konnte Illit bei 1000 °C Garbrandtemperatur z. T. noch nachgewiesen werden.

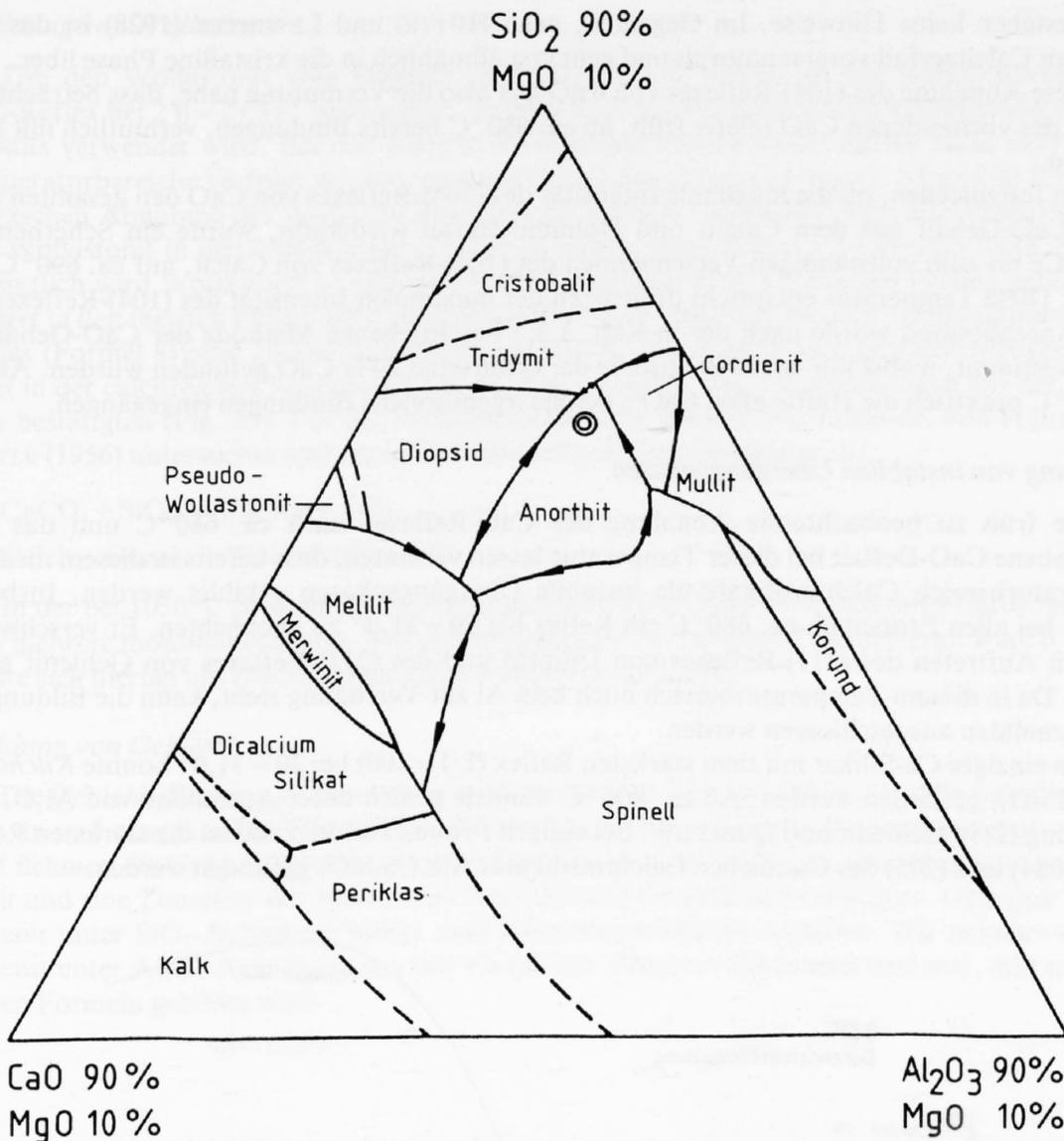


Fig. 86: Schnitt durch das $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ -Tetraeder parallel der Fläche $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ bei einem MgO-Gehalt von 10%, Projektion der Liquidus-Flächen. Der Doppelkreis entspricht der Zusammensetzung von SZM. Figur aus A. T. PRINCE, J. Am. Ceram. Soc., 37 (9) 406 (1954).

Der Temperaturbereich der Wasser- sowie der Hydroxylwasserabgabe der Tonmineralien ist stark vom Aufheizgradient abhängig. Schnelles Aufheizen verschiebt die H_2O - und die OH-Abgabe nach höheren Temperaturen. Obige Angaben sind aus der Literatur (MACKENZIE, 1957) und beziehen sich auf DTA-Analysen mit einem Aufheizgradient von $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

c) Bildung von CaO

Die CaO-Bildung in Tonmischungen setzt während des Calcitzerfalls zwischen 580 und 600°C ein. Die Kurve steigt mit zunehmender Temperatur steil an und erreicht ihr Maximum zwischen 650 und 700°C . Die Temperatur des Maximums entspricht derjenigen des endgültigen Calcitzerfalls. Nach Überschreiten dieser Temperatur nimmt die Höhe des CaO-Reflexes (104) allmählich wieder ab. Diese Verminderung der Reflex-Intensität beginnt also wesentlich früher, als die Bildung von Anorthit, Diopsid und Gehlenit röntgenographisch nachgewiesen werden kann.

Für einen teilweisen Zerfall des kristallinen CaO in amorphes CaO in diesem Temperaturbe-

reich bestehen keine Hinweise. Im Gegenteil, nach HÜTTIG und LEWINTER (1928) ist das CaO nach dem Calcitzerfall vorerst amorph und geht erst allmählich in die kristalline Phase über.

Diese Abnahme des (104)-Reflexes von CaO legt also die Vermutung nahe, dass beträchtliche Anteile des vorhandenen CaO relativ früh, ab ca. 680 °C bereits Bindungen, vermutlich mit SiO₂, eingehen.

Um festzustellen, ob die maximale Intensität des (104)-Reflexes von CaO den gesamten möglichen CaO-Gehalt aus dem Calcit- und Dolomit-Zerfall wiedergibt, wurde ein Scherben von SZM + Cc bis zum vollständigen Verschwinden des (104)-Reflexes von Calcit, auf ca. 690 °C aufgeheizt. Diese Temperatur entspricht derjenigen der maximalen Intensität des (104)-Reflexes von CaO. Anschliessend wurde nach der in Kap. 3.3.5 beschriebenen Methode der CaO-Gehalt der Probe bestimmt, wobei nur ca. 13% anstelle der erwarteten 24% CaO gefunden wurden. Also ist bei 700 °C praktisch die Hälfte allen CaO's bereits irgendwelche Bindungen eingegangen.

d) Bildung von instabilen Übergangsphasen

Die früh zu beobachtende Abnahme des CaO-Reflexes nach ca. 680 °C und das oben beschriebene CaO-Defizit bei dieser Temperatur lassen vermuten, dass bereits in diesem niedrigen Temperaturbereich Calciumsilikate als instabile Übergangsphasen gebildet werden. Insbesondere ist bei allen Proben ab ca. 680 °C ein Reflex bei $2\theta = 31,0^\circ$ zu beobachten. Er verschwindet mit dem Auftreten des (311)-Reflexes von Diopsid und des (211)-Reflexes von Gehlenit ab ca. 800 °C. Da in diesem Temperaturbereich noch kein Al zur Verfügung steht, kann die Bildung von Ca-Aluminaten ausgeschlossen werden.

Als einziges Ca-Silikat mit dem stärksten Reflex ($I/I = 100$) bei $2\theta = 31,0^\circ$ konnte *Kilchoanit*, $6\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$, gefunden werden. Ab ca. 800 °C wandelt er sich unter Aufnahme von Al₂O₃ nach Gleichung (2) in Gehlenit und Quarz um. Bei einigen Proben konnten zudem die stärksten Reflexe (009), (024) und (205) des Ca-reichen Calciumsilikates Alit Ca_3SiO_5 gefunden werden.

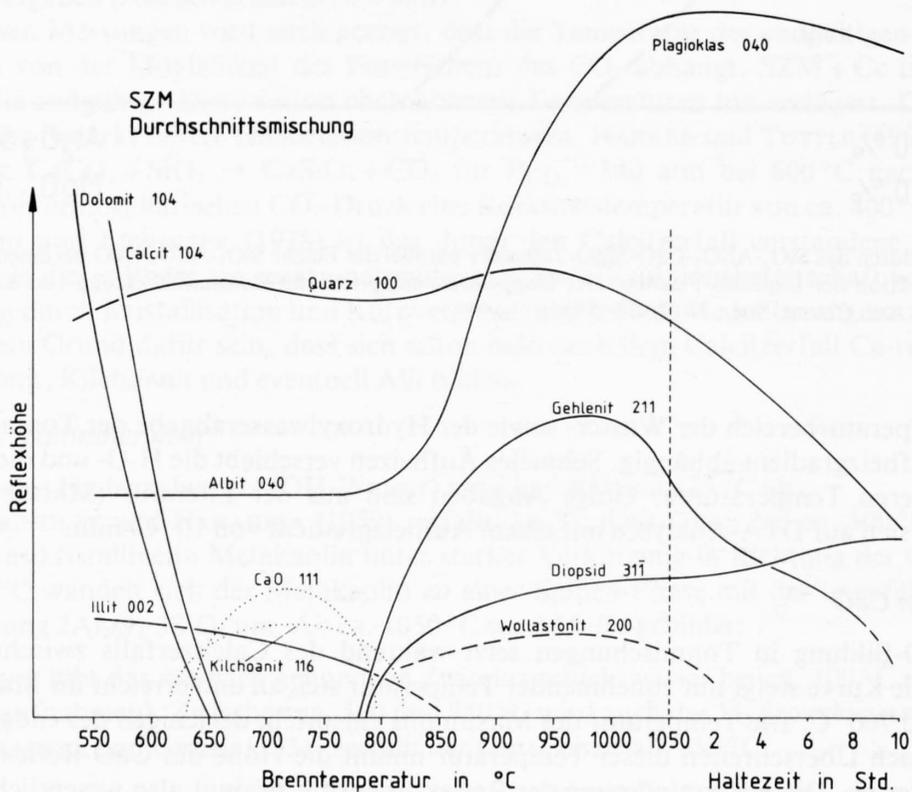
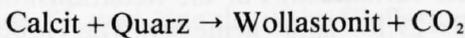
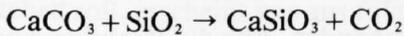


Fig. 87: Mineral-Reaktionskurven von SZM, Aufnahme mit der Röntgendiffraktometer-Heizkamera, Aufheizgeschwindigkeit: 1°/min.

e) Bildung von Wollastonit

Um den Wollastonit vom Diopsid zu unterscheiden, wurde für die Reaktionskurven der (200)-Reflex bei $2\theta = 23.15^\circ$ beobachtet, welcher auch für die quantitative Bestimmung des Wollastonits verwendet wird. Bei den meisten Mischungen konnte dieser Reflex nicht über längere Temperaturbereiche verfolgt werden, und auf Grund der in den Figuren 87, 88 und 90 feststellbaren raschen Abnahme des Wollastonitgehaltes bei höherer Garbrandtemperatur nehmen wir an, dass Wollastonit in den beobachteten Systemen wegen seines hohen Ca-Gehaltes nicht stabil ist. Vermutlich wird Wollastonit in geringen Mengen vorwiegend in Ca-reichen Partien gebildet und reagiert in den meisten Fällen unter Aufnahme von Al_2O_3 und SiO_2 aus den Tonmineralien zu Plagioklas (Formel 8) oder zu Diopsid (Formel 5) weiter. Am ehesten sind grössere Mengen Wollastonit in der calcitreichen Mischung SZM + Cc zu erwarten, was Untersuchungen mit der Heizkamera bestätigten (Fig. 89). Für die Wollastonit-Bildung nehmen wir folgende, von HARKER und TUTTLE (1956) untersuchte und experimentell nachgewiesene Reaktion an:



In der bei 1050°C gebrannten Durchschnittsmischung (SZM) konnten mit Mikrosondenanalysen mehrere monomineralische Wollastonitaggregate nachgewiesen werden (vgl. Kap. 6.5.6). Es könnte sich hierbei um ehemalige kieselige Kalkkörner handeln.

f) Bildung von Gehlenit

Die Gehlenit-Bildung setzt bei allen Proben zwischen 820 und 840°C ein. Die Gehalte steigen rasch an und erreichen bei 950 – 1000°C ihr Maximum. Bei steigender Brenntemperatur und Haltezeit nehmen die Gehlenitgehalte allmählich wieder ab. Gleichzeitig ist eine Abnahme im Quarzgehalt und eine Zunahme der Anteile von Anorthit und Diopsid zu beobachten. Offenbar reagiert Gehlenit unter SiO_2 -Aufnahme weiter zum kieselssäurereichereren Anorthit. Wir nehmen an, dass Gehlenit unter Al_2O_3 -Aufnahme aus den Ca-reichen Silikaten Kilchoanit und evtl. Alit nach folgenden Formeln gebildet wird:

SZM + Quarz

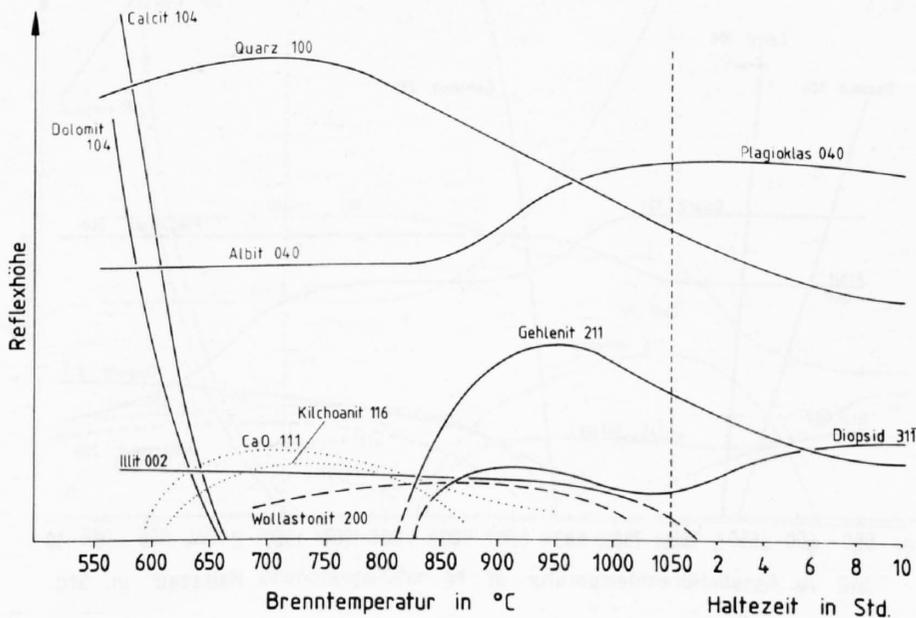
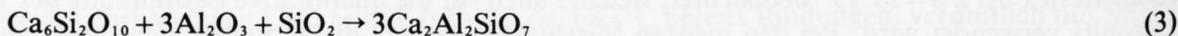


Fig. 88: Mineral-Reaktionskurven von SZM + Qz, Aufnahme mit der Röntgendiffraktometer-Heizkamera, Aufheizgeschwindigkeit: $1^\circ/\text{min}$.



Kilchoanit + Al₂O₃ (aus Tonmineralien) → Gehlenit + Quarz



Alit + Al₂O₃/SiO₂ (aus Tonmineralien) → Gehlenit

Figur 98 zeigt, dass Gehlenit in den untersuchten Proben nicht stabil ist und bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes beim Brennen nicht mehr auftreten würde.

Trotz hohen Brenntemperaturen und langen Haltezeiten wird Gehlenit vor allem in kalkreichen Proben immer wieder beobachtet. Sein Vorhandensein ist auf die groben chemischen Inhomogenitäten im Scherben zurückzuführen, d. h. der Chemismus im Kleinst- bis Kleinbereich (μ - mm) entspricht nur selten dem Gesamtchemismus des Scherbens.

g) Bildung von Plagioklas (Anorthit)

In den Rohmischungen ist etwas Plagioklas als Albit vorhanden. Für die Reaktionskurven wurde jeweils die Höhe des breiten Reflexes zwischen 2θ = 27.8 - 28.0° gemessen. Die Höhe des Reflexes bleibt bei den in der Heizkamera untersuchten Mischungen bis ca. 850 °C konstant. Ab 850 °C steigt die Plagioklas-Kurve in den tonmineralreichen Mischungen steil an. In der kalkreichen Mischung SZM + Cc wird nur sehr wenig Plagioklas neugebildet. Für die Entstehung des Plagioklases kommen folgende Bildungsmechanismen in Frage:



Gehlenit + SiO₂/Al₂O₃ → Anorthit
(aus Quarz + Tonmineralien)

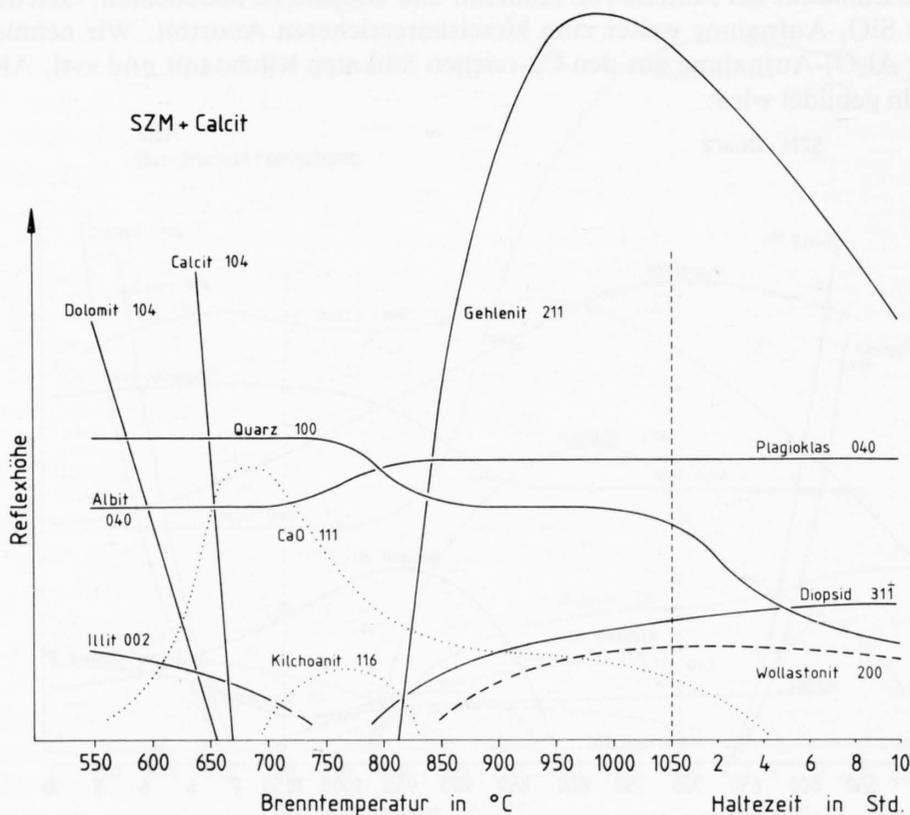
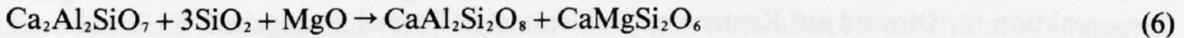


Fig. 89: Mineral-Reaktionskurven von SZM + Cc, Aufnahme mit der Röntgendiffraktometer-Heizkamera, Aufheizgeschwindigkeit: 1°/min.

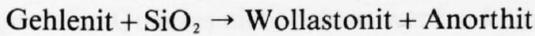
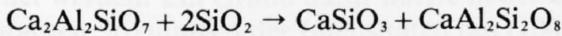


Wollastonit + $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ Anorthit
(aus Quarz + Tonmineralien)



Gehlenit + $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ (Dolomit) \rightarrow Anorthit + Diopsid
(aus Quarz + Tonmineralien)

Die von JANDER UND PETRI (1938) postulierte, aber experimentell nicht nachgewiesene Reaktion, bei welcher aus Gehlenit unter Aufnahme von SiO_2 Anorthit und Wollastonit



entstehen soll, erscheint uns aus folgenden Gründen unwahrscheinlich:

- Fig. 93 zeigt eine deutliche Wollastonit-Abnahme bei gleichzeitiger Plagioklas-Zunahme mit steigender Brenntemperatur. Also ist eher eine Bildung von Plagioklas auf Kosten von Wollastonit nach Formel (5) anzunehmen.
- Wollastonit konnte in den Heizkamera-Proben nur bei SZM + Cc in grösseren Mengen eindeutig nachgewiesen werden. Plagioklas jedoch wird vorallem in den tonmineralreichen Proben in beachtlichen Mengen neu gebildet.
- Nach PRINCE (1954) ist Wollastonit im System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ bei Anwesenheit von 10% MgO mit Quarz, Diopsid und Anorthit nicht koexistent, und deshalb in unseren Proben ähnlich dem Gehlenit auf Ca-reiche Inhomogenitätsbereiche beschränkt und auf den Gesamtchemismus bezogen nicht stabil (Fig. 86).

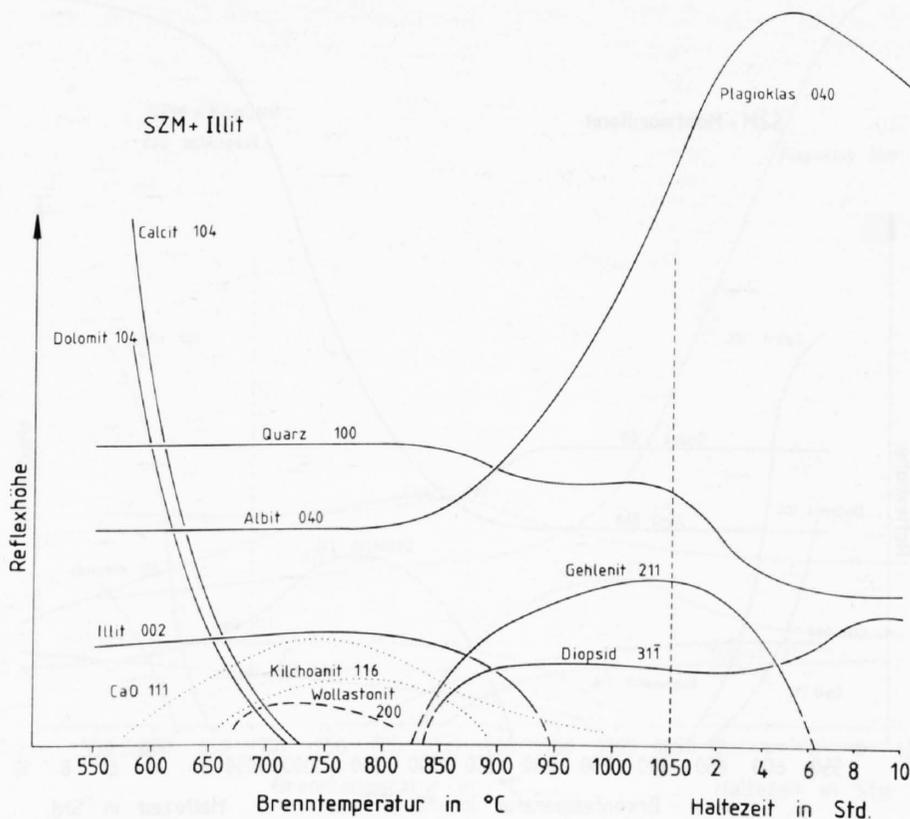
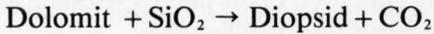
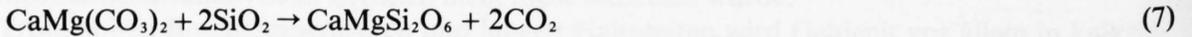


Fig. 90: Mineral-Reaktionskurven von SZM + I, Aufnahme mit der Röntgendiffraktometer-Heizkamera, Aufheizgeschwindigkeit: $1^\circ/\text{min}$.

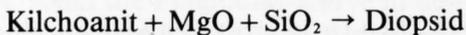
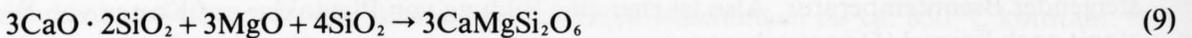
h) Bildung von Diopsid

Die Diopsid-Bildung setzt bei allen untersuchten Proben zwischen 800–850 °C ein. Die Intensität des 311-Reflexes bei $2\theta = 30.8^\circ$ nimmt mit steigender Brenntemperatur allmählich zu. Eine Diopsid-Zunahme bei höheren Temperaturen ist auch auf Fig. 94 zu erkennen. Eine mögliche Bildungsreaktion für Diopsid auf Kosten von Gehlenit ist in Formel (6) gegeben. Es ist auch die Entstehung von Diopsid aus Wollastonit unter teilweisem Calcium-Ersatz durch Magnesium denkbar (Formel 8).



(MgO aus Dolomit, SiO₂ aus Quarz und/oder Tonmineralien)

Diopsid-Bildung ist auch unter Aufnahme von MgO und SiO₂ aus Kilchoanit direkt denkbar:



(MgO aus Dolomit, SiO₂ aus Quarz und/oder Tonmineralien)

i) Bildung von hexagonalem Anorthit

PETERS und JENNY (1973) beschrieben die Bildung von hexagonalem Anorthit vorwiegend in der Fraktion $\leq 2\mu$. Nach den Autoren wandelt er sich mit längeren Haltezeiten in die stabilere tri-

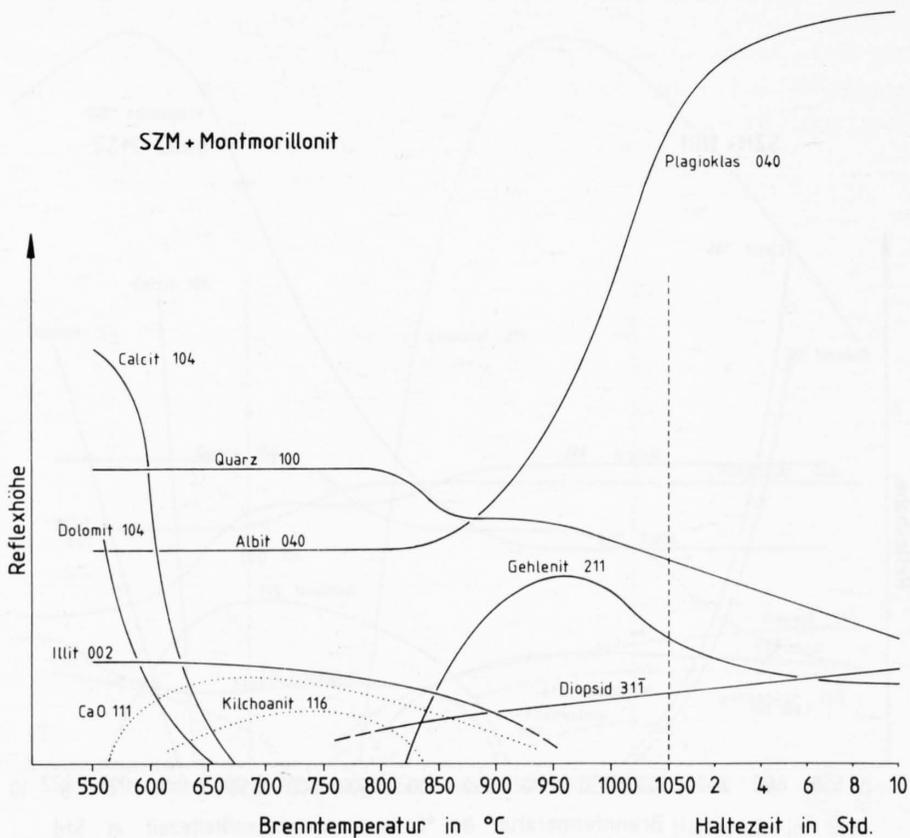


Fig. 91: Mineral-Reaktionskurven von SZM + M, Aufnahme mit der Röntgendiffraktometer-Heizkamera, Aufheizgeschwindigkeit: 1°/min.

kline Modifikation um. Wir konnten in unserem Probematerial hexagonalen Anorthit nicht eindeutig nachweisen.

j) Quarzabnahme

Eine deutliche Abnahme des (100)-Reflexes von Quarz ist in allen Heizdiffraktogrammen zu beobachten. IBERG (1971) konnte mit Hilfe der Quarzbilanz zeigen, dass im untersuchten Rohmaterial Quarz in zwei Stufen umgesetzt wird: In einer ersten Stufe zwischen 600 und 800 °C durch Reaktion des Quarzes mit CaO und in einer zweiten Stufe oberhalb 900 °C.

Unsere untersuchten Proben verhalten sich bezüglich der Quarz-Reaktionskurven verschieden. Die erste Stufe nach IBERG (1971) konnte mit der Heizkamera in keiner unserer Proben beobachtet werden. Ein Grund dafür dürfte in der Ungenauigkeit der Methode liegen, bedingt durch die starken Streuungen der Intensitäten des (100)-Reflexes von Quarz, wodurch kleinere Mengen umgesetzten Quarzes nicht erfasst werden können. Dass aber Quarz in diesem Temperaturbereich umgesetzt wird, ist in Kap. 6.5.3 beschrieben.

Bei der Probe SZM + Qz nimmt der Quarzgehalt ab 700 °C bis Ende der Haltezeit kontinuierlich ab. Die Durchschnittsmischung SZM und die Probe SZM + K zeigen verstärkte Quarz-Abnahme ab ca. 900 °C, SZM + M ab ca. 850 °C. Deutlich zweistufig verlaufen die Quarz-Reaktionskurven bei SZM + I und SZM + Cc. Die erste Stufe liegt zwischen 800–900 °C, wo die Bildung von Gehlenit, Diopsid und Anorthit einsetzt. Die zweite Stufe beginnt bei 1000–1050 °C und hält praktisch an, bis nur noch wenig oder kein Gehlenit mehr vorhanden ist. In dieser Stufe reagiert Gehlenit unter SiO₂-Aufnahme zum höher silifizierten Anorthit weiter (Formeln 4 und 6).

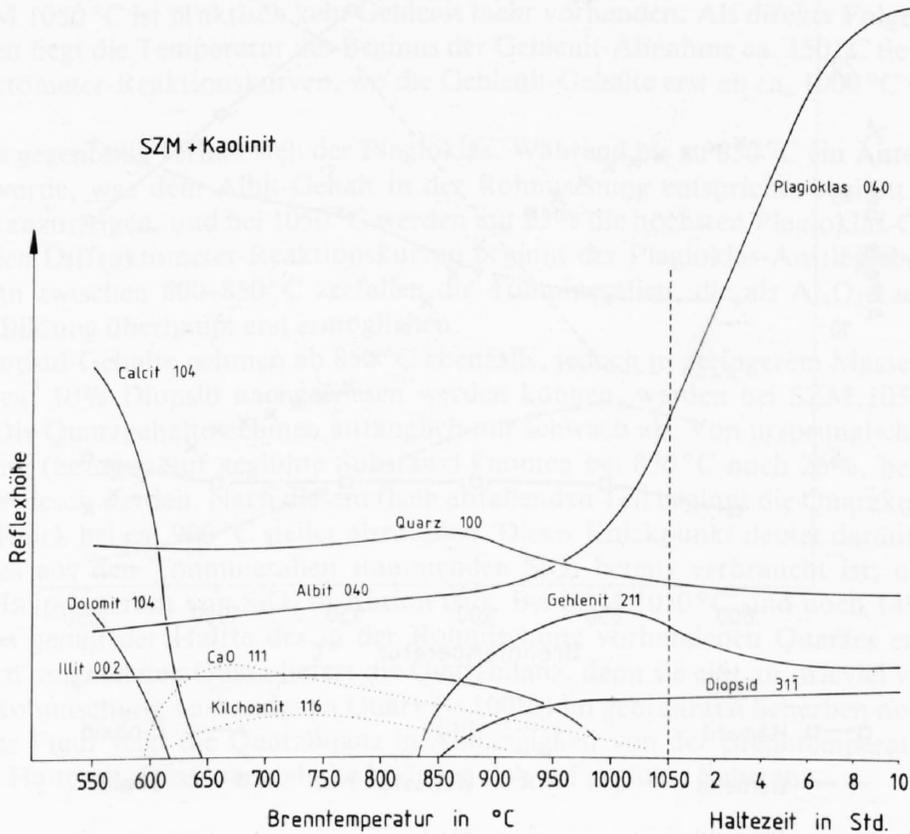


Fig. 92: Mineral-Reaktionskurven von SZM + K, Aufnahme mit der Röntgendiffraktometer-Heizkamera, Aufheizgeschwindigkeit: 1 °/min.

6.5.3 Die mineralogische Zusammensetzung der gebrannten Durchschnittsproben SZM

a) Abhängigkeit von der Garbrandtemperatur

Fig. 93 zeigt die Veränderung der mineralogischen Zusammensetzung bei steigender Brenntemperatur bei einer jeweiligen Haltezeit von 10 Stunden.

Im Unterschied zu den Reaktionskurven aus der Heizkamera kommt in dieser Darstellung die kontinuierliche Abnahme des Wollastonit-Anteils mit steigender Brenntemperatur als Folge der 10stündigen Haltezeit deutlicher zum Ausdruck. Die höchsten Wollastonit-Gehalte, ca. 16%, wurden bei SZM 800 °C und SZM 850 °C bestimmt. Ab 850 °C nimmt der Wollastonit-Anteil praktisch gleichmässig ab, und bei einer Garbrandtemperatur von 1050 °C ist nur noch wenig Wollastonit vorhanden. Aufnahmen mit der Mikrosonde (vgl. Kap. 6.5.6) zeigen, dass sich der noch vorhandene Wollastonit auf einzelne relativ grosse, monomineralische Aggregate beschränkt, bei welchen es sich um ehemalige grössere, nicht vollständig umgewandelte kieselige Kalkkörner handeln könnte. Fein verteilter Wollastonit in der Matrix dürfte im Kontakt mit Tonmineralien unter Al_2O_3 - und SiO_2 -Aufnahme zu Anorthit weiter reagiert haben (Formel 5).

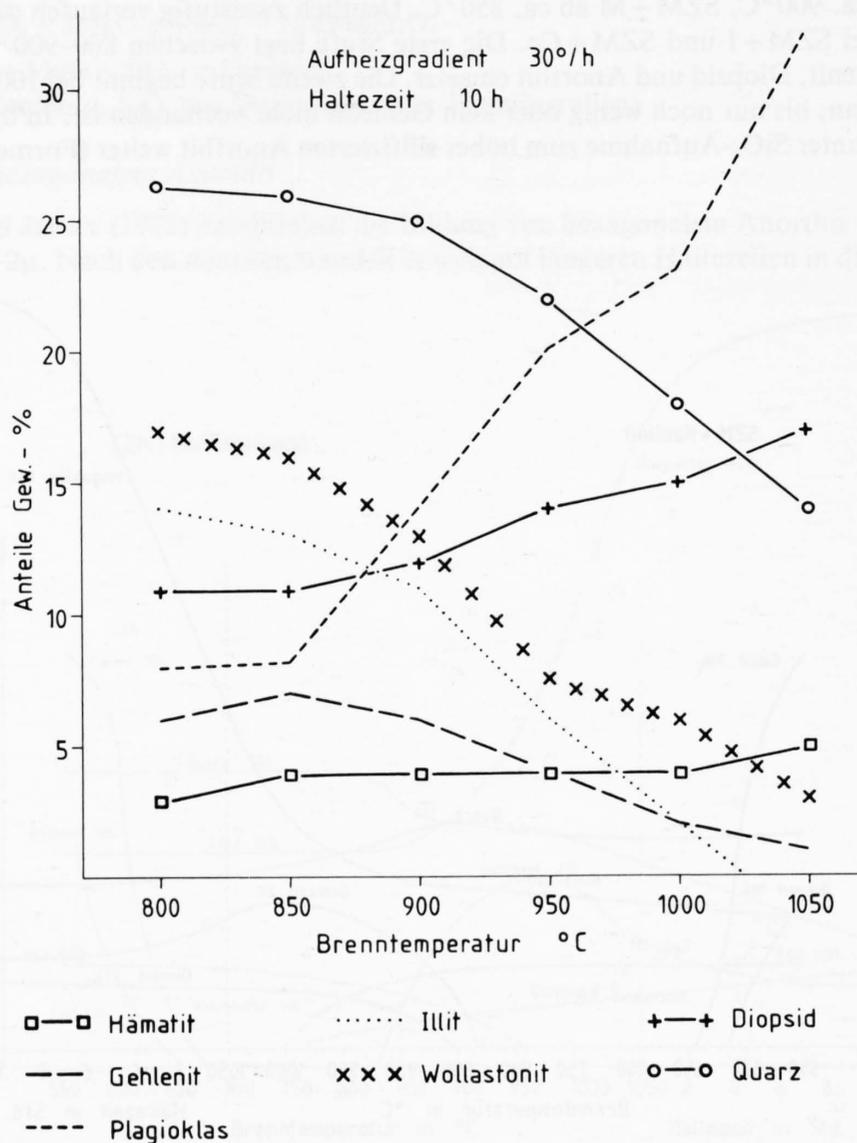


Fig. 93: Entwicklung der mineralogischen Zusammensetzung der bei verschiedenen Garbrandtemperaturen gebrannten Proben der Durchschnittsmischung SZM, Haltezeit: 10 h.

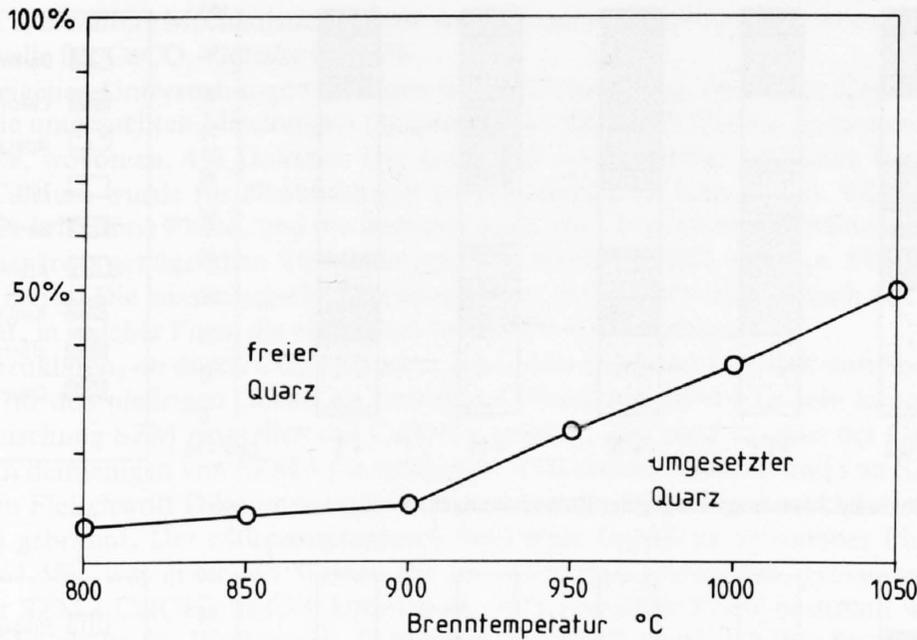


Fig. 94: Freier und umgesetzter Quarz der Durchschnittsmischung SZM in Abhängigkeit von der Brenntemperatur = Quarzbilanz in % bezogen auf Quarzgehalt in der Rohmischung (= 100%).

Die Gehlenit-Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf, die Gehalte sind jedoch wesentlich geringer. Der maximale Gehalt beträgt ca. 7% bei 850 °C, darüber nehmen die Anteile kontinuierlich ab. Bei SZM 1050 °C ist praktisch kein Gehlenit mehr vorhanden. Als direkte Folge der 10stündigen Haltezeit liegt die Temperatur des Beginns der Gehlenit-Abnahme ca. 150 °C tiefer als auf den Heizdiffraktometer-Reaktionskurven, wo die Gehlenit-Gehalte erst ab ca. 1000 °C wieder abnehmen.

Gerade gegenteilig verhält sich der Plagioklas. Während bis zu 850 °C ein Anteil von ca. 8% bestimmt wurde, was dem Albit-Gehalt in der Rohmischung entspricht, beginnt die Kurve ab 850 °C steil anzusteigen, und bei 1050 °C werden mit 25% die höchsten Plagioklas-Gehalte festgestellt. Bei den Diffraktometer-Reaktionskurven beginnt der Plagioklas-Anstieg ebenfalls bei ca. 850 °C, denn zwischen 800–850 °C zerfallen die Tonminerale, die als Al₂O₃-Lieferanten eine Plagioklas-Bildung überhaupt erst ermöglichen.

Die Diopsid-Gehalte nehmen ab 850 °C ebenfalls, jedoch in geringerer Masse zu. Während bei 800 °C ca. 10% Diopsid nachgewiesen werden können, werden bei SZM 1050 °C ca. 17% bestimmt. Die Quarzgehalte nehmen anfänglich nur schwach ab. Von ursprünglich 28,5% in der Rohmischung (bezogen auf geglühte Substanz) konnten bei 850 °C noch 26%, bei 900 °C noch 25% nachgewiesen werden. Nach diesem flach abfallenden Teil beginnt die Quarzkurve mit einem deutlichen Knick bei ca. 900 °C steiler abzufallen. Dieser Knickpunkt deutet darauf hin, dass ein Grossteil des aus den Tonmineralien stammenden SiO₂ bereits verbraucht ist, und ab 900 °C Quarz als Hauptlieferant von SiO₂ in Aktion tritt. Bei SZM 1050 °C sind noch 14% Quarz vorhanden, was genau der Hälfte des in der Rohmischung vorhandenen Quarzes entspricht. Ein Mass für den umgesetzten Quarz liefert die Quarzbilanz, denn sie gibt an, wieviel vom ursprünglich in der Rohmischung vorhandenen Quarz (= 100%) im gebrannten Scherben noch vorhanden ist. Folgende Figur zeigt die Quarzbilanz in Abhängigkeit von der Brenntemperatur bei jeweils 10stündiger Haltezeit. Die Quarzgehalte beziehen sich auf geglühte Substanz.

b) Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Rohmischung

Die mineralogischen Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen und der bei 1000 °C und 10 h Haltezeit gebrannten Laborproben sind in den folgenden Fig. 95 und 96 dargestellt:

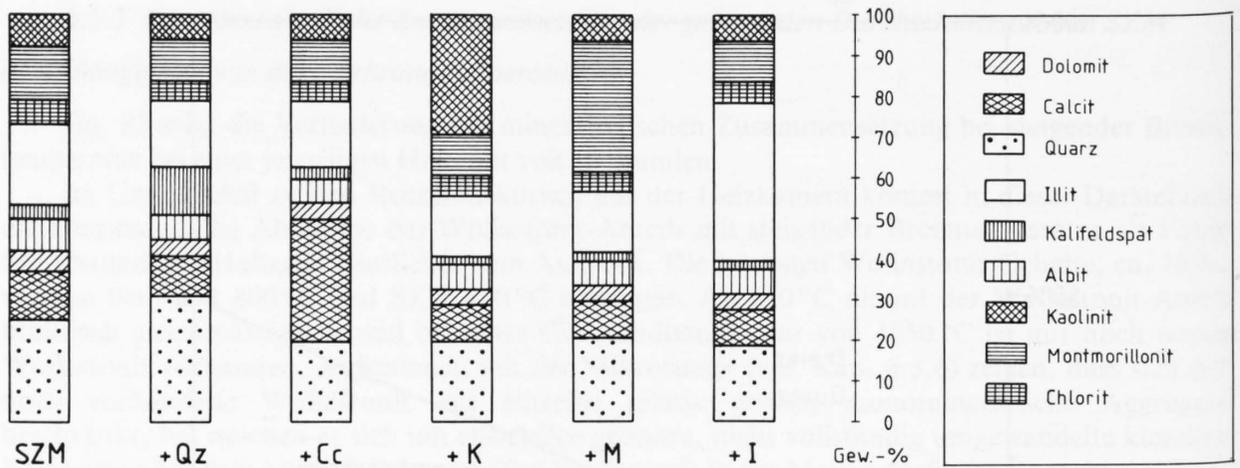


Fig. 95: Mineralogische Zusammensetzung der Rohmischungen.

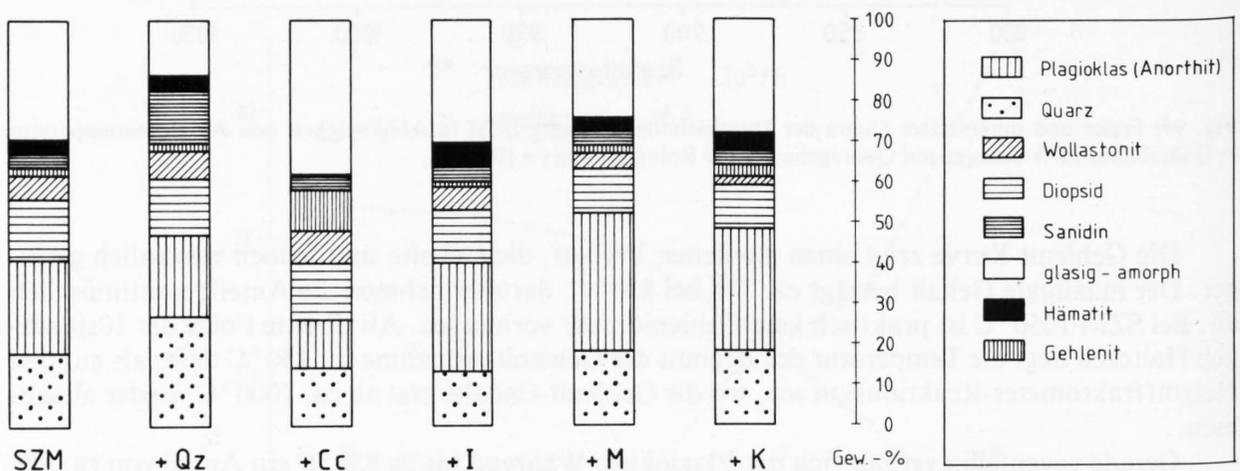


Fig. 96: Mineralogische Zusammensetzung der bei 1000°C gebrannten Laborproben, Aufheizgradient: 30°/h, Haltezeit: 10 h.

Die tonmineralreichen Mischungen zeichnen sich durch eine hohe Anorthit-Neubildungsrate aus. Die Probe SZM + Cc führt als einzige reichlich Gehlenit. Anorthit wurde nur sehr wenig neugebildet, und der Hämatit-Gehalt liegt ebenfalls deutlich unterhalb demjenigen der andern Proben (vgl. Kap. 6.3.8). Deutliche Unterschiede lassen sich in der Quarzbilanz erkennen. Die Mischungen SZM + K und SZM + M weisen mit 14% resp. 12% mit Abstand die geringsten Quarzbilanzen auf, was angesichts des hohen Anorthitanteils eher erstaunt. Offenbar liefern Montmorillonit und Kaolinit genügend SiO₂ für die Anorthitbildung. Für SZM + K wird die geringe Quarzbilanz im Heizdiffraktogramm bestätigt. SZM + I weist mit 37% einen wesentlich höheren Quarzumsatz auf, die Anorthit-Neubildung ist etwas geringer als bei SZM + K und SZM + M.

Der glasig-amorphe Anteil schwankt um 30%. Einzig SZM + Cc liegt mit 41% deutlich höher, was angesichts der kristallisationsfördernden Wirkung von Calcium (PETERS und IBERG 1978) eher erstaunlich ist. Offenbar bewirkt die CaCO₃-Zugabe zwei Reaktionen:

- 1) CaO ist reaktionsfreudig und wirkt beim Brennen als Mineralisator: Es entstehen Calcium-Silikate und/oder Calcium-Aluminium-Silikate.
- 2) Der Austritt von CO₂ bewirkt eine Aufweitung des Gefüges, setzt dadurch die Anzahl Kontaktstellen zwischen Reaktionspartnern wesentlich herab und verhindert so, dass Teilchen wie CaO, Al₂O₃ und SiO₂ ihren Partnern zur Bildung von Ca-Al-Silikaten begegnen können.

Der in 2) erwähnte Mechanismus wurde von STEGMÜLLER (1956) beschrieben. Er setzt die kritische Schwelle für CaCO_3 -Gehalte bei 10%.

Nach eigenen Untersuchungen gelangen wir zur Feststellung, dass diese Grenze zu tief angesetzt ist. Die untersuchten Mischungen (ausgenommen SZM + Cc) haben Gesamtcarbonatgehalte von 13–17%, wovon ca. 4% Dolomit. Der kristalline Anteil beträgt bei diesen Proben ca. 70%, und alles Calcium wurde für Neubildungen aufgebraucht (vgl. Kap. 6.5.5). SZM + Cc hingegen hat nur 60% kristalline Phase, und die Berechnungen aus Chemismus und Mineralbestand haben ergeben, dass trotz genügendem Vorhandensein von Al_2O_3 und SiO_2 noch ca. 8% nicht reagiertes CaO übrig bleibt. Die nasschemische Bestimmung des freien CaO ergab jedoch nur 2,7%, und es ist nicht klar, in welcher Form die verbleibenden ca. 5% CaO vorliegen.

Um abzuklären, ob durch CO_2 -Diffusion eine Aufweitung des Gefüges stattfindet und damit ein Grund für den niedrigen Gehalt an kristalliner Phase von SZM + Cc sein könnte, wurde die Ausgangsmischung SZM zusätzlich mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versetzt, und zwar so, dass der CaO-Gehalt der Probe gleich demjenigen von SZM + Cc entsprach. Von diesem Material und von SZM + Cc wurden mit dem Fleischwolf Dilatometerstäbchen gepresst, getrocknet und anschliessend im Dilatometer-Ofen gebrannt. Der röntgenographisch bestimmte Gehalt an kristalliner Phase ergab für SZM + Cc 61,5%, was etwa den Werten der im Laborofen gebrannten, grösseren Proben entspricht. Für SZM + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jedoch konnten ca. 76% kristalline Phase bestimmt werden, wobei vor allem die Gehalte für Wollastonit, Diopsid und Gehlenit deutlich höher liegen. Dass sich die Reaktionspartner bei SZM + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ näher kommen, zeigt sich auch in der ca. dreifachen Brennschwindung dieser Probe gegenüber SZM + Cc.

c) Abhängigkeit vom Aufheizgradienten und der Haltezeit

Der Einfluss von Aufheizgradient und Haltezeit auf die Mineralogie des gebrannten Scherbens ist im Vergleich zum Einfluss der Garbrandtemperatur äusserst gering. Der höhere Aufheizgradient der Probe SZM 120/1000/10 ($120^\circ\text{C}/\text{h}$) verändert die Mineralogie gegenüber SZM 30/1000/10 ($30^\circ\text{C}/\text{h}$) praktisch nicht. Einzig die verschiedenen langen Haltezeiten haben Einfluss auf bestimmte Mineralien. Die kurze Haltezeit von 2 h bei SZM 30/1000/2 bewirkt einen höheren CaO-Gehalt (0,5%) gegenüber demjenigen von SZM 30/1000/10 (0,3%). Die zusätzliche 8stündige Haltezeit von SZM 30/1000/18 jedoch wirkt sich nicht mehr aus auf den CaO-Gehalt, dagegen aber stark auf den Wollastonit-Gehalt, welcher von 6% bei SZM 30/1000/10 auf Null reduziert wird. Der Einfluss auf die Quarzbilanz von Haltezeit und Aufheizgradient ist im untersuchten Material unwesentlich.

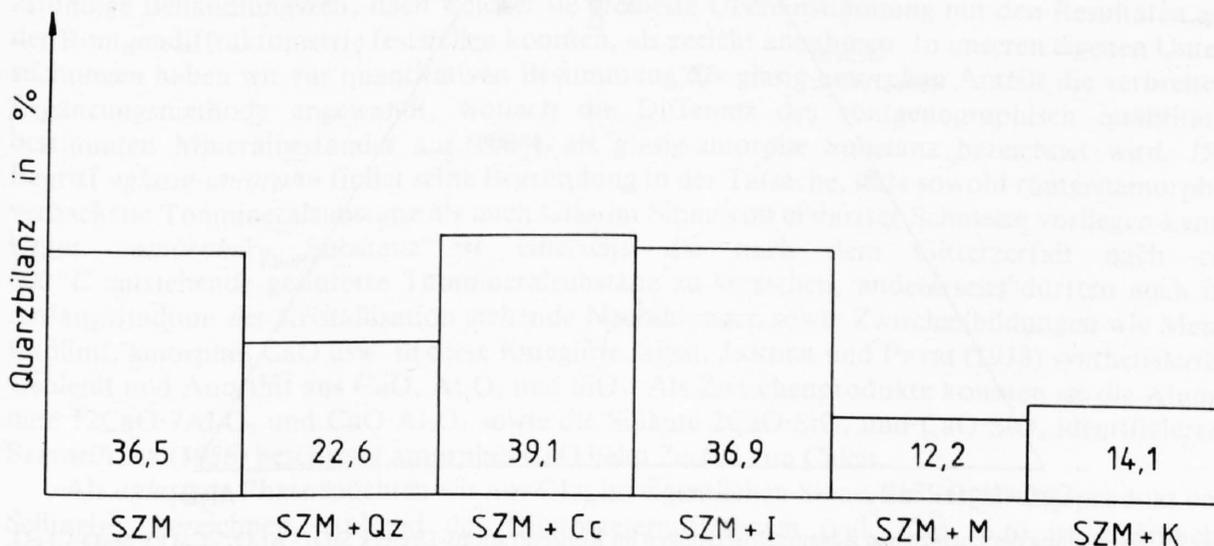


Fig. 97: Quarzbilanzen der bei 1000°C und 10 h Haltezeit gebrannten Laborproben in %, bezogen auf den Quarzgehalt der jeweiligen Rohmischung (= 100%).

6.5.4 Beziehung zwischen Chemismus und Mineralbestand

Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung dient unter anderem zur quantitativen Überprüfung des diffraktometrisch ermittelten Mineralbestandes. Um eine bessere Übersicht zu erhalten, wurden die Chemismen im für die Keramik klassischen Dreieck $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ dargestellt. Da die im Scherben vorhandenen Ca- und Ca-Al-Silikate z. T. auch Mg und Fe einbauen, wurden MgO und FeO ebenfalls in die CaO-Ecke genommen. Die untersuchten Proben liegen alle im Dreieck Quarz-Diopsid-Anorthit und dürften folglich keinen Wollastonit enthalten. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass genügend MgO zur Diopsid-Bildung vorhanden ist. Andernfalls wird Wollastonit gebildet und das gültige Dreieck heisst dann Quarz-Wollastonit-Anorthit. In diesem Fall wäre Wollastonit auch bei Gleichgewichtsbedingungen stabil. Da aber in allen untersuchten Proben genügend MgO zur Diopsid-Bildung vorhanden ist (vgl. Tab. 36), sollte es eigentlich nicht zur Wollastonit-Bildung kommen. Dass er trotzdem gebildet wird, dürfte auf Inhomogenitäten im Chemismus zurückzuführen sein. Einerseits kann Wollastonit an Kontakten zwischen Kalk- und Quarzkörnern entstehen, andererseits darf angenommen werden, dass das aus den Dolomitmikrokrnern stammende MgO nicht genügend fein und regelmässig verteilt ist, um eine Wollastonit-Bildung zu verhindern. Gehlenit liegt ausserhalb der beiden erwähnten Dreiecke und sollte in den untersuchten Scherben gleichfalls nicht existieren. Sein Vorhandensein ist ebenfalls auf Inhomogenitäten zurückzuführen. Er reagiert mit steigender Brenntemperatur oder längerer Haltezeit zum Si-reicheren Anorthit weiter (vgl. Kap. 6.5.2).

6.5.5 Der amorphe und glasige Anteil

Dass in gebrannten Ziegeleiprodukten neben den kristallinen Mineralien auch Anteile amorph oder glasiger Substanz vorliegen, ist seit langem bekannt. Es wurden schon verschiedenste Methoden angewandt, um die amorphe Phase qualitativ und quantitativ zu erfassen.

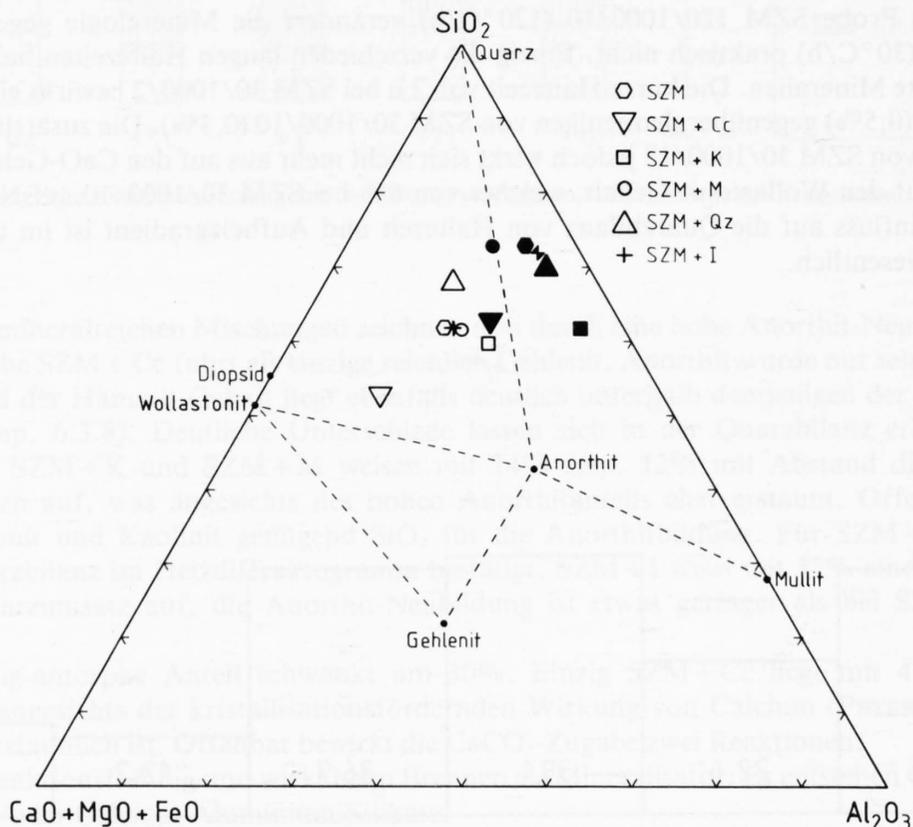


Fig. 98: Darstellung der chemischen Zusammensetzungen im Konzentrations-Dreieck $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO}$. Leere Symbole: Zusammensetzung der Rohmischungen. Ausgefüllte Symbole: Ungefähre Zusammensetzung der glasig-amorphen Anteile.

Tabelle 35: Chemische Zusammensetzungen der Laborproben

	SZM	SZM + Qz	SZM + Cc	SZM + K	SZM + M	SZM + I
SiO ₂	51,79	57,77	41,17	50,85	52,14	52,18
Al ₂ O ₃	13,76	12,94	10,94	19,38	15,54	15,35
Fe ₂ O ₃	4,97	3,99	3,89	4,05	4,59	5,55
MgO	3,22	2,55	2,67	2,48	3,27	3,29
CaO	9,70	7,65	19,21	7,53	8,63	7,62
K ₂ O	2,42	3,44	1,92	2,12	2,00	3,89
MnO	0,06	0,05	0,05	0,20	0,08	0,07
TiO ₂	0,65	0,59	0,52	0,54	0,60	0,70
P ₂ O ₅	0,14	0,14	0,12	0,13	0,13	0,14
Na ₂ O	0,62	0,46	0,45	0,48	0,75	0,46
Glühverlust (GV)	12,81	10,31	19,07	12,72	12,41	10,98
Summe:	100,14	99,90	100,02	100,48	100,15	100,25
Anteil CO ₂ am GV	8,80	7,00	15,80	6,80	7,50	6,90

HEDGES (1961) versuchte mittels Dichte-Separation die Glasphase zu isolieren, musste aber feststellen, dass die amorphe Phase nicht in einem bestimmten Dichtebereich angereichert ist. BERTOLDI (1976) erwähnte, dass mittels lichtmikroskopischer Untersuchungen an Bruchstücken, An- und Dünnschliffen der amorphe oder glasige Anteil sehr einfach quantitativ zu erfassen sei. Ebenfalls seien gute Resultate mittels Rasterelektronenmikroskopie zu erzielen. Nach eigenen Untersuchungen können wir die Erfahrungen BERTOLDIS nicht bestätigen. Es gelang uns weder licht- noch rasterelektronenmikroskopisch quantitative Aussagen bezüglich des glasig-amorphen Anteils zu machen. Selbst eine qualitative Aussage ist schwierig und nur bedingt möglich.

KONOPICKY und KOEHLER (1958) konnten durch 2stündige Behandlung mit 1%iger Flußsäure die glasig-amorphen Anteile, einschliesslich der subkristallinen Bestandteile, herauslösen. Es scheint jedoch, dass diese Methode zur quantitativen Glasbestimmung nicht sehr geeignet ist. Zumindest ist sie ungenauer als die röntgendiffraktometrische Bestimmung. Die Autoren haben die Methode insofern an den Resultaten aus der Röntgendiffraktometrie geeicht, als dass sie die 2stündige Behandlungszeit, nach welcher sie die beste Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Röntgendiffraktometrie feststellen konnten, als geeicht annahmen. In unseren eigenen Untersuchungen haben wir zur quantitativen Bestimmung des glasig-amorphen Anteils die verbreitete Ergänzungsmethode angewandt, wonach die Differenz des röntgenographisch quantitativ bestimmten Mineralbestandes auf 100% als glasig-amorphe Substanz bezeichnet wird. Der Begriff «glasig-amorph» findet seine Begründung in der Tatsache, dass sowohl röntgenamorphe, verbackene Tonmineralsubstanz als auch Glas im Sinne von erstarrter Schmelze vorliegen kann. Unter «amorpher» Substanz ist einerseits die nach dem Gitterzerfall nach ca. 800 °C entstehende gesinterte Tonmineralsubstanz zu verstehen, andererseits dürften auch im Anfangsstadium der Kristallisation stehende Neubildungen sowie Zwischenbildungen wie Meta-Kaolinit, amorphes CaO usw. in diese Kategorie fallen. JANDER und PETRI (1938) synthetisierten Gehlenit und Anorthit aus CaO, Al₂O₃ und SiO₂. Als Zwischenprodukte konnten sie die Aluminate 12CaO·7Al₂O₃ und CaO·Al₂O₃ sowie die Silikate 2CaO·SiO₂ und CaO·SiO₂ identifizieren. STEGMÜLLER (1956) beschreibt amorphes CaO beim Zerfall von Calcit.

Als «glasige» Phase möchten wir nur Glas im eigentlichen Sinne, als Erstarrungsprodukt von Schmelze, bezeichnen. Anhand der Dilatometeraufnahmen (vgl. Kap. 6.6) ist eigentliche Schmelzsinterung erst ab ca. 1060 °C, bei der Illit-Probe etwas früher, zu erwarten. Diese Tatsache schliesst Teilschmelzen in Inhomogenitätsbereichen jedoch nicht aus.

Die chemische Zusammensetzung des glasig-amorphen Anteils lässt sich rechnerisch aus der Differenz zwischen dem Gesamtchemismus und dem Chemismus des kristallinen Anteils ermitteln. Folgende Erkenntnisse können aus diesen Berechnungen gewonnen werden:

- Ca wird ausser in SZM + Cc in allen Proben zur Bildung von Ca-Silikaten und Ca-Al-Silikaten aufgebraucht, was bedeutet, dass dieses Kation stark dazu neigt, kristalline Phasen zu bilden. PETERS und JENNI (1973) konnten in ihrem Material dieselbe Tendenz beobachten.
- Das gleiche gilt für Fe. Vor allem bei höheren Brenntemperaturen treten negative Fe-Bilanzen auf. Vermutlich liegen die röntgenographisch ermittelten Hämatit-Gehalte etwas zu hoch.
- Die glasig-amorphe Substanz besteht aus SiO₂, Al₂O₃, K₂O und MgO, wobei SiO₂ bei allen Proben gegenüber Al₂O₃ überwiegt.
- Bei der Probe SZM + Cc wird - im Gegensatz zu allen anderen Proben - Fe und Ca in den kristallinen Phasen nicht vollständig aufgebraucht.

Tabelle 36: Chemische Zusammensetzungen der für die Berechnungen verwendeten Mineralien (Gew.-%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	K ₂ O
Anorthit	43,19	36,65	20,16			
Wollastonit	51,71		48,29			
Diopsid*	54,07		25,24	15,00	5,69	
Gehlenit	21,91	37,18	40,91			
Illit	46,00	39,00			15,00	
Quarz	100,00					

* Diopsid mit 20 Mol-% Hedenbergit

Die chemischen Zusammensetzungen der glasig-amorphen Anteile sind in den Fig. 99 und 100 dargestellt. Aus Fig. 99 geht hervor, dass sie sich mit steigender Brenntemperatur parallel der SiO₂-Al₂O₃-Kante im Si-Al-Ca-Dreieck in Richtung SiO₂-Ecke verschieben. Gleichzeitig wird eine Abnahme des MgO beobachtet, was in direktem Zusammenhang mit dem steigenden Diopsidgehalt bei höherer Brenntemperatur steht. Bei den Schwachbränden 800, 850 und 900 °C ist der glasig-amorphe Anteil Al₂O₃-reich, SiO₂:Al₂O₃ = 3:2. Der Umstand, dass alle drei Schwachbrände gleichviel nichtkristalline Substanz enthalten, die chemischen Zusammensetzungen nahe beieinander liegen und Al₂O₃-reich sind, lässt den Schluss zu, dass der nichtkristalline Anteil dieser Proben als «amorph» im eigentlichen Sinne bezeichnet werden darf und vermutlich in Form verbackener Tonmineralsubstanz vorliegt. Das Vorhandensein eutektischer Teilschmelzen ist bei diesen Brenntemperaturen unwahrscheinlich. Eine zweite Probengruppe mit den Brenntemperaturen 950 bis 1050 °C und den Zusätzen Illit und Montmorillonit liegt näher bei der SiO₂-Ecke, SiO₂:Al₂O₃ = 3:1.

Ihre Zusammensetzungen liegen nahe denjenigen der Eutektika EK und EE von SCHAIRER. Für diese Proben kann neben amorpher Phase auch Glasphase s. s. angenommen werden. Die Zusammensetzung des glasig-amorphen Anteils der bei 1000 °C gebrannten Probe SZM + Kaolinit ist der chemischen Zusammensetzung des Rohmaterials entsprechend Al₂O₃-reicher.

Die Vermutung, dass sich ab 950 °C eutektische Schmelzen der ungefähren Zusammensetzung von EE und EK in geringen Mengen bilden, wird durch den sprunghaften Anstieg des glasig-amorphen Anteils ab 950 °C erhärtet (Fig. 99).

6.5.6 Mikrosondenanalysen

Ziel der Mikrosondenanalyse war, genauere Kenntnisse über das Auftreten und die Verteilung der kristallinen und amorphen Phasen im Scherben zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden an

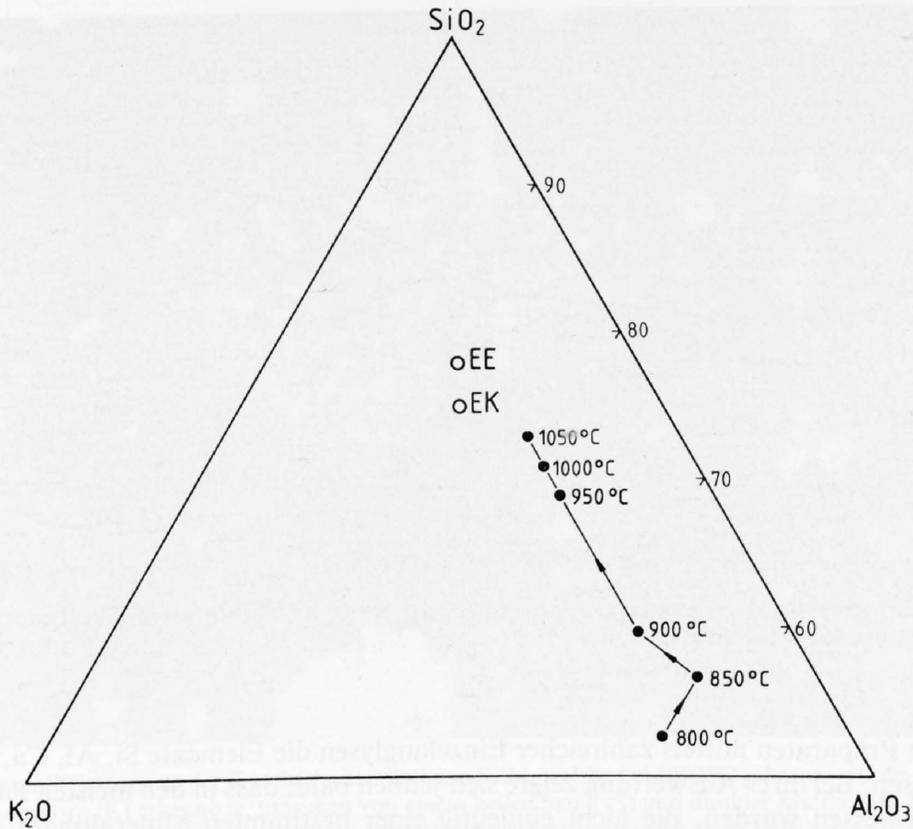


Fig. 99: Ungefähre Zusammensetzung der glasig-amorphen Anteile der bei verschiedenen Temperaturen und 10 h Haltezeit gebrannten Durchschnittsmischung SZM im Dreieck SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O . EE und EK bedeuten die im Text erwähnten Eutektika von SCHAIRER.

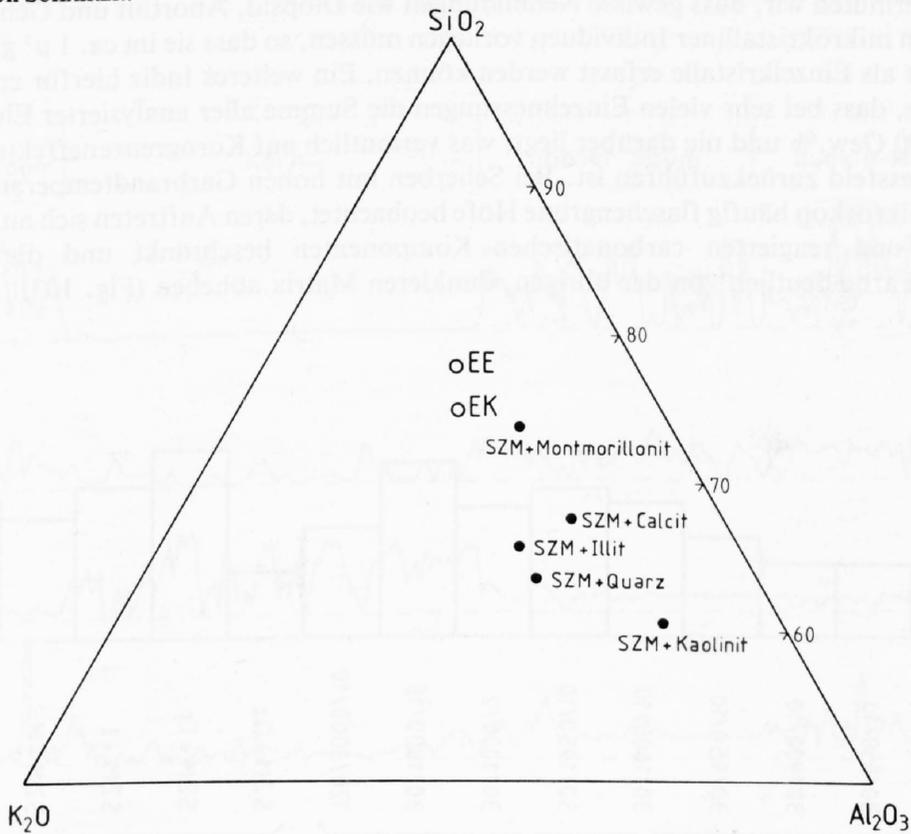


Fig. 100: Ungefähre Zusammensetzung der glasig-amorphen Anteile der bei 1000°C und 10 h Haltezeit gebrannten Mischungen im Dreieck SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O . EE und EK bedeuten die im Text erwähnten Eutektika von SCHAIRER.

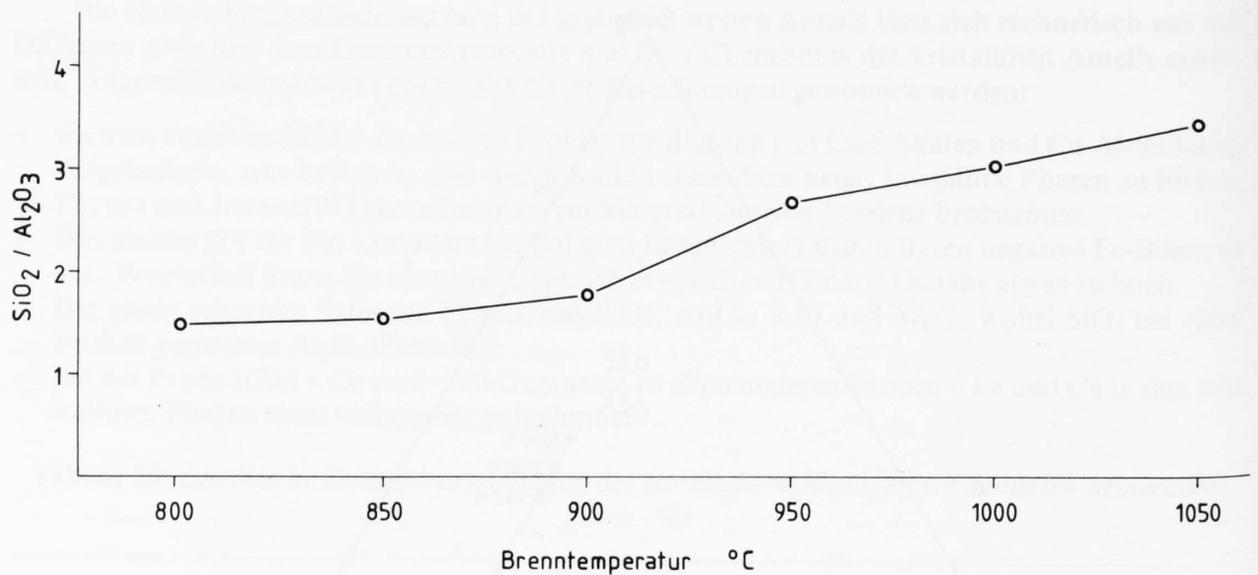


Fig. 101: Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ des glasig-amorphen Anteils der bei 10 h Haltezeit gebrannten Durchschnittsprobe SZM in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

verschiedenen Präparaten mittels zahlreicher Einzelanalysen die Elemente Si, Al, Ca, Mg, K, Na und Fe gemessen. Bei ihrer Auswertung zeigte sich jedoch bald, dass in den meisten Fällen Mischchemismen gemessen wurden, die nicht eindeutig einer bestimmten Mineralphase zuzuordnen waren. Als einzige Neubildung konnte mit Sicherheit Wollastonit bestimmt werden, dessen Auftreten sich auf den Bereich umgewandelter Karbonatkörner beschränkt. Auf Grund dieser Feststellungen vermuten wir, dass gewisse Neubildungen wie Diopsid, Anorthit und Gehlenit vorwiegend in Form mikrokristalliner Individuen vorliegen müssen, so dass sie im ca. $1 \mu^2$ grossen Messbereich nicht als Einzelkristalle erfasst werden können. Ein weiteres Indiz hierfür ergibt sich aus der Tatsache, dass bei sehr vielen Einzelmessungen die Summe aller analysierter Elemente deutlich unter 100 Gew. % und nie darüber liegt, was vermutlich auf Korngrenzeneffekte und Feinstporen im Messfeld zurückzuführen ist. Bei Scherben mit hohen Garbrandtemperaturen werden unter dem Mikroskop häufig flaschengrüne Höfe beobachtet, deren Auftreten sich auf das Umfeld von Poren und reagierten carbonatischen Komponenten beschränkt und die sich durch ihre hellere Farbe deutlich von der übrigen, dunkleren Matrix abheben (Fig. 103). Anhand von

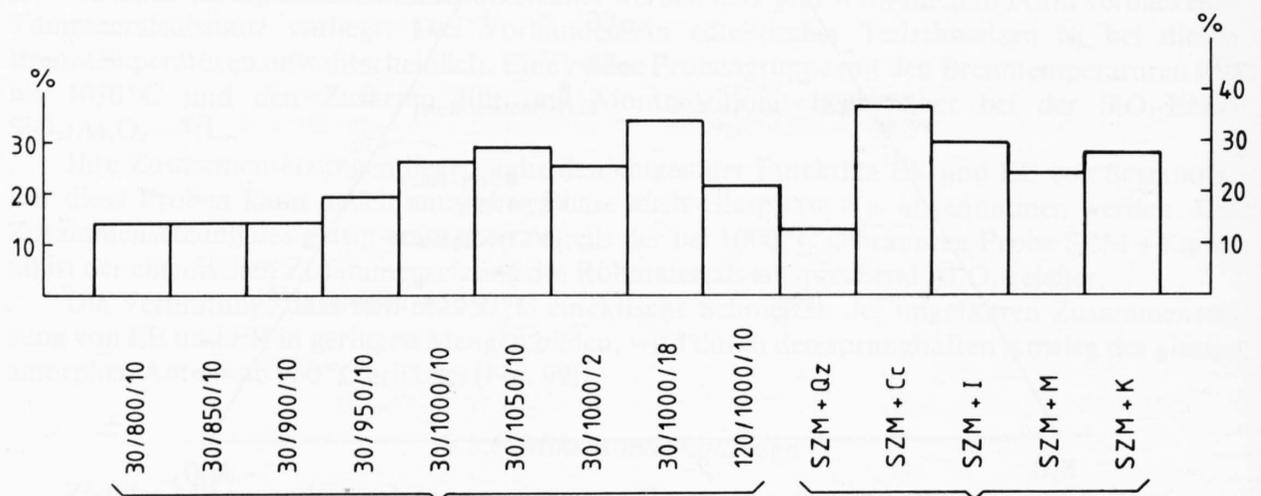


Fig. 102: Anteile glasig-amorpher Substanz in Gew.-% bestimmt als Differenz des kristallinen Anteils auf 100%.

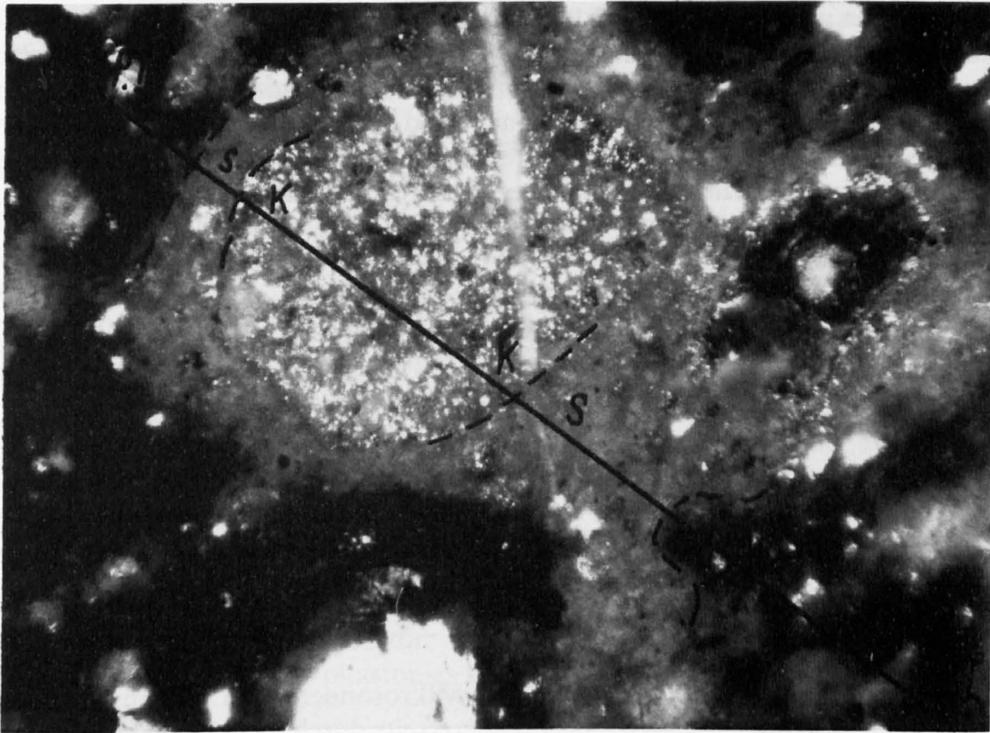


Fig. 103: Dünnschliffaufnahme der Durchschnittsmischung SZM, welche bei 1050 °C gebrannt wurde. In der Bildmitte ist ein Magerungskorn (K) erkennbar, umgeben von einem hellen Saum (S) und dunkler Matrix (M). Das in Figur 104 abgebildete Mikrosondenprofil verläuft von P I nach P II (Länge der Messstrecke ca. 1,3 mm).

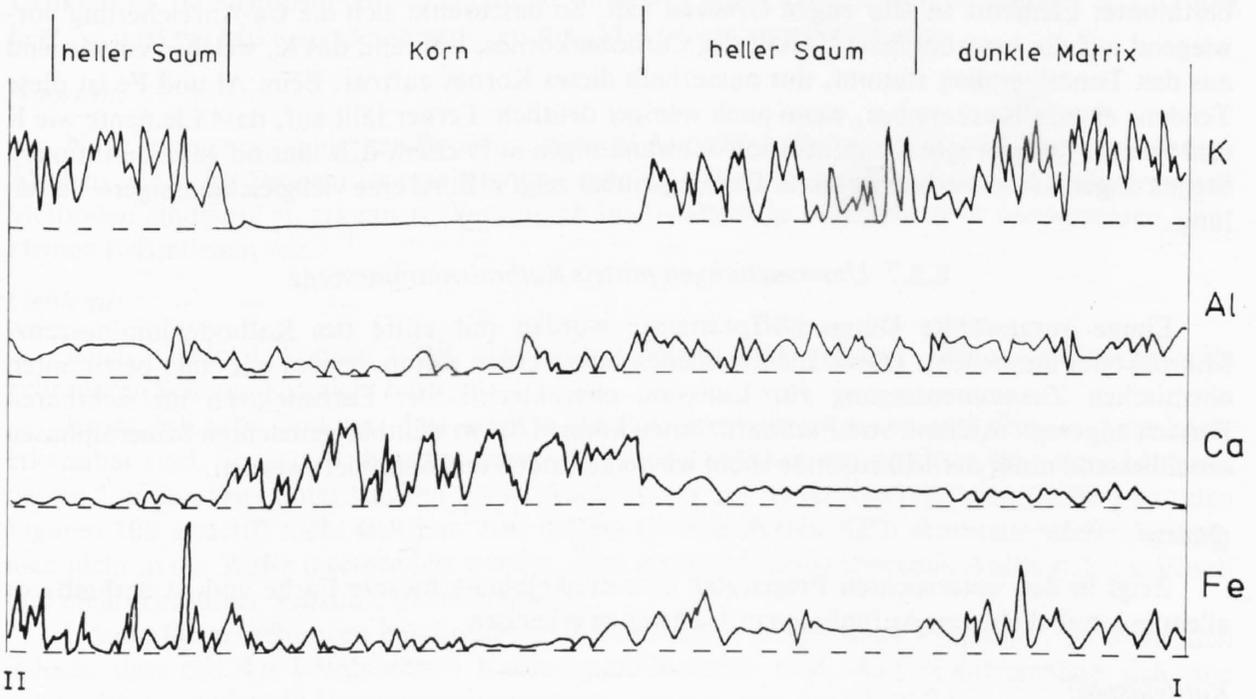


Fig. 104: Mikrosondenprofil der Elemente K, Al, Ca und Fe entlang der auf Figur 103 eingezeichneten Profilsur. (Länge der Messstrecke ca. 1.3 mm).

Mikrosondenprofilen wurden bei der auf 1050 °C gebrannten Durchschnittsmischung SZM die in Figur 103 erkennbaren Bereiche Magerungskorn – heller Saum – dunkle Matrix hinsichtlich der Veränderungen der Elemente Ca, Al, Fe und K untersucht (Fig. 104). Zusätzlich wurden in allen drei Bereichen chemische Gesamtanalysen gemacht und geprüft, ob sie mit bestimmten Mineralphasen assoziierbar sind. Die in Figur 104 untereinander abgebildeten Kurven lassen erkennen, dass die drei erwähnten Bereiche untereinander gut korrelierbar sind. Eine Feinkorrelation einzelner Impulse hingegen ist nicht möglich.

Korn:

Der zentrale Bereich des Kornes enthält praktisch nur Si und Ca zu etwa gleichen Teilen, was ziemlich genau der chemischen Zusammensetzung von Wollastonit entspricht. Gegen den Kornrand hin nimmt der Ca-Gehalt leicht ab, während die Al- und Fe-Anteile leicht ansteigen. Das verschiedentlich feststellbare, plötzliche Absinken des Ca-Reflexes auf Null hat seine Ursache darin, dass das Wollastonit-Aggregat feinverteilte Quarzkörner und Poren enthält. Wir vermuten, dass es sich bei diesem Korn ursprünglich um einen kieseligen Kalk handelt, welcher beim Brennen in ein feines, poröses Gemisch, bestehend aus neugebildetem Wollastonit und nicht reagiertem Quarz, umgewandelt wurde.

Heller Saum:

Der Übergang Korn/heller Saum ist auf dem Mikrosondenprofil gekennzeichnet, einerseits durch eine rasche Abnahme des Ca-Gehaltes, andererseits durch das plötzliche Auftreten von K. Der Fe-Anteil steigt an, ebenso das Al und Si.

Dunkle Matrix:

Der Chemismus der Matrix unterscheidet sich nicht sehr deutlich von derjenigen des hellen Saumes. Die Ca-Gehalte bleiben generell sehr niedrig, während die Al-, K- und Fe-Anteile noch leicht ansteigen. Der Si-Gehalt bleibt durchschnittlich unverändert.

Aus den Mikrosondenprofilen und Einzelanalysen geht hervor, dass sich die Mobilität bestimmter Elemente in sehr engen Grenzen hält. So beschränkt sich die Ca-Anreicherung vorwiegend auf die ursprüngliche Gestalt des Carbonatkornes, während das K, welches vorwiegend aus den Tonmineralien stammt, nur ausserhalb dieses Kornes auftritt. Beim Al und Fe ist diese Tendenz ebenfalls erkennbar, wenn auch weniger deutlich. Ferner fällt auf, dass Elemente wie K und Fe sehr ausgeprägte Konzentrationsschwankungen aufweisen, d. h. nur an ganz bestimmten Stellen angereichert vorhanden sind. Demgegenüber zeigt z. B. Al eine viel gleichmässige Verteilung.

6.5.7 Untersuchungen mittels Kathodenlumineszenz

Einige ausgewählte Dünnschliffpräparate wurden mit Hilfe des Kathodenlumineszenz-Mikroskopes untersucht. Durch Elektronenbeschuss werden Komponenten mit einer bestimmten chemischen Zusammensetzung zur Emission charakteristischer Farbspektren im sichtbaren Bereich angeregt. Anhand von Farbaufnahmen können die so sichtbar gemachten Mineralphasen anschliessend unter der Mikrosonde leicht wiedergefunden und analysiert werden.

Quarz:

Zeigt in den untersuchten Präparaten eine dunkelblau-schwarze Farbe und ist deshalb vor allem in kurzbelichteten Aufnahmen nur schwer zu erkennen.

Kalifeldspat:

Dieser ist auf Grund seiner leuchtend blauen Farbe (Fig. 107) leicht erkennbar. Mikrosondenmessungen haben gezeigt, dass die Kalifeldspäte, welche zusammen mit Quarz der Labormi-

schung SZM + Qz beigefügt wurden, sich chemisch nicht verändert haben, d. h. es erfolgte eine direkte Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation Sanidin, ohne dass ein Kationenaustausch erfolgte (z. B. K^+ durch Ca^{++}). Kalifeldspat zeigt demnach die Eigenschaften eines echten Magerungszusatzes.

Wollastonit:

Wollastonit zeigt eine weiss-gelbe Farbe und tritt, wie dies in den Figuren 106–108 erkennbar ist, in Form klar umgrenzter Aggregate und Säume auf. Das Aussehen und die Verteilung der Wollastonitaggregate lassen vermuten, dass er sich ausschliesslich als Umwandlungsprodukt an Stelle von Kalkkörnern bildete. Bei der Umwandlung von gröberen Kalkkomponenten entsteht häufig ein zentraler Hohlraum (Pore), umgeben von einem weissen Wollastonit-Saum. Die in den Figuren 106 und 107 beobachtbaren gelben Randzonen der Wollastonit-Aggregate erweisen sich meist als etwas Ca-ärmer, dafür Si- und Al-reicher.

Periklas:

Periklas (MgO) konnte anhand von Mikrosondenanalysen nachgewiesen werden. Er zeigt eine braun-rote Farbe, und sein Auftreten ist auf den zentralen Bereich ehemaliger Dolomitmörner beschränkt. Die Periklaskerne sind stets von einem Wollastonit-Saum umgeben (Fig. 107). Offenbar diffundierte das mobilere Ca zum Kornrand hin und reagierte dort mit dem Si aus den Tonmineralien oder Quarz zu Wollastonit, während das wenig mobile Mg im Kornzentrum zurückblieb.

Diopsid:

Magnesiumhaltige Minerale zeigen im Kathodenlumineszenz-Mikroskop häufig rote Farbtöne (z. B. Periklas). Wir vermuten deshalb, dass der magnesiumhaltige Diopsid in den leuchtend roten Körnern und Porensäumen, wie sie in den Fig. 106 und 108 erkennbar sind, angereichert ist. Obschon sämtliche Mikrosondenanalysen dieser roten Zonen erhöhte Mg-Gehalte ergaben, wurde in keinem Fall ein Ca : Mg(Fe) : Si-Verhältnis bestimmt, das der chemischen Zusammensetzung des Diopsides entsprechen würde. Recht häufig wurde ein Mg-Überschuss festgestellt. Denkbar ist, dass Diopsid feinverteilt und in äusserst kleinen Körnchen (Durchmesser $\leq 1 \mu$) vorliegt, so dass bei Mikrosondenmessungen stets Mischchemismen resultieren.

Anorthit:

Nach röntgenographischen Bestimmungen ist Anorthit in beträchtlichen Mengen vorhanden. Ähnlich wie beim Diopsid ist es aber nicht möglich, dieses Mineral mit den hier angewandten Methoden eindeutig zu erkennen. Vermutlich liegt auch diese Neubildung in feinverteilter, sehr kleinen Kriställchen vor.

Gehlenit:

Auch Gehlenit konnte nicht einwandfrei identifiziert werden. Seine Lumineszenz im gebrannten Scherben ist nicht bekannt.

Es ist durchaus denkbar, dass gewisse Minerale Lumineszenzen zeigen, die von Auge nicht erkennbar sind. So ist z. B. bekannt, dass bereits ein Fe-Anteil von 1% im Gitter eines Minerals dessen Lumineszenz unterdrücken kann. Auch Quarz mit seiner dunkelblauen Farbe ist in den Figuren 106 und 107 nicht sichtbar. Aus diesem Grunde dürfen Kathodenlumineszenz-Aufnahmen nicht in der Weise interpretiert werden, dass der nicht lumineszierende Anteil sich aus Poren und nichtkristalliner Substanz zusammensetzt.

Unsere Untersuchungen beschränkten sich auf einige ausgewählte Präparate. Es zeigte sich jedoch, dass mit der kombinierten Kathodenlumineszenz- und Mikrosondenanalyse sich eine neue, vielversprechende Untersuchungsmethode anbietet, von der wir glauben, dass mit systematischen Untersuchungen noch weitergehende Aussagen bezüglich Aufbau und Verteilung der Phasen in gebrannten Scherben möglich werden.

6.5.8 Beziehung zwischen Carbonatgehalt und Brennfarbe

Carbonatreiche Ziegelmischungen sind bekanntlich hellbrennend, d.h. die Farbe der gebrannten Produkte ist blass-gelb, im Gegensatz zu den rot-rotbraunen Farbtönen gebrannter carbonatärmerer Mischungen. Die Ursachen dieser Farbunterschiede wurden schon verschiedentlich diskutiert und die Autoren vertreten z. T. sehr verschiedene Ansichten.

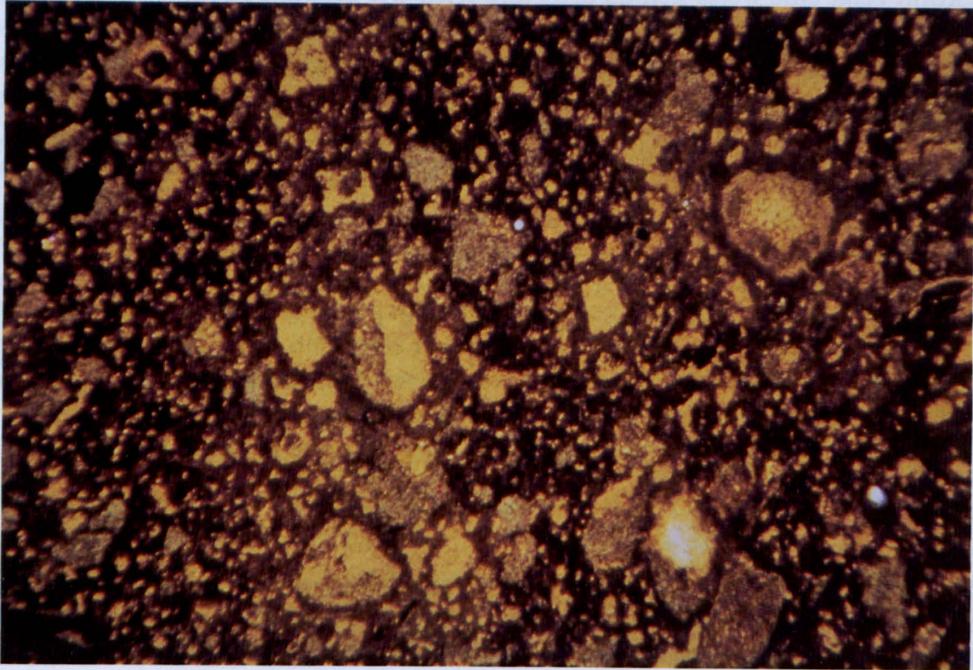


Fig. 105: Dünnschliffaufnahme der Durchschnittmischung SZM-1050. Bei den hellen Flecken in der braun-schwarzen Grundmasse handelt es sich um Mineralkörner und Poren. Bildbreite 1,38 mm.

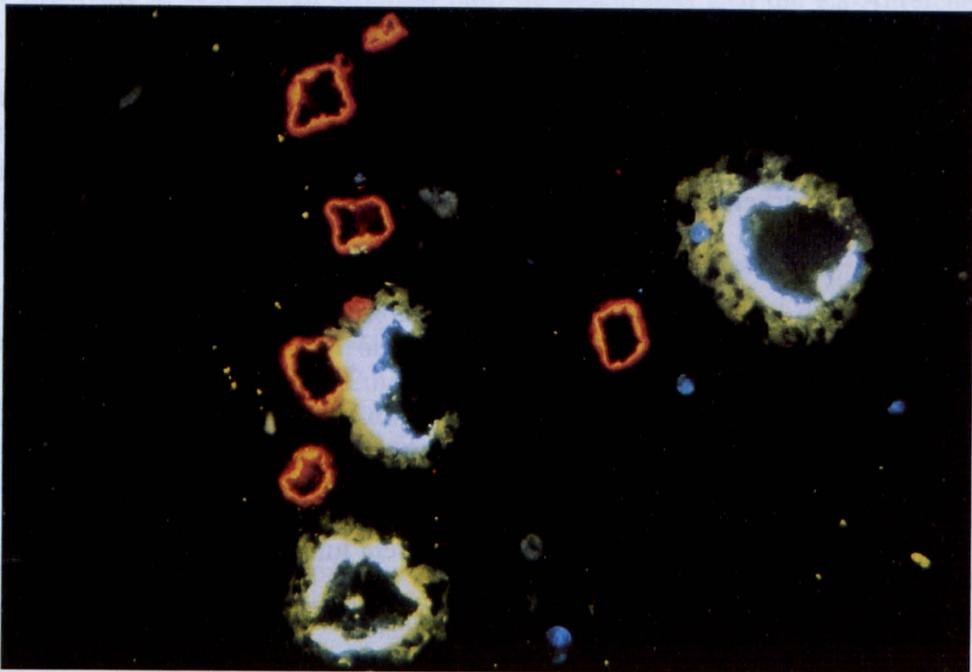


Fig. 106: Kathodenlumineszenz-Aufnahme von Fig. 105. Weiss-gelbe Aggregate = Carbonatkörner, welche beim Brennen in lockere Wollastonit-Aggregate umgewandelt wurden. Rotgelbe Säume = Zonen mit erhöhtem Mg- und Ca-Anteil (Diopsid?). Die grünlich-schwarzen Höfe innerhalb der Reaktionssäume sind Poren. Bildbreite 1,38 mm.

Während KLAARENBEEK (1961) auf Grund seiner Experimente mit Gemischen aus SiO_2 , Fe_2O_3 , CaCO_3 und MgCO_3 zum Schluss kommt, dass das Mineral Diopsid für die Gelbfärbung verantwortlich ist, deutet für STEGMÜLLER (1956) der Farbumschlag von rotbraun in khakigelb bzw. grün auf die Bildung des gelblich bis bräunlich gefärbten β -Dicalciumsilikates bzw. von grünlich gefärbten Calciumaluminaten (z. B. $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) hin. VAN DER PLAS und TIMMERS (1971) konnten die Schlussfolgerung KLAARENBEEK's mit ihren Heizkamera-Versuchen nicht

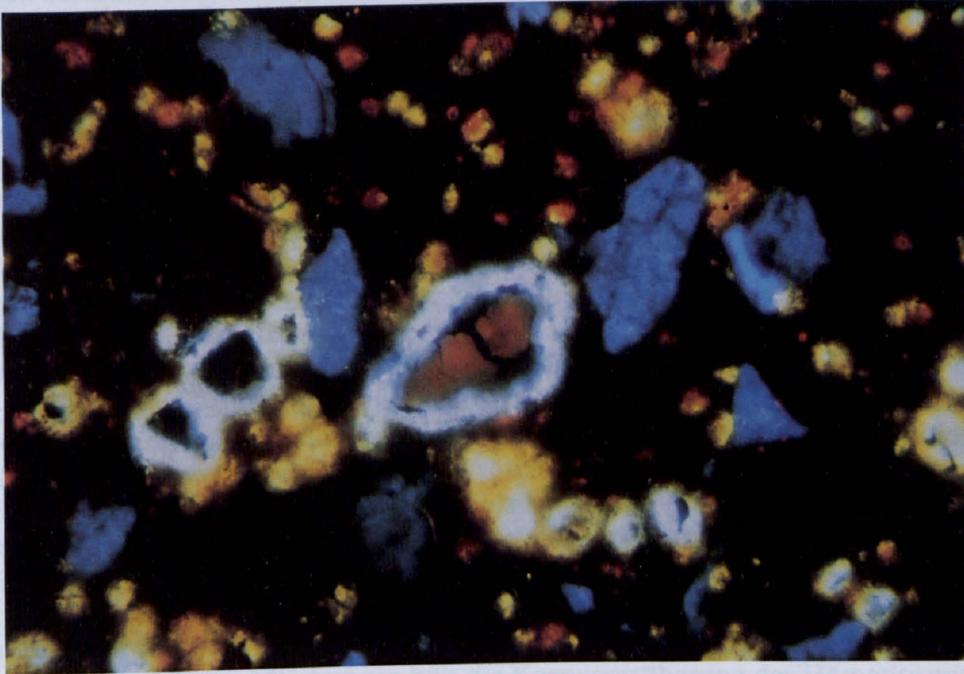


Fig. 107: Kathodenlumineszenz-Aufnahme der Durchschnittmischung SZM + Qz. Leuchtend blaue Körner = Kalifeldspat (Sanidin). Weiss-gelbe Körner = Wollastonit. Braunrote Körner = zu Periklas (MgO) umgewandelte Dolomitmörner mit typischem weissem Wollastonit-Saum. Bildbreite 1,84 mm.

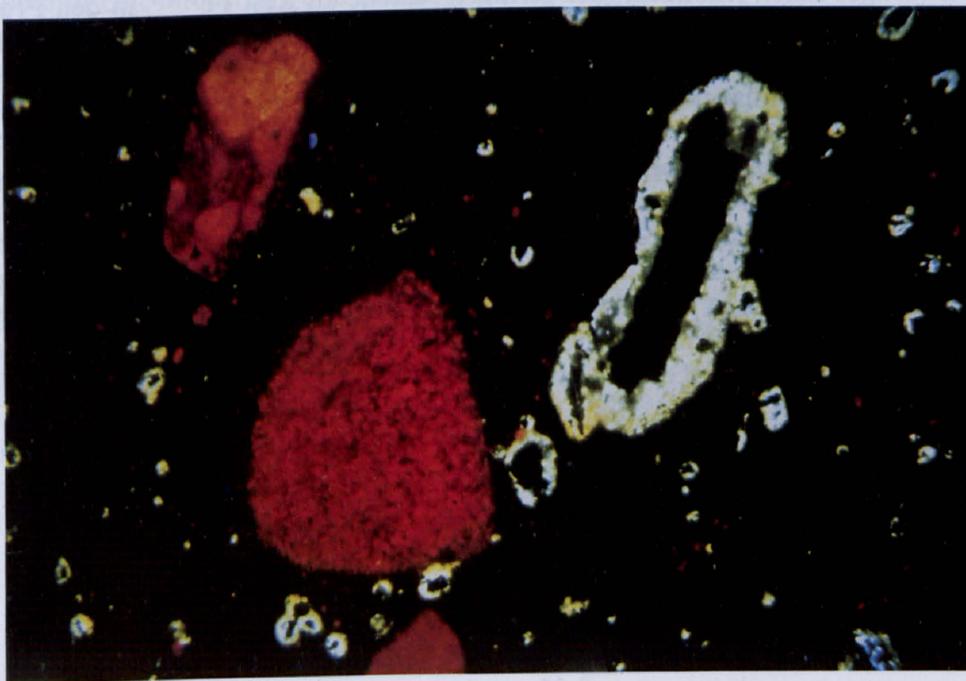


Fig. 108: Kathodenlumineszenz-Aufnahme eines deutschen Dachziegels. Weiße Körner und Säume = Wollastonit. Rote Körner = Mg-reiche Phase, z. T. sicher Diopsid. Bildbreite 3,94 mm.

bestätigen, ohne allerdings eine andere Lösung vorzuschlagen. SANDFORD und LILJEGREN (1963) machen für die Gelbfärbung Dicalciumferrit $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ verantwortlich. Einen direkten Beweis für das Vorhandensein desselben konnten die Autoren jedoch nicht erbringen. PETERS und JENNY (1973) schliessen sich der Meinung KLAARENBEEK's an. Sie bestimmten im Diopsid eine Hedenbergitkomponente von ca. 20 Mol.-%. Insbesondere konnten sie monomineralische gelbe Partien als Diopsid oder Gehlenit identifizieren. Ihnen zufolge wird in gelb brennenden Scherben alles vorhandene Eisen in diese beiden Silikate eingebaut.

Eigene Untersuchungen haben ergeben, dass nur ca. 5% rel. des Gesamteisens in zweiwertiger Form vorliegen und somit im vorliegenden Material praktisch kein Hedenbergit vorhanden ist.

Tabelle 37: Eisenverteilung in den verschiedenen Labormischungen auf Grund der chemischen und mineralogischen Untersuchungen

Probe	Fe-Anteile in Atomaequivalenten				
	Fe_{tot}	Fe^{++}	Fe^{+++}	Fe im Hämatit	Rest Fe^{+++}
SZM	71	4	67	50	17
SZM + Qz	55	3	52	38	14
SZM + Cc	60	3	57	wenig	57
SZM + K	56	3	53	62	-9
SZM + M	64	3	61	56	5
SZM + I	78	4	74	84	-10

Tabelle 37 zeigt die Fe-Verteilungen in den verschiedenen Scherben. Auf Grund der Tatsache, dass in den tonmineralreichen Mischungen SZM + K, SZM + M und SZM + I alles dreiwertige Eisen in Form von Hämatit vorliegt, ist anzunehmen, dass die Diopside im untersuchten Material kein dreiwertiges Eisen einbauen. Die geringen Anteile an Rest Fe^{+++} in den Proben SZM und SZM + Qz dürften auf feinste, schlecht kristallisierte Hämatitteilchen zurückzuführen sein. Die fast völlige Absenz von Hämatit in der Probe SZM + Cc jedoch lässt sich mit der Anwesenheit von röntgenamorphem Hämatit allein nicht erklären.

Eine Schwermineral-Anreicherung von SZM + Calcit in Methylen-Jodid ($\rho = 3.3$) konnte das Vorhandensein von Calcium-Ferriten nicht bestätigen. Als einzige Schwerminerale konnten lediglich geringe Mengen Hämatit und Rutil nachgewiesen werden.

Zur weiteren Untersuchung der Eisenverbindungen im kalkreichen Scherben SZM + Cc wurde Mössbauer-Spektroskopie angewandt. Die Analysen wurden freundlicherweise vom Physikalischen Institut der Technischen Universität München durchgeführt. Laut Professor Dr. G.M. KALVIUS (mündl. Mitteilung) ist praktisch kein Fe^{2+} (vgl. unsere Fe^{2+} -Analyse), jedoch drei Spezies Fe^{3+} vorhanden:

- 1) magnetische Verbindung $\Delta = -0.22$ mm/sec
 $\rho = +0.25$ mm/sec
 Relative Intensität = 13.6%
- 2) paramagnetische Verbindung $\Delta = 0.93$ mm/sec
 $\rho = 0.21$ mm/sec
 Relative Intensität = 72.1%
3. paramagnetische Verbindung $\Delta = 1.68$ mm/sec
 $\rho = 0.03$ mm/sec
 Relative Intensität = 14.3%

Die magnetische Verbindung 1) dürfte dem durch Schwerentrennung nachgewiesenen Hämatit entsprechen. Das Fe^{3+} der paramagnetischen Verbindung 3) dürfte mit dem spärlich vorhandenen Fe^{2+} zusammen am ehesten in Form von Aegirin oder Ferridiopsid in den Diopsid eingebaut sein. HAFNER und HUCKENHOLZ (1971) spektrometrierten synthetischen Ferridiopsid und erhielten für die Quadrupolaufspaltung $\Delta = 1.49 \text{ mm/sec}$ und für die Isomeren-Verschiebung $\rho = 0.18 \text{ mm/sec}$. Die Tatsache, dass nur sehr wenig Fe^{2+} vorhanden ist, lässt vermuten, dass die röntgenographisch bestimmte Hedenbergit-Komponente von 20 Mol.-% viel zu hoch ist. Nach Frau Dr. U. WAGNER (Techn. Universität München, mündl. Mitteilung) hat das Quadrupoldoublet der paramagnetischen Verbindung 2) für Eisen(III) charakteristische Parameter und kann sowohl von einem eisenhaltigen Silikat, als auch von superparamagnetischen Hämatitteilchen ($\leq 100 \mu$) herrühren, die bei Raumtemperatur keine magnetische Ordnung zeigen. Eine zweite Messung bei 120°K ergab eine Intensitätsabnahme dieses Quadrupoldoublets, so dass also zumindest ein Teil davon von kleinen Hämatitteilchen stammt. Nach SALMANG und SCHOLZE (1968) erzeugt das dreiwertige Eisen bei normalen Gläsern vom Fensterglastyp eine schwache Gelbfärbung, während bei Porzellanen mit gleichem Fe-Gehalt eine intensive Gelbfärbung zu beobachten ist. Dieser Intensitätsunterschied wurde von EMBABI (1961) eingehend untersucht. Aus seinen Versuchen konnte er folgern, dass nur die Glasphase für die Gelbfärbung verantwortlich ist. Des weiteren schreibt er, dass das Fe in oxydierender Atmosphäre in dreiwertiger Form vorliege (gleich dem Fe in unseren Proben), dessen Löslichkeit in normalen Gläsern grösser (nur schwache Gelbfärbung), in der alkaliarmen Glasphase von Porzellanen jedoch nur gering sei, wodurch es zu kolloidalen Fe_2O_3 -Ausscheidungen käme, welche für die intensive Gelbfärbung verantwortlich seien. MANIATIS, SIMOPOULOS und KOSTIKAS (1980) konnten mittels Mössbauer-Spektrometrie an calciumhaltigen gebrannten Tonen feststellen, dass die Korngrösse magnetischer Eisenoxyde (vorw. Hämatit) bis zu einer Brenntemperatur von 700°C zunimmt, mit steigender Brenntemperatur jedoch wieder abnimmt. Diese Feststellung geht mit der Beobachtung in der Praxis einher, wonach kalkreiche Tone beim Brennen zuerst rötlich werden und erst mit höheren Brenntemperaturen ihre gelbe Farbe annehmen. Bei kalkfreien Mischungen hält die Kornvergrößerung des Hämatits mit steigender Brenntemperatur an, was eine intensive Rotfärbung höher gebrannter Scherben bewirkt. Eigene Untersuchungen zeigen, dass dieser Mechanismus auch bei CaCO_3 -Gehalten von 12% (Durchschnittsmischung SZM) noch spielt. Die gebrannten Scherben von SZM nehmen mit steigender Brenntemperatur eine intensivere und dunklere Rotfärbung an.

Zusammenfassend kann über die Fe^{3+} -Verteilung im kalkreichen Scherben SZM + Calcit folgendes gesagt werden:

- Die magnetische Spezies ist dem durch Anreicherung festgestellten, gut kristallisierten Hämatit zuzuordnen.
- Die zwei paramagnetischen Spezies stammen einerseits von sehr feinen, superparamagnetischen Hämatitkriställchen, andererseits von Fe^{3+} -haltigen Silikaten. Die Tatsache, dass superparamagnetischer Hämatit vorhanden ist, deckt sich mit den Beobachtungen von MANIATIS et al. (1980) und EMBABI (1961), wonach die Gelbfärbung der Scherben von feinsten Hämatit-Teilchen herrührt.
- Für den Einbau dreiwertigen Eisens kommen Diopsid und Gehlenit in Frage, wobei bei Gehlenit der Fe^{3+} -Einbau durch Al-Ersatz geschieht und ein Eisen-Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlSiO}_7$) gebildet wird (DEER, HOWIE and ZUSSMAN, Vol. 1, 1962).
- Der Einbau von Fe^{3+} in den neugebildeten Plagioklas ist auszuschliessen, da die plagioklasreichsten Proben am meisten Hämatit enthalten und in SZM + Cc praktisch kein Plagioklas neugebildet wurde.

6.6 Dilatometrie

Dilatometeraufnahmen gehören zu den Standarduntersuchungen in der Grobkeramik. Trotzdem gelang es lange nicht, die Längenveränderungen beim Brennen, vor allem im höheren

Temperaturbereich, richtig zu deuten. PETERS (1969) konnte mittels Heizkamera-Aufnahme eine eindeutige Interpretation für die Dehnung bei calcitreichen Proben oberhalb 800 °C erbringen. Generell sind folgende Dehnungen und Schwindungen des grobkeramischen Scherbens während des Brandes zu beobachten (vgl. Kap. 4.5):

80–150 °C: Schwindung durch Austritt des freien Wassers.

400–600 °C: Dehnung, bei calcitreichen Proben hält sie oft bis 700 °C an.

575 °C: Dehnung durch Umwandlung von Tief- und Hochquarz, wird durch einen Knick in der Kurve angedeutet.

780–880 °C: Grosse Schwindung bedingt durch den Zerfall der Tonmineralien.

Ab ca. 880 °C: Ende der grossen Schwindung, bei calcitreichen Proben Beginn einer Dehnung.

ab 1000 °C: Beginn Schwindung durch Schmelzsinterung, stark vom Rohmaterial abhängig.

Die verschiedenen Mischungen zeigten im Dilatometer folgendes Verhalten:

Durchschnittsmischung SZM:

Nur geringe Schwindung durch Wasseraustritt bei 100 °C. Beginn Dehnung bei ca. 500 °C, ab 750 °C Schwindung, welche ab 800 °C ausgeprägt wird. Bei 900 °C Ende der Schwindungsphase, ab 1070 °C Beginn Schmelzsinterung.

SZM + Quarz

Geringe Schwindung durch Wasseraustritt bei 100 °C. Von 400 °C bis 600 °C Dehnung, welche bei 575 °C durch den Quarzprung bedingt steiler wird. Ab 800 °C Schwindung durch Zerfall der Tonmineralien bis 900 °C. Beginn Schmelzsinterung ab ca. 1070 °C.

SZM + Calcit

Schwindung durch Wasseraustritt gering. Zwischen 400 und 600 °C Dehnung, ab 600 °C nur noch ganz schwache Dehnung bis ca. 730 °C, dann Beginn Tonmineralzerfall, ab 820 °C fällt die Kurve steil ab. Ab 900 °C deutliche Dehnung bis zum Beginn der Schmelzsinterung ab ca. 1100 °C.

SZM + Illit

Schwindung bei 100 °C gering, Beginn der Dehnung ab 450 °C bis 600 °C. Bei 700 °C Beginn der Schwindung, ab 600 °C steil werdend, bei 900 °C abgeschlossen. Beginn der Schmelzsinterung bei ca. 1000 °C.

SZM + Kaolinit

Schwindung bei 100 °C etwas ausgeprägter. Zwischen 400 und 550 °C ganz schwache Dehnung, welche ab 500 °C durch eine schwache Schwindung abgelöst wird. zwischen 800 und 900 °C ist die Schwindung stark, flacht zwischen 900 und 1050 °C etwas ab, um ab 1050 °C, mit dem Beginn der Schmelzsinterung, wieder deutlich steiler zu werden.

SZM + Montmorillonit

Sehr ausgeprägte Schwindung durch Wasserabgabe um 100 °C. Ab ca. 530 °C schwache Dehnung. Zwischen 780 und 880 °C starke Schwindung durch Tonmineralzerfall. Beginn Schmelzsinterung bei ca. 1060 °C.

Bei der Interpretation von Dilatometer-Kurven ist stets zu beachten, dass die hier abgebildeten Kurven Überlagerungskurven von allen daran beteiligten mineralspezifischen Kurven darstellen. Dies gilt insbesondere auch für das Verhalten der Proben zwischen 900 °C und dem Beginn der Schmelzsinterung. PETERS und JENNI (1973) konnten zeigen, dass die Dehnung calcitreicher Proben in diesem Temperaturbereich mit der Hauptkristallisationsphase der Ca-Al-Silikate einhergeht. Also ist in diesem Bereich bei carbonatreichen Proben die Dehnung stärker als die durch



Fig. 109: Dilatometraufnahmen der untersuchten Laborproben. Aufheizgeschwindigkeit = 5°/min.

den Tonmineralzerfall bedingte Schwindung. Bei den meisten anderen Proben ist im gleichen Bereich ein Plateau zu beobachten, wo sich Schwindung und Dehnung gerade ausgleichen. Bei der kaolinitreichen Probe SZM + K ist im gleichen Temperaturbereich eine starke Schwindung zu beobachten. Das bedeutet also, dass die Schwindung des Kaolinit in diesem Temperaturbereich deutlich grösser ist als die durch Kristallisation bedingte Dehnung, dies obwohl SZM + K gleich viel Calcit in der Rohmischung enthält, wie die andern tonreichen Mischungen SZM + M oder SZM + I.

Nach STEGMÜLLER (1956) ist die Dehnung calcitreicher Proben ab ca. 900 °C auf zusätzliche Porenbildung durch das in seinem Entweichen behinderten CO₂ zurückzuführen.

Die Annahme, dass die CO₂-Diffusion in verpressten Rohlingen verzögert wird, ist einleuchtend und konnte mittels Thermographimetrie an eigenen Proben bestätigt werden. Sie ergab, dass die CO₂-Diffusion bei der Werkprobe ABU bei ca. 930 °C, bei der im Labor verpressten, dichteren Probe SZM + Calcit, bei ca. 970 °C abgeschlossen ist. Daraus resultiert, dass dichtere Scherben die CO₂-Diffusion stärker verzögern.

Da der Diffusionsvorgang bei beiden Proben unterhalb 1000 °C abgeschlossen ist, darf angenommen werden, dass die ab ca. 900 °C einsetzende Blähung der calcitreichen Proben nicht, wie STEGMÜLLER (1956) annimmt, auf eine Blasenbildung des im Entweichen behinderten CO₂ zurückzuführen ist, denn diese Dilatation dauert bis gegen 1100 °C an. Diese Vermutung wird durch die Tatsache bekräftigt, dass die Probe SZM + Ca(OH)₂ im Dilatometer im gleichen Temperaturbereich eine vergleichbare Dehnung zeigt wie SZM + Cc.

Zusammenfassend können folgende Schlüsse betreffend die Dehnung calcitreicher Proben ab ca. 900 °C gezogen werden:

- Die Dehnung ist durch die Kristallisation von Neubildungen bedingt, jedoch nicht quantitativ mit den Gesamtneubildungen korrelierbar.
- Dehnung und Calcit-Gehalt sind nicht korrelierbar, es sei denn, die Mineralogie der Mischungen ist – abgesehen vom Calcit-Gehalt – dieselbe.
- Die Dehnung hat nichts mit der CO₂-Diffusion zu tun.

Es bleibt die Frage offen, weshalb SZM + Quarz mit qualitativ und quantitativ gleichem Tonmineralgehalt und quantitativ gleich vielen Neubildungen wie SZM + Calcit im fraglichen Temperaturbereich keine Dehnung zeigt (vgl. Fig. 109). Der Unterschied zwischen den neugebildeten Mineralphasen in SZM + Quarz und SZM + Calcit ist qualitativ. SZM + Quarz bildet 8% mehr Anorthit als SZM + Calcit, während SZM + Calcit 8% mehr Gehlenit bildet als SZM + Quarz.

Diese Beobachtung und die oben gezogenen Schlüsse können in der Weise interpretiert werden, dass allein die Gehlenitbildung für die Dehnung ab ca. 900 °C verantwortlich ist. Um diese Vermutung zu erhärten, wurde ein Gemisch aus Calcit und Kaolinit im Verhältnis 1:1 hergestellt und im Dilatometer gebrannt. Die Dilatometerkurve (Fig. 110) zeigt trotz der starken Schwindung des Kaolinit (Fig. 48) einen bedeutenden Anstieg zwischen 950 und 1160 °C. Die quantitative Röntgenanalyse ergab in derselben Probe 42% Gehlenit, 30% Anorthit, 8% Wollastonit und CaO. Die Probe SZM + Kaolinit weist ebenfalls 30% neugebildeten Anorthit, aber nur ca. 4% Gehlenit auf. Sie zeigt im fraglichen Temperaturbereich jedoch eine deutliche Schwindung. Wir nehmen deshalb an, dass bei der Probe SZM + Calcit die Gehlenit-Bildung für die Dehnung oberhalb 950 °C verantwortlich ist. Bei Annahme der Reaktion



und spezifischen Gewichten von 3.3 für CaO, 3.15 für Al₂SiO₅ und 3.04 für Ca₂Al₂SiO₇ würde eine ca. 2%ige Zunahme von ΔV der Reaktion resultieren. Diese Bilanz würde obiger Annahme zumindest nicht widersprechen.

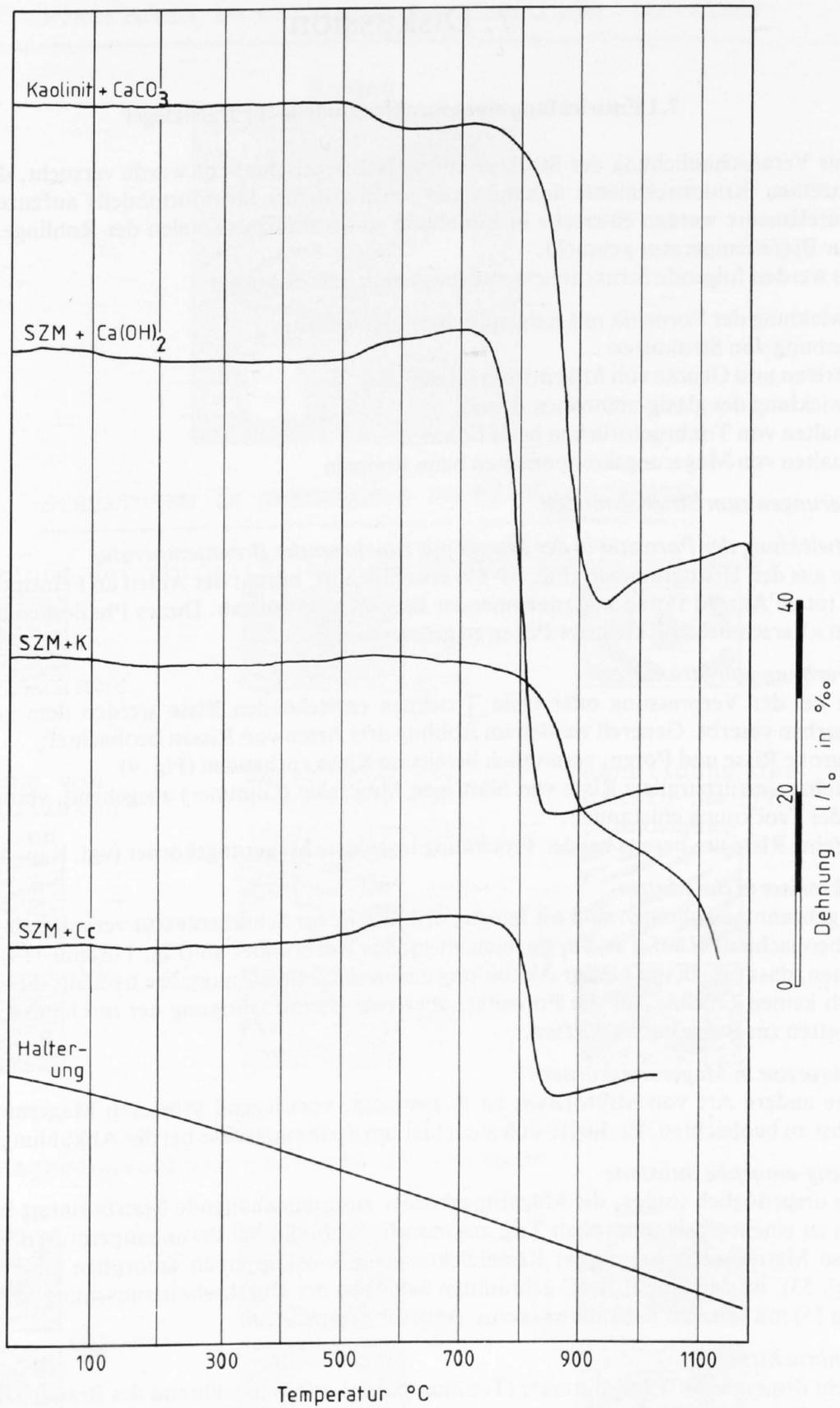


Fig. 110: Dilatometeraufnahmen von zwei Laborproben und zwei Spezialmischungen, Aufheizgeschwindigkeit: 5°/min.

7. Diskussion

7.1 Entwicklung eines Strukturmodells für Dachziegel

Zur Veranschaulichung der Struktur eines Dachziegelscherbens wurde versucht, die Genese der einzelnen Strukturelemente anhand eines schematischen Strukturmodells aufzuzeigen. Die Strukturelemente werden einerseits in Beziehung zu Strukturmerkmalen der Rohlinge, andererseits zur Brenntemperatur gebracht.

Es werden folgende Strukturelemente dargestellt und diskutiert:

- Entwicklung der Porosität mit steigender Brenntemperatur
- Vererbung von Strukturen
- Auftreten und Genese von Mikrorissen (Haarrisse)
- Entwicklung des glasig-amorphen Anteils
- Verhalten von Tonbruchstücken beim Brennen
- Verhalten von Magerungskomponenten beim Brennen

Erläuterungen zum Strukturmodell

1. *Entwicklung der Porosität in der Matrix mit zunehmender Brenntemperatur*

Wie aus den Histogrammen (Fig. 64–69) ersichtlich ist, nimmt der Anteil an Feinstporen sowie die totale Anzahl Poren mit zunehmender Brenntemperatur ab. Dieses Phänomen beruht auf dem «Verschmelzen» kleinster Poren zu grösseren.

2. *Vererbung von Strukturen*

Die bei der Verpressung oder beim Trocknen entstehenden Risse werden dem gebrannten Scherben vererbt. Generell werden im Rohling drei Arten von Rissen beobachtet:

- a) grobe Risse und Poren, vermutlich bereits im Kloss vorhanden (Fig. 9).
- b) feine, texturparallele Risse von blättrigen Mineralen (Glimmer) ausgehend, vermutlich bei der Trocknung entstanden.
- c) feine Risse um bereits bei der Trocknung losgelöste Magerungskörner (vgl. Kap. 4.1.1).

3. *Mikrorisse in der Matrix*

Im gebrannten Scherben sind oft feinste, diskordant zur Scherbentextur verlaufende Haarrisse zu beobachten. Häufig zeigen sie auch ehemalige Kornränder an (Fig. 113 und 114). Wir vermuten, dass es sich um bei der Abkühlung entstandene Spannungsrisse handelt, die zwar praktisch keinen Einfluss auf die Porosität, aber eine Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften zur Folge haben dürften.

4. *Mikrorisse in Magerungskörnern*

Eine andere Art von Mikrorissen ist in gewissen, vorwiegend grösseren Magerungskörnern selbst zu beobachten. Es dürfte sich auch hier um Spannungsrisse bei der Abkühlung handeln.

5. *Glasig-amorphe Substanz*

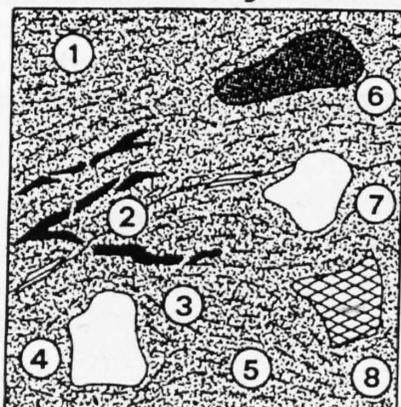
Die ursprünglich tonige, die Magerungskörner zusammenhaltende Matrix sintert beim Brennen zu einem glasig-amorphen Teig zusammen. Während bei Brenntemperaturen bis 1000 °C diese Matrix auch unter dem Rasterelektronenmikroskop einen amorphen Charakter zeigt (Fig. 53), ist sie beim 1050 °C gebrannten Scherben der Durchschnittsmischung SZM (Fig. 54 und 55) mit feinsten Kristalliten (verm. Anorthit) gespickt.

6. *Tonbruchstücke*

Nicht dispergierte Tonagglutinate (Tonklümpchen) erfahren während des Brandes eine bedeutende Brennschwindung, was zwangsläufig ein Loslösen der Körner von der Matrix zur Folge hat. In gewissen Fällen ist die Bindung zwischen Tonbruchstück und Matrix jedoch stärker, so dass das Korn zerreisst (Fig. 10).

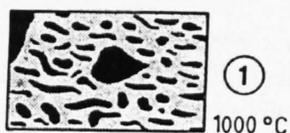
STRUKTUREN IM UNGEBRANNTEN DACHZIEGEL (ROHLING)

Rohling

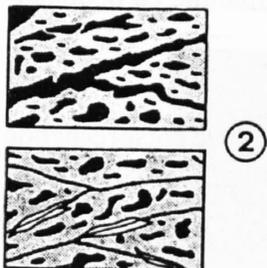


STRUKTUREN IM GEBRANNTEN DACHZIEGELSCHERBEN

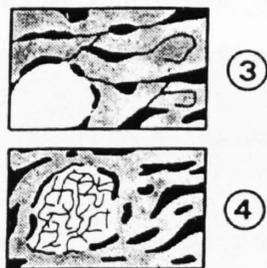
Entwicklung der Porosität mit steigender Brenntemperatur:



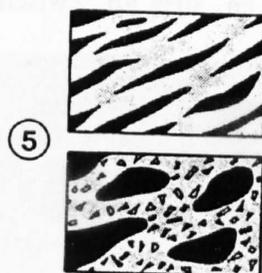
Vererbung von Grobkapillaren und Rissen



Entstehung von feinen Rissen (Spannungsrisse)



Ausbildung der glasig-amorphen Grundmasse



Durch Magerungskörner bedingte Strukturen:

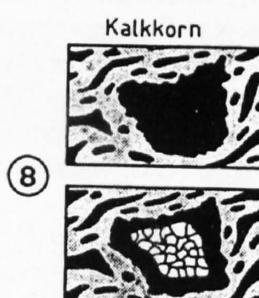
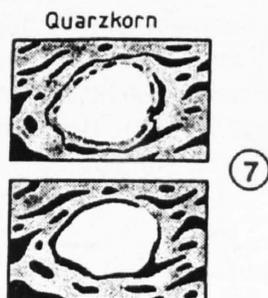
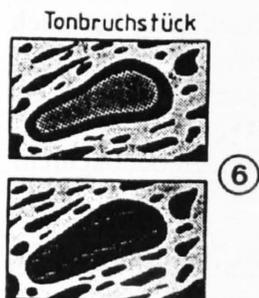


Fig. 111: Strukturmodell für Dachziegel

7. Quarzkörner

Quarzkörner werden während der Abkühlung, bedingt durch die Umwandlung von Hoch- in Tiefquarz, einer ca. 10%igen Schwindung unterworfen. Erfolgt die Abkühlung zu rasch, besteht die Gefahr der Quarzkornablösung von der Matrix. Hat das Korn mit der Matrix nicht gut reagiert, findet die Ablösung an der Grenze Korn-Matrix statt. Hat das Korn aber gut mit der Matrix reagiert, so kann ein kornrandparalleler Riss innerhalb der Matrix entstehen. Es ist klar, dass solche losgelösten Körner vorwiegend die mechanischen Eigenschaften des Scherbens negativ beeinflussen.

8. Kalkkörner

Kalkkörner sind Porenbildner (Fig. 60). Reine Calcitkörner hinterlassen häufig leere, ihrer ursprünglichen Kornform entsprechende Poren. Häufig enthalten die Poren noch unreaktiertes CaO, welches unter Wasseraufnahme Portlanditkristalle bildet. Bei ursprünglich kieseligen Kalkkörnern bilden sich anstelle derselben die entstehende Pore füllende Wollastonitkristalle (Fig. 103).

7.2 Porenhäufigkeiten in den verschiedenen Porenflächenklassen der gebrannten Scherben aus der Durchschnittsmischung SZM bei steigender Brenntemperatur (Fig. 115).

Porengrössenklasse 1: 0.25–0.60 μ^2

Mit Ausnahme des bei 850 °C gebrannten Scherbens nimmt die Anzahl der kleinsten gemessenen Poren mit steigender Brenntemperatur ab, wobei ein deutlicher Knick zwischen 1000° und 1050 °C zu beobachten ist. Der bei 850 °C gebrannte Scherben hat weniger Feinstporen als die bei 900 °C und 950 °C gebrannten. Die Ursache liegt in der Identität von Brenntemperatur und Sintertemperatur der Tonmineralien (vgl. Kap. 6.6).

Porengrössenklasse 2: 0.60–1.50 μ^2

Die Porenhäufigkeit in dieser Klasse nimmt mit steigender Brenntemperatur zwischen 800° und 1000 °C um ca. 30% ab. Zwischen 1000° und 1050 °C ist eine starke Abnahme zu beobachten.

Porengrössenklasse 3: 1.50–3.80 μ^2

Zwischen 800° und 900 °C ist eine Abnahme, zwischen 900° und 1000 °C eine entsprechende Zunahme und oberhalb 1000 °C eine massive Abnahme der Porenhäufigkeiten zu beobachten. Der geringe Häufigkeitsanstieg zwischen 900° und 950 °C lässt vermuten, dass der Mechanismus des «Zusammenschmelzens» mehrerer Kleinstporen zu grösseren in diesem Porengrössenbereich bereits unterhalb 1000 °C funktioniert.

Porengrössenklasse 4: 3.80–9.50 μ^2

Die oben erwähnte Beobachtung einer Porenhäufigkeitszunahme ist auch in dieser Grössenklasse, jedoch erst oberhalb 950 °C zu beobachten, was auf das «Zusammenfliessen» feinsten Poren zu grösseren unter Anwesenheit von Schmelze zurückzuführen ist. Gleichzeitig hat auch der bei 850 °C gebrannte Scherben wesentlich mehr Poren in dieser Grössenklasse als der bei 800° oder 900 °C gebrannte Scherben. Diese Feststellung geht einher mit der Tatsache, dass der bei 850 °C gebrannte Scherben wesentlich weniger Poren in der kleinsten Klasse (vgl. Fig. 115) aufweist. Oberhalb 1000 °C ist wiederum eine massive Abnahme der Porenhäufigkeit zu beobachten.

Porengrössenklasse 5: 9.50–24.0 μ^2

Die Porenhäufigkeiten in dieser Grössenklasse sind ca. um den Faktor 2 geringer als in der Porengrössenklasse 4, verhalten sich aber in ihrer Tendenz bezüglich der Brenntemperatur identisch.

Porengrößenklasse 6: 24.0–60.0 μ^2

Die Porenhäufigkeiten nehmen mit steigender Brenntemperatur bis 950 °C minimal ab. Der bei 1000 °C gebrannte Scherben weist wiederum einen geringen Anstieg der Porenhäufigkeit auf, während sie bei 1050 °C wieder abnimmt, jedoch wesentlich schwächer als in den oben beschriebenen, kleineren Porengrößenklassen.

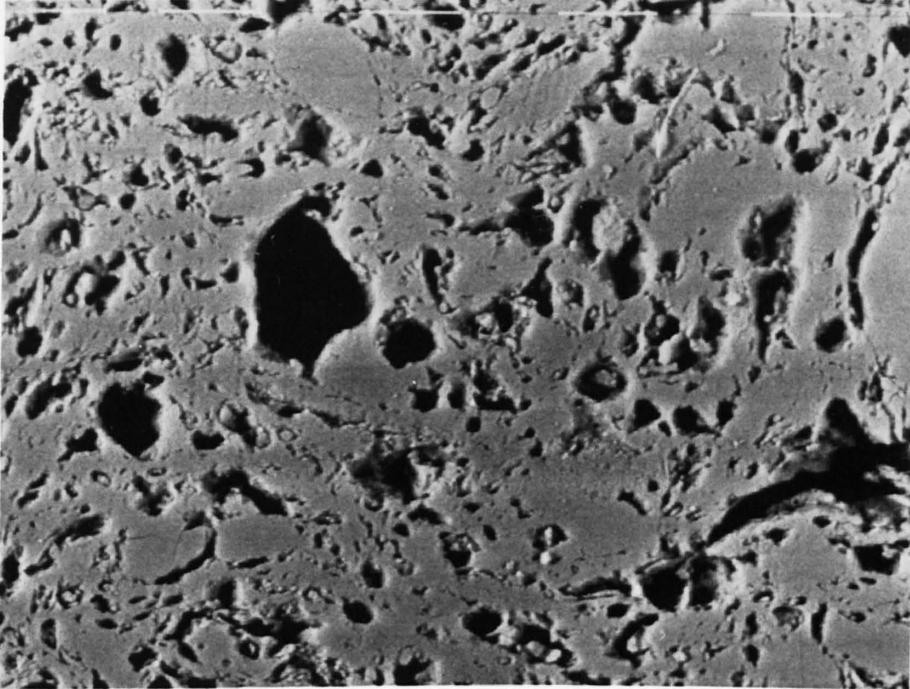


Fig. 112: Porenbild des bei 850 °C gebrannten Laborscherbens der Durchschnittsmischung SZM, Bildbreite ca. 100 μ .



Fig. 113: Porenbild des bei 1000 °C gebrannten Laborscherbens der Durchschnittsmischung SZM, Bildbreite ca. 100 μ .

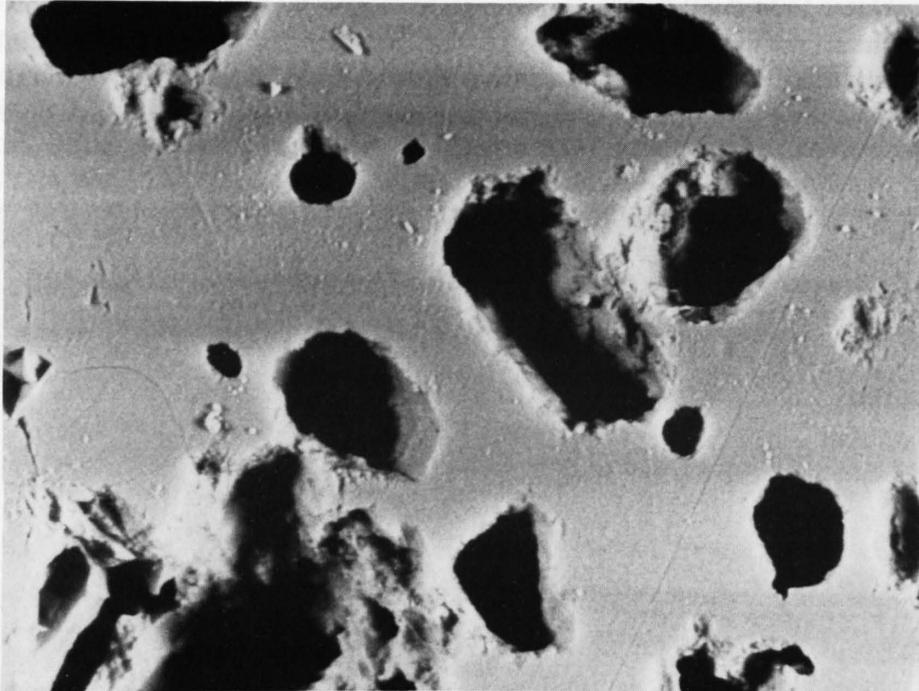


Fig. 114: Porenbild des bei 1050 °C gebrannten Laborscherbens der Durchschnittsmischung SZM, Bildbreite ca. 100 μ .

Porengrössenklasse 7: 60.0–150.0 μ^2

Die Porenhäufigkeiten nehmen zwischen 800° und 850 °C deutlich ab. Ansonsten variieren die Porenhäufigkeiten in dieser Grössenklasse mit steigender Brenntemperatur nur unwesentlich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass:

- die Porenhäufigkeiten mit zunehmender Porengrösse, unabhängig von der Brenntemperatur abnehmen.
- die Porenhäufigkeiten in allen Porengrössenklassen zwischen 800° und 950 °C abnehmen. Der bei 850 °C gebrannte Scherben bildet hier eine Ausnahme.
- in den Porengrössenklassen 3–7 eine Häufigkeitszunahme zwischen 950° und 1000 °C zu beobachten ist.
- zwischen 1000° und 1050 °C vorwiegend bei den kleinen Poren eine massive Häufigkeitsabnahme zu beobachten ist.
- sich der bei 850 °C gebrannte Scherben aberrant verhält und praktisch das gleiche Porenbild wie der bei 1000 °C gebrannte Scherben aufweist.

7.3 Diskussion einiger Zusammenhänge aus den Untersuchungen an Werk- und Laborproben

Es werden anhand ausgewählter Korrelationsdiagramme signifikante Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Scherbenparametern diskutiert. Angesichts der Fülle möglicher Korrelationen erfolgte die Auswahl in der Weise, dass diejenigen Zusammenhänge diskutiert werden, welche sich entweder durch eine hohe Signifikanz auszeichnen, oder bis anhin wenig oder nicht bekannt waren.

7.3.1 Mechanische Eigenschaften

a) Voraussetzungen

In Kap. 6.3.5 wurde gezeigt, dass die Scherbenfestigkeit mit steigender Brenntemperatur generell zunimmt. Ab ca. 1000 °C wird infolge einsetzender Schmelzsinterung ein besonders mar-

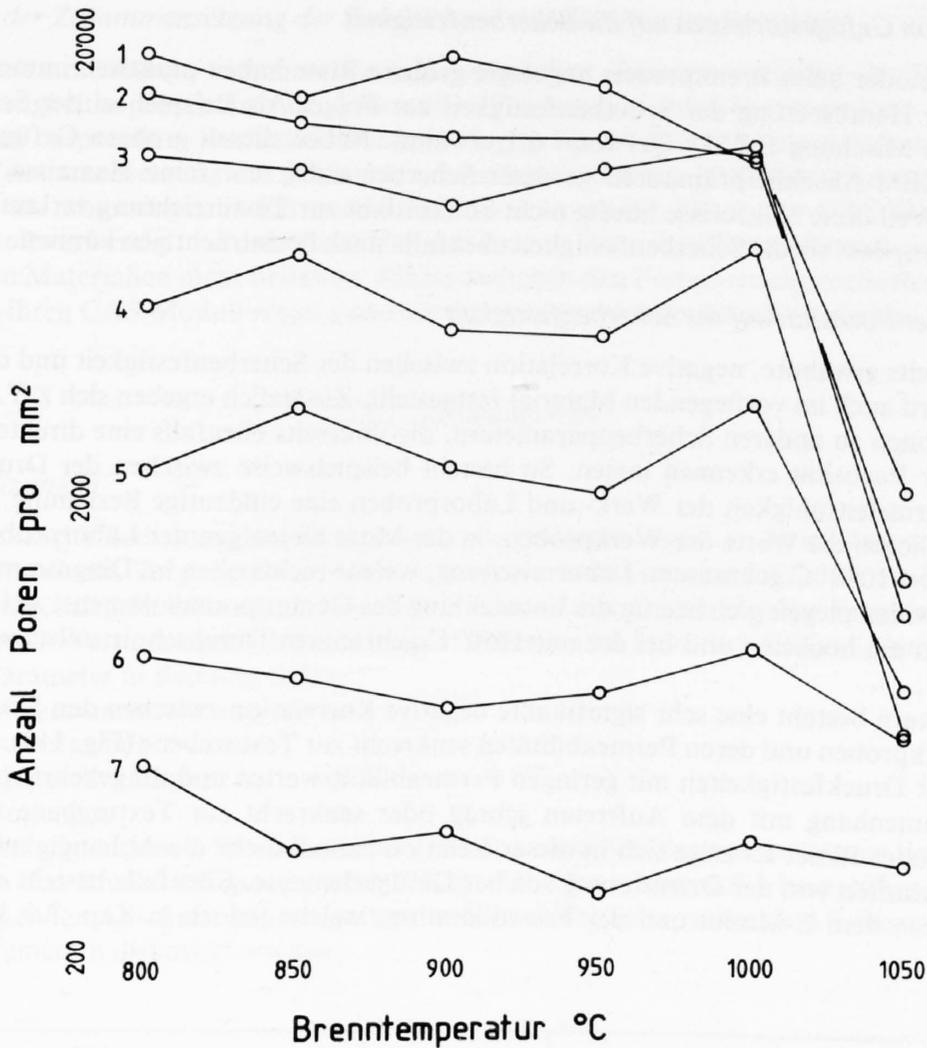


Fig. 115: Porenhäufigkeiten pro mm² in den verschiedenen Porengrößenklassen (1-7) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur. Die Klassen entsprechen folgenden Porengrößen, resp. Porenflächen:
 1 = 0.25- 0.60 μ² 4 = 3.80- 9.50 μ² 6 = 24.00- 60.00 μ²
 2 = 0.60- 1.50 μ² 5 = 9.50- 24.00 μ² 7 = 60.00-150.00 μ²
 3 = 1.50- 3.80 μ²

kanter Festigkeitsanstieg beobachtet. Im weiteren wurde festgestellt, dass bestimmte Zuschlagstoffe die Festigkeitseigenschaften massgeblich beeinflussen können. Im allgemeinen ergab sich hier eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen von STEGMÜLLER (1956), SCHMIDT und PILTZ (1976), PILTZ, SCHMIDT, HILKER und HESSE (1976) sowie SCHMIDT (1976, 1977, 1978, 1981). In ihren Arbeiten verfolgten SCHMIDT und PILTZ u. a. auch die Beziehungen zwischen der Scherbenfestigkeit und andern Parametern, v. a. der Porosität und der mineralogischen Zusammensetzung des Scherbens. Es zeigte sich, dass eine Zunahme der Scherbenfestigkeit in der Regel mit einer Abnahme des Gesamtporenvolumens einhergeht.

SCHMIDT (1976) führte den CAS-Modul (Verhältnis Anorthit:Gehlenit) ein als Mass für die Brennqualität eines Scherbens. Gemäss seinen Beobachtungen bewirkt eine Verbesserung der Brennbedingungen eine Abnahme des Gehlenitanteils bei gleichzeitiger Anorthitzunahme. Nach SCHMIDT ist vor allem in kalkreichen Scherben ein direkter Zusammenhang zwischen den Festigkeitseigenschaften und dem CAS-Modul gegeben, indem beide Parameter gleichlaufend zu- oder abnehmen.

Verschiedene Festigkeitsparameter, so z. B. die Druckfestigkeit und der E-Modul quer zur Textur oder die Druckfestigkeit und Spaltfestigkeit sind untereinander positiv korrelierbar (Fig. 116 und 117).

b) Einfluss von Gefügestörungen auf die Scherbenfestigkeit

Vererbte oder beim Brennprozess angelegte größere Risse haben praktisch immer eine z. T. beträchtliche Herabsetzung der Scherbenfestigkeit zur Folge. Als Beispiel sei der Scherben der quarzreichen Mischung (SZM + Qz) Kap. 6.1 erwähnt. Neben diesen gröbern Gefügestörungen werden in REM-Anschliffpräparaten gewisser Scherben auch sehr feine Haarrisse beobachtet (Kap. 7.1). Weil diese Mikrorisse häufig nicht konkordant zur Texturrichtung verlaufen, müssen wir annehmen, dass sie die Scherbenfestigkeit ebenfalls stark beeinträchtigen können.

c) Einfluss der Porosität auf die Scherbenfestigkeit

Die bereits erwähnte, negative Korrelation zwischen der Scherbenfestigkeit und der Gesamtporosität wird auch im vorliegenden Material festgestellt. Zusätzlich ergeben sich z. T. signifikante Korrelationen zu anderen Scherbenparametern, die ihrerseits ebenfalls eine direkte Abhängigkeit von der Porosität erkennen lassen. So besteht beispielsweise zwischen der Druckfestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit der Werk- und Laborproben eine eindeutige Beziehung. In Fig. 118 links unten liegen die Werte der Werkproben, in der Mitte diejenigen der Laborproben mit Ausnahme der bei 1050 °C gebrannten Labormischung, welche rechts oben im Diagramm liegt. Diese Verteilung widerspiegelt gleichzeitig die Entwicklung des Gesamtporenvolumens, welches bei den Werkproben am höchsten und bei der mit 1050 °C gebrannten Durchschnittsmischung SZM am kleinsten ist.

Im weitem besteht eine sehr signifikante negative Korrelation zwischen den Druckfestigkeiten der Werkproben und deren Permeabilitäten senkrecht zur Texturebene (Fig. 119). Das Einhergehen hoher Druckfestigkeiten mit geringen Permeabilitätswerten und umgekehrt steht in direktem Zusammenhang mit dem Auftreten schräg oder senkrecht zur Texturebene verlaufender Kapillaren oder Risse. Es zeigt sich in dieser Relation einmal mehr die Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften von der Orientierung solcher Gefügeelemente. Ebenfalls besteht eine Korrelation zwischen dem E-Modul und der Frostdilatation, welche jedoch in Kap. 7.3.3 besprochen wird.

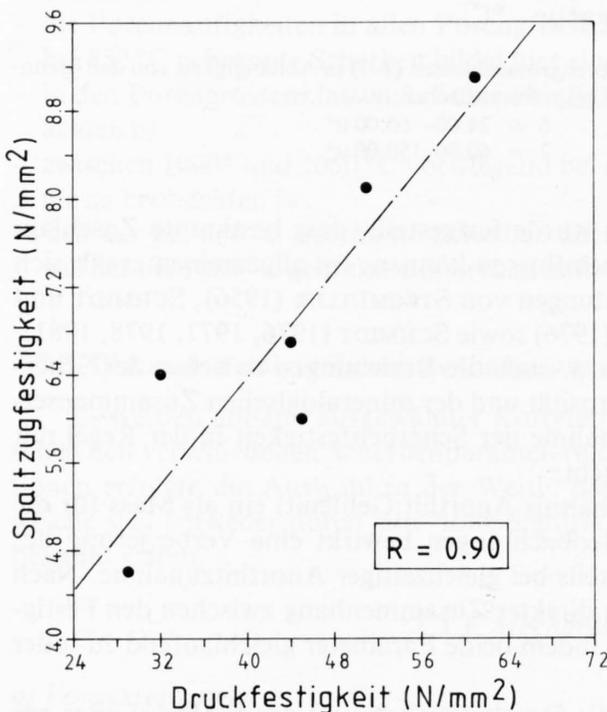


Fig. 116: Beziehung zwischen der Druckfestigkeit und der Spaltzugfestigkeit von Werkproben

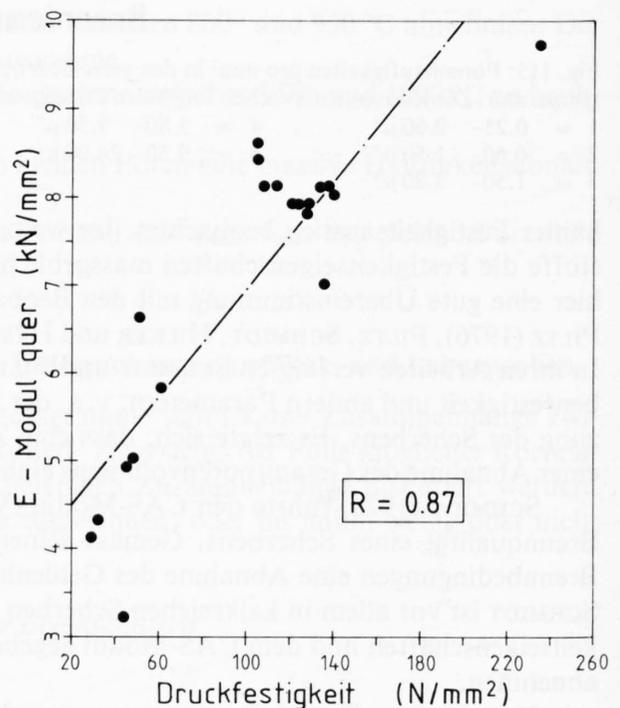


Fig. 117: Beziehung zwischen der Druckfestigkeit und dem E-Modul senkrecht zur Texturebene

d) Einfluss der Zusammensetzung der Festsubstanz auf die Scherbenfestigkeit

Die Zusammenhänge zwischen der mineralogischen Zusammensetzung der Rohmischung und den Festigkeitseigenschaften des gebrannten Produktes wurden bereits in Kap. 6.3.5 für die Laborproben besprochen. Zusätzlich wurde auch geprüft, ob Beziehungen zwischen der mineralogischen Zusammensetzung der gebrannten Scherben und deren Festigkeitseigenschaften bestehen, wobei als mineralogische Parameter der Anteil amorpher Phase, der CAS-Modul und der Gehlenitanteil verwendet wurden. Es stellte sich heraus, dass signifikante Korrelationen bei den vorliegenden Materialien nicht bestehen. Einzig zwischen den Festigkeitseigenschaften der Laborproben und ihren CAS-Moduli ergab sich andeutungsweise eine positive Korrelation.

7.3.2 Sättigungswert

a) Voraussetzungen

Die praktische Bedeutung des Sättigungswertes (S-Wert) liegt v. a. darin, dass er in der Produktionskontrolle ein Vergleichsmass darstellt, welches Anhaltspunkte bezüglich der Frostbeständigkeit von Dachziegeln liefert (vgl. Kap. 7.3.3). BERGMANN (1956) ging der Frage nach, welche Faktoren den S-Wert massgeblich beeinflussen können, und kam zum Schluss, dass hierfür die folgenden Parameter in Betracht fallen:

- Rohmaterialzusammensetzung
- Anmachwassergehalt
- Trocknungsgeschwindigkeit
- Brennbedingungen

Die Abhängigkeit des S-Wertes von der granulometrischen Zusammensetzung des Rohmaterials und von den Brennbedingungen wird in Kap. 7.3.4 bzw. Kap. 6.3.1 besprochen. Zusätzlich sollen im folgenden Abschnitt einige signifikante Korrelationen zwischen dem S-Wert und weiteren Scherbenparametern diskutiert werden.

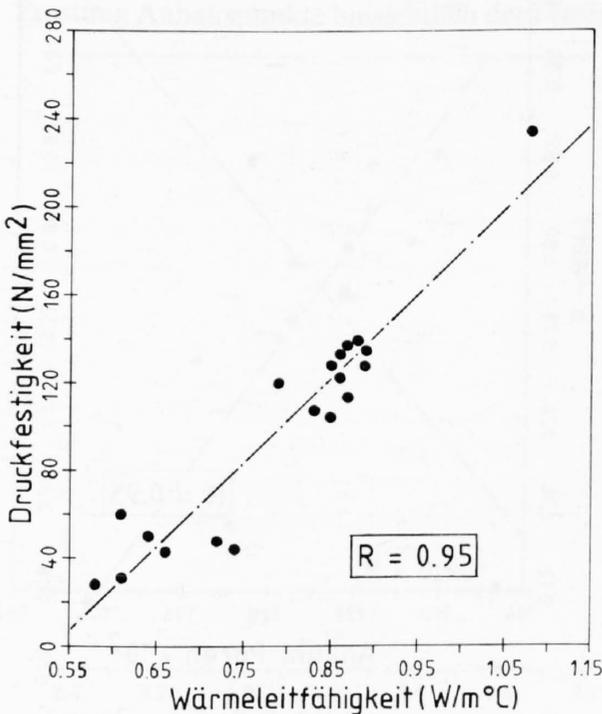


Fig. 118: Beziehung zwischen der Druckfestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit trockener Scherben.

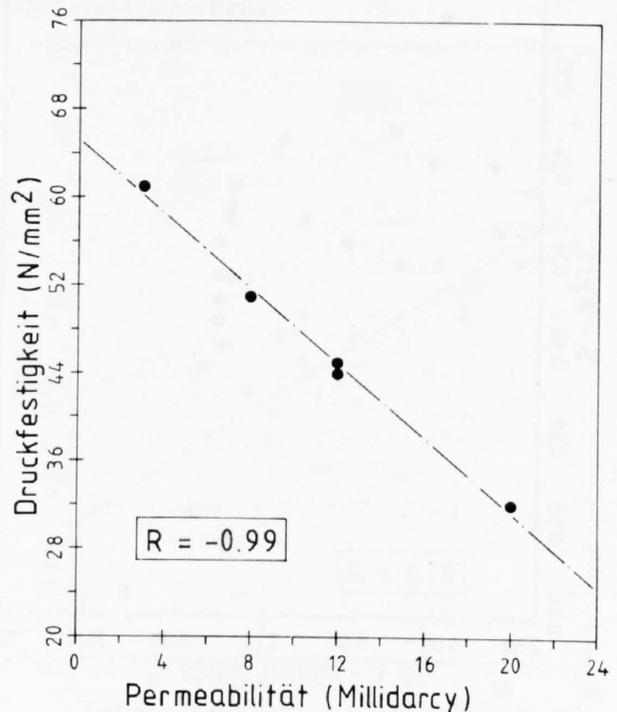


Fig. 119: Beziehung zwischen der Druckfestigkeit und der Permeabilität von Werkproben senkrecht zur Texturebene.

b) Korrelationen

Bei allen Proben (Werk und Labor) ergibt sich eine interessante Korrelation zwischen dem S-Wert und dem E-Modul quer zur Textur, indem bis zu einem S-Wert von 0.8 sich der E-Modul nur wenig verändert, bei höherem S-Wert jedoch stark streut und rasch abfällt (Fig. 120). Dies bedeutet, dass ein S-Wert von ca. 0.8 bezüglich des E-Moduls gewissermassen als kritischer Grenzwert in Erscheinung tritt. In Figur 124 (Kap. 7.3.3) wird zudem am Beispiel der Werkproben gezeigt, dass Scherben mit einem S-Wert ≥ 0.8 im Frosttest eine merkliche Dilatationszunahme erfahren. Auf Grund dieser Beobachtungen ergeben sich zwei mögliche Ursachen, weshalb im Frosttest ein S-Wert ≥ 0.8 sich häufig als kritisch erweist:

1. Das zur Aufnahme des Eises verfügbare Restporenvolumen ist zu klein, so dass der Eisdruck auf das Gefüge einwirkt.
2. Ein niedriger E-Modul ist gleichbedeutend mit einer schwächeren Scherbenstruktur, daraus resultiert eine geringere Belastbarkeit.

Bei der Durchschnittsmischung SZM kann eine Abhängigkeit des S-Wertes von den drei kleinsten Porengrössenklassen ($0.25\text{--}3.80\ \mu^2$) beobachtet werden. In Figur 121 wird am Beispiel der Porengrössenklasse 2 gezeigt, dass die Anzahl Poren mit zunehmendem S-Wert linear ansteigt. Scherben mit einem hohen Anteil Poren in diesen Grössenklassen erreichen demzufolge generell einen höheren Sättigungsgrad, was vor allem auf das höhere Saugvermögen kleinerer Poren zurückzuführen ist.

Eine weitere Beziehung ergibt sich zwischen dem S-Wert der Laborproben und den Formfaktoren der Porengrössenklasse $20\text{--}60\ \mu^2$ (Fig. 122) von Laborproben.

Die in Figur 122 gezeigte Korrelation besagt, dass die Höhe des S-Wertes direkt abhängig ist von der Porenform, indem längere Poren (Kapillaren) dieser Grössenklasse sich leichter mit Wasser füllen als rundliche Poren. In diesem Zusammenhang sei auch auf die in Kap. 7.3.4 besprochenen Beziehungen zwischen dem S-Wert und dem Ton/Schluff-Verhältnis (T/S-Wert) sowie zwischen dem T/S-Wert und der Anzahl Poren $20\text{--}60\ \mu^2$ hingewiesen.

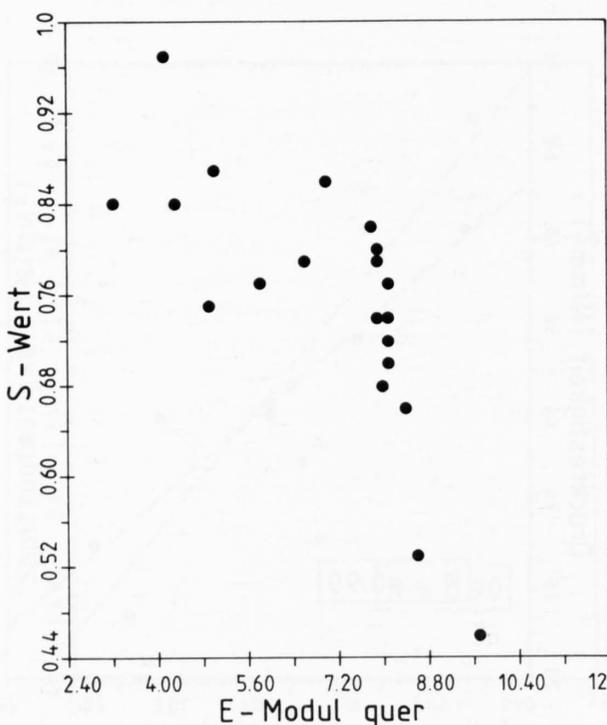


Fig. 120: Beziehung zwischen dem S-Wert und dem E-Modul senkrecht zur Texturebene.

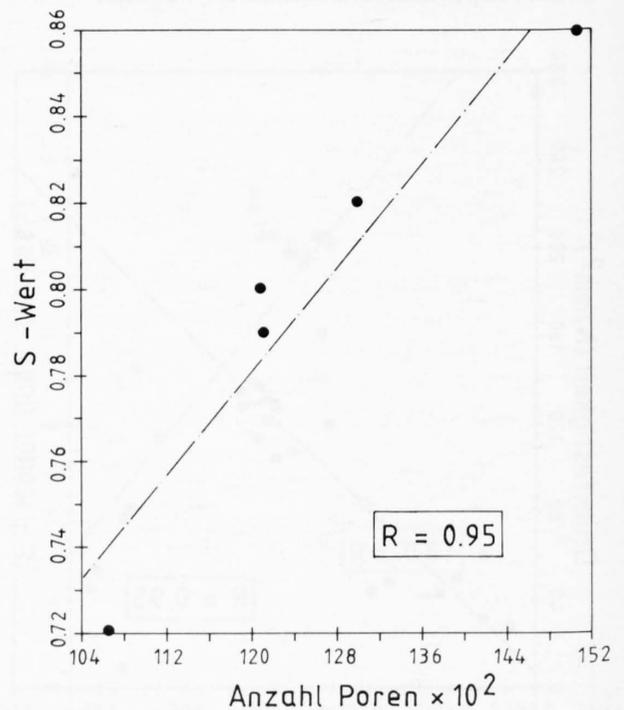


Fig. 121: Beziehung zwischen dem S-Wert und der Anzahl Poren der Porengrössenklassen $0.25\text{--}3.80\ \mu^2$ der Durchschnittsmischung SZM.

7.3.3 Frostverhalten

Die Prüfung des Frostverhaltens im Scherben erfolgte nach dem von TROJER und BRESLMAIR (1971) entwickelten Schnellfrostverfahren. Gemessen wurden die Sättigungszunahme und die Dilatation der Frostkörper bis zu 400 Frost-Tau-Zyklen. Gemäss Angaben der beiden Autoren sind aus derartigen Schnellfrostprüfungen auch Rückschlüsse auf das Frostverhalten der Ziegel auf dem Dach möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden aber keine solchen Langzeitversuche durchgeführt, so dass wir auf diese Zusammenhänge nicht näher eingehen können.

Beziehung zwischen dem Frostverhalten und den mechanischen Eigenschaften des Scherbens

Der S-Wert und seine Beziehung zur Frostwiderstandsfähigkeit eines Ziegelscherbens wurde verschiedentlich untersucht und diskutiert (WINKLER 1958, DIETZEL 1953, BERGMANN 1956). Die Autoren sind sich einig, dass der S-Wert allein schon deshalb kein Mass für das Verhalten des Dachziegels im Frosttest ist, weil dabei die Porenform und -verteilung nicht berücksichtigt werden. In der Produktionskontrolle ergeben sich aus der S-Wert-Bestimmung dennoch häufig Anhaltspunkte hinsichtlich der Frostbeständigkeit eines Produktes. Bereits HIRSCHWALD (1912) und BREYER (1912) untersuchten die Zusammenhänge zwischen S-Wert und Frostwiderstandsfähigkeit und kamen zum Schluss, dass ein S-Wert von 0.8 bezüglich der Frostbeständigkeit als kritischer Wert anzusehen sei. Wie bereits in Kap. 7.3.2 bemerkt wurde, erwiesen sich Produkte mit höheren S-Werten oft als weniger frostbeständig. Generell gilt folgende Abhängigkeit: Je niedriger der S-Wert, d. h. je mehr leeres Porenvolumen zu Beginn der Frostung noch verfügbar ist, um so eher besteht bei der Eisbildung und der damit verbundenen Volumenzunahme die Möglichkeit, dass das gebildete Eis in die noch leeren Porenräume ausweichen kann und somit eine irreversible Beeinträchtigung (Sprengung) des Gefüges vermieden wird. Bekanntlich wird der S-Wert mit zunehmender Anzahl Frost-Tau-Zyklen grösser, was wir als Sättigungszunahme bezeichnen (Kap. 4.3). Bereits BERGMANN (1956) wies mit Nachdruck darauf hin, dass mit dem S-Wert stets auch die frostbedingte Sättigungszunahme verfolgt werden sollte. Bei hoher Sättigungszunahme bleibt weniger freies Porenvolumen zur Aufnahme des Eisdruckes übrig, was wiederum die Gefahr einer Gefügezerstörung mit sich bringt. Damit ergeben sich aus der Sättigungszunahme während der Frostung Anhaltspunkte hinsichtlich der Frostresistenz eines Scherbens.

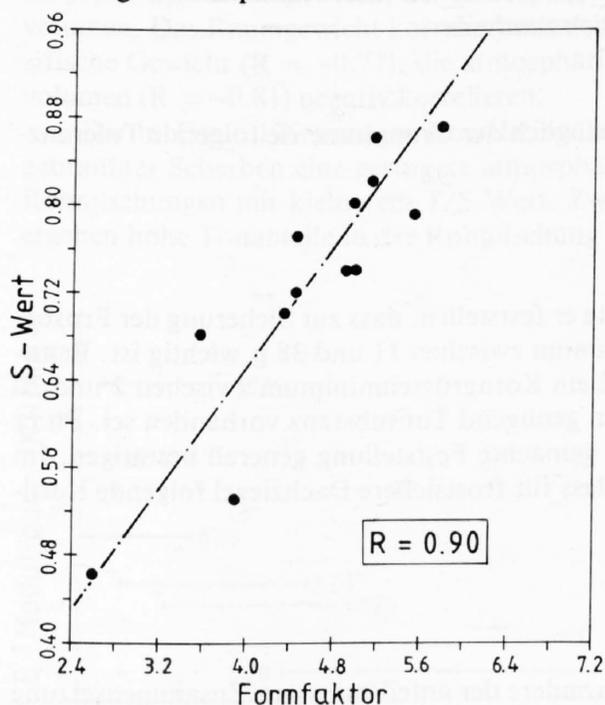


Fig. 122: Beziehung zwischen dem S-Wert und den Formfaktoren der Porengrössenklasse $20-60 \mu^2$ von Laborproben.

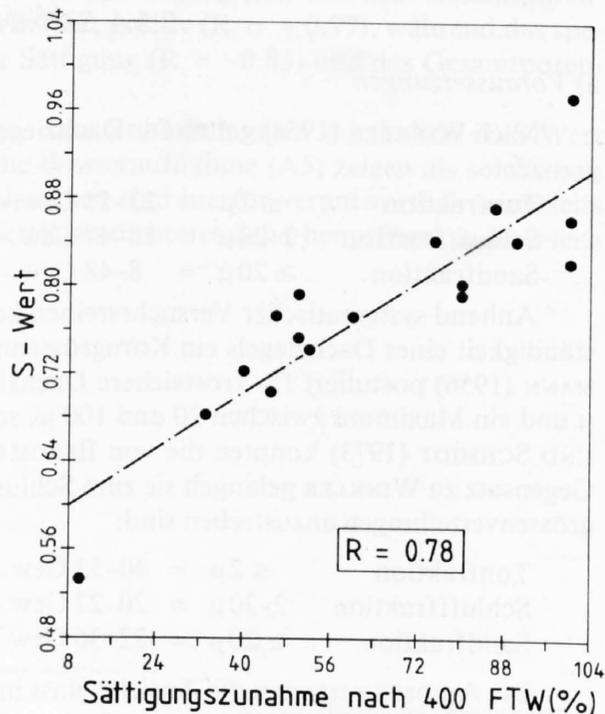


Fig. 123: Beziehung zwischen dem S-Wert und der Sättigungszunahme nach 400 Frost-Tau-Wechseln.

Sowohl bei den Werk- als auch bei den Laborproben besteht eine signifikante Korrelation zwischen dem S-Wert und der Sättigungszunahme (Fig. 123), indem Scherben mit einem hohen S-Wert nach 400 Frost-Tau-Zyklen auch die grösste Sättigungszunahme aufweisen. Anders ausgedrückt: Je höher der S-Wert des ungefrosten Scherbens ist, desto grösser ist auch seine Sättigungszunahme während der Frostung.

Zwischen der Frostdilatation und dem S-Wert besteht ebenfalls eine signifikante Beziehung, was in Fig. 124 für die Werkproben gezeigt wird. Daraus geht hervor, dass die Scherben mit S-Werten ≤ 0.80 (AZG, BZG, CZG) erwartungsgemäss durchwegs kleine Dilatationsbeträge aufweisen, während sie bei DZG und EZG mit S-Werten von 0.85 bereits wesentlich höher sind, was im Falle von DZG zur Zerstörung einzelner Frostkörper führte. Der Scherben FZG mit einem S-Wert von 0.97 zeigt dagegen Dilatationsbeträge, die nur knapp über denjenigen von EZG liegen. Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, dass hier möglicherweise das gute Austrocknungsverhalten, z.T. bedingt durch die grossen texturparallelen Risse im Gefüge, Ursache für das abnorme Frostverhalten dieses Scherbens sein könnten.

Beziehung zwischen dem Frostverhalten und dem Sättigungswert (S-Wert)

Bei den Werkproben wird eine direkte Abhängigkeit der Frostdilatation von der Druckfestigkeit, dem E-Modul und der Spaltzugfestigkeit beobachtet. Sie ist in Fig. 125 am Beispiel des E-Moduls senkrecht zur Texturrichtung dargestellt. Dabei entsprechen die Geraden dem Streubereich aller Dilatationsmessungen eines jeden Werkes. Es ist klar erkennbar, dass diejenigen Scherben, welche kleine E-Moduli quer aufweisen, im Frosttest grosse Dilatationen zeigen, was damit erklärt werden kann, dass kleine E-Moduli gleichbedeutend sind mit einem verhältnismässig lockereren Scherbengefüge. Infolge Frostdrucks werden die Elastizitätsgrenzen des Materials eher überschritten, was eine bleibende Aufweitung des Gefüges und bei weiterer Frostung auch dessen Zerstörung nach sich zieht. Demgegenüber kann ein Prüfkörper mit hohem E-Modul höhere Eisdrucke verkraften, ohne sich irreversibel zu verformen. Dieselben Beziehungen sind bei den Werkproben auch für die Druckfestigkeit ($R = -0.97$) und die Spaltzugfestigkeit ($R = -0.85$) erkennbar, nicht aber für die Biegezugfestigkeit ($R = -0.50$).

7.3.4 Sedimentationsanalysen

a) Voraussetzungen

Nach WINKLER (1954) gelten für Dachziegel bezüglich der Granulometrie folgende Toleranzgrenzen:

Tonfraktion $\leq 2\mu = 23-51$ Gew.-%

Schlufffraktion $2-20\mu = 10-47$ Gew.-%

Sandfraktion $\geq 20\mu = 8-48$ Gew.-%

Anhand systematischer Versuchsreihen konnte er feststellen, dass zur Sicherung der Frostbeständigkeit eines Dachziegels ein Korngrössenmaximum zwischen 11 und 38 μ wichtig ist. BERGMANN (1956) postuliert für frostsichere Dachziegel ein Korngrössenminimum zwischen 2 und 20 μ und ein Maximum zwischen 20 und 100 μ , sofern genügend Tonsubstanz vorhanden sei. PILTZ UND SCHMIDT (1973) konnten die von BERGMANN gemachte Feststellung generell bestätigen. Im Gegensatz zu WINKLER gelangen sie zum Schluss, dass für frostsichere Dachziegel folgende Korngrössenverteilungen anzustreben sind:

Tonfraktion $\leq 2\mu = 40-53$ Gew.-%

Schlufffraktion $2-20\mu = 20-27$ Gew.-%

Sandfraktion $\geq 20\mu = 22-36$ Gew.-%

Die Autoren vertreten die Ansicht, dass insbesondere der anteilmässigen Zusammensetzung der Ton- und Schlufffraktion grosse Bedeutung zukomme, während der Einfluss der Sandfraktion auf die Frostbeständigkeit des gebrannten Scherbens vergleichsweise gering sei.

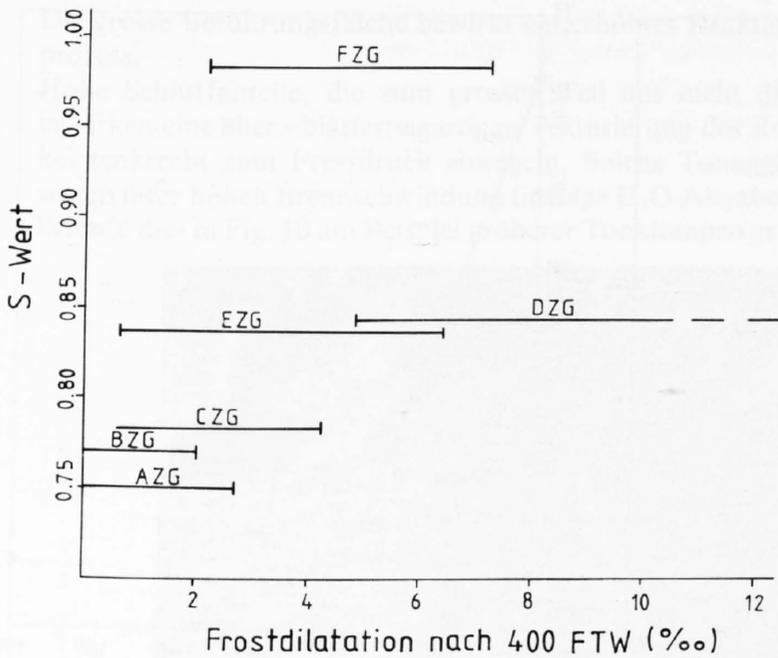


Fig. 124: Beziehung zwischen der Frost dilatation und dem S-Wert von Werkproben.

Es erschien uns deshalb zweckmässig, aus den Sedimentationsanalysen der Rohmischungen den Quotienten Tonanteil/Schluffanteil zu berechnen und als Rohstoffparameter mit andern Eigenschaften zu korrelieren. Dieser Quotient wird in der Folge kurz als T/S-Wert bezeichnet werden.

b) Korrelationen

Die eigenen Untersuchungen lassen lediglich andeutungsweise eine Korrelation zwischen dem T/S-Wert und der Frostfestigkeitsprüfung erkennen. Hingegen besteht bei allen Proben (Werk und Labor) eine direkte Beziehung zu verschiedenen andern Parametern, vorab dem spezifischen Gewicht, dem Raumgewicht, der atmosphärischen Wassersättigung (A_s) und dem Gesamtporenvolumen. Das Raumgewicht korreliert mit dem T/S-Wert positiv ($R = +0.77$), während das spezifische Gewicht ($R = -0.77$), die atmosphärische Sättigung ($R = -0.83$) und das Gesamtporenvolumen ($R = -0.81$) negativ korrelieren.

Die in Figur 126 gezeigte Korrelation besagt, dass Rohmischungen mit hohem T/S-Wert gebrannter Scherben eine geringere atmosphärische Wasseraufnahme (A_5) zeigen als solche von Rohmischungen mit kleinerem T/S-Wert. Zwei Ursachen sind hierfür verantwortlich: einerseits ergeben hohe Tonanteile in der Rohmischung generell ein dichteres Scherbengefüge, andererseits

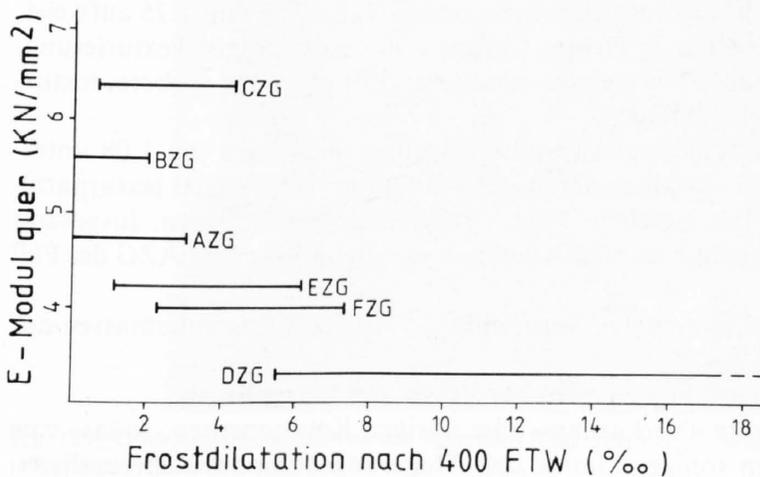


Fig. 125: Beziehung zwischen dem E-Modul quer zur Textur und der Frostdilataation von Werkproben.

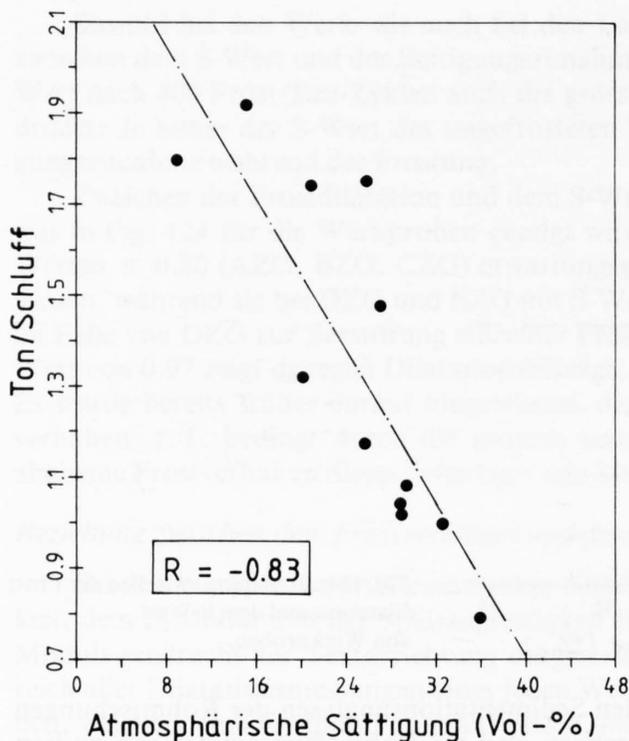


Fig. 126: Beziehung zwischen dem T/S-Wert und der atmosphärischen Wassersättigung.

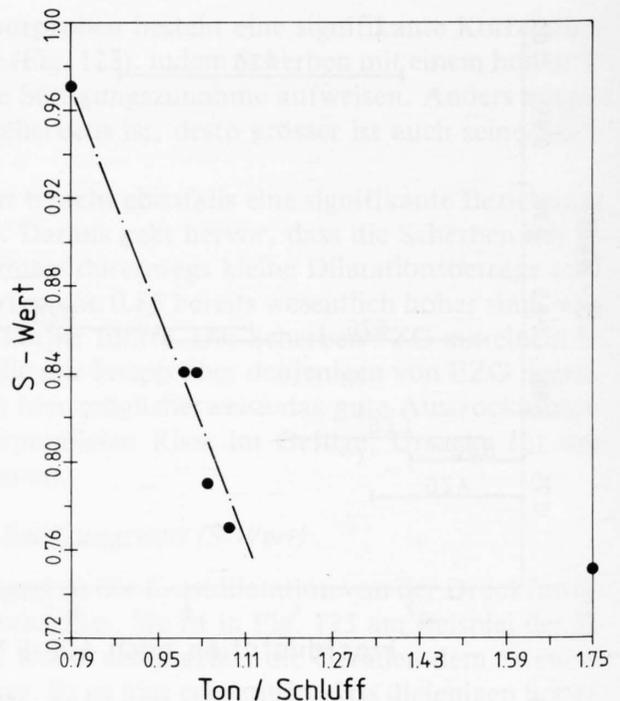


Fig. 127: Beziehung zwischen dem T/S-Wert und dem Sättigungswert von Werkproben.

hat das Ton/Schluff-Verhältnis einen direkten Einfluss auf die Porenstruktur. Letzterer Zusammenhang wird in einem der folgenden Abschnitte noch eingehender besprochen.

Bei den Werkproben ergibt sich eine gute Korrelation zwischen dem T/S-Wert und dem Sättigungswert (S-Wert). Figur 127 zeigt, dass bereits eine verhältnismässig geringe Verlagerung des T/S-Wertes im Bereich zwischen 0.8 und 1.2 eine erhebliche Veränderung des Sättigungswertes zur Folge hat, indem mit steigendem T/S-Wert der Sättigungswert abnimmt und umgekehrt. Diese Abhängigkeit wird jedoch nur im soeben erwähnten Intervall beobachtet. Mischungen mit einem T/S-Wert ≥ 1.2 weisen zwar durchwegs sehr niedrige Sättigungswerte auf, eine lineare Abhängigkeit zum T/S-Wert ist jedoch nicht mehr vorhanden. Eine Verringerung des Schluffanteils zugunsten der Tonfraktion bewirkt demnach eine generelle Herabsetzung des Sättigungswertes, was wiederum – wie in Kap. 7.3.2 erwähnt wird – einen günstigen Einfluss auf das Frostverhalten des Scherbens haben kann.

Zusätzlich soll der Einfluss des Ton- und Schluffanteils auf die Struktur des gebrannten Scherbens am Beispiel der Figuren 128 und 129 illustriert werden:

- Die Struktur des Scherbens AZG (Fig. 129), welcher einen hohen T/S-Wert von 1.75 aufweist, zeichnet sich aus durch ein verhältnismässig dichtes Gefüge ohne ausgeprägte Texturierung. Das Porengefüge besteht zur Hauptsache aus kleinen, rundlichen Poren, wobei gröbere, texturparallele Kapillaren und Risse weitgehend fehlen.
- Der Scherben BZG (Fig. 129) mit einem vergleichsweise niedrigen T/S-Wert von 1.08 unterscheidet sich von dem Scherben AZG vor allem durch seine gröberen, vorwiegend texturparallel orientierten Kapillaren und das fast gänzliche Fehlen rundlicher Porenformen. Insgesamt besitzt die Matrix einen wesentlich weniger dichten Aspekt als dies beim Scherben AZG der Fall ist.

Nach unseren Untersuchungen wirkt sich das Ton/Schluff-Verhältnis folgendermassen auf die Struktur des gebrannten Scherbens aus:

- Ein hoher T/S-Wert setzt die Texturanfälligkeit beim Verpressen der Masse herab.
- Ein hoher Tonanteil bewirkt eine gute «Verkittung» aller übrigen Komponenten, sodass eine grössere Berührungsfläche zwischen toniger Matrix und Magerungskomponenten resultiert.

Die grosse Berührungsfläche bewirkt ein erhöhtes Reaktionsvermögen der Partikel im Brennprozess.

Hohe Schluffanteile, die zum grossen Teil aus nicht dispergierten Tonpartikeln bestehen, bewirken eine eher «blättereigartige» Texturierung des Rohlings, indem sich die Schluffpartikel senkrecht zum Pressdruck einregeln. Solche Tonagglutinate werden beim Brennprozess wegen ihrer hohen Brennschwindigkeit (infolge H_2O -Abgabe) oft nur schlecht eingebunden, ähnlich wie dies in Fig. 10 am Beispiel gröberer Tonklumpen gezeigt wurde.

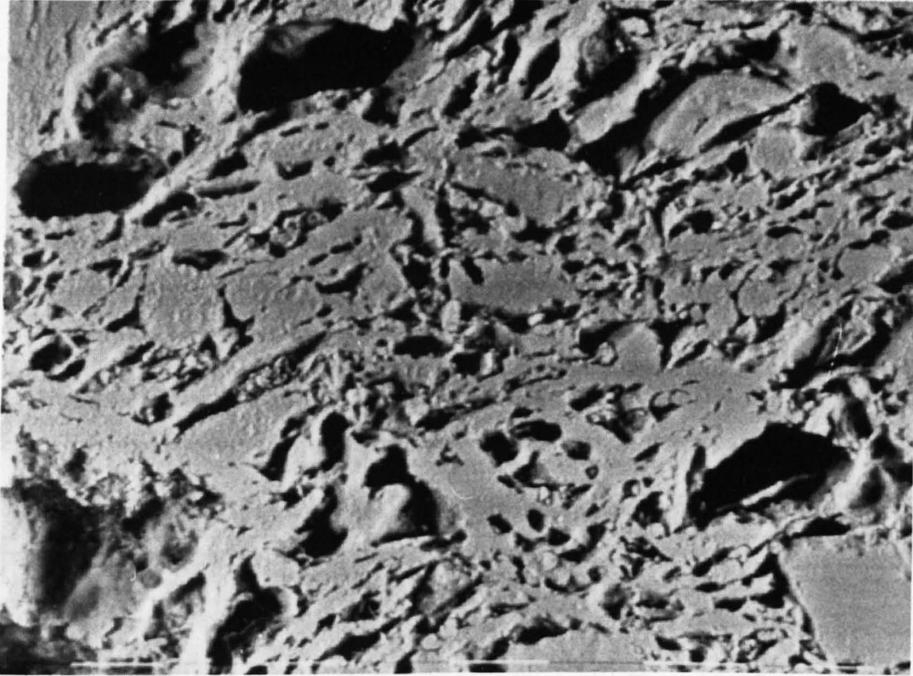


Fig. 128: REM-Anschliffaufnahme des Scherbens AZG. Das Porenbild zeigt vorwiegend kleine, rundliche Porenformen sowie einzelne Grobporen. T/S-Wert: 1.75. Bildbreite ca. 100 μ .

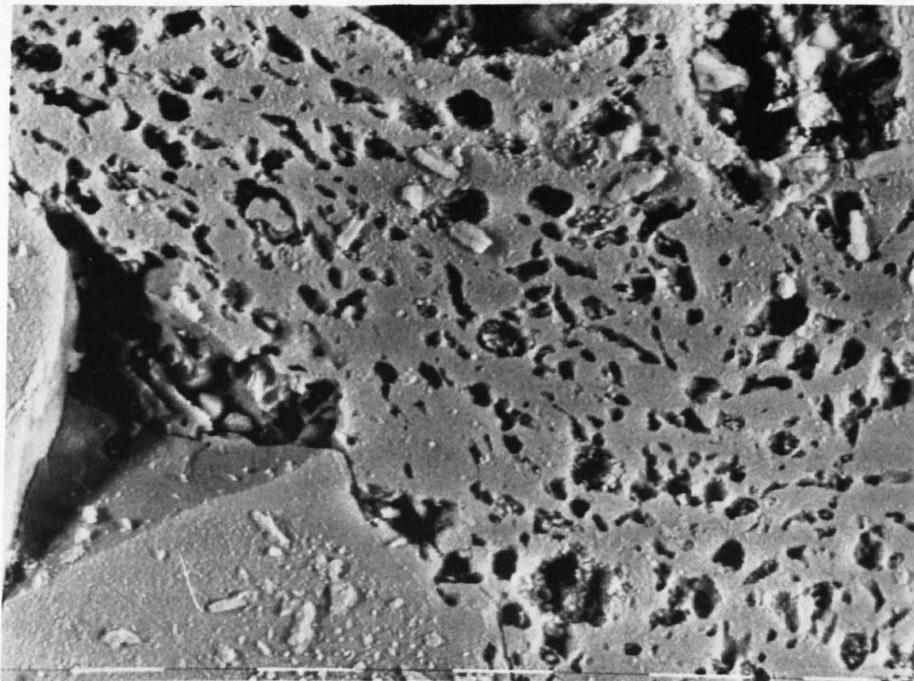


Fig. 129: REM-Anschliffaufnahme des Scherbens BZG. Das Porenbild zeigt grobe, vorwiegend texturparallel orientierte Kapillaren. T/S-Wert: 1.08. Bildbreite ca. 100 μ .

ANHANG I:

Mineralogische Zusammensetzung der ungebrannten und gebrannten Werkproben

Probebezeichnung	Mineralien in Gew.-%								
	Quarz	Calcit	Dolomit	Kalifeldspat	Albit	Kaolinit	Illit	Montmorillonit	Chlorit
AZU	27	14	6	4	8	5	14	18	4
RZU	23	15	2	3	9	7	29	5	7
CZU	21	9	3	2	10	13	26	5	11
DZU	33	9	2	3	7	11	17	9	9
EZU	25	12	2	4	12	—	23	9	13
FZU	24	9	3	5	14	7	26	7	5
ABU	21	16	17	2	7	3	15	14	5
BBU	28	15	4	3	14	—	19	8	9
CBU	20	13	6	2	6	16	23	4	10
DBU	31	12	3	3	7	8	18	10	8
EBU	27	17	2	4	14	—	21	5	10

Probebezeichnung	Mineralien in Gew.-%						
	Quarz	Anorthit	Diopsid	Wollastonit	Gehlenit	Hämatit	CaO
AZG	19	20	12	3	3	3	0,6
BZG	19	17	11	8	7	4	1,3
CZG	13	25	12	4	1	5	—
DZG	31	14	10	9	4	5	0,3
EZG	20	20	14	7	5	4	0,9
FZG	23	20	17	10	2	4	0,1
ABG	13	5	13	6	20	2	1,8
BBG	24	13	14	8	8	3	1,8
CBG	12	22	26	3	1	4	0,1
DBG	28	18	11	7	2	4	0,2
EBG	22	13	10	7	6	2	1,3

ANHANG II:

Mineralogische Zusammensetzung der ungebrannten und gebrannten Laborproben

Probebezeichnung	Mineralien in Gew.-%								
	Quarz	Calcit	Dolomit	Kalifeldspat	Albit	Kaolinit	Illit	Montmorillonit	Chlorit
SZM	25	12	5	3	8	8	20	13	6
SZM + Qz	30	10	4	13	6	6	16	10	5
SZM + Cc	20	30	4	3	6	6	16	10	5
SZM + K	20	9	4	3	5	29	16	9	5
SZM + M	20	9	4	3	5	6	15	32	5
SZM + I	19	9	4	3	5	6	39	10	5

Probebezeichnung	Mineralien in Gew.-%							
	Quarz	Anorthit	Diopsid	Wollastonit	Gehlenit	Hämatit	Illit	CaO
SZM-30/800/10	26	8	11	16	6	3	14	1,8
30/850/10	26	8	11	16	7	4	13	1,4
30/900/10	25	14	12	13	6	4	11	1,0
30/950/10	22	20	14	8	4	4	6	0,5
30/1000/10	18	23	15	6	2	4	—	0,3
30/1050/10	14	26	17	3	2	5	—	0,1
30/1000/2	21	22	14	7	3	4	—	0,5
30/1000/18	19	23	14	3	3	4	—	0,3
120/1000/10	21	25	15	7	3	5	—	0,4
SZM + Qz	27	20	14	7	2	3	—	0,3
SZM + Cc	14	12	14	8	10	3	—	2,7
SZM + K	18	30	11	3	3	5	—	0,1
SZM + I	13	27	14	6	3	7	—	0,2
SZM + M	18	34	11	4	3	4	—	0,2

Literaturverzeichnis

- BERGMANN, K. (1969): Der Einfluss der Hohlräumverteilung in keramischen Erzeugnissen auf deren Frostbeständigkeit. Ziegelind. 8, 253-262.
- BERTOLDI, G. A. (1976): Die Aussagemöglichkeiten lichtoptischer und rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen an Ziegelscherben unter besonderer Berücksichtigung der Bedeutung der Glasphase. Ziegelind. 1, 7-12.
- BRINDLEY, G. W., NAKAHIRA, M. (1959): The kaolinite - mullite reaction series. J. Amer. Ceram. Soc. 42, 311-324.
- COMAZZI, A. (1981): Array-Prozessor für «realtime»-Bildverarbeitung. Polyscope 18/81, 17-19.
- COMAZZI, A. (1981): VAP-80: Ein Array-Prozessor für Real-time-Bildverarbeitung. Elektroniker, Nr. 10/1981.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. (1962): Rock-Forming Minerals, Vol. 1, Ortho- and Ring Silicates, Longman, London.
- DIETZEL, A., WEISNER-KIEFFER, M. (1953): Über die Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse. Ber. DKG 30, Heft 12, 275-312.
- DOBROLUBOV, G., ROMER, B. (1977): Richtlinien zur Bestimmung und Prüfung der Frost-Tausalzbeständigkeit von Zementbeton. Strasse und Verkehr, Nr. 10 und 11.
- LE DOUSSAL, H., BISSON, G. (1978): Application de l'analyseur d'image «Quantimet 720» à l'étude de la porosité des produits céramiques. Bull. Soc. Franc. Céram. 118, D 436 S.
- EMBABI, H. K. (1961): Untersuchungen über den Einfluss der Ofenatmosphäre auf die Farbe von Porzellan und Gläsern. Diss. Clausthal.
- FOSTER, R. H., EVANS, J. S. (1971): Image Analysis of Clay Fabric by Quantimet. Inter/Micro 19, England.
- GAHM, J. (1975): Die mikroskopische Bildanalyse in der Mineralogie. Fortschr. Mineral. 53, 79-128.
- GERTIS, K., WERNER, H. (1978): Die Problematik der Porenanalyse von Baustoffen. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 258.
- HAFNER, S. S., HUCKENHOLZ, H. G. (1971): Mössbauerspectrum of synthetic ferri-diopside. Nature Phys. Sci. 223, N36, 9-11.
- HARKER, R. I., TUTTLE, O. F. (1956): Experimental data on the P_{CO_2} -T curve for the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide. Amer. J. Sci., vol. 254, p. 239.
- HEDGES, P. E. (1961): Crystalline and Glassy Phases in Commercially Fired Bricks. Ceramic Bull. Vol. 40/6, 371-377.
- HENNICKE, H. W., STURHAHN, H. H. (1969): Porengrößenbestimmung mit dem Quecksilberporosimeter. Keram. Ztschr. 21/2, 92-94.
- HÜTTIG, G. F., LEWINTER, M. (1928): Der Prozess des Kalkbrennens. Angew. Chemie 41, 1034-1043.
- IBERG, R. (1971): Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton. Tonind. Ztg. 95, 3, 79-81.
- IBERG, R., PETERS, Tj., MUMENTHALER, Th. (1972): Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton. Tonind. Ztg. 96, 2, 34-37.
- JANDER, W., PETRI, J. (1938): Die Bildung von Anorthit und Gehlenit in festem Zustande. Ztschr. Elektrochem. 44, 747-754.
- KLAARENBEEK, F. W. (1961): The Development of Yellow Colours in Calcareous Bricks. Trans. Brit. Ceram. Soc. 60, 738-772.
- KONOPICKY, K., KÖHLER, E. (1958): Beitrag zur Ermittlung des Mullits und des Glasanteils in keramischen Erzeugnissen. Ber. DKG 35/6, 187-193.
- LACH, V. (1970): Zur Mikrostruktur der Ziegelscherben. Tonind. Ztg. 94/10, 423-426.
- LACH, V. (1976): Die Mikrostruktur - Das Kernproblem der Silikate. Tonind. Ztg. 100/1, 7-15.
- LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R., Mc MURDIE, H. F. (1964, 1969, 1975): Phase Diagrams for Ceramists. The Amer. Ceram. Soc., Ohio.
- LOEB, A. L. (1954): Thermal conductivity. J. Amer. Ceram. Soc. 37, 96-99.
- MACKENZIE, R. C. (1970): Differential Thermal Analysis. Academic Press, London and New York.
- MANIATIS, Y., SIMOPOULOS, A., KOSTIKAS, A. (1981): Mössbauer Study of the Effect of Calcium Content on Iron Oxide Transformations in Fired Clays. J. Amer. Ceram. Soc. Vol 64/5, 263-269.
- MÜLLER, G. (1964): Methoden der Sedimentuntersuchung. Schweizerbart, Stuttgart.
- MÜLLER-VONMOOS, M. (1971): Zur Korngrößenfraktionierung tonreicher Sedimente. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 51, 245-257.
- MURPHY, C. P., BULLOCK, P., TURNER, R. H. (1977): The Measurement and Characterisation of voids in soil thin sections by image analysis. J. of Soil Sci., 28, 498-518.
- NEUVONEN, K. J. (1952): Thermochemical Investigation of the Åkermanite-Gehlenite Series. Bull. Comm. géol. Finlande. 158, 1-57.
- ONDRACEK, G. (1973): Zur quantitativen Beschreibung des stereometrischen Aufbaus mehrphasiger Werkstoffe. Sci. Ceram. 6, Nr. 3, 1-44.
- PETERS, Tj. (1962): Tonmineralogische Untersuchungen an Opalinuston und einem Oxfordienprofil im Schweizer Jura. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 42/2, 359-380.
- PETERS, Tj. (1964): Tonmineralogische Untersuchungen an einem Keuper-Lias-Profil im Schweizer Jura (Frick). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 44/2, 559-588.
- PETERS, Tj. (1969a): Mineralogische Untersuchungen an einigen schweizerischen Ziegeleirohstoffen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 49, 391-405.
- PETERS, Tj. (1969b): Tonmineralogie einiger Glazialablagerungen im schweizerischen Mittelland. Eclogae geol. Helv., 62/2, 517-525.

- PETERS, T.J., MUMENTHALER, TH., JENNI, J. P. (1972): Mineralogische und technologische Untersuchungen an Ziegeltonen aus der Molasse der NE-Schweiz. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 52/2, 331-348.
- PETERS, T.J., JENNI, J. P. (1973): Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen. Beitr. Geol. Schweiz, geotech. Ser. 50.
- PETERS, T.J., IBERG, R. (1978): Mineralogical Changes During Firing of Calcium-Rich Brick Clays. Amer. Ceram. Soc. Bull., 57/5, 503-506.
- PILTZ, G. (1967): Einflüsse der Fabrikation auf die Frostbeständigkeit von Ziegeln. Ziegelind. 7, 225-234.
- PILTZ, G. (1968): Einflüsse der Fertigung auf die Frostfestigkeit von Dachziegeln. Ziegelind. 15/16, 351-357.
- PILTZ, G. (1970): Porengrößenverteilung im Ziegelscherben und ihre Bedeutung für die Frostfestigkeit. Ziegelind. 15/16, 327-336.
- PILTZ, G., SCHMIDT, H. (1973): Beziehung zwischen Massezusammensetzung und Frostfestigkeit von Ziegeln. Ziegeleitech. Jb., 254-309.
- PILTZ, A. (1974): «Regeln zur Sicherung der Frostbeständigkeit von Dachziegeln». Ziegelind. 10, 408-411.
- PILTZ, G., SCHMIDT, M., HILKER, E., HESSE, E. (1976): Untersuchung des Sintervorganges im grobkeramischen Scherben durch Verfolgung der Porengrößen- und Festigkeitsentwicklung. Sprechsaal, 109.
- PLAS, L. VAN DER, TIMMERS, H. J. (1972): De fysisch-chemische veranderingen van twee kleien tijdens het bakproces. Klei en Keramiek 22, 1-20.
- PRINCE, A. T. (1954): The system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. J. Amer. Ceram. Soc., 37 (9) 406.
- ROTH, H. (1965): Einfluss des Herstellungsganges auf die Frostbeständigkeit des Ziegelscherbens. Ziegelind. 12/13/14/15/16, 423-426, 485-488, 509-512, 536-539, 570-574.
- ROWLAND, R. A., LEWIS, D. R. (1951): Furnace atmosphere control in differential thermal analysis. Amer. Mineral. 36, 80-91.
- SALMANG, H., SCHOLZE, H. (1968/82): Keramik, 5./6. Auflage, Springer, Berlin.
- SANDFORD, F., LILJEGREN, B. (1963): The formation of colour in red and yellow brick. Trans. Chalmers Univ. Techn. 282, p. 16.
- SCHAIRER, J. F., BOWEN, N. L. (1955): The system K₂O-Al₂O₃-SiO₂. Amer. J. Sci., 253, 681-746.
- SCHÄRLI, U. (1980): Methodische Grundlage zur Erstellung eines Wärmeleitfähigkeitskataloges schweizerischer Gesteine. Diplomarbeit ETH-Zürich.
- SCHMIDT, H. (1970): Rohstoff-Untersuchungsverfahren in der Grobkeramik. Sprechsaal 103, 707-710.
- SCHMIDT, E. (1972): Bekämpfung von Kalkschäden durch Chloridzusätze und andere Massnahmen. Silikat-J. 11, 2/3, 33-41.
- SCHMIDT, H. (1972): Zum Mineralbestand der Ziegelrohstoffe. Ziegelind. 10, 458-467.
- SCHMIDT, H. (1973): Rohstoffkenndaten der verschiedenen Erzeugnisarten der Ziegelindustrie. Ziegelind. 6, 212-216.
- SCHMIDT, H. (1976): Über die Bedeutung des Mineralbestandes in grobkeramischen Rohstoffen. Sprechsaal 109, 514-519.
- SCHMIDT, H., PILTZ G. (1976): Veränderungen im grobkeramischen Scherben während des Garbrandes. Keram. Z. 28, Nr. 3.
- SCHMIDT, H. (1976): Mineralneubildungen in grobkeramischen Scherben bei hohen Temperaturen und deren Einflussnahme auf einige Qualitätseigenschaften der Erzeugnisse. Ziegelind. 12, 526-537.
- SCHMIDT, H., PILTZ, G. (1977): Untersuchung des Einflusses von mineralischen Zusatzstoffen auf das Porengefüge und die Frostwiderstandsfähigkeit von Verblendziegeln. Sprechsaal 110-1, 3-14.
- SCHMIDT, H. (1977): Über den Einfluss ausbrennbarer sowie mineralischer Zusatzstoffe auf die Porosität grobkeramischer Scherben und deren Auswirkung auf einige Qualitätseigenschaften. Sprechsaal 110-9, 536-544.
- SCHMIDT, H. (1978): Wirkung einiger Kalkverbindungen auf die Masse und Produkteigenschaften in der Grobkeramik. Sprechsaal 111-2, 75-81.
- SCHMIDT, H. (1978): Reaktionen beim Brennen von tonigen Rohstoffen - Ergebnisse aus dem thermischen Prüflabor. Ziegelind. 359-370.
- SCHMIDT, H. (1978): Möglichkeiten zur Verbesserung von Ziegelrohstoffen durch Zusätze. Ziegelind. 9, 500-517.
- SCHMIDT, H. (1979): Hinweise zur Vermeidung von Trockenrissen. Ziegelind. 7, 399-408.
- SCHMIDT, H. (1980): Massnahmen zur Begegnung von Schadensbildungen an Ziegeln beim Brennen. Ziegelind. 3, 153-162.
- SCHMIDT, H. (1981): Chemische und physikalische Reaktionen in grobkeramischen Scherben beim Brennen. Ziegelind. 7/8, 387-397, 431-442.
- SCHWIETE, H. E., GRANITZKI, K. E., KARSCH, K. H. (1961): Wärmeleitfähigkeit feuerfester Materialien des Systems Al₂O₃-SiO₂ zwischen 200 und 1600 °C. Ber. DKG 38, Heft 12, 529-534.
- SCHWIETE, H. E., LUDWIG, U. (1969): Über den Einfluss der Porosität auf die Eigenschaften von Ziegeln und keramischen Baukörpern. Ziegelind. 17/18, 384-397.
- SELL, J. (1980): Quantitative, automatische Bildanalyse in der Materialprüfung - Bericht über zweijährige Erfahrung. Material und Technik, 8, Nr. 3, 126-131.
- STABENOW, R., HENNICKE, H. W. (1976): Untersuchungen zum Porengefüge von Dachziegeln. Tonind. Ztg. 100, Nr. 3, 97-101.
- STEFANOV, S. (1978): Die Frostbeständigkeit keramischer Scherben. Ziegelind. 7, 370-377.
- STEGMÜLLER, L. (1956): Beziehungen zwischen Mineralbestand und technologischen Eigenschaften der Lehme. Ziegelind. 1/2/3/4/5/6/7/8/9/10, 2-7, 37-46, 78-82, 113-115, 143-148, 175-177, 214-218, 245-252, 369-371.
- TALVITIE, N. A. (1951): Determination of Quarz in Presence of Silicates Using Phosphoric Acid. Anal. Chem., 23, 623-626.

- TROJER, F., BRESLMAIR, G. (1971): Methode zur Bestimmung des Frostwiderstandes von Dachziegelscherben. Ber. DKG 48, Heft 5, 205-250.
- TROJER, F. (1974): Beitrag zum Problem der Frostbeständigkeit in der Baukeramik. Ziegelind. 4, 176-181.
- UNDERWOOD, E. E. (1970): Quantitative Stereology. Reading (Mass.): Addison-Wesley.
- WALDECKER, G. G., SCHOLZE, H. (1980): Automatische Gefügeanalyse von Sinterkorund. Ber. DKG 57, Nr. 11/12, 272-275.
- WINKLER, H. G. F. (1954): Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. Ber. DKG, Heft 10, 337-343.
- WINKLER, H. G. F. (1958): Über die Frostbeständigkeit von Dachziegeln. VI. internat. keram. Kongr. 1958, Verl. Dtsch. keram. Ind.
- ŽAGAR, L. (1979): Oberfläche und Porosität. TIZ Fachberichte, Heft 7, 103, 418-428.
- ZWAAN, P. C., (1955): On the Determination of Pyroxenes by X-ray Powder Diagrams. Leidse Geol. Meded. 19, 167-274.