

Verandering van produkt-eigenschappen gedurende het stookproces (deel 1)



J.H. VAN WIJCK
Stichting Technisch
Centrum voor de
Keramische Industrie

Hoofdstraat 4, DE STEEG
Postbus 40
6994 ZG DE STEEG
Telefoon: 08309 - 59108
Fax nr.: 08309 - 53320

kgk Wetenschap

Samenvatting

Voor een 3-tal baksteensoorten wordt, na een uitvoerige analyse van de grondstof, de verandering in mineralogische samenstelling, micro-morfologische structuur, wateropneming, volumieke massa, buigtrek-sterkte en kleur gevolgd vanaf de groene steen tot en met het bij 1100°C afgebakken produkt.

Processen als 1) het uitstoken van water, humus, en CO₂, 2) het uiteenvallen en de nieuwvorming van mineralen en 3) de sintering zorgen ervoor dat de eigenschappen van het groene produkt geleidelijk overgaan in de eigenschappen van het gebakken produkt.

Met name de thermische analyse van de grondstof, maar daarnaast ook de chemische, fysische en mineralogische analyse, voorspellen in belangrijke mate de in de praktijk optredende processen en kunnen derhalve behulpzaam zijn bij het afstemmen van de optimale condities in een oven teneinde een eindprodukt met bepaalde produkteigenschappen te verkrijgen.

Abstract

For three types of bricks the change in mineralogical composition, micro-morphological structure, waterabsorption, density, bench tensile strength and colour is monitored from the green brick to the 1.100°C fired product - after a detailed analysis of the raw material - .

Processes such as 1) burnout of water, humus and CO₂, 2) decomposition and new-formation of minerals and 3) sintering make the properties of the green body gradually change into the properties of the fired product.

In particular thermal analysis of the raw material, but beside that also chemical, physical and mineralogical analyses predict to a large extend the processes which appear in practice and can therefore be helpfull in optimizing kiln-conditions, in order to get fired products with defined properties.

Auteursbeschrijving

Hans van Wijck (34) is in 1985 afgestudeerd aan de Landbouw Universiteit Wageningen in de studierichting Regionale Bodemkunde.

Sinds 1986 is hij werkzaam bij het Technisch Centrum voor de Keramische Industrie in De Steeg waar hij thans een functie bekleedt als hoofd van de afdeling technologie.

Als adviseur is hij werkzaam op het gebied van grondstoffen en de processen die een rol spelen bij vormgeving, drogen en bakken van keramische produkten.

1. Inleiding

Gedurende het bakproces van (grof)keramische produkten vinden vele veranderingen plaats die ervoor zorgdragen dat de eigenschappen van het gedroogde produkt geleidelijk overgaan in de eigenschappen van het gebakken produkt.

Bij de processen, die plaatsvinden gedurende de opwarming en het aanhouden van de toptemperatuur, kan gedacht worden aan:

- 1) Het uitstoken van fysisch en chemisch gebonden water, humus en CO₂.
- 2) Het uiteenvallen en de nieuwvorming van mineralen en de kristalomzettingen.
- 3) De sinterprocessen.

Als gevolg van deze processen treedt in het oorspronkelijk ongebakken produkt een kleurverandering op en worden verder veranderingen geconstateerd in het produkt met betrekking tot:

- 1) Porositeit (volumieke massa).
- 2) Hygrische eigenschappen.
- 3) Mechanische eigenschappen.
- 4) Chemische eigenschappen.

Met behulp van fysische, chemische en thermische analyses en röntgendiffractie kan een mineralogische samenstelling van de grondstof worden vastgesteld. Met behulp van een thermische analyse van de klei kunnen verschillende, gedurende het bakken optredende, processen worden gekwantificeerd en voorspeld.

Het uitvoeren van bakproeven met industrieel vervaardigde en gedroogde stenen en de beproefing van de gebakken produkten achteraf, geeft informatie over hoe de produkteigenschappen veranderen met het temperatuursverloop. Hierbij kan ook een validatie van de bij de thermische analyse geconstateerde processen plaatsvinden.

In dit artikel wordt voor een 3-tal produktsoorten het uitgevoerde onderzoek en de resultaten ervan beschreven.

2. Uitvoering

2.1 Analyse grondstof

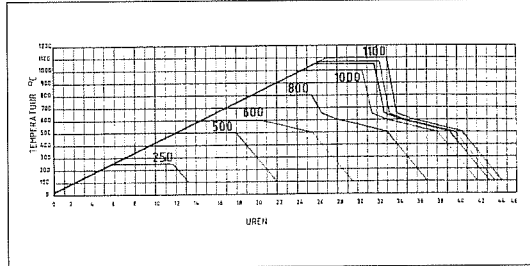
Van een 3-tal ongebakken produktsoorten waalformaat: strengpers rood, strengpers geel en vormbak geel, is het kleimonster onderzocht op de volgende eigenschappen volgens methodieken die gangbaar zijn in de (grof)keramische industrie:

1. Fysische analyse: Grofzand (> 250 µm)
Fijnzand (63 - 250 µm)
Leem (< 10 µm)
Specifiek oppervlak
2. Chemische analyse: Hoofdelementen + gloeiverlies
CO₂
Humus
K₂O in de fraktie < 10 µm
3. Thermische analyse: Differentieel thermische analyse (DTA)
Thermogravimetrische analyse (TGA)
Thermomechanische analyse (TMA)
ofwel dilatometrie
4. Mineralogische analyse: Röntgendiffractie (XRD)

2.2 Stookproeven

Van de 3 produktsoorten zijn telkens 8 stenen waalformaat in een individuele, losse zetting op een bepaalde temperatuur afgestookt volgens een stookcurve zoals deze in figuur 1 wordt weergegeven. De toptemperatuur is respectievelijk 250, 500, 600, 800, 1000, 1050, 1070 en 1100°C geweest waarbij in alle gevallen 6 uur is aangehouden. Opwarming tot toptemperatuur heeft plaatsgevonden met 40°C/uur. Koeling door de kwartsprong (van 600 tot 500°C) heeft plaatsgevonden met 20°C/uur.

Figuur 1: >>
Stookcurven.



2.3 Analyse gebakken produkt

Van iedere temperatuurstap of van een aantal temperatuurstappen zijn de produkten onderzocht op:

1. Mineralogische samenstelling
2. Micromorfologische structuur
3. Vrijwillige wateropneming
4. Droge volumieke massa
5. Buigtreksterkte
6. Kleurontwikkeling

3. Resultaten

3.1 Analyse van de grondstof

3.1.1 Chemisch-fysisch onderzoek

Tabel 1 geeft een overzicht van de fysische en chemische samenstelling van de in het onderzoek betrokken grondstoffen.

Het verschil in bakkleur van de grondstoffen wordt weerspiegeld in het grote verschil in CaO-gehalte tussen de monsters rood en geel. De chemische samenstelling is een uitgangspunt voor een berekening van de mineralogische samenstelling van de grondstof.

Figuur 2: >>

Differentieel Thermische Analyse (DTA).

Tabel 1:

Fysische en chemische samenstelling grondstoffen in % m/md.

	Strengpers Rood	Strengpers Geel	Vormbak Geel
Grofzand (> 250 µm)	6	5	4
Fijnzand (63-250 µm)	10	17	18
Leem (< 10 µm)	41,0	43,0	39,5
Specifiek oppervl. (m ² /g)	78	70	68
SiO ₂	68,1	59,0	57,6
TiO ₂	0,9	0,5	0,4
Al ₂ O ₃	10,9	8,8	8,3
Fe ₂ O ₃	4,9	3,2	2,8
MnO	0,13	0,10	0,08
MgO	1,9	1,6	1,5
CaO	3,8	11,4	13,8
Na ₂ O	0,87	0,69	0,65
K ₂ O	2,3	1,8	1,8
P ₂ O ₅	0,19	0,11	0,11
Gloeiverlies	5,7	12,3	14,1
Carbonaat (als CO ₂)	2,3	8,7	10,5
K ₂ O in fractie < 10 µm	2,8	2,4	2,4
Humus	0,8	0,6	0,9

3.1.2 Differentieel thermische analyse (DTA)

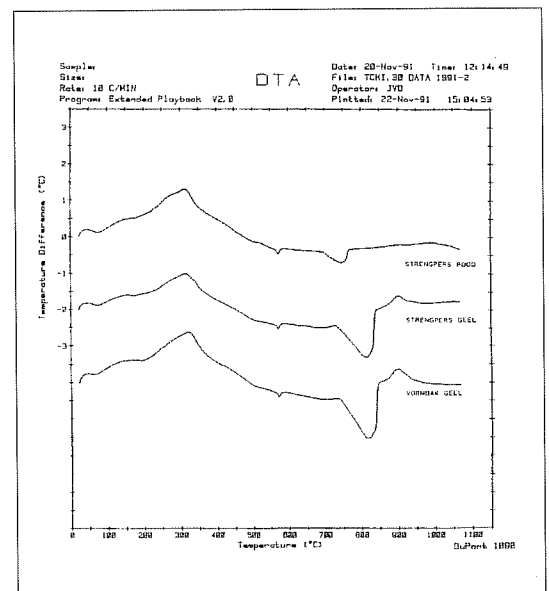
Figuur 2 geeft de resultaten van de differentieel thermische analyses.

In deze opnames worden de endotherme en exotherme reacties zichtbaar die met een toename van de temperatuur in het produkt plaatsvinden:

1. Verdampen van fysisch gebonden water bij ca. 100°C (endotherm).
2. Ontleding (endotherm) en verbranding (exotherm) van humus tussen 200 en 500°C.
3. Uitstoken van aan ijzerverbindingen gekoppeld water (endotherm). Deze reactie wordt veelal gecamoufleerd door de exotherme reactiewarmte van de humusverbranding.
4. Afbraak van kleimineralen en het daarbij uitstoken van chemisch gebonden water (endotherm). Bij ca. 500°C is deze reactie veelal het best waarneembaar (afbraak van kaoliniet).
5. Kwartsomzetting bij 573°C (endotherm).
6. Uitstoken van CO₂ uit CaCO₃ tussen 700 en 850°C (endotherm).
7. Nieuwvorming van mineralen boven 900°C (exotherm).

Als gevolg van een verschil in humusgehalte tussen de monsters worden verschillende "humuspiek"-hoogten vastgesteld.

Het meest opmerkelijke verschil echter wordt gevonden in de endotherme reactiepiek die samen gaat met het uitstoken van CO₂ uit CaCO₃. De geelbakkende kleimonsters vertonen een veel grotere benodigde reactie-energie dan het roodbakkende kleimonster. Mogelijk dat de aard en korrelgrootte-verdeling van de bij de geelbakkende kleimonsters toegevoegde CaCO₃ ervoor zorgdraagt dat de reactie pas bij een wat hogere temperatuur plaatsvindt. De exotherme reactie bij de geelbakkende kleimonsters boven 900°C hangt samen met de vorming van calcium-(aluminium)silikaten die onder andere voor de gele kleur zorgdragen (zie 3.2.1). Bij de roodbakkende klei is deze reactie niet zichtbaar. De endotherme reactiepiek van de α/β-kwartsomzetting (573°C) zal nader worden beschouwd bij de kwarts-analyse in het gebakken produkt (zie 3.2.1).



Omdat vele reacties gepaard gaan met diffusieprocessen die op hun beurt weer van vele factoren afhankelijk zijn, is het te verwachten dat de reacties in de praktijk in een produkt of een produktstapel veelal over een langer temperatuurtraject (tot bij hogere temperatuur) plaatsvinden.

3.1.3 Thermogravimetrische analyse (TGA)

Figuur 3 laat de resultaten van de 3 thermogravimetrische analyses zien. Deze analyse geeft het verloop van de gewichtsafname van de kleimonsters weer met de toename van de temperatuur. In het traject tot ca. 650°C wordt de gewichtsafname

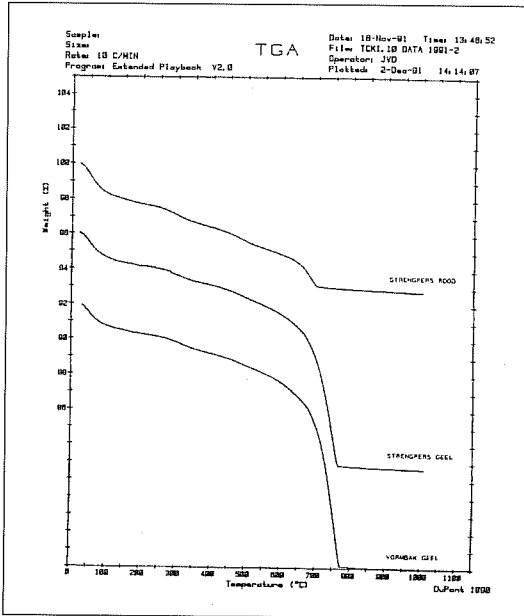
Figuur 4: >>

Dilatometercurves;
- Opstoken klei (boven)
- Afkoelen gebakken produkt.

bepaald door het uitstoken van fysisch- en chemisch gebonden water en de verbranding van humus. Dit komt voor de 3 monsters min of meer overeen. De gewichtsafname als gevolg van het vrijkomen van CO₂ uit CaCO₃ tussen ca. 650 en 770°C is met name voor de geelbakkende kleimonsters zeer uitgesproken. Met betrekking tot het traject waarin aan CaCO₃-gebonden CO₂ wordt uitgestookt valt op dat dit bij de TGA-opname minder ver doorloopt dan bij de DTA-opnamen. Bij de DTA-opnamen wordt het uitstoken mogelijk wat vertraagd doordat een compact monster in een slechts aan één zijde open "cupje" wordt geanalyseerd terwijl een TGA-opname wordt gemaakt van een gepoederd op een "schuitje" liggend monster. Het totale gewichtsverlies in het traject 100-1000°C komt ongeveer overeen met het tabel 1 opgenomen gloeiverlies.

Figuur 3: >

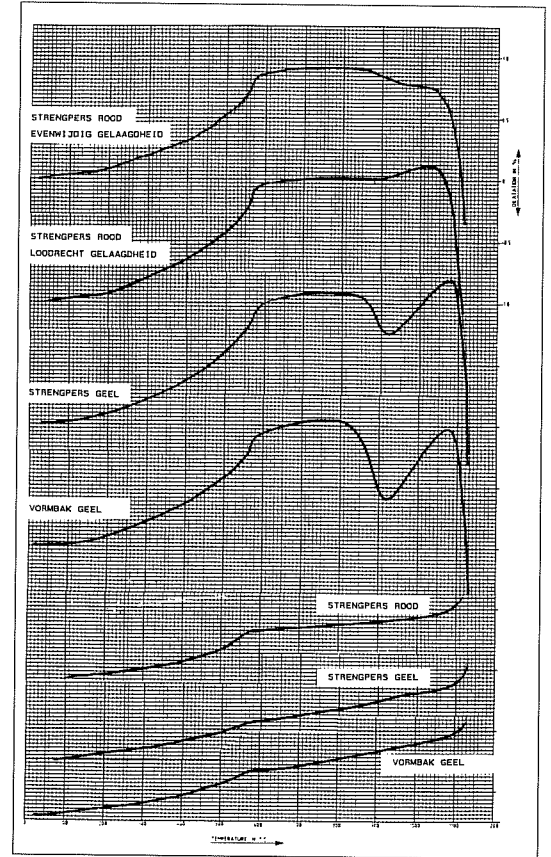
Thermogravimetrische Analyse (TGA).



3.1.4. Thermo-mechanische analyse (TMA)

Figuur 4 geeft een beeld van de TMA of dilatometer-opnames van de kleimonsters. In een dilatometercurve wordt de uitzetting en krimp van een (klei)monster bij opwarmen of afkoelen zichtbaar gemaakt. Na een reguliere thermische uitzetting tot ca. 500°C wordt een sterke uitzetting gesignaleerd bij 573°C, als gevolg van de α/β -overgang van kwarts. Tussen 800 en 900°C wordt in de meeste gevallen de sintering ingezet. Echter, de nieuwvorming van met name calcium (aluminium)silikaten gaat weer gepaard met een uitzetting die tot ruim voorbij 1000°C wordt voortgezet.

Deze uitzetting is bij de geelbakkende produkten groter. De krimp in het begin van de sintering (850-900°C) is daarentegen ook groter. Dit is waarschijnlijk een gevolg van het feit dat het uitstoken van CO₂ bij deze temperatuur het monster verder doet krimpen. Mogelijk leidt een hogere porositeit na uitstoken van de CO₂ ook tot een snellere krimp. Meer onderzoek naar deze verschijnselen lijkt nodig.

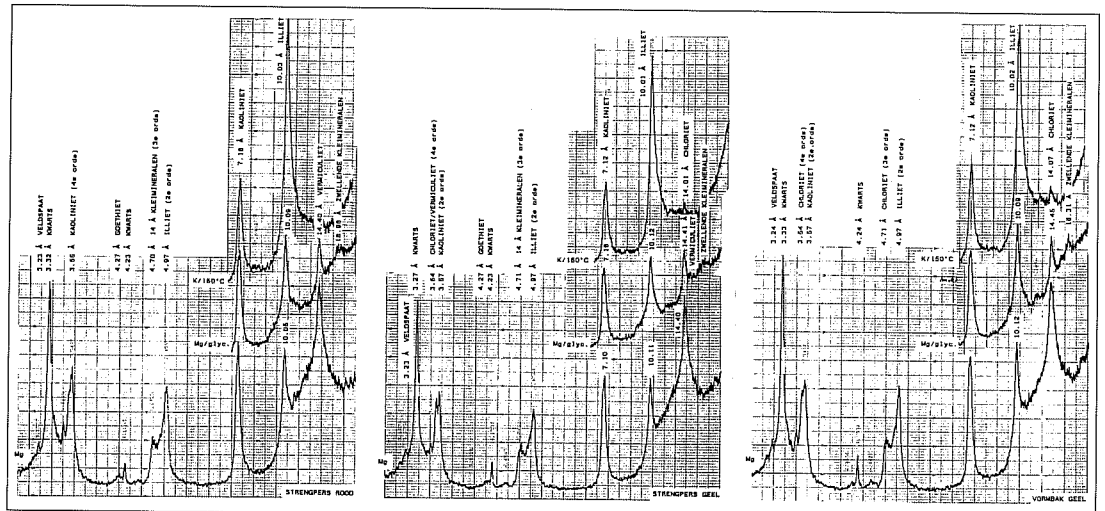


Uit de figuur blijkt ook dat niet voor alle produkten in alle richtingen hetzelfde uitzettings- en krimpgedrag wordt geconstateerd. Van de onderzochte monsters toont het monster strengpers rood een dergelijke an-isotropie die naar alle waarschijnlijkheid samenhangt met enige mate van orientatie van aanwezige klei-mineralen en gelaagdheid in het produkt.

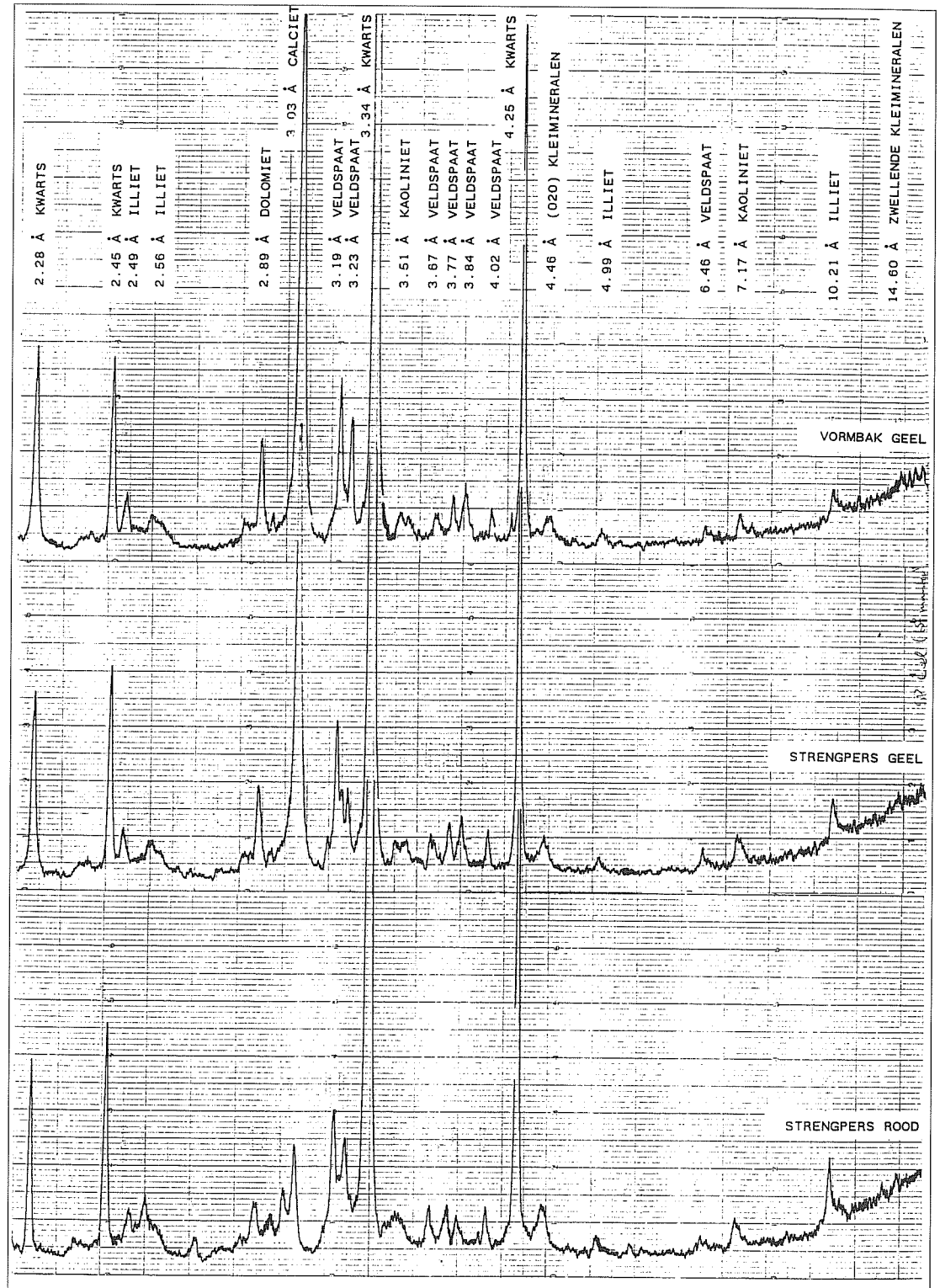
De geelbakkende vormbak- en strengpersmonsters vertonen deze anisotropie niet. Ook dit hangt mogelijk weer samen met de aanwezigheid van CaCO₃ en het uitstoken van een grote hoeveelheid CO₂, waardoor eventuele gelaagdheid een minder grote rol speelt.

Figuur 6: >

Röntgendiffraktiepatronen
afgescheiden fractie <2 μ m.



Figuur 5: >
Röntgendiffraktiepatronen totale
grondstofmonster.



Figuur 7: >>

Röntgendiffractiepatronen 800, 1000, en 1100°C gebakken monster.

De gevonden uitzetting en krimp zal in de praktijk ook in hele ovenpakketten plaatsvinden. De opgenomen koelcurves geven duidelijk aan dat de kwartssprong (573°C) van de geelbakkende produkten minder groot is dan voor het roodbakkende produkt.

3.1.5 Mineralogische samenstelling

Met behulp van röntgendiffractie worden de in de grondstof aanwezige kristallijne verbindingen geïdentificeerd.

Figuur 5 geeft een overzicht van de diffractiepatronen van de totale monsters (zie pagina 75).

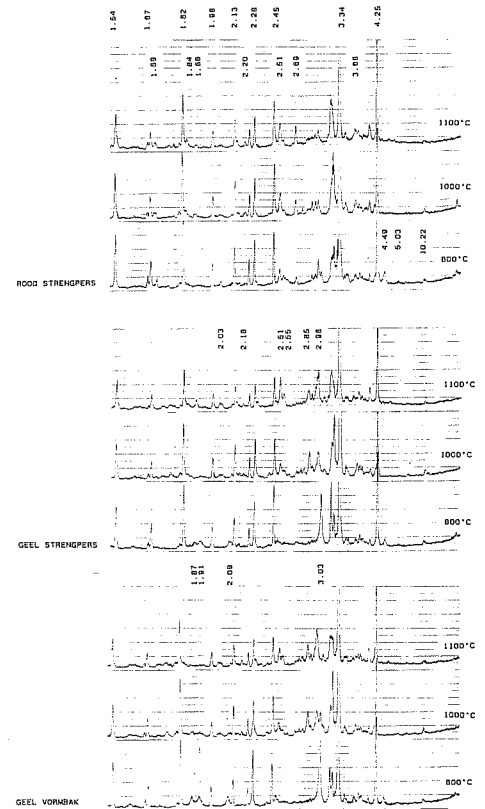
Figuur 6 toont de diffractiepatronen van de afgescheiden fractie < 2 µm (zie pagina 74).

Uit een combinatie van chemische, fysische en thermische analyse en röntgendiffractie kan de in tabel 2 opgenomen mineralogische samenstelling worden berekend (lit. [3]).

Duidelijk is dat het roodbakkende kleimonster meer goethiet en veel minder calciet bevat dan de geelbakkende kleimonsters.

De geelbakkende monsters bevatten ook wat minder kwarts en minder kleimineralen.

In het volgende nummer van dit blad zal in deel 2 nader worden ingegaan op de veranderingen die in het produkt optreden bij toenemende verhitting.



Tabel 2: >

Berekende mineralogische samenstelling grondstoffen in % m/md.

	Strengpers Rood	Strengpers Geel	Vormbak Geel
Organische stof (humus)	0,8	0,6	0,9
Rutiel (TiO ₂)	0,9	0,5	0,4
Goethiet (Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O)	4,9	3,2	2,8
Calciet* (CaCO ₃)	5,2	19,8	23,8
Kwarts (SiO ₂)	48	42	43
Albiet (Na-veldspaat)	7	6	6
Orthoklaas (K-veldspaat)	4	3	3
Kaoliniet	6	6	5
Illiet	14	10	9
Chloriet	0	1	1
Zwellende kleimineralen	9	8	5
Som van kleimineralen	29	25	20

* eventueel gedeeltelijk als dolomiet MgCa (CO₃)₂.

Veranderingen van produkt-eigenschappen gedurende het stookproces

deel 2, (deel 1 in KGK 4)



J.H. VAN WIJCK
Stichting Technisch
Centrum voor de
Keramische Industrie

Hoofdstraat 4, DE STEEG
Postbus 40,
6994 ZG, DE STEEG
Telefoon: 08309 - 59108
Fax nr. : 08309 - 53320

kgk Wetenschap

3.2 Veranderingen in het gebakken produkt

3.2.1 Mineralogische samenstelling

Figuur 7 (zie blz. 104) geeft een overzicht van de röntgendiffraktiepatronen van de bij 800, 1000 en 1100°C afgebakken produkten.

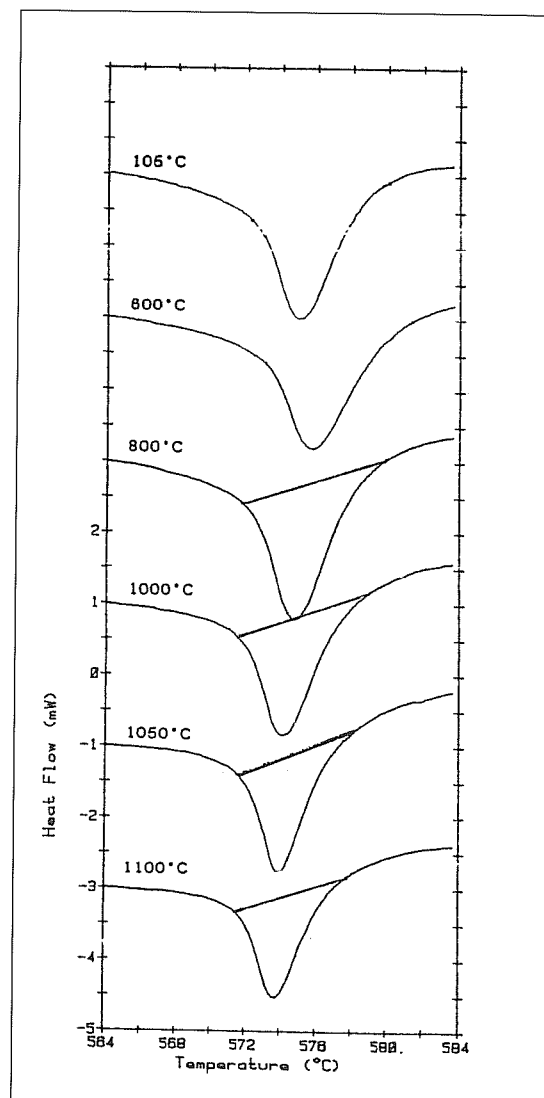
Alle monsters vertonen een duidelijk patroon van het mineraal kwarts (roostervlakafstanden 4.25, 3.34, 2.45, 2.28, 2.24, 2.13, 1.98, 1.82, 1.67, 1.65 en 1.54 Å). In de 800°C monsters wordt nog een patroon van het kleimineraal illiet aangetroffen (rooster vlakafstanden 10.22, 5.03, 4.49 en 2.48 Å). Blijkbaar wordt pas een volledige afbraak van dit mineraal bereikt boven 800°C. Andere kleimineralen (7 en 14 Å) worden niet meer aangetroffen.

In alle monsters 800°C en in het monster vormbak geel 1000°C wordt calciet aangetroffen (roostervlakafstanden 3.03, 2.09, 1.91 en 1.87 Å). Het is nog afkomstig uit de grondstof of ontstaat na afkoelen in het produkt als gevolg van carbonatie aan de lucht van "ongebliste" kalk (CaO) dat tijdens het bakproces is ontstaan. Uiteraard wordt in de gele monsters een veel grotere hoeveelheid aangetroffen. In de monsters die een hogere toptemperatuur hebben gehad wordt dit calciet niet meer aangetroffen omdat hier voldoende binding van het vrije kalk met de silikaten heeft kunnen plaatsvinden. In alle monsters rood wordt een hematiet (Fe₂O₃) patroon aangetroffen (roostervlakafstanden 3.68, 2.69, 2.51, 2.20, 1.88, 1.84 en 1.69 Å). Hematiet is tijdens het bakproces ontstaan uit in de klei aanwezig goethiet (Fe₂O₃.H₂O). Het is verantwoordelijk voor de rode kleur van het produkt. In beide monsters geel zien we zowel bij 1000 als bij 1100°C diffraktielijnen ontstaan op 2.98, 2.85, 2.55, 2.51, 2.18 en 2.03 Å. Deze hebben mogelijk een overeenkomst met de diffraktiepatronen van gehleniet (2CaO.Al₂O₃.SiO₂, sterkste diffraktielijn 2.85 Å) en wollastoniet (CaO.SiO₂, sterkste diffraktielijn 2.98 Å). Het ontstaan van deze mineralen wordt ook beschreven in lit. [4], [5], [6], [7] en [8]. Het feit dat geen éénduidig te identificeren diffraktiepatronen ontstaan kan samengaan met het feit dat de gevormde mineralen geen optimaal zuivere kristalstructuren hebben en dat veel "verontreinigende" atomen zijn ingesloten.

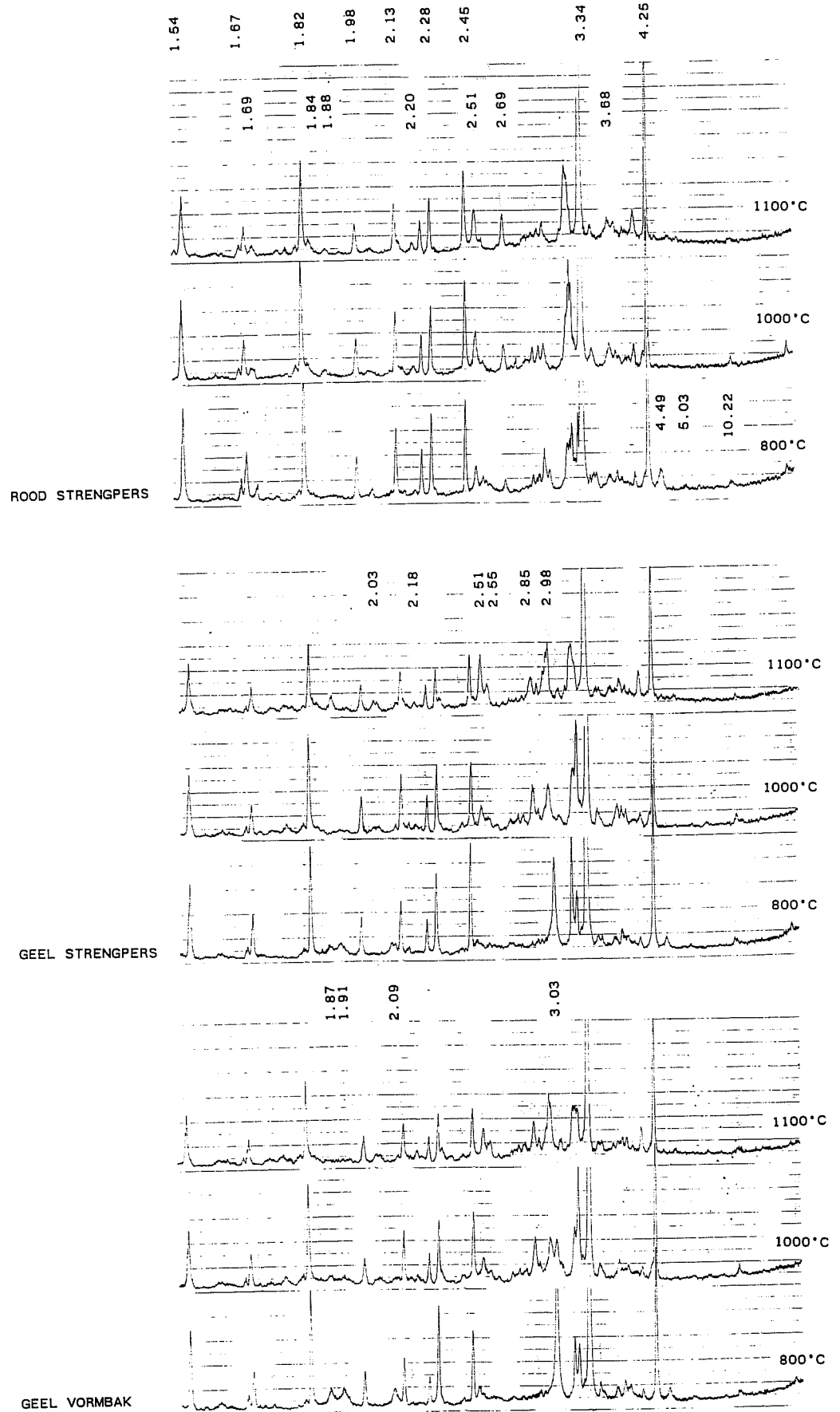
Het lijkt erop dat de gehleniet-diffractie bij 1100°C wat minder is dan bij 1000°C. Dit bevestigt eerder onderzoek (lit. [4], [5] en [8]) waarbij gevonden is dat gehleniet bij hogere temperatuur verder omgezet wordt in stabielere calciumsilikaten.

Naast de reeds genoemde diffraktiepatronen wordt in alle monsters nog een verzameling van diffraktielijnen aangetroffen die een overeenkomst hebben met diffraktiepatronen van veldspaten. De veldspaten hebben een van kwarts afgeleide kristalstructuur waarin in wisselende verhouding natrium, kalium en calcium kunnen zijn ingebouwd. De diffraktiepatronen van deze veldspaten zijn steeds wisselend en zeer complex. Een precieze identificatie van de veldspaten is daardoor nagenoeg onmogelijk. Wel zien we verandering van de veldspaatpatronen met de temperatuur. Dit kan zowel betrekking hebben op een verbetering van kristalliniteit als op afbraak en/of nieuwvorming van veldspaten. Het is aannemelijk dat de in de literatuur beschreven nieuwvorming van anorthiet (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) bij hoge temperatuur (1000-1100°C) ook hier heeft plaatsgevonden. (lit. [4], [5], [6] en [8]). Naast de genoemde nieuwvorming is het aannemelijk dat ook nog andere mineralen ontstaan.

Figuur 8: >>
Differentieel Thermische Analyse
(DTA) bij 564 - 584°C.
Monster strengpers geel, diverse
temperaturen.



Figuur 7: >
 Röntgendiffractiepatronen 800, 1000 en 1100°C gebakkenmonster.



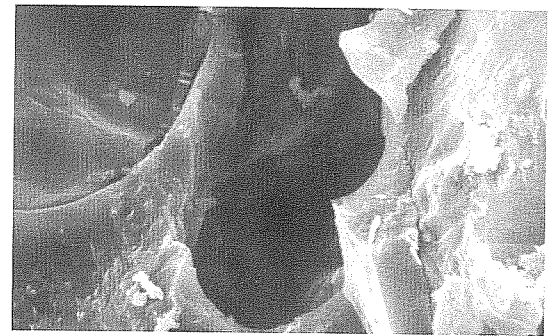
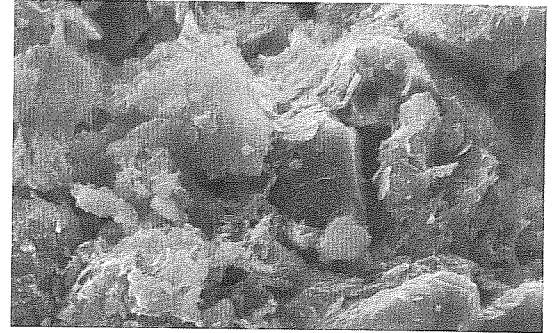
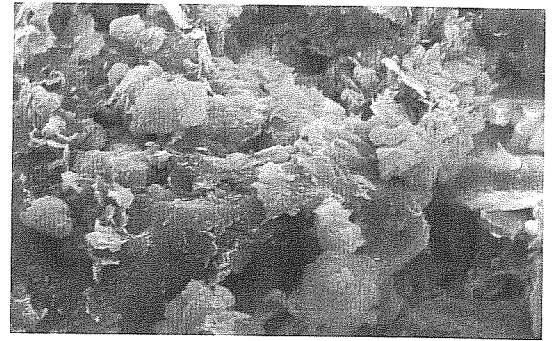
Door hun geringe aandeel, door hun slechte kristalliniteit en/of door de aanwezigheid van vele onzuiverheden zijn zij echter niet meer identificeerbaar.

Naast een kristallijne fase zal zich in de monsters ook een amorf glasfase kunnen bevinden. Met name in de bij hoge temperatuur afgebakken monsters zal dit het geval zijn (zie ook 3.2.2.). In röntgendiffractiepatronen wordt de aanwezigheid van een amorf fase veelal zichtbaar in de vorm van een verhoging van de basislijn tussen 3 en 5 Å. In de diffractiepatronen is dit slechts in beperkte mate zichtbaar.

Naast het onderzoek dat is uitgevoerd met behulp van röntgendiffractie is ook met behulp van differentieel thermische analyse onderzoek gedaan naar het verloop van de hoeveelheid kwarts met de toename van de temperatuur. De methode is gebaseerd op het meten van de endotherme reactiewarmte bij de overgang van α naar β kwarts bij 573°C. Een en ander wordt beschreven in lit. [10]. Figuur 8 geeft als voorbeeld een overzicht van alle opgenomen DTA curves van het monster strengpers geel.

In tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de kwarts-concentratie voor de 3 monsters met het temperatuursverloop.

Hierbij is voor ieder monster uitgegaan van de concentratie genoemd in tabel 2 (KGK 4). Bij 600°C wordt nagenoeg dezelfde kwartsconcentratie gevonden als in het bij 105°C gedroogde monster. De toename tussen 600 en 800°C wordt voor een deel verklaard door het optredende gewichtsverlies van het monster door uitstoken van CO₂. Mogelijk dat een ander deel van de toename kan worden verklaard door een verbetering van de kristalliniteit van het in de klei aanwezige kwarts. Boven 800°C zien we een afnemende hoeveelheid kwarts als gevolg van het opgaan van kwarts in nieuwe mineralen en glas.



Figuur 9a: >>

Scanning Elektronenmicroscop (SEM)-opnames, monster strengpers geel, 105°C (a) en

Figuur 9b: >>

800°C (b) en

Figuur 9c: >>

1100°C (c).

Tabel 3: >

Massaconcentratie kwarts bij verwarmen van kleimonsters op basis van differentieel thermische analyse.

	Strengpers Rood	Strengpers Geel	Vormbak Geel
105 °C	48	42	43
600 °C	47	42	42
800 °C	51	51	49
1000 °C	46	41	43
1050 °C	42	37	38
1100 °C	31	30	34

3.2.2 Micromorfologische structuur

Micromorfologische veranderingen tijdens het bakproces zijn reeds eerder beschreven (zie lit. [2]). Figuur 9 toont SEM-(scanning elektronenmicroscop)opnames van de geelbakkende strengpersklei (a), het bij 800°C "afgebakken" produkt (b) en het bij 1100°C afgebakken produkt (c). Opname (a) toont de gelaagde structuur van samengepakte kleimineralen. Ook zijn de vele fijne poriën duidelijk herkenbaar. De waarneembare structuren van het bij 800°C "afgebakken" monster (b) lijken nog weinig af te wijken van die van opname (a). Het bij 1100°C afgebakken monster (c) is volledig anders van structuur. Het monster vertoont duidelijke verglazing.

Er is sprake geweest van een "natte" sintering. Ook zien we dat de vele kleine poriën plaats hebben gemaakt voor slechts enkele grote poriën.

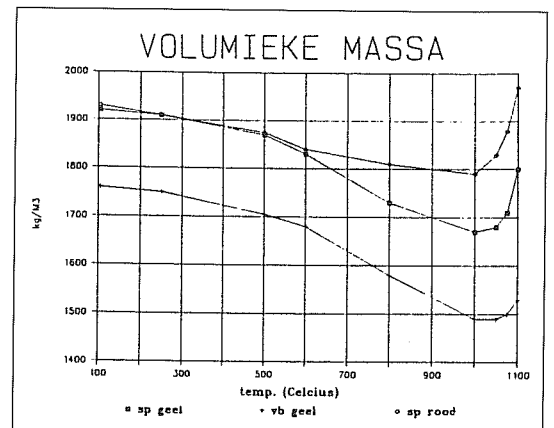
3.2.3 Volumieke massa

Figuur 10 geeft een overzicht van het verloop van de droge volumieke massa van de produkten. Duidelijk is dat de volumieke massa van de gedroogde strengpersstenen hoger ligt dan die van de vormbaksteen.

Uiteraard hangt dit samen met het droger en stijver persen van het produkt. Tot 1000°C neemt voor alle produkten de volumieke massa af. Een en ander hangt samen met de al eerder beschreven processen:

1. Uitstoken van fysisch gebonden water (105 - 250(?)°C).
2. Uitstoken van humus (250 - 800(?)°C).
3. Uiteenvallen kleimineralen en daarmee uitstoken chemisch gebonden water (veelal 500 - 600°C).
4. Ontleding CaCO₃ en ontwijken van CO₂ (600 - 1000(?)°C).

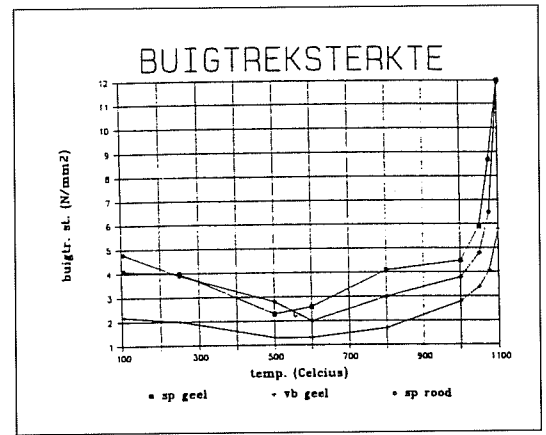
Figuur 10: >>
Verloop van de volumieke massa bij toename van de totemperatuur.



Duidelijk is het verschil tussen de geel- en roodbakkende produkten in het gebied van 600 tot 1000°C. Dit als gevolg van het daar ontwijkende CO₂. Als gevolg van het sinterproces treedt boven 1000°C weer een verdichting op. Bij de strengpersstenen gaat deze verdichting sneller, mogelijk door van het feit dat de "natte" sintering sneller verloopt als gevolg van een geringe porositeit.

Figuur 12: >>

Verloop van de buigtreksterkte bij toename van de top-temperatuur.



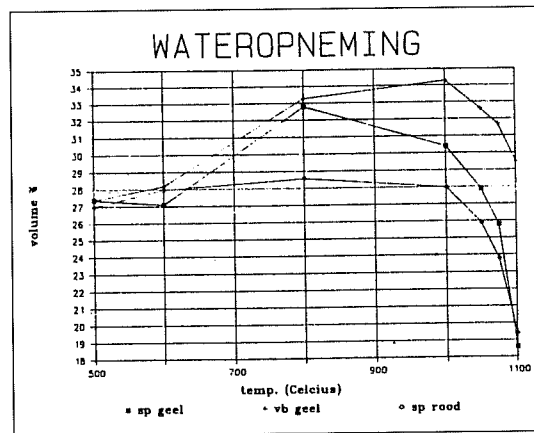
3.2.4 Wateropneming

De vrijwillige wateropneming is bepaald aan die stenen die bij de beproeving (drie dagen onder water) niet uiteenvallen. Dit zijn produkten gestookt op 500°C en hoger. De resultaten zijn weer gegeven in figuur 11.

Voor de geelbakkende produkten wordt een toename van de wateropneming gesignaleerd van 600 tot 800°C. Bij het roodbakkende produkt is deze toename veel geringer. Tussen 800 en 1000°C wordt alleen voor de vormbakstenen een toename van de wateropneming geconstateerd. Tussen 1000 en 1100°C neemt de wateropneming af als gevolg van het sinterproces. De uiteindelijke wateropneming bij 1100°C van de vormbakstenen ligt hoger dan die van de strengpersstenen. De afname van de wateropneming van de gele strengpersstenen in het gebied tussen 1070 en 1100°C is groter dan die van de rode strengpersstenen. Eén en ander hangt samen met het gedrag van calcium als vloeimiddel bij hoge temperatuur.

Figuur 11: >

Verloop van de wateropneming bij toename van de top-temperatuur.



3.2.5 Buigtreksterkte

Het verloop van de buigtreksterkte staat weergegeven in figuur 12. De waarden zijn een gemiddelde van acht beproefde stenen. De sterkte van de (bij 105°C) gedroogde strengpersstenen is duidelijk hoger dan van de vormbakstenen. Tot 500 à 600°C neemt de sterkte af waarbij de sterkte van de strengpersstenen wat dichter in de buurt van de vormbaksteen lijkt te komen. Onafhankelijk van het eventueel ontwijken van CO₂ uit de scherf neemt de sterkte vanaf circa 600°C weer toe. Bij circa 1000°C is veelal de oorspronkelijke sterkte van het gedroogde produkt weer bereikt. Boven 1050°C wordt een grote toename van de sterkte geconstateerd als gevolg van de (natte) sintering die in het produkt optreedt.

3.2.6 Kleurontwikkeling

De grondstof van de kalkhoudende produkten is wat meer grijs van kleur. De grondstof van het roodbakkende produkt heeft een wat meer geelbruine tint. Bij 250°C heeft een duidelijke bruinkleuring plaatsgevonden die tot 800°C verder verkleurd via bruinrood tot rose of oranje. Pas boven 800°C treden duidelijke kleurverschillen op tussen het roodbakkende en het geelbakkende produkt waarbij het geelbakkende produkt tot 1050°C een min of meer rose kleur behoudt en het

roodbakkende produkt van oranje tot dieprood kleurt. Pas boven 1050°C wordt het geelbakkende produkt echt geel. Het roodbakkende produkt verkrijgt een meer roodpaarse kleur.

3.2.7 Opmerkingen

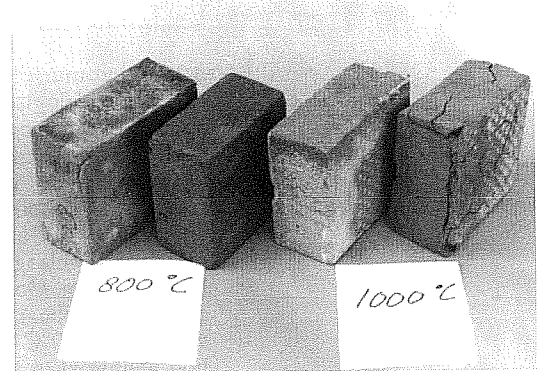
De produkten waaraan wateropneming is bepaald zijn naderhand weer gedroogd. Tot en met 600°C en de bij 1100°C afgestookte steen wordt geen uitslagvorming geconstateerd. Bij alle tussenliggende produkten is de uitslagvorming sterk tot zeer sterk. Dit geeft aan dat boven 600°C het slecht in water oplosbare calciumcarbonaat (CaCO₃) in het produkt wordt omgezet in goed oplosbaar CaO (ongeblyste kalk, oplosbaar in water in de vorm van calciumhydroxide, Ca(OH)₂). Pas bij hoge temperatuur vindt voldoende vastlegging plaats van dit CaO in de silikaatsmelt.

Een ander aspect wat samenhangt met het ontstaan van ongebluste kalk in het produkt is het na verloop van tijd volledig kapot scheuren en verpulveren van de kalkhoudende stenen van 800 en 1000°C (zie figuur 13). Een en ander hangt samen met het opnemen van water en CO₂ uit de lucht door CaO en de vorming van Ca(OH)₂ en CaCO₃ hierdoor.

Door de daarmee gepaard gaande uitzetting wordt de gehele scherf uit elkaar gedrukt. Aanwezige gelaagdheid en structuur worden duidelijk zichtbaar. Bij hogere temperaturen is CaO vastgelegd in de silikaatmatrix en kan een grotere scherfsterkte meer weerstand bieden. Bij 1050°C is dit verschijnsel dan ook niet meer zichtbaar. Bij stenen die niet boven 600°C zijn geweest treedt dit niet op omdat zich hierin geen ongebluste kalk heeft gevormd.

Figuur 13: >>

Actieve werking van onvoldoende gebonden kalk in het produkt.



4. Beschouwing

Het onderzoek toont aan dat de verandering van kleur en hygrische, mechanische en chemische eigenschappen van een metselbaksteen gedurende het stookproces samengaat met verandering in mineralogische samenstelling en micromorfologi-

sche structuur van het produkt. Vergelijking van de thermische analyses aan kleimonsters met het gedrag van de produkten in de praktijk maakt duidelijk dat bijvoorbeeld in een produktstapel de diverse processen veelal bij een hogere temperatuur en over een langer temperatuurstraject plaatsvinden. Eén en ander hangt samen met het feit dat de vele diffusieprocessen tijdgebonden zijn. Hierbij kan gedacht worden aan het uitstoken van chemisch- en fysisch-gebonden water, de verbranding van humus en de ontleding van CaCO_3 . Uit de thermogravimetrische analyse blijkt bijvoorbeeld dat de ontleding van CaCO_3 reeds vóór 800°C is voltooid terwijl de volumieke massa van de produkten nog tot 1000°C blijkt terug te lopen. Ondanks deze verlaging van de volumieke massa wordt in het temperatuurstraject $600 - 1000^\circ\text{C}$ een toename van de mechanische sterkte waargenomen. Dit is mogelijk het gevolg van de vorming van nieuwe mineralen en de eerste (droge) sintering.

Uit de nieuwvorming van de calcium-(aluminium)silikaten zoals gehleniet, wollastoniet en anorthiet kan de geelkleuring van het produkt worden verklaard. Toch zien we deze mineralen reeds ontstaan bij temperaturen waarbij nog geen geelkleuring in het produkt wordt waargenomen. (ca. 1050°C). De genoemde calcium- (aluminium)silikaten zijn, in zuivere vorm, doorgaans wit van kleur.

Het volgende kan aan de hand zijn:

Naast de aanwezigheid van calcium is ook de aanwezigheid van ijzer van belang. De genoemde (in zuivere vorm witgekleurde) mineralen blijken geel te kleuren als een deel van de in de kristalstructuur aanwezige chemische elementen wordt vervangen door ijzer. Kleien waarin zich zoveel calcium-(aluminium)silikaten vormen dat al het aanwezige ijzer in deze verbindingen kan worden opgenomen, zullen geel bakken en geen duidelijk roodgekleurde ijzerverbindingen meer laten zien. Bij kleien met wat minder calcium zal meer "rest-ijzer" overblijven waardoor de steen een meer "brons" uiterlijk krijgt.

Naast dit spel met calcium en ijzer, waarin ook de vorm van het ijzer (geoxideerd of gereduceerd) van belang is, zal ook de kristalgroei die optreedt bij aanhouden en verhogen van de temperatuur van belang zijn.

Bij kristalgroei verandert de kleur van hematiet van oranje-lichtrood tot paars en uiteindelijk zelfs tot zwart aan toe. Ook de geelkleuring wordt bij aanhouden en temperatuursverhoging veel intenser. (zie ook lit. [9]).

Het hele proces van afbraak en nieuwvorming van mineralen, hetgeen gelijktijdig plaatsvindt met de sintering, is voor een zeer moeilijk te beschrijven systeem als een Nederlandse grofkeramische klei uitermate complex. Het uitgevoerde onderzoek geeft echter wel enig inzicht in de processen die in de praktijk plaatsvinden en geeft ook aan waarom de produkteigenschappen van het uitgebreide assortiment metselbakstenen in Nederland zo sterk uiteenlopen. In dit kader verdient het aanbeveling om het uitgevoerde onderzoek uit te breiden met andere produktsoorten van andere grondstoffen.

Literatuur

[1] Douma, G.H.

De invloed van baktemperatuur en aanhoudtijd op de eigenschappen van het gebakken produkt. *Klei en Keramiek* 1970, blz. 290-302.

[2] Henstra, S. en van der Plas L.

Micromorfologische veranderingen tijdens het bakproces.

Klei en Keramiek 1972, blz. 22-31.

[3] Meerten, M. van, L. van der Plas en H.J. Timmers.

Grondstofbladen.

Klei Glas Keramiek 1988, blz. 36-39.

[4] Peters, Tj. en J.P. Jenni

Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen, *Beiträge zur Geologie der Schweiz*, Kümmerly und Frey, Bern, 1973.

[5] Peters, Tj en R. Iberg

Mineralogical Changes During Firing of Calcium-Rich Brick Clays.

American Ceramic Society Bulletin 57, 1978, blz. 503-506.

[6] Plas, L. van der en H.J. Timmers

De fysisch-chemische veranderingen van twee kleien tijdens het bakproces.

Klei en Keramiek 1971, blz. 86-105.

[7] Timmers, H.J.

Fysisch-chemische veranderingen tijdens het bakproces.

Klei en Keramiek 1970, blz. 86-94.

[8] Timmers, H.J.

Untersuchungen über das Brennverhalten eines Gelbbrennenden Tons, *Transactions of the XIIIth International Ceramic Congress*, 1974 blz. 56-73.

[9] Walda, E.J.

Kalkdosering in de (grof)keramische industrie.

Klei Glas Keramiek 1991, blz. 238-240.

[10] Wijck, J.H. van Kwarts in gebakken produkt.

Informatie over de koelscheur gevoeligheid, *Tijdschrift voor Klei Glas Keramiek* 1992, blz. 204-208.