

Klei als grondstof voor de grofkeramische industrie*

door H. VAN AMERONGEN

Keramisch Instituut TNO, Delft

De voornaamste componenten van klei zijn zand, kleimineralen en verbindingen van kalk en van ijzeroxiden. Naast de samenstelling spelen bij het gedrag van de klei de grootte van de deeltjes en de aard van de kleimineralen een rol. De aard van de kleimineralen kan worden gevonden door bepaling van het specifiek oppervlak. Andere bepalingen die nodig zijn voor de beoordeling van het gedrag van de klei zijn de granulometrische analyse, de bepaling van de Pfefferkorn stuikhoogte bij verschillende watergehalten en de vervorming-onder-druk als functie van de temperatuur. De resultaten van deze analyses worden besproken en vergeleken met andere eigenschappen van de klei bij het aanmaken met water, tijdens het drogen en tijdens het bakken.

Clay as a raw material for the heavy clay industry

The most important components of clay are sand, clay minerals, lime compounds and ironoxide compounds. The composition, the size of the particles and the character of the clay minerals play a part in the behaviour of clay. The character of the clay minerals can be found by measuring the specific surface area. Other measurements that are necessary to judge the behaviour of clay are the particle-size analysis, the Pfefferkorn test with varying water content and the deformation-under-load test. The results of these tests are discussed and compared with other properties of the clay when tempered with water, during drying and during firing.

Wat is klei?

De voornaamste componenten waaruit klei bestaat zijn: kwartsiet (SiO_2), kleimineralen (SiO_2 en Al_2O_3), calciumverbindingen (CaO) en ijzerverbindingen (Fe_2O_3).

De variabelen die kunnen optreden zijn:

1. soort kleimineraal;
2. korrelgrootte en korrelgrootteverdeling van de componenten;
3. hoeveelheden van de componenten.

We kunnen de kleimineralen indelen in drie hoofdgroepen, kaoliniet, illiet en montmorilloniet.

Een kleideeltje is opgebouwd uit laagjes en het wezenlijke verschil tussen de drie groepen is de sterkte van de binding tussen deze laagjes. Het gevolg hiervan is dat de deeltjes verschillend van grootte zijn. Bij kaoliniet is de binding het sterkst en bij montmorilloniet het zwakst. Kaolinietdeeltjes zijn dus het grootst en montmorillonietdeeltjes het kleinste. Dit komt tot uiting in het specifiek oppervlak. Hoe kleiner de deeltjes hoe groter het oppervlak. Bij montmorilloniet is de binding zo zwak dat water en kationen tussen de laagjes kunnen dringen waardoor de klei gaat zwellen. Montmorilloniet heeft als het ware een inwendig oppervlak. Bepaalde vormen van illiet (zwellende illiet) vertonen dit verschijnsel ook. Bij kaoliniet varieert het specifiek oppervlak van 10-60 m^2/g , bij illiet van 1-150 m^2/g en bij montmorilloniet van 500-800 m^2/g . De bepaling van het specifiek oppervlak is dan ook een methode om achter het soort kleimineraal te komen.

De kleimineralen worden in het algemeen niet in zuivere vorm maar als mengsels en overgangsvormen aangetroffen. In de Nederlandse kleigrond die in de grofkeramiek wordt gebruikt komt voornamelijk kleimineraal voor dat een overgang vormt tussen illiet en montmorilloniet. Daarnaast is kaoliniet aanwezig.

Het specifiek oppervlak van de andere componenten is ten opzichte van het specifiek oppervlak van de kleimineralen te verwaarlozen.

Het specifiek oppervlak van het kleimineraal kan worden vastgesteld als we weten hoeveel kleimineraal in de kleigrond voorkomt. Het specifiek oppervlak

* Voordracht gehouden te Venlo voor de Vereniging Klei Industrie op 5 oktober 1966.

$$\text{van het kleimineraal} = \frac{\text{specifiek oppervlak van de kleigrond}}{\% \text{ kleimineraal}} \times 100.$$

Hoe bepalen we het percentage kleimineraal?

Aangezien de kleimineralen de kleine deeltjes vormen, zal de hoeveelheid kleine deeltjes een maat voor de hoeveelheid kleimineraal kunnen zijn.

Maar waar moeten we de grens leggen? Daar Al_2O_3 vrijwel uitsluitend in de kleimineralen voorkomt, zou ook het percentage Al_2O_3 een maat voor de hoeveelheid kleimineralen kunnen zijn. Zetten we het gehalte aan Al_2O_3 uit tegen het percentage $< 2\mu$ (fig. 1) en tegen het percentage $< 10\mu$ (fig. 2), dan zien we dat het

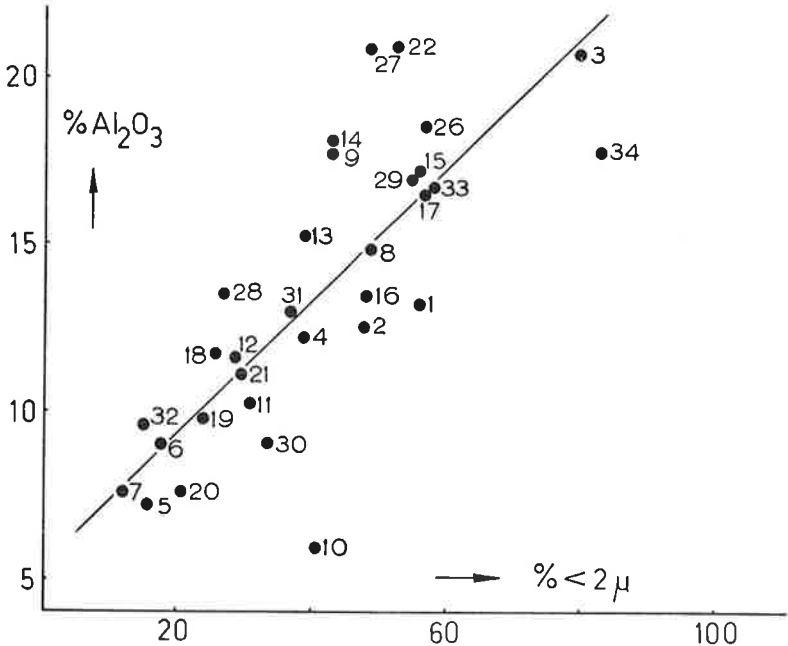


Fig. 1 — Percentage Al_2O_3 uitgezet tegen het percentage deeltjes $< 2\mu$.

verband met het percentage $< 10\mu$ beter is. Daar de hoeveelheid $< 10\mu$ nauwkeuriger te bepalen is en in het algemeen in de praktijk wordt gebruikt, hebben we deze als maat voor de hoeveelheid kleimineraal genomen. Uit de verhouding spec.opp./% $< 10\mu$ concludeerden we welk soort kleimineraal aanwezig is. Soort en hoeveelheid bepalen het gedrag van de kleigrond.

Hoe groter de verhouding spec.opp./% $< 10\mu$ is, des te meer gaat het kleimineraal op montmorilloniet lijken. Hoe kleiner deze verhouding is, des te meer gaan we de kant van kaoliniet op.

Voor Brunssumse klei vinden we een verhouding van ± 1 , voor Oost-Noordbrabants leem $\pm 1,5$, voor Waal- en Rijnklei $\pm 1,9$, voor Maasklei $\pm 2,2$, voor Groningse klei $\pm 2,4$ en voor West-Noordbrabantse klei soms meer dan 3 (fig. 3).

Voor het kenmerken van de klei is naast de granulometrische analyse een bepaling van het specifiek oppervlak nodig. Eventueel kan op vrij eenvoudige wijze langs chemische weg het ijzer-, kalk- en humusgehalte worden bepaald.

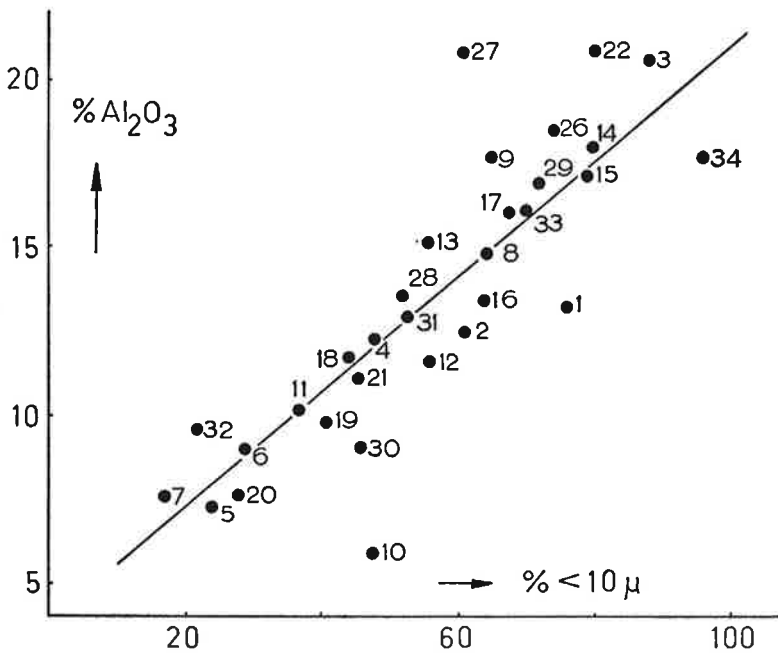


Fig. 2 — Percentage Al_2O_3 uitgezet tegen het percentage deeltjes $< 10\mu$.

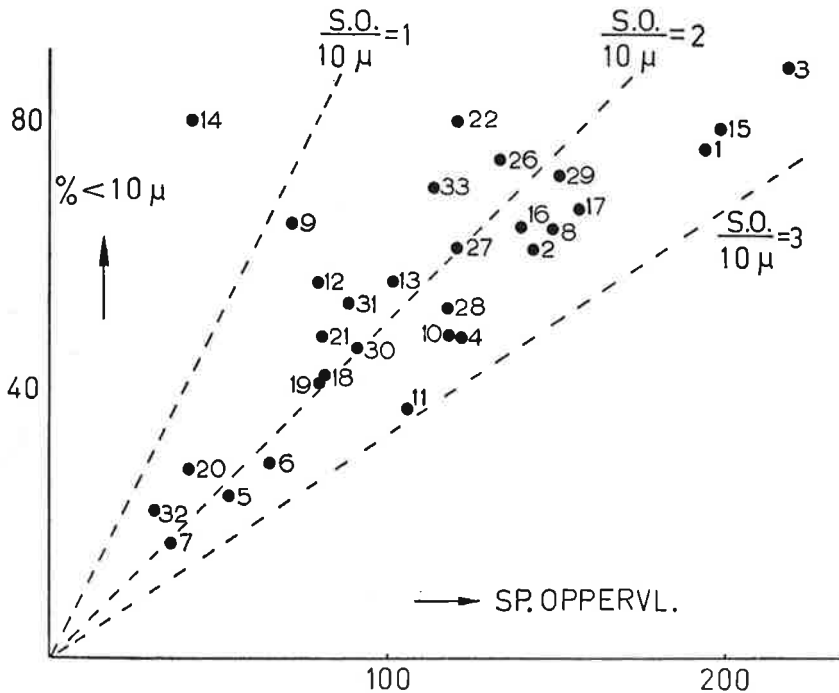


Fig. 3 — Percentage deeltjes $< 10\mu$ uitgezet tegen het specifiek oppervlak.

Klei en water

Hoe ligt het verband tussen het gedrag van klei met water en de samenstelling van de klei?

We zien dat het evengewichtswatergehalte bij bijvoorbeeld 75% R.V. (relatieve vochtigheid) goed correleert met het specifiek oppervlak (fig. 4). Dit is te verwachten, daar het water geadsorbeerd wordt aan het oppervlak. Gaan we naar hogere watergehalten, zoals het aanmaakwatergehalte bij 20 mm Pfefferkornstuike hoogte, dan wordt het verband met het specifiek oppervlak slechter (fig. 5). Hier spelen naast het oppervlak ook de poriën een rol en hiermee samenhangend de korrelverdeling.

Voor de plasticiteitsindex is het soort kleimineraal van belang; deze correleert namelijk goed met het specifiek oppervlak (fig. 6) en slecht met het percentage $< 10\mu$ (fig. 7).

Een andere methode om achter het plastisch gedrag van klei te komen is het bepalen van de Pfefferkorn stuike hoogte als functie van het watergehalte. Er blijkt binnen bepaalde grenzen een rechtlijnig verband te bestaan. Vettere kleien hebben een hoger watergehalte nodig dan magere kleien. Niet alleen dit gehalte zelf, maar ook de helling van de lijn die het verband aangeeft is belangrijk. Deze helling wijst uit of het watergehalteverschil tussen 10 mm en 30 mm Pfefferkorn stuike hoogte groot is of klein. Dit is van invloed op het gedrag van de klei, ook bij het drogen.

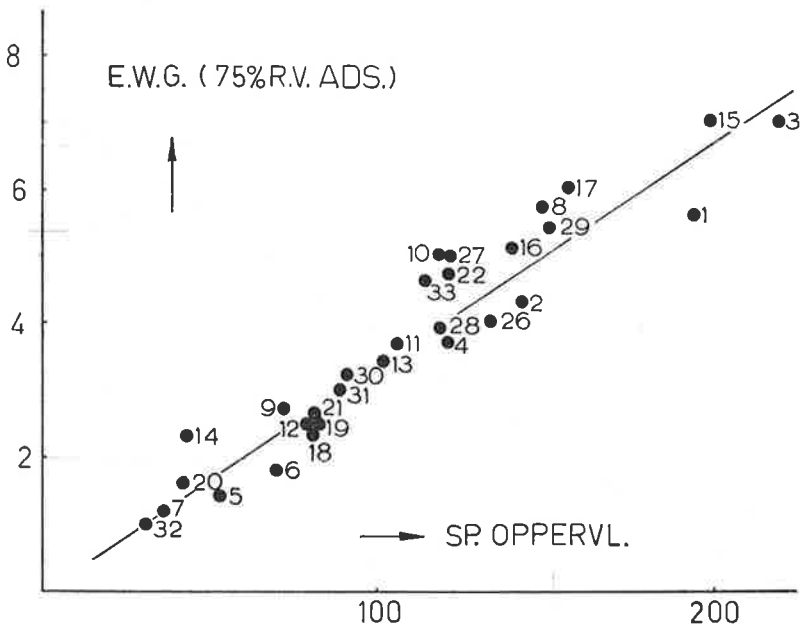


Fig. 4 — Evengewichtswatergehalten (adsorptie bij 75% R.V.) uitgezet tegen het specifiek oppervlak.

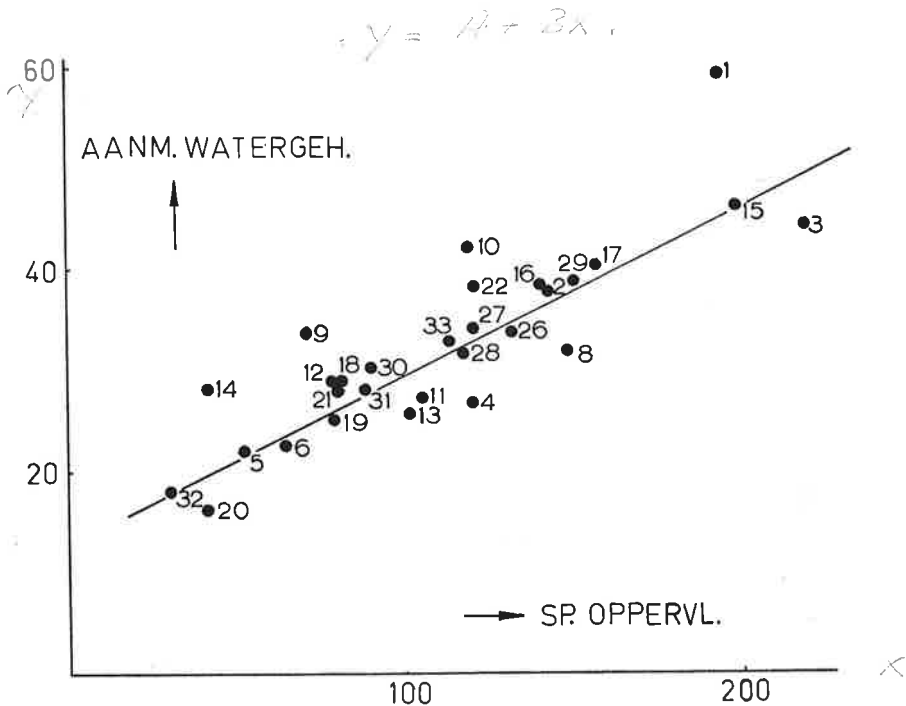


Fig. 5 — Aanmaakwatergehalte (bij 20 mm Pfeff.) als functie van het specifiek oppervlak.

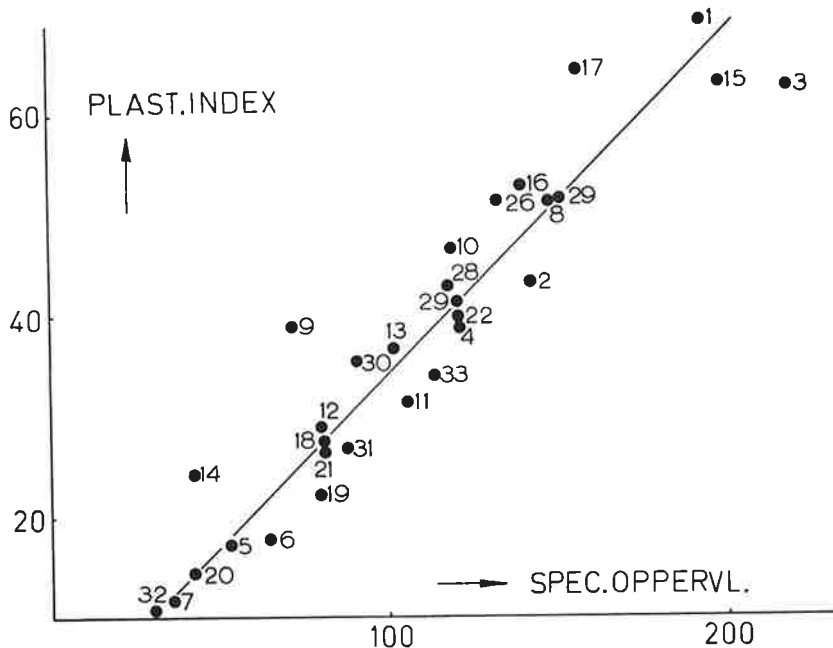


Fig. 6 — Plasticiteitsindex uitgezet tegen het specifiek oppervlak.

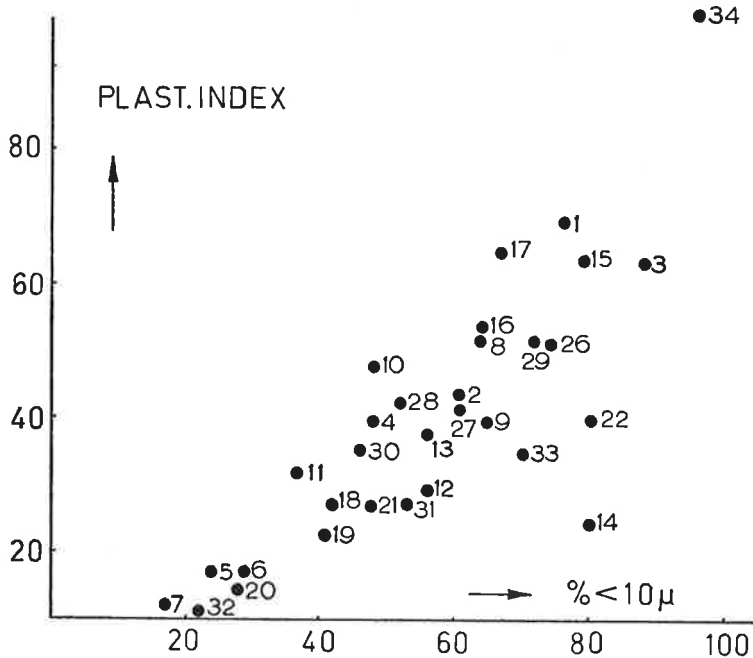


Fig. 7 — Plasticiteitsindex uitgezet tegen het percentage deeltjes $< 10\mu$.

Het drogen

Bij het drogen wordt water aan het oppervlak onttrokken. Hierbij ontstaat een watergehalteverschil met het inwendige (vochtgradiënt). Bij verlies van water gaat de klei krimpen. Een verschil in krimp komt overeen met een verschil in watergehalte. Scheuren die ontstaan zijn het gevolg van deze krimpverschillen.

De grootte van de vochtgradiënt wordt bij een bepaalde droogsnelheid bepaald door het watertransport in de klei. Er blijkt een zeker verband te bestaan tussen de vochtgradiënt en het specifiek oppervlak. Hoe groter het specifiek oppervlak, hoe groter de vochtgradiënt.

We zouden dus kunnen verwachten dat er een verband bestaat tussen de toelaatbare droogsnelheid en het specifiek oppervlak.

Om inzicht te krijgen in het relatieve drooggedrag zijn de kleien gerangschikt naar toelaatbare droogsnelheid, no. 1 moet het langzaamst en no. 20 kan het snelst gedroogd worden. Zetten we het specifiek oppervlak uit tegen het relatieve drooggedrag, dan zien we geen duidelijk verband (fig. 8).

Kijken we naar andere eigenschappen zoals porositeit, totale droogkrimp en droge sterkte, dan vinden we hier geen verklaring voor. Een faktor die we nog niet beschouwd hebben is de natte sterkte, maar deze is in hoge mate afhankelijk van het watergehalte en moeilijk te meten. Een maat echter voor de verandering van de sterkte met het watergehalte is de verandering van de Pfefferkornstuikehoogte met het watergehalte. Vermenigvuldigen we het specifiek oppervlak met het verschil in watergehalte tussen Pf. 10 mm en Pf. 30 mm gedeeld door het watergehalte bij Pf. 10 mm en zetten we dit produkt uit tegen het relatieve drooggedrag, dan ontstaat een veel beter verband (fig. 9). Hierop komen enkele uitzonderingen voor. Deze uitzonderingen hebben nu echter iets

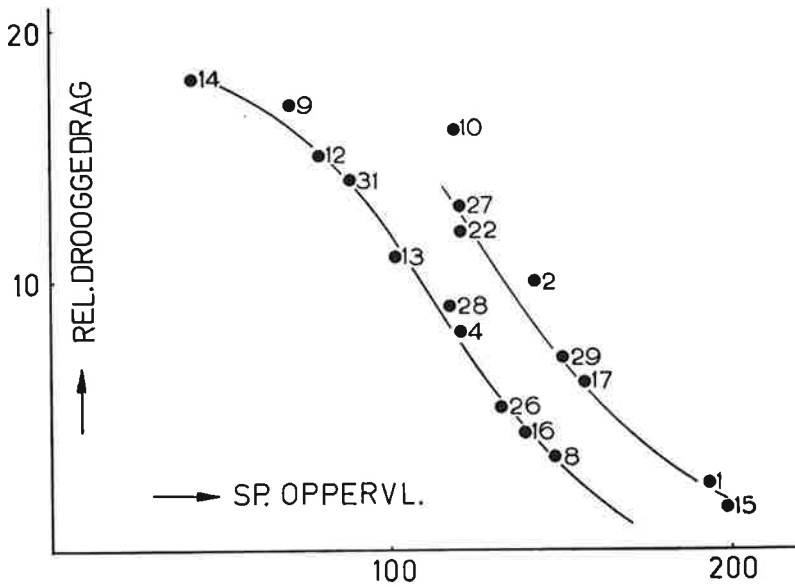


Fig. 8 — Relatief drooggedrag als functie van het specifiek oppervlak.

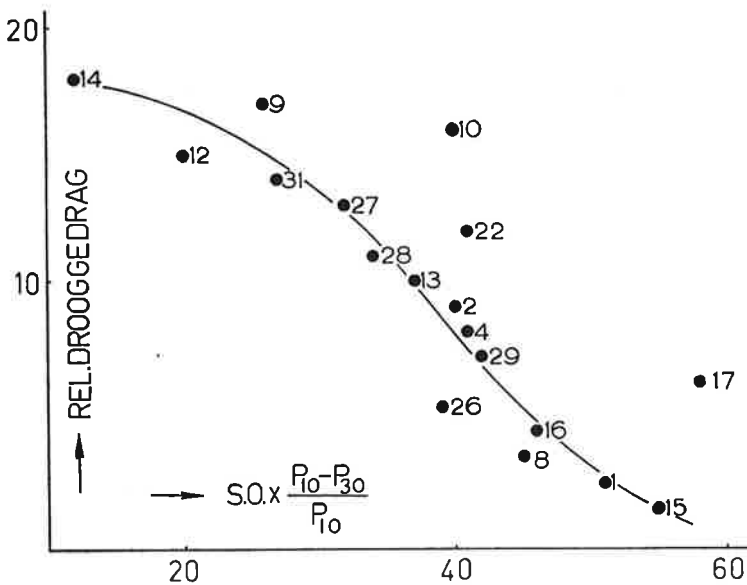


Fig. 9 — Relatief drooggedrag uitgezet tegen het gekorrigeerde specifiek oppervlak.

gemeen, namelijk dat het kleien zijn met een zuur karakter. Wat de achtergronden hiervan zijn is op het ogenblik nog niet duidelijk.

Voor het drogen zijn dus de krimpverschillen die optreden als gevolg van het watertransport en de veranderingen in het plastisch gedrag tijdens het drogen belangrijk. De totale droogkrimp speelt hierbij een veel kleinere rol.

Uit praktijkgegevens is gebleken dat de totale droogtijd (dus niet de toelaatbare droogsnelheid) die aangehouden wordt goed overeenkomt met het specifiek oppervlak en dat kleien met een grote verhouding spec. oppervlak/ μ < 10μ moeilijkheden met drogen geven.

Het gedroogde produkt

Daaraan zijn belangrijk: de droge sterkte, de porositeit en de vochtexpansie als gevolg van vochtopname.

De droge sterkte blijkt vrij redelijk te korreleren met het specifiek oppervlak (fig. 10). De porositeit daarentegen is uitsluitend afhankelijk van de korrelverdeling (fig. 11). Kleien die een regelmatige korrelopbouw hebben, zoals klei 8 en klei 13, hebben een lage porositeit (respektievelijk 21 en 22%). Kleien waarbij een bepaalde fraktie ontbreekt, zoals klei 10, of die voornamelijk bestaan uit een bepaalde fraktie, zoals klei 7, vertonen een hoge porositeit (respektievelijk 33 en 35%).

Hoe de zaken liggen bij vochtexpansie als gevolg van vochtopname is nog niet erg duidelijk. Een hoge vochtopname hoeft nog geen grote uitzetting tot gevolg te hebben en omgekeerd (fig. 12).

Hier speelt naast de hoeveelheid en het soort kleimineraal ook de korrelpakking een grote rol.

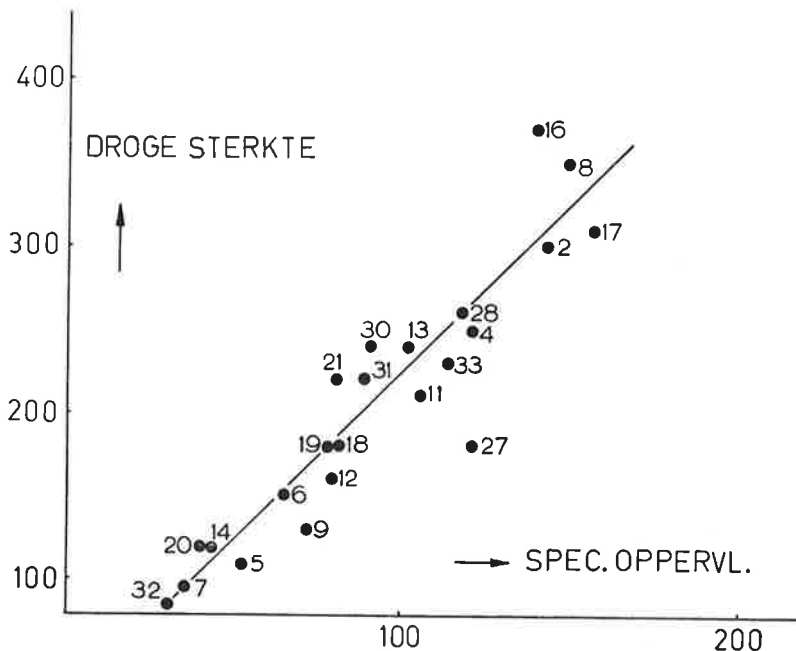


Fig. 10 — Korrelatie tussen droge sterkte en specifiek oppervlak.

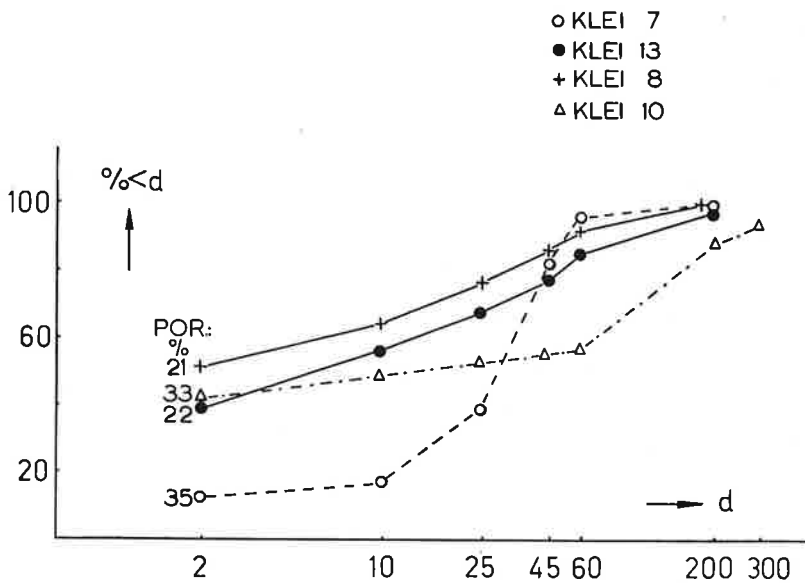


Fig. 11 — Korrelverdelingskrommen.

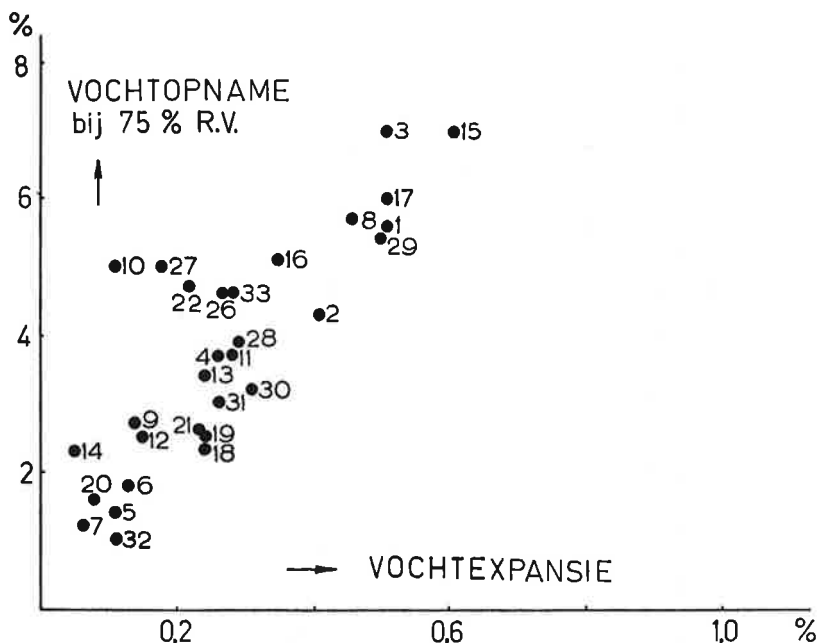


Fig. 12 — Vochttopname uitgezet tegen vochtexpansie bij 75% R.V.

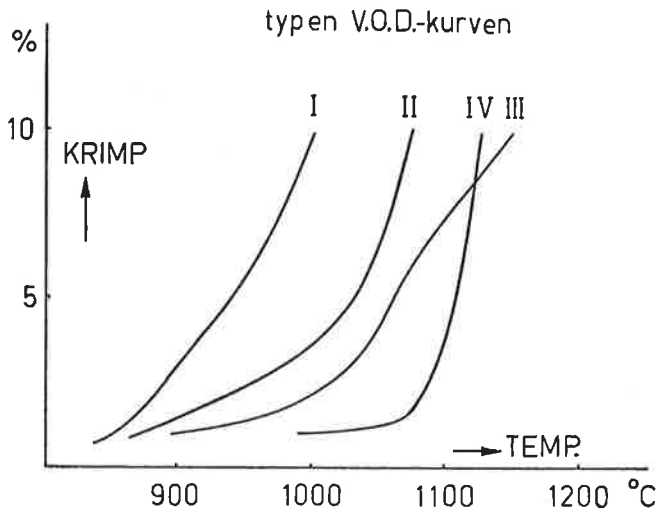


Fig. 15 — 'Vervorming onder druk'-kurven.

Dat de V.O.D.-kurve karakteristiek is voor de klei ook in het verdere bakkerloop toont figuur 14. We zien hier bij een klei tussen 1100 en 1200°C een knik in de kurve; we konden aantonen dat deze knik het gevolg is van de vorming van cristobaliet.

Zetten we het laatste gedeelte van de V.O.D.-kurve op een andere schaal uit als bakkrimp tegen de temperatuur, dan krijgen we kurven als in figuur 15.

We kunnen de kleien dan indelen in 4 typen.

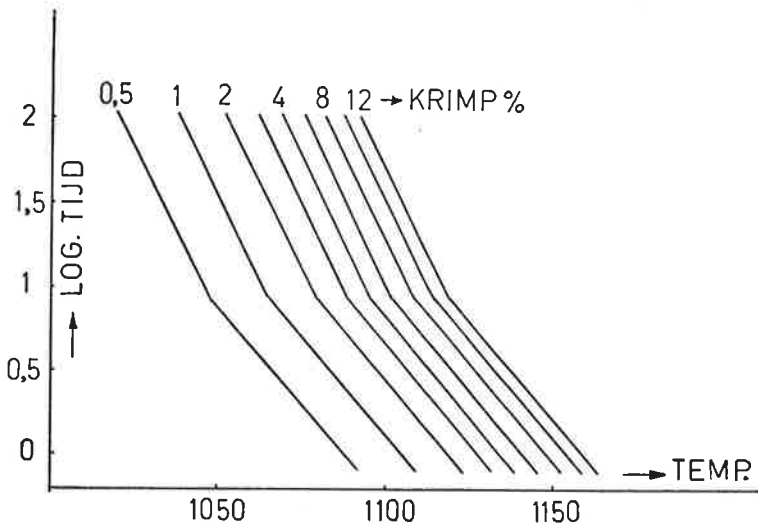


Fig. 16 — Krimp als functie van aanhoudtijd en temperatuur.

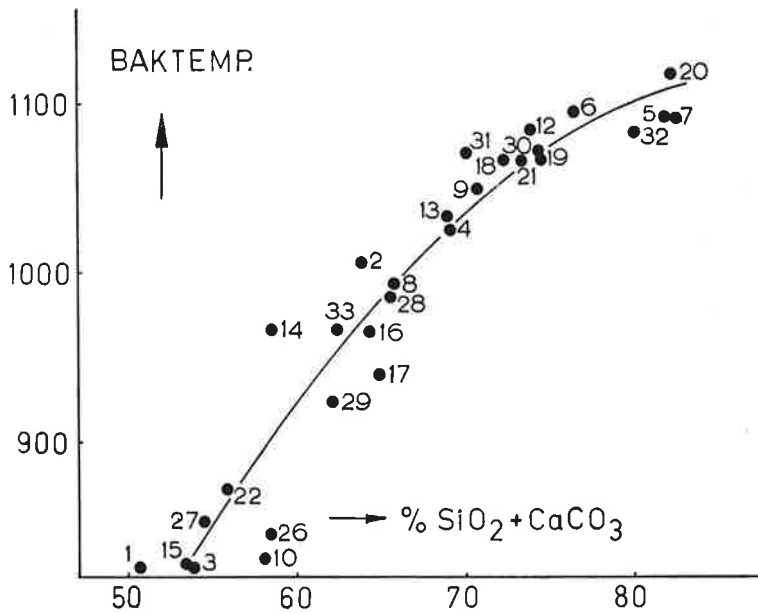


Fig. 17 — Baktemperatuur uitgezet tegen het percentage SiO₂ + CaCO₃.

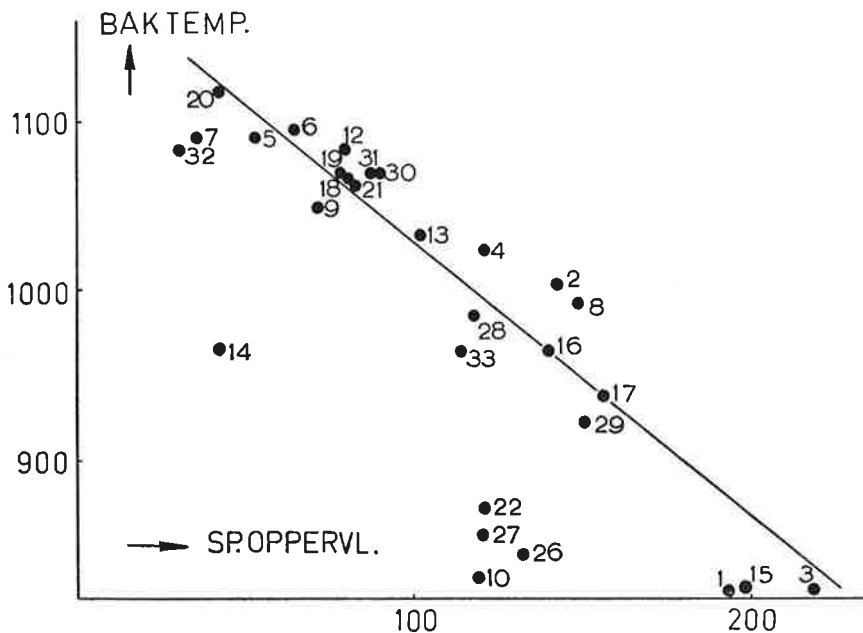


Fig. 18 — Baktemperatuur uitgezet tegen het specifiek oppervlak.

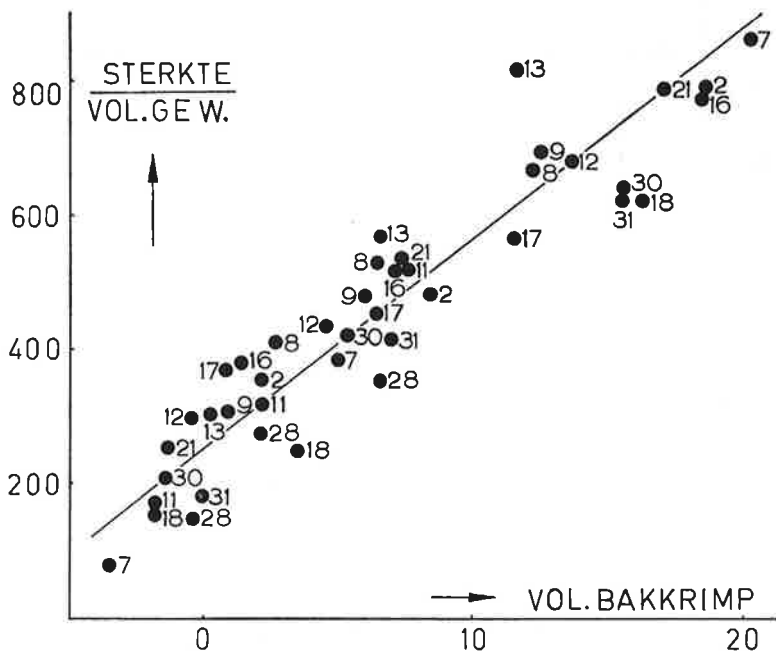


Fig. 19 — Gekorrigeerde sterkte uitgezet tegen de bakkrimp.

Kurve I geldt voor een zeer vette klei zoals een komgrondklei, die als zodanig niet bruikbaar is.

Kurve II vertoont het gemiddelde verloop voor strengperskleien. De krimp begint later, is eerst vrij klein en daarna groter.

Dit patroon zet zich voort in kurve IV, die geldt voor magere kleien. De krimp begint weer later en er komt een scherpere knik in. Tussen kleien met veel zand en kleien met kalk is er wat de vorm van de curve betreft niet veel verschil, alleen verloopt de krimp steiler.

Kurve III geldt voor kleien met wel veel kleimineralen. Het zijn echter kleien die vuurvaster zijn, dus meer kaoliniet bevatten. De curve verloopt dan geleidelijker.

Deze kurven zijn bepaald aan proefstukjes waarbij werd opgewarmd zonder aanhoudtijd. Wat zal er nu gebeuren wanneer we de temperatuur gaan vasthouden? Figuur 16 toont de toename van de krimp als gevolg van de aanhoudtijd. Zetten we de tijd logaritmisch uit tegen de temperatuur dan krijgen we rechte lijnen voor konstante krimp waarbij de krimp weer logaritmisch toeneemt met de temperatuur. Verder zien we dat de krimp in de eerste 10 uur het snelst verandert.

Hoe ligt nu de baktemperatuur voor de verschillende kleien?

We hebben als maat voor de baktemperatuur de temperatuur gekozen waarbij een proefstukje na 10 uur aanhoudtijd een volumekrimp heeft van 6%. De volumekrimp is gekozen omdat die het nauwkeurigst te meten is. Een volumekrimp van 6% komt neer op $\pm 2\%$ lineaire krimp, wat redelijk is voor een baksteen.

Het blijkt nu dat de bakkrimp afneemt met een toenemend percentage $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$ (fig. 17).

Kalk werkt dus als vermageringsmiddel; alleen het latere verloop van de bakkrimp wordt door kalktoevoeging anders dan door toevoeging van SiO_2 . Als de krimp bij kalkhoudende kleien gaat inzetten dan zet ze veel sneller door en er treedt dus eerder verwerking op.

Zetten we de baktemperatuur uit tegen het specifiek oppervlak dan vinden we ook een duidelijk verband (fig. 18). Dat is verklaarbaar door het feit dat naarmate het specifiek oppervlak groter is de klei meer kleimineralen bevat, dus een lagere baktemperatuur heeft. Zijn die kleimineralen kaolinitisch, dan krijgen we een hogere baktemperatuur, maar deze kleimineralen hebben een kleiner specifiek oppervlak. In het geval dat er grove mica aanwezig is gaat dit niet op. Mica werkt smeltpuntverlagend en doet tóch niet mee aan vergroting van het specifiek oppervlak. De kleien 10, 14, 22, 26 en 27 (fig. 18), met een lagere baktemperatuur, blijken alle grove mica te bevatten.

Het gebakken produkt

De porositeit verandert lineair met de bakkrimp. Een ander aspect is nog de sterkte. Bakken we de klei bij verschillende temperaturen dan zien we dat de sterkte rechtlijnig toeneemt met de bakkrimp, maar sneller toeneemt dan de porositeit afneemt. Het gebakken produkt wordt niet alleen sterker doordat het minder poreus wordt, maar ook doordat het materiaal zelf sterker wordt.

Hoe ligt nu de sterkte van de kleien onderling?

We moeten een correctie aanbrengen omdat ze niet allemaal dezelfde poreusheid hebben. We kunnen dit doen door de sterkte te delen door het volumegewicht. Zetten we dit quotient voor een aantal kleien uit tegen de bakkrimp (fig. 19) dan zien we dat er een vrij goed verband bestaat.

Een en ander gaat niet op wanneer de kleien veel grof materiaal bevatten (meer dan 25% $>$ 60μ). De sterkte wordt dan duidelijk geringer. Ook wanneer een steen droog geperst wordt krijgt hij een lagere sterkte dan bijvoorbeeld een strengpersteen.

Konklusie

De belangrijkste resultaten van een uitgebreid onderzoek aan 31 verschillende kleisoorten zijn besproken.

Nieuw in dit onderzoek was de bepaling van het specifiek oppervlak. Dit specifiek oppervlak is kenmerkend voor de aard van de kleimineralen en blijkt te korreleren met een groot aantal eigenschappen van de klei. Het percentage deeltjes $<$ 10μ is wel een maat voor de hoeveelheid kleimineraal, maar zegt niets omtrent de gedragingen en is daarom onvoldoende voor de beoordeling van klei. De korrelgrootteverdeling bepaalt de poreusheid van de klei en is daarmee van invloed op een aantal eigenschappen, zoals aanmaakwatergehalte, drooggedrag en vochtexpansie.

De Pfefferkorn stuikhoogte als functie van het watergehalte is een maat voor het plastische gedrag van klei en geeft samen met het specifiek oppervlak een indruk van het drooggedrag.

Niet helemaal nieuw, maar tot nu toe ongebruikelijk in de Nederlandse baksteenindustrie is de meting van de 'vervorming-onder-druk' als functie van de temperatuur. Deze bepaling verschaft de nodige inlichtingen over het gedrag van klei bij het bakken.

Het blijkt dat de sterkte van de gebakken steen voornamelijk bepaald wordt door de grootte van de bakkrimp.

