



adres Stieltjesweg 1
2628 CK Delft
postadres Postbus 155
2600 AD Delft
telefoon (015) 78 80 20
telex 38091 tpd dt nl

No.: 953.206-a
Keramiek
Afd.:
Behandeld: ing. J. van der Zwan
A.H. de Vries

Datum: 9 augustus 1989

RAPPORT

GRONDSTOFFENONDERZOEK VOOR DE
GROFKERAMISCHE INDUSTRIE
deel 1 Literatuuronderzoek
EVALUATIE KLEIEN EN TOESLAGSTOFFEN

AAN

• Programma Commissie Bouwkeramiek

INHOUDSOPGAVE

1.	Samenvatting	blz.	4
2.	Inleiding		5
3.	De grondstof		9
	3.1 Kleimineralen		9
	3.2 Vulstoffen		10
	3.3 Vloeimiddelen		11
4.	Evaluatie van kleiafzettingen		12
	4.1 geologische en petrografische karakteristiek		12
	4.2 technologische karakteristiek		13
	4.2.1 Program van onderzoek		13
	4.2.2 Mineralogische samenstelling		14
	4.2.3 Korrelgrootteverdeling		14
	4.2.4 Totaal specifiek oppervlak		15
	4.2.5 Chemische analyse		15
	4.2.6 Vormgedrag		16
	4.2.7 Drooggedrag		18
	4.2.8 Eigenschappen van de gedroogde massa		19
	4.2.9 Bakgedrag		19
	4.2.10 Eigenschappen van het gebakken produkt		20
5.	Beïnvloeding van keramische materiaal- en verwerkings-eigenschappen		21
	5.1 Inleiding		21
	5.2 Plasticiteit, verwerkbaarheid, consistentie		22
	5.3 Droogkrimp en droogbreuksterkte		26
	5.4 Droogscheurgevoeligheid en textuurgevoeligheid		28
	5.5 Vorstbestandheid van het groene produkt		31
	5.6 Zakvastheid, sintergedrag en reductiekern gevoeligheid		31

5.7	Brandkleur	34
5.8	Koelscheurgevoeligheid	36
5.9	Porositeit, brandstofbesparing en warmtegeleiding/isolatie	36
5.10	Drukvastheid, buigbreeksterkte, splijtsterkte, elasticiteitsmodulus	38
5.11	Vorstbestandheid	40
5.12	Uitslaggevoeligheid	42
5.13	Fluorafgifte	43
5.14	Vochtexpansie	44
5.15	Verontreinigingen in de klei	44
5.16	Samenvatting	46
6.	Toeslagstoffen en additieven	51
6.1	Inleiding	51
6.2	Zouten	53
6.2.1	Specifieke drooghulpmiddelen	53
6.2.2	Natrium- en kaliumzouten	53
6.2.3	Kalk- en calciumzouten	55
6.2.4	Recent onderzoek aan Nederlandse kleien	56
6.3	Kleiverwante stoffen	57
6.3.1	De (klei-) mineralen	57
6.3.2	(Gecalcineerde) kleien, chamotte, breuk, scherven, e.d.	61
6.4	Mageringsmiddelen	62
6.5	Uitbrandstoffen, porievormers (zaagsel, styropor of polystyreenkorrels, kolen, turf, e.d.)	63
6.6	Plastificerende en andere chemische toeslagstoffen, anders dan reststoffen	65
6.7	Reststoffen	69
7.	Discussie en conclusies	75
8.	Literatuur	80

1. Samenvatting

In dit rapport wordt een overzicht gegeven van de huidige stand van kennis op het gebied van evaluatie van keramische grondstoffen de beïnvloeding van de massa-, verwerkings- en produkteigenschappen door het innemen van kleine hoeveelheden additieven (zouten, vervloeiers en plasticizers) en toeslagstoffen (kleiverwante materialen en reststoffen). Dit overzicht is gebaseerd op twee overzichtsartikelen van Van der Velden (1980) en Schmidt (1978), welke zijn aangevuld met de meest relevante literatuur van de afgelopen 10 jaar.

Het rapport wordt besloten met een onderzoeksprogramma voor vervolgonderzoek.

2. Inleiding

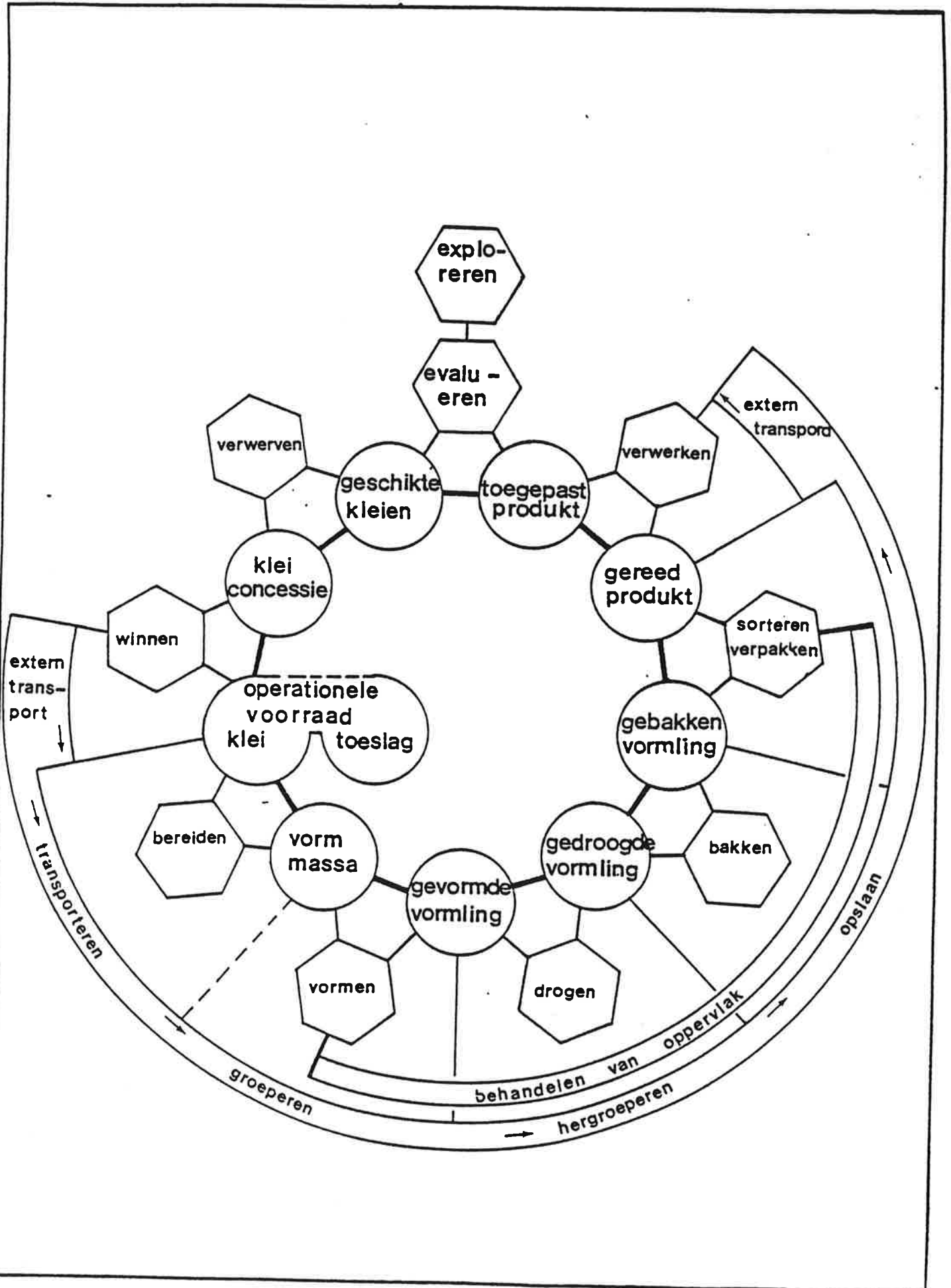
In 1980 is door J.H. van der Velden een rapport uitgebracht aan de Nederlandse grofkeramische industrie onder de titel "Evaluatie van kleiafzettingen voor de grofkeramiek".[268] In dit rapport is een figuur opgenomen welke het relatiepatroon weergeeft tussen de klei- (grondstof) via de fabricage stappen naar het gereedprodukt. Deze figuur in dit literatuuroverzicht is ook weergegeven op de volgende bladzijde.

Het relatiepatroon in figuur 1 wil, kloksgewijs rondgaande, uitbeelden, dat de van een toegepast grofkeramisch produkt verlangde eigenschappen, via een keten van eisen, die aan halffabrikaten, bewerkingen en vormmassa worden gesteld, tenslotte uitmonden bij de eisen waaraan een natuurlijke grondstof moet voldoen - en teruggaande, dat de eigenschappen van een gegeven natuurlijke grondstof via een keten van mogelijkheden, die activiteiten, bewerkingen toeslagstoffen en halffabrikaten bieden, mogelijk een kwaliteitsprodukt kunnen opleveren, dat in een behoefte voorziet.

Gezien het grote assortiment grofkeramische produkten met onderling verschillende kwaliteitseisen en gezien ook de mogelijkheden tot aanpassing en correctie van bewerkingen en grondstoffen zullen veel kleiafzettingen in technisch opzicht in principe voor exploitatie in aanmerking komen.

Veel moeilijker is een technische en economische evaluatie van een kleiafzetting voor een bepaald soort produkt van een welomschreven kwaliteit, dat gefabriceerd moet worden in een gegeven land of plaats van vestiging, met een beperkte flexibiliteit voor wat betreft aanpassing van bewerkingen en correctie van grondstoffen.

Een kleiafzetting, waarin zwellende kleimineralen voorkomen zou in Nederland voor de fabricage van dakpannen bijvoorbeeld nog uitstekend geschikt bevonden kunnen worden, terwijl diezelfde afzetting in Zuid-Frankrijk, waar voldoende smektietvrije kleien gevonden worden, voor de fabricage van hetzelfde produkt zeker als onbruikbaar zou worden afgewezen.



Voor een op de praktijk gerichte evaluatie van een kleiafzetting is daarom een gedetailleerde karakteristiek van die afzetting onontbeerlijk en dient men voorts over voldoende vergelijkingsmateriaal te beschikken.

In de zestiger jaren werd door TNO in samenwerking met enkele andere onderzoeksinstellingen, met steun van de Nederlandse Baksteen- en Kleidakpannenindustrie een dergelijk onderzoek uitgevoerd. Er waren een groot aantal al dan niet in exploitatie zijnde kleigronden waaronder ook enkele buitenlandse bij betrokken.

Dit onderzoek had enerzijds ten doel het kennisniveau betreffende samenstelling en eigenschappen van de basisgrondstof voor de grofkeramische industrie op te voeren en anderzijds de bruikbaarheid van een aantal in Nederlandse onderzoekcentra toegepaste analysemethoden te beoordelen.

Het onderzoek heeft ruimschoots aan zijn doelstellingen beantwoord.

Nog steeds vormt het in 1970 uitgebrachte rapport een bron van nuttige informatie voor de wetenschappelijke werkers en technici, die voor of in de bedrijfstak werkzaam zijn, ofschoon een herhaling van het onderzoek, op basis van de thans aanwezige kennis, ervaringen en mogelijkheden van onderzoek zeker zinvol is.

De hier door Van der Velden toegepaste evaluatiemethode is onder meer gebaseerd op de ervaringen met de resultaten van het bedoelde onderzoek in Nederland.

De problematiek die in de 70'-er jaren reeds aankondigde begint heden ten dage echt actueel te worden.

De goed verwerkbare kleien worden schaars, en het moment dat de "onverwerkbare" grondstoffen in exploitatie genomen moeten worden komt hoe langer hoe dichterbij.

Of een massa in de praktijk onverwerkbaar of minder goed verwerkbaar is berust op een beoordeling op grond van een ("de") standaard evaluatiemethode. Wat en hoe gemeten wordt staat uitgebreid beschreven in MT-TNO rapport 80-01878, en zal hier niet in extenso behandeld worden.

Onverwerkbaar wil niet zeggen, dat de grondstoffen in het geheel niet te gebruiken zijn voor grofkeramische toepassingen. Een te plastische klei is (naar algemeen bekend) te mageren, en een te magere klei is daarentegen plastischer te maken.

In dit overzicht wordt in hoofdstuk 4 dieper ingegaan op de evaluatie methodieken van kleiafzettingen.

Puntsgewijs zullen de geologische, de petrografische en de technologische onderzoekspunten behandeld worden, op grond waarvan de klei in de praktijk beoordeeld wordt.

Daarna wordt in hoofdstuk 5 een uitvoerig overzicht gepresenteerd van de mogelijke beïnvloeding van keramische verwerkings- en produkteigenschappen door alle mogelijke toeslagstoffen en additieven. Er is geen principiële inhoudelijk verschil tussen de termen additieven en toeslagstoffen. In het algemeen gebruikt men 'additieven' indien de onderzochte stof in lage concentraties wordt toegevoegd (tot enkele procenten), en 'toeslagstoffen' wanneer de hulpstof een aanmerkelijk bestanddeel vormt van de massa (meer dan 10 gewichtsprocent). In dit hoofdstuk worden uitgebreide lijsten opgenomen, en beschrijvingen waarin vermeld wordt welke eigenschappen positief dan wel negatief worden beïnvloed. Dit overzicht resulteert in een aantal samenvattende tabellen.

Als leidraad wordt genomen een uitgebreid overzichtsartikel van H. Schmidt uit 1978 [262].

Echte energieaspecten kunnen uit dit overzicht niet worden afgeleid, maar deze waren in het artikel van Schmidt (en de daarin aangehaalde 261 referenties!) ook geen punt van onderzoek.

In het daarop volgende hoofdstuk 6 worden een aantal toeslagstoffen meer uitgebreid behandeld, voor wat betreft hun invloed op verwerkings- en drooggedrag. Met name zal dan worden ingegaan op de vroeger door de TNO Werkgroep Bouwkeramiek uitgevoerde onderzoekingen aan reststoffen. Maar ook vroeger onderzoekswerk naar het verbeteren van onverwerkbare (te magere of juist te vette) kleien in verwerkings- en drooggedrag zal worden belicht.

Tenslotte worden in hoofdstuk 7 na een discussie enkele conclusies gepresenteerd met aanbevelingen voor onderzoek aan enkele "veelbelovende" toeslagstoffen. Bedacht moet wel worden, dat het toevoegen van een additief of toeslagstof positieve effecten kan bewerkstelligen op één of meer technologische produkteigenschappen, maar negatieve effecten op andere eigenschappen. Om deze eventuele negatieve effecten op te heffen is dan weer een tweede of zelfs een derde toeslagstof nodig, of wellicht is een andere technologie of verwerkingsmethode noodzakelijk.

Men verschuift aldus van een meer grovere massabereidingstechnologie naar een meer fijnkeramische, welke laatste meer op een nauwkeuriger receptuurbasis is gestoeld. Wellicht ten overvloede zij nog vermeld, dat het mengen van soms zeer kleine hoeveelheden additieven (tot minder dan 1 gewichtsprocent, en zelfs tot 0,1 gewichtsprocent) in de grote hoeveelheden klei die in de grofkeramische industrie verwerkt worden allesbehalve een eenvoudige zaak is. Van der Velden wijst er in een van zijn publikaties op, dat hetzelfde geldt voor het mengen van 20 gewichtsprocent fijn zand in een vette klei.

3. De grondstof

3.1 Kleimineralen

De essentiële bestanddelen van een grofkeramische massa zijn: kleimineralen, vulstoffen en vloeimiddelen. Bepalen wij ons eerst tot de kleimineralen:

De in klei aanwezige gehydrateerde aluminiumsilicaten, kleimineralen genaamd, bewerkstelligen de plastische vervormbaarheid van de toebereide massa en fungeren verder onder meer als bindmiddel.

Sterk vereenvoudigd voorgesteld zijn kleimineralen opgebouwd uit lagen van tot zesringen verbonden tetraëders, elk bestaande uit een siliciumion, omgeven door vier zuurstofionen, afgewisseld door lagen van eveneens tot zesringen verbonden octaëders, elk bestaande uit een aluminiumion, omgeven door zes zuurstofionen of hydroxylgroepen.

Door de gelaagde structuur zijn de kleimineraaldeeltjes gewoonlijk plaatvormig. De in de natuur voorkomende kleimineralen onderscheiden zich van elkaar door verschillen in de rangschikkings- en bindingswijze van tetraëder- en octaëderlagen, alsmede door verschillen in de ionenbezetting van het kristalrooster.

Deze verschillen komen tot uiting in een onderling sterk afwijkend technologisch gedrag.

De in keramisch opzicht belangrijkste kleimineralen zijn kaoliniet, illiet en de zwellende kleimineralen, smektiëten genaamd, zoals montmorilloniet en mengmineralen van illiet en montmorilloniet. Karakteristiek voor laatstgenoemde mineralen is, dat in een vochtige omgeving water in het kristalrooster wordt opgenomen, waardoor het mineraal zwelt.

In kleiafzettingen voor de grofkeramiek komen de verschillende kleimineralen gewoonlijk in wisselende percentages naast elkaar voor. Illiet is doorgaans het sterkst vertegenwoordigd.

Een hoog gehalte aan kleimineralen bewerkstelligt een goede vervormbaarheid van de massa in een groot watergehaltegebied, maar veroorzaakt onder meer een relatief slecht drooggedrag. Vooral de aanwezigheid van zwellende kleimineralen beïnvloedt de droogeigenschappen gunstig.

Kleimassa's met een laag kleimineraalgehalte hebben weliswaar goede droogeigenschappen, doch zijn slechts in een beperkt watergehaltegebied plastisch vervormbaar en bezitten in gedroogde toestand een relatief geringe mechanische sterkte. Soms komt om deze redenen het gebruik van speciale corrigerende toeslagstoffen in aanmerking.

Verreweg het grootste deel van de kleimineralen (in de Nederlandse kleien gewoonlijk meer dan 90%), bevindt zich in de korrelfractie kleiner dan 20 μm en worden daarom in de keramiek wel gebruikt voor de beoordeling van de hoeveelheid kleimineralen in de grondstof en daarmee, gezien hun grote reactiviteit, voor een beoordeling van het te verwachten technologisch gedrag. Een waarschuwing tegen deze praktijk is hier op zijn plaats, indien korrelgrootte verdelingen van kleien van in geologisch opzicht verschillende oorsprong met elkaar worden vergeleken. In zo'n vergelijking dienen meer analyses van de grondstof te worden betrokken.

3.2 Vulstoffen

De in een kleimassa aanwezige niet plastisch vervormbare stoffen, hier gemakshalve vulstoffen genaamd, beperken het watergehalte van de massa en zorgen ervoor dat droog- en bakkrimp niet hinderlijk groot worden. In de grofkeramiek gebruikt men bij voorkeur kleien, waarin deze vulstoffen (voornamelijk kwarts), die de massa vershralen, al in voldoende mate van nature aanwezig zijn. De voor een gegeven produkt en een gegeven fabricagetechniek optimale vormmassa tracht men door onderlinge menging van verschillende ter beschikking staande kleien samen te stellen.

In veel gevallen blijft de toediening van een extra verschrallingsmiddel echter noodzakelijk. Vaak is men dan aangewezen op het gebruik van zo fijn mogelijk zand. Bij voorkeur gebruikt men echter een natuurlijke of synthetische vulstof met een zo gering mogelijk gehalte aan vrij kwarts. De met volumeverandering gepaard gaande reversibele kristalomzetting van kwarts bij 575°C bemoeilijkt namelijk onder meer de schadevrije koeling van het produkt in de oven. Het effect van vulstoffen hangt behalve van hun relatieve hoeveelheid uiteraard ook af van hun korrelgrootteverdeling.

3.3 Vloeimiddelen

Vloeimiddelen bevorderen het sinteren van de massa op een relatief laag temperatuurniveau.

Kleien voor de grofkeramische industrie bevatten van nature in het algemeen voldoende vloeimiddelen. In het kleimineraal illiet bijvoorbeeld komen kalium- en magnesiumionen voor, die als een uitstekend vloeimiddel dienst doen.

Andere vaak in klei aangetroffen vloeimiddelen zijn onder meer calcië, dolomiet en hematiet. Dit laatste mineraal is vooral in een reducerende atmosfeer een sterk vloeimiddel. Bij baktemperaturen boven 1100°C wordt veldspaat een vloeimiddel.

Soms is het gewenst, het verloop van de sintering met de temperatuur van een uit natuurlijke kleien samengestelde massa wat af te remmen, teneinde te voorkomen, dat de produkten tijdens het bakproces deformereren of een te sterk verschillende bakrimp ondergaan. Met een toeslag van een kaolinietrijke doch vloeimiddelarme klei is zo'n verbreding van het sintertraject mogelijk.

4. Evaluatie van kleiafzettingen

4.1 Geologische en petrografische karakteristiek

De geologische en petrografische karakteristiek verschaft informatie over:

- aard en ouderdom van de afzetting, onder vermelding van de omstandigheden waaronder deze werd gevormd. Deze informatie is nuttig bij vergelijkingen met of voorspellingen van het technologisch gedrag van andere kleiafzettingen.
- uitgebreidheid, dikte en verloop van de afzetting, grondwaterpeil en de voor ontgraving in aanmerking komende hoeveelheid.
- absolute en relatieve dikte van dek- en tussenlagen
- aangetoonde of vermoede aanwezigheid van grove insluitels.

De inspectie van boormonsters en graaffronten dient voorts gespecificeerd naar positie en diepte gegevens op te leveren over:

- de vetheid, structuur en hardheid of stijfheid van de klei
- het watergehalte en volumieke massa
- de kleur van de klei in vochtige en droge toestand
- de eventuele aanwezigheid van carbonaten in de klei
- de aan te bevelen wijze van ontgraving en de daarbij te verwachten stukgrootteverdeling

Nauwgezet dient te worden gezocht naar eventuele grove insluitels. Hun aard, stukgrootte, hardheid en relatieve hoeveelheid dient te worden vastgesteld.

Het aantal boringen wordt onder meer bepaald door de uitgestrektheid en de dikte van de afzetting, door de gelijkmatigheid van het verloop en de samenstelling, alsmede door de doelstellingen van de exploratie.

De onderlinge afstand varieert gewoonlijk tussen 25 m en 500 m. De diepte tussen 2,5 m en 50 m.

Voor een zinvolle interpretatie van de gegevens is een deskundige en ordelijke aanpak van het onderzoek noodzakelijk en dient gezorgd te worden voor een systematische bondige weergave van de resultaten aan de hand van kadastrale kaarten, profielkaarten en een gestandaardiseerde nomenclatuur.

Met de aanduiding van de geografische positie van de afzetting op een topografische kaart kan een indruk worden verschaft over de infrastructuur van de streek.

4.2 Technologische karakteristiek

4.2.1 Program van onderzoek

Ter beoordeling van de technologische eigenschappen wordt de aangetroffen klei aan een nader laboratoriumonderzoek onderworpen. Daartoe worden aan de hand van de gegevens van het veldonderzoek uit de verzamelde boormonsters een of meer laboratoriummonsters samengesteld, die representatief geacht kunnen worden voor de afzetting als geheel, dan wel voor duidelijk te onderscheiden delen daarvan.

Nu is het aantal analyses dat in meer of mindere mate zou kunnen bijdragen tot een beter inzicht in het te verwachten technologisch gedrag schier eindeloos. Een degelijk, doch beknopt gehouden program van onderzoek omvat in de eerste plaats de vaststelling van de mineralogische samenstelling, de granulometrische samenstelling en het specifiek oppervlak, alsmede de chemische analyse.

Voorts zijn in het onderzoekprogramma een aantal aanvullende onderkenningsproeven opgenomen met betrekking tot het vormgedrag, het drooggedrag, de eigenschappen van het gedroogde monster, het bakgedrag en de eigenschappen van het gebakken monster.

4.2.2 Mineralogische samenstelling

Het mineralogisch onderzoek is onontbeerlijk voor het begrijpen van het technologisch gedrag van een klei. Het verschaft, aan de hand van de röntgenanalyse, de differentiaalthermische analyse, de thermografische analyse en andere hier buiten beschouwing blijvende analysetechnieken, redelijk nauwkeurige kwantitatieve gegevens over de in een kleimonster aanwezige minerale bestanddelen. Het onderzoek dient bij voorkeur aan enkele karakteristieke korrelfracties van de klei te worden uitgevoerd (bijvoorbeeld aan de fractie $< 10 \mu\text{m}$, de fractie $10 - 25 \mu\text{m}$ en de fractie $> 25 \mu\text{m}$).

Voor de kennis van het gehalte aan de verschillende kleimineralen, verdiept het inzicht in het technologisch gedrag. Ook de detectie van carbonaten, sulfaten en sulfiden (pyriet) is van belang.

In door de Nederlandse grofkeramische industrie geëxploiteerde kleigronden varieert het gehalte aan kleimineralen van 20 tot 55 %. Het gemiddelde gehalte bedraagt circa 30 %, opgebouwd uit gemiddeld 6 % kaoliniet, 12 % illiet en 12 % zwellende mengmineralen.

4.2.3 Korrelgrootteverdeling

De korrelgrootteverdeling in een klei is van invloed op het rheologisch gedrag, op de waterbeweging in de klei tijdens de droging en bepaalt mede de poriënstructuur en de sterkte van de gedroogde en gebakken massa. De bepaling geschiedt gewoonlijk aan de hand van een zeefanalyse tot $63 \mu\text{m}$ en een sedimentatie-analyse tot een benedengrens van $2 \mu\text{m}$. De analyseresultaten worden tabellarisch of in de vorm van een halflogaritmische sommatiecurve weergegeven.

Voor een globale karakterisering van grofkeramische kleien in granulometrisch opzicht volstaat men in Nederland meestal met de opgave van de korrelfracties $> 125 \mu\text{m}$, $< 10 \mu\text{m}$ (leemgehalte) en soms mede van $< 2 \mu\text{m}$ (lutumgehalte).

Met de huidige sterk geautomatiseerde analyse technieken is een volledige analyse van 300 tot $0,1 \mu\text{m}$ mogelijk geworden.

Het leemgehalte van toebereide kleimassa's varieert in de Nederlandse grofkeramische industrie van 16 % tot 70 % en bedraagt gemiddeld 35 a 40 % (rivierkleien voor vormbakstenen).

4.2.4 Totaal specifiek oppervlak

Het totaal specifiek oppervlak geeft in een cijfer een indruk van de reaktiviteit van de klei. Het wordt bepaald volgens de glycolretentiemethode, dan wel afgeleid uit de eenvoudigere bepaling van het evengewichtswatergehalte van de klei.

Het totaal specifiek oppervlak van de in de Nederlandse grofkeramische industrie gebruikte kleimassa's varieert van 35 tot 150 m²/g. Nederlandse natuurlijke kleien met een hoger specifiek oppervlak bevatten zeer veel zwellende kleimineralen en zijn als zodanig meestal ongeschikt voor gebruik in de keramische industrie.

4.2.5 Chemische analyse

Een chemische analyse, die beperkt blijft tot de vaststelling van de gehalten aan Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, gloeiverlies, humus, CO₂ uit carbonaat, in water oplosbaar SO₄²⁻, S-totaal en F⁻, biedt in het algemeen ruim voldoende informatie.

- De gehalten aan Al₂O₃, Fe₂O₃ en CaO bepalen zoals besproken de bakkleur van de klei
- De gehalten aan Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O en Na₂O verschaffen informatie over de hoeveelheid aanwezige vloeimiddelen.
- Door eenvoudigheidshalve te veronderstellen, dat het gloeiverlies (varierend tussen 2 en 14 %), de som is van het humusgehalte, het CO₂ uit carbonaat en een restpost, die in hoofdzaak bestaat uit adsorptief en chemisch gebonden water, kan een globale indruk worden verkregen van de exotherme en endotherme reacties tijdens het bakproces en van het reactiewarmtesaldo.

- Een hoog humusgehalte veroorzaakt een relatief hoog vormgevingswatergehalte. Gewoonlijk is het humusgehalte lager dan 2 %; gemiddeld is het in de Nederlandse industrie circa 1 %.
- Een hoger gehalte aan in water oplosbaar SO_4^{2-} dan 0,1 % kan aanleiding geven tot het ontstaan van uitslag op het gebakken produkt.
- Aanzienlijke verschillen tussen het totale zwavelgehalte S en het zwavelgehalte resulterend uit oplosbaar SO_4^{2-} wijzen in het algemeen op de besproken hinderlijke aanwezigheid van FeS_2 (pyriet).
- Het fluorgehalte is van belang voor het schatten van de fluoruitworp van de oven. Het F^{1-} -gehalte is in Nederlandse kleien doorgaans kleiner dan 0,05 %
- De gevoeligheid van het ontstaan van zwarte reductiekernen in de scherf tijdens de opwarming in de oven, doet zich vooral voor bij kalkarme kleien met een Fe_2O_3 -gehalte groter dan 4,5 a 5 %.

4.2.6 Vormgedrag

De ervaring heeft geleerd dat de vervormbaarheid van een klei, hoe vreemd dat heden ten dage ook moge klinken, nog steeds het snelst en het meest betrouwbaar worden vastgesteld met de meest voor de hand liggende hulpmiddelen, namelijk de knedende vingers of met simpele mechanische vervangers daarvan.

Bedoeld worden de uitrolproef van Atterberg en de stuikproef van Pfefferkorn, en de plasticiteitsmeter volgens Persson.

Bij de uitrolproef wordt een klompje natte klei zolang op een droge gipsen plaat gekneet en tot strengetjes van 3 mm dik uitgerold, tot het door het gips aan de massa onttrokken water de klei zo brokkelig maakt, dat het niet meer lukt hieruit strengetjes te rollen.

Het bij die toestand behorende watergehalte in procenten van de droge massa noemt men de uitrolgrens van Atterberg. De getalwaarden variëren tussen 15 % en 30 %.

Het vormgevingswatergehalte in de praktijk kiese men dan veiligheidshalve tenminste 4 % hoger.

De andere eenvoudige onderkenningsproef is die met het Pfefferkorn-stuikapparaat.

Door stuikproeven uit te voeren bij verschillende watergehalten van de massa krijgt men inzicht in het verloop van de stijfheid met het watergehalte en constateert men bij het vervaardigen van de proefcilinders en het stuiken daarvan bovendien, in hoeverre een vervorming zonder scheurvorming mogelijk blijft. Aan de aldus gemeten reakties kan in de eerste plaats, mede aan de hand van de kennis van de uitrolgrens, worden ontleend, bij welke stijfheid de massa nog juist goed vervormbaar geacht mag worden en welke vormgevingsmethoden derhalve in aanmerking komen.

De Pfefferkorn-curven geven informatie over de consistentiestabiliteit, dat wil zeggen over de watergehaltevariatie, die de consistentie 1 mm doet wijzigen. Deze waarde varieert bij Nederlandse kleien, mede afhankelijk van het gekozen werkpunt gewoonlijk tussen 0,25 en 0,75 % per mm. Aangezien de consistentie van een massa ter vermindering van moeilijkheden bij de vormgeving binnen nauwe grenzen (bijvoorbeeld + of -1 mm) constant moet blijven, is de consistentiestabiliteit een maat voor de toelaatbare watergehaltespreiding in de massa.

Voorts is het verschil tussen een gegeven vormgevingswatergehalte en de uitrolgrens maatgevend voor de kwaliteit van de vervormbaarheid. Naarmate dit verschil groter is, zal de massa in het algemeen beter vervormbaar zijn.

Voor de (snelle) controle van de "persstijfheid" (strengplasticiteit) direct bij het uittreden van de streng uit de persopening is eigenlijk alleen een penetrometer geschikt.

Van de verschillende typen die zijn ontwikkeld en op de markt zijn gebracht, blijkt de "Plastimeter volgens Persson" goed te voldoen. Dit meetapparaat laat een metalen doorn met een kegelvormige punt en een (val-)gewicht van 560 gram van af een hoogte van 50 mm in de kleistreng dringen.

Voor een meting wordt het apparaat loodrecht op de streng gezet, het valgewicht wordt ontgrendeld en de indringdiepte in mm afgelezen. Hoe stijver de massa des te geringer de indringing (en des te geringer de plasticiteit). Men kan zo in enkele seconden de meting verrichten en binnen korte tijd een redelijk gemiddelde met tolerantiegrenzen berekenen (afhankelijk van verdere vormgevingservaringen).

4.2.7 Drooggedrag

De droogeigenschappen van een klei zijn voornamelijk afhankelijk van het totaal specifiek oppervlak en van het gehalte aan zwellende kleimineralen.

Tot een totaal specifiek oppervlak van 80 m²/g laten vormlingen zich gewoonlijk relatief vlot en scheurvrij drogen.

Een hoger percentage zwellende kleimineralen dan 12 % leidt gewoonlijk tot relatief lange droogtijden.

Aan de hand van een gestandaardiseerde meting van de adsorptiedilatatie van een dun droog proefstaafje klei in lucht met een relatieve vochtigheid van 75 %, kan een indruk worden verkregen van het zwellend vermogen van de klei. Tot een dilatatie van 2,5 ‰ is het drooggedrag meestal relatief gunstig.

Een determinant, die althans bij Nederlandse kleien ook bruikbare aanwijzingen geeft over het te verwachten drooggedrag is het quotiënt van het totaal specifiek oppervlak en de fractie kleiner dan 10 µm. Bij quotiënten groter dan 2 zijn de droogeigenschappen meestal slecht.

Het drooggedrag hangt voorts nog af van het vormgevingswatergehalte. Tot vormgevingswatergehalten van 25 % van de droge massa, zijn de droogeigenschappen meestal goed. Bij watergehalten boven 32 % zijn slechte droogeigenschappen te verwachten.

Tenslotte is ook de lineaire droogkrimp van belang. Massa's met een droogkrimp groter dan 10 % zijn in het algemeen onaanvaardbaar. Massa's met een droogkrimp lager dan 6 % zijn meestal zonder veel moeilijkheden scheurvrij te drogen.

4.2.8 Eigenschappen van de gedroogde massa

Gedroogde vormlingen mogen bij het hergroeperen voor het bakproces niet breken of beschadigen; zij moeten voldoende sterk zijn. Massa's met een lager gehalte aan kleimineralen dan 20 % en een lager leemgehalte dan 16 % zijn dit in het algemeen niet. De sterkte wordt gewoonlijk aan droge proefstaafjes van 20 x 15 x 100 mm met een driepuntsbuigproef bepaald. Buigsterkten lager dan 1,5 N/mm² zijn onaanvaardbaar. Bij voorkeur dient de buigsterkte hoger te zijn dan 3 N/mm².

Voor correlatiedoeleinden verdient het aanbeveling ook de volumieke massa van de scherf vast te stellen

4.2.9 Bakgedrag

De dilatometer is bij uitstek geschikt voor de beoordeling van het bakgedrag. De dilatometercurve van een gedroogde massa geeft bijvoorbeeld aanwijzingen over de scheurgevoeligheid van de massa bij temperatuurschommelingen in het opwarmtraject tot 650°C. Bij dilataties groter dan 1 % is de massa in dit opzicht gevoelig te noemen.

Verder kan aan de hand van de dilatometercurve de temperatuur worden vastgesteld, waarbij de sintering begint.

Ook het einde van het praktisch bruikbare sintertraject kan worden gemarkeerd. Men kiese daarvoor bijvoorbeeld de temperatuur, waarbij de dilatometercurve een steiler verloop krijgt dan 1 % contractie per 15°C.

Gezien de ruimtelijke temperatuurverschillen in de charges van grofkeramische ovens, de noodzaak tot het vermijden van grote bakkrimpverschillen in de charge en gezien de tijd- en atmosfeerafhankelijkheid van de sintering, dient

de baktemperatuur zeker lager gekozen te worden, beoordeeld aan de hand van dilatometercurven van gebakken proefobjecten, door vaststelling van de dilatatie tussen 500 en 650°C.

Dilatometercurven kunnen nog aanzienlijk meer gegevens opleveren voor de specificatie van het sinterproces in de praktijk. Het zou echter te ver voeren daar hier op in te gaan.

4.2.10 Eigenschappen van het gebakken produkt

Voor een beoordeling in eerste aanleg zijn vooral van belang de bakkleur, de volumieke massa en de vrijwillige wateropneming bij onderdompeling in water gedurende een voorgeschreven tijd. Aangezien deze eigenschappen in sterke mate afhankelijk zijn van de mate van sintering die de massa heeft ondergaan, verdient het aanbeveling vorenstaande gegevens aan bijvoorbeeld 6 series bij verschillende temperaturen gebakken proefobjecten in relatie met de lineaire bakkrimp vast te stellen.

Nadere aanwijzingen over de uitslaggevoeligheid van de gebakken proefplaatjes verkrijgt men door met water doordrenkte proefobjecten via een relatief klein verdampend oppervlak langzaam te laten uitdrogen. Eventuele uitslag wordt dan duidelijk zichtbaar.

5. Beïnvloeding van keramische materiaal- en verwerkingseigenschappen

5.1 Inleiding

Het technologische gedrag en de massa-eigenschappen van het groene en gesinterde keramische produkt worden voornamelijk bepaald door de kleimineralen en de toegevoegde hoeveelheid vormgevingswater. Hoewel klei door zijn mineralogische samenstelling en morfologie een uniek materiaal is met zeer veel mogelijkheden in verwerkingsgedrag, produktvorm en produkteigenschappen, heeft de mensheid al snel ontdekt dat sommige eigenschappen verbeterd moeten en kunnen worden door het in de klei mengen van bijvoorbeeld organische materialen (stro in de oudheid) en soms ook zouten. Vooral bij de vormgevingstechnieken waar met hogere gehalten aan water wordt gewerkt (plastische massa's, gieten) blijkt het gebruik van geringe hoeveelheden toeslagstoffen meer voordelen dan nadelen met zicht mee te brengen.

Bij veel grondstoffen kan de verwerkbaarheid verbeterd worden door het toevoegen van bepaalde natrium- en kaliumzouten. Daarmee wordt vaak ook de sterkte van het groene produkt verhoogd. Echter, zoals hiervoor al beschreven is, gaan bepaalde beoogde en bewerkstelligde voordelen vaak gepaard met onbedoelde nadelen in de bewerkings- en produkteigenschappen. Zo kan de droogscheur gevoeligheid toenemen, kunnen bepaalde toeslagstoffen leiden tot de vorming van zoutuitslag etc.

Normaal gesproken voegt men hoogwaardige kleien aan een massa toe om hoogwaardiger produkten te verkrijgen. Transportkosten en de kosten van de klei zelf maken deze optie soms evenwel weinig interessant. Vandaar de vele onderzoeken naar goedkopere alternatieven. Alternatieven die niet alleen de productieprocessen, maar ook de produkteigenschappen ten goede moeten komen.

In het kader van dit onderzoek worden toeslagstoffen behandeld die de navolgende eigenschappen in positieve, dan wel in negatieve zin (dit laatste als neveneffect) beïnvloeden.

- a. plasticiteit, verwerkbaarheid, consistentie
- b. droogkrimp, droogbreuksterkte, droogscheur gevoeligheid, vorstbestandheid van het groene produkt
- c. porositeit, uitbrandstoffen, brandstof/energiebesparing, warmte-isolerende eigenschappen van het produkt
- d. bakgedrag, hoge-temperatuur-vormvastheid, reductiekernvorming, bakkleur, koelscheur gevoeligheid
- e. drukvastheid, buigvastheid, dynamische elasticiteitsmodulus, vorstbestandheid, uitslaggevoeligheid, fluorafgifte, uitlooggedrag

Het toevoegen van een additief aan de kleimassa resulteert meestal in meer dan één verandering in technologische en/of produkteigenschappen.

Daar er in de loop van de jaren een onafzienbare rij additieven en toeslagstoffen zijn uitgetoet, beperken wij ons hier tot de belangrijkste.

5.2 Plasticiteit, verwerkbaarheid, consistentie

Het vermageren van zeer plastische kleimassa's, bijvoorbeeld om de droogkrimp te beperken, is in de keramische technologie een gebruikelijke werkwijze. Tegengesteld hieraan is het verhogen van de plasticiteit, verwerkbaarheid en optimaliseren van de consistentie door het toevoegen van 'plastificeerders' aan onplastische, veelal grovere grondstoffen.

De enorme lijst met chemicaliën en hulpmiddelen die daarvoor gevonden zijn, zijn hieronder weergegeven in tabel 1. De literatuurlijst staat vermeld op blz. 80 e.v.

Tabel 1 Plasticiteit e.d. bevorderende toeslagstoffen

- alkalicarbonaten, zoals soda [11, 12, 13, 14, 25, 31, 34, 36, 39, 40, 42, 46, 51, 60, 64, 74, 76, 79, 82, 203a]	- caseïne [50]
- waterglas, alkalisilikaten [9, 11, 12, 31, 34, 36, 39, 42, 44, 45, 57, 58, 60, 78, 79, 81]	- aluminiumsulfaat [59]
- CMC [16, 22, 44, 49, 51, 61, 68, 75, 76, 77, 82, 94, 115, 117]	- natriumaluminaat [31]
- alkalihydroxiden, natronloog e.a. [9, 11, 12, 17, 19, 34, 39, 60]	- natriumpolyfosfaat [31]
- alginaten [26, 29, 44, 49, 50, 56, 82]	- humuszuur [31]
- methylcellulose [41, 44, 49, 57, 68]	- zeepziederijloog [47]
- lignine [8, 31, 32]	- steenzout, natriumchloride [51, 203a]
- sulfietloog [36, 49, 50]	- borax [57]
- looizuur [1, 10, 31]	- polyvinylalcohol [50]
- dextrine [1, 50, 61]	- ammoniumoxalaat [34]
- dolaflox [79, 81]	- zoutzuur [12, 60]
- quebracho [31, 81]	- natriumperboraat [34]
- tylose [56, 57]	- natriumligninsulfonaat [21]
- calgon [78]	- natriumlignosulfiet [73]
- meel [61]	- petroleum [37, 67]
- melasse [61]	- oliezuur, vetzuur [67]
- polyglycol [68]	- minerale olie [46]
- oxaalzuur [13]	- teer [15]
- formaldehyde [13]	- klei [30, 36, 55, 76]
- acetaten [19]	- illiet [83]
	- montmorilloniet [2, 80, 83]
	- kleischalie, oliehoudend [7]
	- mergelhoudende klei [76]

Uit de hoeveelheid publikaties over de verschillende toeslagstoffen blijkt duidelijk de grote belangstelling die slechts enkele daarvan hebben gehad: soda, waterglas, CMC, methylcellulose, natronloog en verschillende alginaten. Nu geldt de lijst van tabel 1 alle toeslagstoffen en additieven voor alle verwerkingsmethoden en kleitoepassingen inclusief het gietproces in de fijnkeramische industrie. Schmidt zijn tot 1978 geen Duitse grofkeramische toepassingen bekend van waterglas, CMC, natronloog en alginaten om de plasticiteit te verhogen. Ook vele andere additieven zijn slechts bekend buiten de grofkeramiek.

Problematisch bij het vergelijkend onderzoek naar plasticiteit e.d. is de algemene proefopzet op laboratoriumschaal en semi-technische schaal.

Ziet men van de lange lijst van chemicaliën af, dan is de plasticiteit c.a. in de praktijk alleen te beïnvloeden door het in de klei mengen van meer of minder van andere plastische kleien. Het inmengen van plastische kleien heeft daarbij het voordeel boven de chemisch werkende additieven dat de benodigde hoeveelheden groter zijn en daarmee minder kritisch.

Indien men uitgaat van een situatie waarbij de klei te plastisch is, dan streeft men ernaar om door toevoegingen de plasticiteit te verlagen. De klei grondstof wordt aldus vermagerd.

De invloed van mageringsmiddelen en van opstijvende, coagulatie bevorderende additieven op de plasticiteit zijn veelal gelijk. Ze worden daarom op de volgende bladzijde in tabel 2 bijeengezet.

Tabel 2 Toeslagstoffen en additieven met een opstijvende en magerende werking

-
- zaagsel [35, 48, 61, 70, 76, 80, 82, 95, 103, 104, 108, 109, 112, 114, 115, 117]
 - zand [35, 43, 53, 62, 63, 76, 80, 82, 95, 100, 103, 104, 106, 108, 114, 115]
 - "kalk", CaCO_3 , CaO , Ca(OH)_2 [3, 12, 35, 37, 38, 48, 61, 66, 76, 77, 80, 95, 112, 115, 117]
 - vliegias [18, 48, 70, 76, 82, 95, 103, 104, 112, 115]
 - keramische breuk, scherven [35, 55, 61, 70, 76, 100, 106]
 - chamotte [43, 55, 62, 76, 82, 115]
 - gecalcineerde klei [62, 63, 76, 98, 115]
 - geschuimd polystyreen [76, 82, 107, 109]
 - steenkolenas [5, 27, 48]
 - poederkool [48, 76, 103]
 - schiefer, leisteen [48, 76, 109]
 - graniet, kwartsarm [76, 115]
 - geblazen klei [70, 82]
 - droogbreuk [35]
 - leem, gecalcineerd [61]
 - rotschlam [28]
 - gebroken geblazen klei [70]
 - cokes gruis [48]
 - div. chloriden en sulfaten [3]
 - natriumpolyacrylaat [20]
 - methylcellulose [41]
 - cement [3, 9, 66, 69, 115, 117]
 - gips [12, 61, 115, 117]
 - steenbreuk, gravel [48, 61, 76, 103]
 - bruinkolenas [5, 27, 48]
 - kleischalie [48, 76, 115]
 - veldspaat [55, 76, 115]
 - roosterslakken [27, 48, 61]
 - zuren, waaronder azijnzuur [3, 39, 60]
 - leem, gedroogd [48]
 - organische as [27]
 - hoogovenslak [9]
 - gebroken geschuimd glas [70]
 - gemalen turf [76]
 - fenylmelkzuur [9]
 - polyacrylamide [20]
 - aluminiumcement [69]
-

Uit de tabel blijkt een overduidelijke belangstelling voor zaagsel, zand en "kalk" als vermageringsmiddel. Daarnaast is veel geëxperimenteerd met chamotte, gecalcineerde klei, cement, vlieg-as en diverse andere soorten as.

Voor een aantal materialen zoals het zaagsel, polystyreen, maar ook voor de (vlieg-) assen gelden nog andere redenen voor toevoeging dan een zuivere plasticiteitsbeïnvloeding/verlaging. De hoeveelheden die aan een kleimassa kunnen of moeten worden toegevoegd variëren van 2% voor kalk, cement en gips tot 30% voor bijvoorbeeld as.

De meeste in tabel 2 genoemde stoffen zijn slechts eenmalige "probeersels" op een of slechts enkele specifieke kleimassa's.

Systematisch onderzoek met daaruit resulterend algemeen geldende conclusies is aan deze materialen niet verricht.

5.3 Droogkrimp en droogbreuksterkte

Magerings- en plastificeermiddelen hebben invloed op de droogkrimp en droogbreuksterkte. Beide laatst genoemde eigenschappen kunnen zowel positief als negatief beïnvloed worden.

In vrijwel alle gevallen waarin men de droogkrimp (en droogbreuksterkte) probeert te "sturen", tracht men met name de krimp te verlagen om daarmee zo mogelijk maatvaste, niet kromtrekkende en scheurvrije (grove) produkten te verkrijgen. De produkten moeten ook een minimale droogbreuksterkte hebben i.v.m. intern mechanisch transport.

In bijgaande tabellen wordt een overzicht gegeven van de toeslagstoffen en additieven waarmee is geëxperimenteerd.

Tabel 3 Vermindering van de droogkrimp door:

- zand [35, 43, 62, 63, 76, 80, 82, 95, 97]	- slakken [90]
- "kalk" [35, 38, 48, 76, 80, 95]	- gips [95]
- zaagsel [35, 48, 76, 80, 82, 109]	- kolenstof [76]
- gecalcineerde klei, breuk en chamotte [43, 62, 63, 76, 82]	- steenbreek, gravel [76]
- vliegias [48, 76, 82, 86]	- papierafval [76]
- cement [69, 95]	- gemalen turf [76]
- natriumzouten van organische sulfaten [92, 95]	- zandige leem [76]
- polystyreen [76, 82]	- mergelhoudende klei [76]
- graniet [76, 91]	- vuurklei [97]
- steenmeel [76]	- kleischalie [76]
	- sericiet [97]
	- oppervlak actieve stoffen [87]

Tabel 4 Verhoging van de droogbreuksterkte door:

- CMC [16, 44, 75, 87, 94]	- vuurvaste klei [76]
- soda [34, 76, 85]	- formsil (na. metasilikaat) [44]
- bentoniet, montmorilloniet [83, 87, 93]	- lignine [32]
- calcium- en natriumhydroxide [34, 89, 96]	- methylcellulose [44]
- alginaten, algipon [26, 44, 94]	- aluminium sulfaat [59]
- dextrine [87, 94]	- dolaflox B [81]
- melasse [87, 94]	- mierenzuur [87]
- gips en cement [96]	- latex [87]
- illiethoudende klei [83, 93]	- waterglas [34]
- vette klei [76]	- ammoniumoxalaat [34]
- steengoed klei [76]	

Uit bovenstaande tabellen valt op te merken, dat de meeste toeslagstoffen die ter verlaging van de droogkrimp worden toegevoegd, ook reeds staan vermeld in tabel 1, dus bij de mageringsmiddelen.

Specifiek als droogeigenschap'verbeters' worden genoemd de organische, zwavelhoudende natriumzouten en de oppervlak actieve stoffen. Er bestaat ook een grote overeenkomst tussen de lijsten met plastificeermiddelen en de stoffen die de droogbreuksterkte verhogen. De effecten die toeslagstoffen als natrium- en calciumhydroxide hebben op de kleigrondstof zijn niet eenduidig. Ze kunnen zowel de droogbreuksterkte verhogen als verlagen, afhankelijk van de klei. Cement veroorzaakt aanzienlijke verhoging van de sterkte (bij twee kleien); de invloed van gips is gering, maar (iets) positief.

5.4 Droogscheurgevoeligheid en textuurgevoeligheid

Een groot aantal materialen die ter verlaging van de droogkrimp (en als mageringsmiddel) worden toegevoegd, verlagen ook de droogscheurgevoeligheid. In de (Duitse) literatuur wordt ook regelmatig het begrip "Trocknungsbruchanfälligkeit" gehanteerd.

Wij hanteren, net als in het 2e deelrapport (TPD no. 853.202/b) het begrip Droogscheurgevoeligheid T_b welke wordt gedefinieerd als het quotient van de lineaire droogkrimp (in %) en de tijd tot ontstaan van scheuren (in minuten). Een lijst met toeslagstoffen die de droogscheurgevoeligheid verlagen wordt hieronder weergegeven in tabel 5:

Tabel 5 Verlaging van de droogscheur gevoeligheid door:

- zaagsel [76, 103, 104, 108, 109, 112, 115, 116, 117]	- kolenstof [76, 103, 115]
- div. afvalwater-slib [76, 104, 108, 112, 115, 116, 117]	- gravel [76, 103, 115]
- calciumoxide, calciumhydroxide [3, 76, 99, 105, 112, 115, 117]	- cement [3, 115, 117]
- zand [76, 83, 100, 103, 104, 108, 115]	- polystyreen [107]
- vliegias [76, 103, 104, 112, 115, 116]	- cellulose ether [110]
- krantenpapier [76, 103, 104, 108, 115, 116]	- cornalliet [76, 100, 103]
- gemalen turf [76, 103, 104, 108, 115, 116]	- speksteen [76, 100, 103]
- CMC [76, 104, 108, 115, 116, 117]	- gips [115, 117]
- gecalcineerde klei [76, 98, 105, 115]	- bariumcarbonaat [113, 115]
- vuurklei [76, 83, 102, 115]	- bruinsteen [76, 115]
- kaolien [76, 83, 102, 115]	- natriumchloride [76, 115]
- magere löss [76, 103, 115]	- calciumchloride [76, 115]
- gemalen steenbreuk [76, 100, 115]	- chamotte [76, 115]
	- kleischalie [76, 115]
	- pegmatiet [76, 83, 115]
	- graniet [76, 115]
	- beitsafval [103]

De hoeveelheden die van het additief of de toeslagstof dienen te worden toegevoegd, variëren aanzienlijk, en wel van enkele tienden van gewichtsprocenten tot enkele tientallen gewichtsprocenten. Een tabel van H. Schmidt wordt hier in extenso overgenomen.

Tabel 6 Benodigde hoeveelheid additief of toeslagstof ter verlaging van de droogscheur gevoeligheid [115]

Zusatzstoff	ungefähre Zusatzmenge Gew.-%
Bariumcarbonat	0,1 – 0,5 (und höher)
Braunstein	3 – 5
Brikettabrieb	3 – 6
Calciumhydroxid	0,4 – 2,2
CMC	0,04 – 0,1
Dampf	–
Dekanterstoff	3 – 5
Feintorf	3 – 5
Gips	0,3 – 2
Kalk (CaO), gebrannt	0,3 – 2
Kohlenstaub	3 – 6
Membranit – C	0,5 – 3
Natriumchlorid	0,05 – 0,2
Rauchkammerlösche	3 – 10
Sägemehl	3 – 10
Steinkohlenflugasche	3 – 5
Zeitungspapier	3 – 5
Zement	0,3 – 2
Fireclay-Ton	10 – 20
Kaolin-Ton	10 – 20
Lehm, sandig	10 – 20
Lößlehm	10 – 20
Schieferton	10 – 20
Tonschiefer	10 – 15
Feldspatsand	10 – 20
Gestein, quarzarm	10 – 15
Sand (Quarz)	12 – 25
Schamotte	10 – 15
Schlackensand, silikatisch	10 – 15
Ton, kalziniert (200 ^o bis 800 ^o C)	10 – 30 bzw. 90
Ziegmehl (-splitt)	10 – 15

Bij bovenstaande tabel moet wel bedacht worden, dat de meest gunstige (optimale) hoeveelheid additief van klei tot klei verschilt. Ook kan de hoeveelheid afhangen van de toegepaste technologie bij het mengen en de vormgeving.

In het algemeen mag men stellen op basis van de aangehaalde literatuur, dat de mageringsmiddelen aan (te) plastische grondstoffen worden toegevoegd, en de chemisch werkende en/of plastificerende middelen aan de minder plastische of te magere kleien.

NB: of een toeslagstof zoals een (gecalcineerde) klei als plastificeerder werkt bij een grondstof, of juist als mageringsmiddel hangt af van de mineralogie en korrelgrootteverdeling e.d. van zowel de grondstof als de toeslagstof.

Bepaalde toeslagstoffen zoals zand, soda, zaagsel, gemalen glas (scherven) en alginaten [25, 70, 82, 85, 100, 106, 111, 114] hebben als bijkomend effect na toevoeging nog een vermindering van perstexturen tot gevolg.

5.5 Vorstbestandheid van het groene produkt

In oude Duitstalige literatuur, maar ook in het blad 'Klei' van februari 1955, (120) is meermalen bericht over het bevriezen van natte kleivormlingen. Het gebruik van keukenzout blijkt het meest effectief te zijn en ook het meest goedkoop om het bevriezen tegen te gaan (118 - 122).

Problemen kunnen ontstaan door hydrolyse van het keukenzout (verkleuringen) en door een mogelijke verlenging van de droogtijd.

5.6 Zakvastheid, sintergedrag en reductiekerngevoeligheid

Onder deze paragraaf worden een aantal eigenschappen samengevoegd die alle te maken hebben met het gedrag van het gevormde kleiproduct in de oven bij hoge temperaturen.

In de literatuur worden verschillende aanwijzingen gegeven om met geschikte toeslagmaterialen het sinterinterval te verbreden, de maximumbaktemperatuur te beïnvloeden cq. te verlagen door middel van vloeimiddelen, en om de vorming van reductiekernen tegen te gaan.

Tabel 7 Hoge temp. vormvastheid (zakvastheid), verbreding van het sintergebied

- gemalen kalk [83, 95, 126, 127, 136, 140]	- kalkhoudende mergel [136]
- vuurvaste klei [76, 137, 140]	- dolomiet [127]
- vuurklei [76, 83, 144]	- steengoed klei [76]
- kaolien [76, 83, 127]	- leem, löss [76]
- nephelien, syeniet [137, 140]	- pegmatiet [76]
- fosforhoudende slak [137, 140]	- veldspaat [76]
	- chamotte [76]

Tabel 8 Vloeimiddelen, sinterhulpmiddelen

- gemalen kalk [56, 57, 125, 138]	- calciumfluoride [123, 124]
- magnesiet [56, 57, 125, 128]	- titaanoxide [123, 141]
- natriumveldspaat [57, 83, 129, 138]	- lithiumoxide [130, 141]
- bruinsteen [76, 123, 124, 128]	- kaliumoxide [141]
- dolomiet [56, 57, 132]	- natriumoxide [141]
- spodumeen [130, 132, 133]	- calciumfosfaat [142]
- nephelien-syeniet [131, 132, 133]	- magnesiumchloride [123]
- glasmeel [57, 143, 145]	- apatiet [131]
- illiethoudende klei [76, 83, 144]	- petaliet [130]
- kaliveldspaat [57, 137]	- talk [125]
- lepidoliet [130, 137]	- ijzeroxide [83]
- frittes [57]	- wollastoniet [57]

Tabel 9 Middelen ter vermijding/vermindering van reductiekernen

- gecalcineerde klei [76, 135]	- löss, leem [76]
- gemalen steen, split [76]	- zand [76]
- graniet [76]	- koolstofarme vliegias [76]
- pegmatiet [76]	- ammoniumverbindingen [134]

Uit bovenstaande tabellen blijkt, dat carbonaten zoals kalk en dolomiet niet alleen ter verbreding van het sintermateriaal worden toegepast, maar in gemalen vorm ook als sinterhulpmiddel dienst kunnen doen.

In het algemeen treedt deze vermeende tegenstrijdigheid niet zo duidelijk naar voren, want de meeste publikaties handelen slechts over één speciale grondstof (klei) en meetmethodiek.

Toch valt uit de literatuur over kalk de volgende beïnvloeding op een kleimassa te ontwaren.

1. kalk in hoeveelheden tot circa 5 gew.% werkt in baksteenkleien als sinterhulpmiddel
2. in hoeveelheden van 5 tot 10 % draagt kalk vervolgens ook bij tot verbreding van het sinterinterval
3. bij een bepaalde stooktemperatuur verhoogt en versnelt de toegevoegde kalk de bakkrimp, vergeleken met massa's zonder kalk
4. bij temperaturen boven 1100°C treedt kalk slechts als vloeimiddel op

Ter voorkoming van reductiekernen moet in de eerste plaats niet gedacht worden aan (extra) toeslagstoffen. Veelal dient in de eerste plaats het variëren van het stookregime op de voorgrond te staan, bijvoorbeeld een langzamer opstoken en een langere aanhoudtijd.

5.7 Brandkleur

Tijdens de sintering wordt in de meeste gevallen ook de kleur van de scherf gevormd. In kleien voor de grofkeramiek wordt deze voornamelijk bepaald door de gehalten aan ijzeroxide en calciumcarbonaat (beide tevens vloeimiddelen), alsmede door de samenstelling van de ovenatmosfeer.

Als vuistregel voor het ontstaan van een witte scherf geldt, dat het quotiënt $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ van de klei kleiner dient te zijn dan 0,05.

Een cremekleurige scherf ontstaat wanneer het bedoelde quotiënt tussen 0,063 en 0,10 ligt.

Voor quotiënten tussen 0,125 en 0,20 wordt bij voldoende sintering een gele scherf gevormd.

Bij quotiënten groter dan 0,20 is de bakkleur rood, indien het bakproces in een oxiderende atmosfeer plaats vindt. Bij sintering en/of afkoeling in een reducerende atmosfeer wordt ten gevolge van de reductie van de ijzeroxiden een grijze tot blauwzwarte scherf gevormd.

Indien bij een quotiënt $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ groter dan 0,20, het gehalte aan calciumcarbonaat zo hoog is, dat de verhouding $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ kleiner is dan 0,5 blijkt bij temperaturen boven 1040°C een gele scherf gevormd te worden. Fijn gemalen mergel of fijn krijt worden bij de fabricage van gevelbakstenen dan ook vaak aan van nature roodbakkende kleien toegevoegd ter vergroting van het kleuren assortiment.

Een andere toeslagstof, die bruine tot zwart bakkleuren oplevert, is gemalen bruinsteen.

Het effect van dergelijke toeslagstoffen hangt behalve van de toegevoegde hoeveelheid sterk af van de korrelfijnheid van de stof.

De tint van een scherf wordt in het algemeen dieper en donkerder naarmate het produkt sterker wordt gesinterd. De relaties tussen bakrimp, sinterregime en bakkleur kunnen door middel van bakproeven worden vastgesteld.

In de literatuur worden de volgende materialen/toeslagstoffen genoemd die invloed hebben op de kleur van het produkt.

Beïnvloeding van de brandkleur in de richting van

- a. rood: ijzeroxide [83, 146, 149, 151, 152, 153, 155, 161]
"roodschlam" [152, 158]
ijzerhoudende slibs [154]
- roodbruin: gietijzer stof [154]
ijzer (II) sulfaat [154]
ijzer (III) chloride [154]
- b. wit: witbakkende kleien [153, 157, 161]
- c. groen: chromoxide [146, 158]
cobaltoxide [153, 155, 161]
ijzer(II)oxide [146]
- d. geel: CaCO_3 [146, 151, 153, 157, 161]
mergelhoudende klei [147, 148]
titaandioxide [151, 153, 161]
- e. blauw: cobalt (verbindingen) [155, 158]
ijzer(II)oxide [146]
- f. bruin: mangaanoxide en -slibs [146, 149, 150, 155, 156, 158, 160, 161]
- g. zwart: mangaanoxide [160]

Uit bovenstaande lijst, en uit de hiervoor genoemde tabellen blijken de genoemde kleurende hulpstoffen ook voor veel andere doeleinden aan de klei te worden toegevoegd. De hoeveelheden waar het in dit geval om gaat om voor een intensieve doorkleuring van de massa zorg te dragen, variëren van circa 3 % voor ijzer, mangaan en titaanoxide tot circa 30 % voor bijvoorbeeld kalk.

5.8 Koelscheurgevoeligheid

Tussen 650 en 400°C kunnen keramische produkten bij het afkoelen scheuren gaan vertonen. Het gehalte aan kwarts in de massa speelt hierbij een grote rol. Daar een betere controle en beheersing van het stookproces vaak koelscheuren kan voorkomen (met name door verlaging van de afkoelsnelheid), is verhoudingsgewijs weinig onderzoek verricht naar toeslagstoffen om de (koel-)scheurgevoeligheid te verlagen.

Genoemd worden:

- chamotte [162]
- diverse kleisoorten [162]
- pegmatiet [83, 163]

Daarnaast kunnen de verschillende kwartsarme of -vrije mageringsmiddelen zoals gecalcineerde klei, steenmeel, vliegias, vuurklei, etc. [76] toegevoegd worden.

5.9 Porositeit (uitbrandstoffen), brandstofbesparing en warmtegeleiding of -isolatie

Er zijn verschillende redenen om lichte stenen te vervaardigen, dat wil zeggen stenen met een hoge porositeit en een hoog warmte-isolerend vermogen. Gelijktijdig wenst men een besparing in brandstofkosten, bijvoorbeeld door minder toegevoegde (externe) energie.

We hebben het hier niet over opzettelijk gevormde 'holle' stenen, maar over opzettelijk toegevoegde, porositeitsverhogende hulpstoffen aan de massa.

Er bestaan een groot aantal uitbrandstoffen die bij en na het branden in de massa een fijn verdeelde open ruimte in de vorm van poriën achterlaten.

De volgende materialen worden in de literatuur als poriënvormers genoemd.

Zie tabel 10 op de volgende bladzijde

Tabel 10 poriënvormers

-
- zaagsel [17, 35, 76, 109, 164, 165, 166, 168, 172, 175, 180, 181, 187, 188, 190, 195, 196, 197, 198]
 - afvalslib [109, 183, 184, 185, 186, 188, 190, 191, 194, 197, 197a, 198]
 - vliegass, filterass [169, 177, 178, 179, 181, 182, 188, 189, 197, 198]
 - gemalen cokes [165, 166, 176, 181, 187, 188, 198]
 - beitsafval [198]
 - graankaf [188]
 - bruinkoolgruis [165, 166, 167, 187, 188, 198]
 - stro [164, 166, 188]
 - slakken [165, 180, 181]
 - polystyreen [76, 107, 109, 188, 196, 198]
 - perliet [188, 198]
 - krantenpapier [104, 198]
 - kolenslakken [165, 166, 170, 181, 198]
 - kolenwasslib [165]
 - bruinkool, steenkool [17, 166, 173, 175, 181, 188, 198]
 - kunststofsniippers [198]
 - petroleumcokes [88]
 - gemalen turf [165, 166, 168, 188, 198]
 - rioolslib [193]
 - kalk [83, 109, 188, 198]
 - vermiculiet [188, 198]
 - diatomeeënaarde [168, 188, 198]
 - kurkafval [17, 188, 198]
-

Bovenstaande lijst geeft weer de frequentie waarin over bepaalde materialen werd/wordt gepubliceerd (tot september 1978), niet de mate waarmee deze materialen worden toegepast.

Bij fabricage van lichte steensoorten worden voornamelijk polystyreen en zaagsel toegepast.

Afhankelijk van de regionaal voor handen zijnde (rest-) stoffen worden ook andere toeslagstoffen door de klei gemengd.

Vliegassen, filterassen, steenkool, bruinkool en slakken worden minder frequent gebruikt; de andere hiervoor genoemde poriënvormers vinden nauwelijks toepassing.

Dichtheden tot $1,4 \text{ kg/dm}^3$ (en lager) kunnen bereikt worden na het toevoegen van circa 1% styropor, uitgaande van de oorspronkelijke (te verwachten) dichtheid van $2,2 \text{ kg/dm}^3$.

Een in de literatuur tot nu toe veelal als neveneffect beschreven verschijnsel is de energie- of brandstofbesparing die optreedt bij het toevoegen van 'regulaire' brandstoffen zoals steenkool, bruinkool en cokes aan de (klei) grondstof.

In onderstaande tabel worden enige cijfers genoemd. Wel dient opgemerkt te worden, dat deze gunstige resultaten steeds onder speciale, gunstige omstandigheden zijn ontstaan.

Tabel 11 Brandstofbesparing bij toevoegen van brandstoffen

Art	Zusatzstoff	Menge Gew.-%	Energieeinsparung (Brennstoff) beim Brennen %	Literaturstelle
Kohle		10	20	[175]
Kohle		12	49,3	[175]
Sägemehl		4		
Schlacke		30-50	50-80	[180]
Sägespäne		bis 10		
Steinkohlenwaschberge		20	40	[194]
Steinkohlenwaschberge		10 Vol.-%	20	[197]
Steinkohlenwaschberge		15 Vol.-%	25-33	[197]

5.10 Drukvastheid, buigbreeksterkte, splijtsterkte, (dynamische) elasticiteitsmodulus

Tussen de massadichtheid van het produkt en de drukvastheid bestaat een samenhang die vooral voor lichte produkten van bijzonder belang is.

Porositeitsverhogende stoffen verlagen in het algemeen de sterkte, terwijl sinterhulpmiddelen juist de sterkte verhogen.

In de literatuur worden voor baksteenkleien de volgende toeslagstoffen genoemd (tabellen 12 en 13).

Tabel 12 Toeslagstoffen die de diverse mechanische eigenschappen verbeteren

- vuurklei [76, 83, 195, 203, 218, 222]	- kaolien [76]
- illiet houdende klei [76, 83, 195, 203, 218, 222]	- steengoed klei [76]
- calciumbentoniet [76, 83, 195, 203, 218]	- vuurvaste klei [76]
- nephelien-syeniet [199, 201]	- bruinsteen [76]
- kleischalie [76, 144]	- pyrophylliet [76]
- wollastoniet [200]	- natriumcarbonaat [203a]

Tabel 13 Toeslagstoffen die de diverse mechanische eigenschappen verslechteren

- zand [76, 83, 195, 203, 218]	- bims [222]
- kalk [76, 83, 195, 203, 218]	- mergelklei [76]
- sericiet [83, 195, 203]	- steenkool [76]
- pegmatiet tot temp. < 1080°C [76, 83, 222]	- gravel [76]
- löss, leem [76]	- slakken [76]
- chamotte [76]	- gamalen turf [76]
- gecalcineerde klei [76]	- zaagsel [76]
- steenmeel en -split [76]	- krantenpapier [76]

Voor wat betreft de invloed op de (dynamische) elasticiteitsmodulus moet worden opgemerkt, dat hierop alleen de invloed van vuurklei, bentoniet, illiet, sericiet, kalk en zand onderzocht is.

5.11 Vorstbestandheid

Van keramische bouwprodukten die aan weer en wind worden blootgesteld, wordt een minimale (genormeerde) vorstbestandheid gevraagd.

De vorstbestandheid van het produkt hangt af van zowel de produktietechnologie als de grondstof, i.c. de klei. In de literatuur worden de volgende toeslagstoffen genoemd:

Tabel 14 Toeslagstoffen die vorstbestandheid verhogen:

-
- vuurklei [83, 203, 217, 218, 219, 220, 221, 222]
 - illiet [83, 203, 216, 218, 219, 220, 221, 222]
 - ca-bentoniet [83, 203, 217, 218, 219, 220]
 - diverse kleien ter "correctie" van de korrelgrootteverdeling [204, 211, 213, 215]
 - zand [205, 207, 210]
 - steensplit [70, 205, 212]
 - chamotte [206, 210]
 - vliegas [70, 212]
 - glasschuim [70, 82]
 - gemalen 'blähton' [70, 82]
 - soda [203a, 212]
 - (steen)kolen [208]
 - porievormer SP 301 [209]
 - polystyreen [214]
 - zaagsel [212]
 - bariumcarbonaat [212]
 - natriumchloride [203a]
-

Tabel 15 Toeslagstoffen die de vorstbestandheid verlagen:

- zand [70, 82, 83, 203, 216, 217, 218, 220, 222]	- zaagsel [70]
- sericiet [83, 203, 217, 218, 220]	- bims [222]
- kalk [83, 203, 217, 218, 220]	- talk [216]
- vuurklei [203, 217, 221, 222]	- basalt [216]
- veldspaat [83, 93, 222]	- glaswol [216]
	- acrylvezels [216]

In bovenstaand overzicht valt op, dat materialen als kalk, zand, vuurklei en enige porositeitsverhogende middelen in het ene geval de vorstbestandheid verhogen, en bij het andere geval, bij andere grondstoffen, de vorstbestandheid verlagen.

De meeste publikaties behandelen veelal het effect van (een) toeslagstof X op eigenschap Y van klei Z.

Zo kan het voorkomen, dat bij een relatief magere, onplastische klei een toeslagstof als zand vorstbestandheidsverlagend kan werken, terwijl hetzelfde zand bij een zeer vette klei juist vorstbestandheidsverhogend werkt.

Bij kalk ligt de problematiek anders. Een hoog aandeel kalk in de massa werkt porositeitsverhogend en daarmee sterkte verlagend. Weinig kalk in de grondstof werkt als sinterhulpmiddel en verhoogt daarmee de vorstbestandheid (zie ook paragraaf 5.6, blz. 25).

De positieve, dan wel negatieve invloed van (extra) poriën door porositeitsverhogende toeslagmaterialen hangt samen met de gemiddelde grootte van de van 'nature' voorkomende poriën in de scherf, en van de gemiddelde grootte van de extra poriën die door de toeslagstoffen worden gevormd.

In het algemeen mag men stellen, dat toevoegingen als kleien met een hoog gehalte aan kleimaterialen of veldspaten positief werken, terwijl mageringsmiddelen in het algemeen een negatief effect hebben op de vorstbestandheid.

5.12 Uitslaggevoeligheid

Het optreden van zoutuitslag in de vorm van verkleuringen op bouwkeramische produkten behoort tot de nog altijd voorkomende problemen in baksteen-metselwerk.

De literatuur geeft een groot aantal aanwijzingen om het optreden van uitslag te verhinderen of te bestrijden.

1. Door het verlagen van het gehalte van de in water oplosbare zouten, bijvoorbeeld door het toevoegen van geeigende toeslagstoffen die bij het stoken de juiste ionen binden.
2. Na behandelen van het metselwerk door droogborstelen, chemische behandelingen en impregneren (om intreden van vocht tegen te gaan).

Ter vermindering van uitslag van Ca, Na en K-zouten worden de volgende stoffen aan klei toegevoegd:

0,10 - 0,40 % keukenzout	[224, 231]
0,25 - 0,50 % ammoniumnitraat	[231]
0,50 - 2,00 % tricalciumaluminaat	[229]
2,00 - 8,00 % flint	[223]
6,00 - 12,0 % zand	[223]
0,50 - 2,00 % ammoniumchloride	[223]
2,00 - 4,00 % bariumcarbonaat	[224, 225, 231]

Verder worden nog genoemd:

- | | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| - kiezelzuur [225, 230] | - ammoniumnitraat [231] |
| - bariumchloride [224, 231] | - diverse bariumaluminaten [224] |
| - calciumchloride [231] | |

Vanadium-uitslag kan worden tegengegaan door het toevoegen van:

1,00 - 4,00 % calciumfluoride of vloeispaat [226, 228]
tot 10,00 % "fosforslak" [228]

Uitslag van magnesiumsulfaat wordt tegengegaan door het toevoegen van:

0,10 - 0,50 % calciumchloride of keukenzout [227, 228, 230]
tot 3,00 % vliegias [230]

Verder worden in de literatuur nog beschreven cokespoeder [230], fijngemalen kalk [227] en colloidaal kiezelzuur [230].

Bedacht moet worden, dat de optimale werking van bovengenoemde toeslagstoffen van een veelheid van factoren afhankelijk is, bijvoorbeeld van de aard van de grondstof, de menging c.q. de verdeling van het toeslagmateriaal door de klei, het stookproces, de stooktemperatuur enz.

Apart van de uitslaggevoeligheid van gebakken produkten mag het verschijnsel van uitbloeien op het groene produkt tijdens het drogen behandeld worden.

In de literatuur wordt met name bariumcarbonaat genoemd om de uitslaggevoeligheid tijdens het drogen te verlagen.

5.13 Fluorafgifte

Voor de laatste jaren wordt de schadelijkheid van een te hoge fluorafgifte bij de keramische procesvoering onderkend. De hoeveelheid fluor die mag worden uitgestoten wordt wettelijk begrensd.

Naast zuivering van de rookgassen door uitwassen, filters en het chemisch binden van de fluor in de rookgassen, behoort ook het binden van de fluor in de massa tijdens het stoken tot de reële mogelijkheden.

De volgende toeslagstoffen worden in de literatuur genoemd: kaolinitische kleien, kalk, calciumoxide, bariumoxide, magnesiumoxide, magnesiet, dolomiet, mergel, mangaanoxide [232, 233].

De huidige ontwikkeling gaat naar het binden van het fluor uit de rookgassen door droge kalkfilters in de vorm van calciumfluoride, waarna (een gedeelte van) de gereageerde kalk aan de klei wordt toegevoegd.

5.14 Vochtexpansie

Vochtexpansie is een reeds lang bekend verschijnsel in de keramische wereld. Het optreden van vochtexpansie wordt toegeschreven aan de aanwezigheid van amorf kiezelzuur, kwarts en het eventueel daaruit gevormde cristoballiet.

Hoewel er talloze materialen of toeslagstoffen worden gesuggereerd en soms hun nut in de vorm van vermindering van de vochtexpansie, hebben bewezen, is vaak een goed en beheerst stookproces de beste remedie om problemen als vochtexpansie tegen te gaan.

5.15 Verontreinigingen in de klei

Verontreinigingen van een klei zijn in de grofkeramiek niet plastisch vervormbare bestanddelen, die het fabricageproces kunnen verstoren of bemoeilijken, die de kwaliteit van de mede in esthetisch opzicht gewaardeerde produktsoorten kunnen aantasten, of die het milieu kunnen belasten.

De aanwezigheid van concreties en andere grove harde of taaie bestanddelen is in het algemeen ongewenst. Hun samenstelling is a priori verdacht. Ze zijn vaak moeilijk uit de grondstof af te scheiden en kunnen meestal in onvoldoende mate, of op economisch aanvaardbare wijze in grootte worden verkleind. Mede door de resterende stukgrootte kunnen deze verontreinigingen in het eindprodukt bijvoorbeeld leiden tot het afspringen van scherven, de vorming van ongewenste holten, of tot smeltvlekken en andere oppervlakteverkleuringen.

In dit verband dient bij exploratie van klei-afzettingen bijzonder nauwkeurig gelet te worden op schroot, harde gesteenten, zoals kiezel, hout, wortels, schelpresten, fossielen, grofkorrelige ijzeroxiden, pyrietknollen en in sommige streken ook op grofkristallijne carbonaten en sulfaten.

Soms, zoals bijvoorbeeld bij de aanwezigheid van schroot of wortels in de klei kunnen de kleibereidingsmachines defect of verstopt raken, indien hiertegen geen passende maatregelen zouden worden genomen.

De belangrijkste in fijn verdeelde vorm voorkomende verontreinigingen zijn:

- Sulfaten (CaSO_4 , Na_2SO_4) en sulfides (FeS_2):

Deze kunnen aanleiding geven tot verwerking of tot de vorming van een witte uitslag op het produkt. Ze belasten door partiële ontleding tijdens het bakproces bovendien het milieu.

- Humus:

Humus verslechtert vooral in percentages boven 2 % de droogeigenschappen en kan in ijzerrijke kleien tijdens het bakproces ongewenste reductieverschijnselen in de kern van de produkten doen optreden.

- Fluoriden:

Tijdens het bakproces afgevoerde fluoriden betekenen een belasting voor het milieu.

- Vanadiumzouten:

Vanadiumzouten kunnen in wit tot geelbakkende kleien een meestal groene uitslag op het gerede produkt doen ontstaan.

Voor het onderkennen van de aanwezigheid van bepaalde verontreiniging is de kennis van de geologische kenmerken van de klei-afzetting in het algemeen onontbeerlijk.

Naast het verwijderen van de grove verontreinigingen door scheidingstechnieken, het fijnmalen van de grove deeltjes (verontreiniging + zand en klei), bestaat de mogelijkheid om door toeslagstoffen de chemische binding van de verontreiniging in de vorm van silicaten te bevorderen. In de literatuur worden genoemd:

- natrium- en calciumchloride [234, 236, 237, 238, 239, 241, 242, 243, 245, 247, 248, 249]
- cokespoeder [235, 237, 243, 247, 249]
- kiezelzuur [243, 249]
- ammoniumchloride [236]
- zeer fijn zand [243, 247]
- glaspoeder [249]

Als hoeveelheden worden genoemd:

- 0,2 - 0,5 gew.% NaCl of CaCl₂
- 0,5 - 2,0 gew.% zeer fijne cokespoeder
- circa 5,0 gew.% glaspoeder
- 10,0 - 20,0 gew.% kiezelzuur of fijnzand

5.16 Samenvatting

Hoewel in de voorafgaande paragrafen zeer veel stoffen genoemd worden die aan de klei werden en/of kunnen worden toegevoegd, worden er in de praktijk slechts enkele regelmatig van gebruikt. De meeste ter vermindering of vermindering van ongunstige verwerkings- of produkteigenschappen.

Veelal zijn de in de literatuur beschreven resultaten uit laboratoriumexperimenten of praktijkproeven empirisch, en zijn het onderzoek en de conclusies niet door een uitgebreid vergelijkend of diepgaand wetenschappelijk onderzoek gefundeerd.

Men kan uit de beschreven experimenten kwalitatieve gevolgtrekkingen maken. Daar soms een toeslagstof door verschillende onderzoekers aan verschillende massa's via verschillende technologieën is onderzocht resulteren de experimenten in soms tegenstrijdige effecten en (dus) tegenstrijdige conclusies.

Een totaal beeld van vrijwel alle hiervoor genoemde additieven, toeslagstoffen en hun effecten wordt gegeven in tabel 16.

Tabel 16 Positieve dan wel negatieve effecten van toeslagstoffen op baksteenmassa's [76]

	Plastizität/ Bindefähigkeit	Trocken- schwindung	Trocken- festigkeit	Trocken- empfindlichkeit	Textur- anfälligkeit	Aufheiz- empfindlichkeit	Feuer- standfestigkeit	Kühl- empfindlichkeit	Frostfestigkeit	Wärme- leitfähigkeit	Druckfestigkeit	Ausblühneigung
+ = erhöhend O = neutral - = vermindernd												
Magerungsmittel:												
Sand (Quarz)							++					
Feldspatsand							++					
Lehm, sandig (Löß)							++					
Schamotte							+					
Ton, kalziniert												
Ziegelmehl (-splitt)												
Steinkohlenflugasche												
Gestein, quarzarm												
Tonschiefer					O		+				+	
Zusatztone:												
Ton, geschlämmt	+	+	+	+		+	+	O	+		+	+
Schieferton	+	+	+	+	O	+	+	O	+		+	+
Kaolin-Ton	+	+	+	+		+	+		+		+	+
Fireclay-Ton	+	+	+	+		+	+		+		+	+
Steinzeugton	+	+	+	+		+	+		+		+	+
Feuerfestton	+	+	+	+		+	+		+		+	+
Illitton	+	+	+	+		+	+		+		+	+
Montmorillonitton	+	+	+	+		+	+	O	+		+	+
Mergelton	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+
Chemisch wirkende und sonstige Zusätze:												
Soda	+		+	+		+	+	+	+		+	+
Kalk (CaCO ₃)	O					O		O				+
Kalk, gebrannt	O	+				O		O				+
Carnallit						O		O				+
CMC	+					O		O				+
Membranit C						O		O				+
Bariumcarbonat						O		O				+
Natriumchlorid						O		O				+
Calciumchlorid						O		O				+
Gips						O		O				+
Zement			+	+		O		O				+
Dampf	+		+	+		O		O				+
Rotschlamm						O		O				+
Braunstein						O		O				+
Pyrophyllit						O		O				+
Rauchkammerlösche						O		O				+
Kohlenstaub						O		O				+
Brikettabrieb						O		O				+
Chromfalzspäne						O		O				+
Feintorf						O		O				+
Sägemehl						O		O				+
Dekanterstoff						O		O				+
Zeitungspapier						O		O				+
Polystyrol, aufgeschäumt						O		O				+

Uit bovenstaande tabel no. 16 blijkt, dat bijna alle mageringsmiddelen eigenschappen als plasticiteit, droogkrimp, droogbreuksterkte en soms de droogscheurgevoeligheid, de textuurgevoeligheid en de opwarmgevoeligheid meer of minder verlagen.

Daarenboven wordt door het toevoegen van zand en chamotte in de meeste gevallen de vormvastheid bij hogere temperaturen verhoogd (de zakvastheid neemt toe), maar zand en zandige leem verlagen weer de koelscheurgevoeligheid. Over het geheel verlagen de meeste mageringsmiddelen toch de koelscheurgevoeligheid, de sterkte en de vorstbestandheid.

Indien aan de grondstof extra, speciale vette soorten klei worden toegevoegd, resulteert dat meestal in een plasticiteitsverhoging, extra droogkrimp, verhoging van de droogbreuksterkte en een betere vorstbestandheid. Mergelhoudende kleien gedragen zich in het algemeen anders.

Montmorilloniet (bentoniet) springt eruit vanwege de enorme verhoging van de droogscheurgevoeligheid.

Uit de tabel blijkt ook, dat verschillende voor de keramische technologie en praktijk belangrijke eigenschappen zoals de textuurgevoeligheid, hoge temperatuurvormvastheid (zakvastheid) en uitslaggevoeligheid van het produkt vaak nauwelijks of in het geheel niet worden onderzocht.

Energieaspecten die bij het drogen optreden zijn überhaupt nog geen punt van onderzoek geweest.

In geval van een chemisch werkende toeslagstof kan de invloed op bepaalde technologische eigenschappen zowel positief als negatief zijn. Voor één bepaalde stof, zoals kalk, kan het effect van de toevoeging ook nog afhankelijk zijn van de hoeveelheid.

Uitbrandstoffen zoals gemalen kool, turf, zaagsel, polystyreen korrels werken voornamelijk verlagend op de plasticiteit, de droogbreukstrekke, de droogscheurgevoeligheid en droogkrimp.

Daarentegen wordt vaak de opwarmgevoeligheid verhoogd. Porositeitsverhogende toeslagstoffen verlagen de warmtegeleiding en ook de drukvastheid. Meer poriën bevordert het warmteisolerende vermogen.

In tabel 16 wordt de materiaaleigenschap 'reductiekernvorming' ondergebracht in de kolom opwarmgevoeligheid, en de invloed van vloeimiddelen, op het bakgedrag, het sinterinterval is samengebracht in een kolom met de zakvastheid ("Feuerstandfestigkeit").

Wellicht moet ook hier nog eens benadrukt worden, dat niet alle optredende ongewenste of minder plezierige eigenschappen van de grondstof bij verwerking of van het produkt simpel door één toeslagstof te niet gedaan kunnen worden. Technologische aanpassingen van het proces resulteren soms sneller en effectiever in het gewenste resultaat.

De werkzaamheid van bepaalde toeslagstoffen is veelvuldig een punt van discussie. Oorzaak hiervan is dat de meeste (gepubliceerde) onderzoeksresultaten niet zijn gebaseerd op een breed, systematisch opgezet en gefundeerd onderzoek. Hierdoor is niet altijd de optimale hoeveelheid toeslagmateriaal onderzocht. Ook kan daardoor de ongevoeligheid van de grondstof voor het onderzochte toeslagmateriaal niet aan het licht zijn gekomen.

Veel van de in de hiervoor behandelde paragrafen vermelde toeslagstoffen zijn vaak op slechts één massa, en één verwerkings- of produkteigenschap onderzocht (of althans daar is over gepubliceerd).

Om algemene conclusies over de werking van een zo'n stof of additief op de (vele) keramische grondstoffen te trekken is daarom riskant.

Vele van deze summier onderzochte additieven zijn derhalve niet in de samenvattende tabel opgenomen.

Voor men met een toeslagstof gaat werken of laat onderzoeken, dient men zich goed te realiseren wat men met de extra stof wil bewerkstelligen in de massa en in het produkt. Daar veelal het introduceren van een toeslagstof of additief een verandering in de gehele procesvoering met zich mee brengt, moeten ook deze aspecten van te voren goed worden overdacht.

De aard van de kleigrondstof (mineralogie, deeltjesgrootte, chemische samenstelling, etc.) is uiteraard ook van invloed op het effect op de werking van de toeslagstof.

Een hoogplastische klei die als toeslagstof wordt gebruikt heeft een groter (plastificerend) effect op een magere grondstof dan op een van zich zelf al plastische klei. Daarnaast spelen prijs en beschikbaarheid van het toeslagmateriaal een rol, naast de latere kostprijs en afzetmogelijkheden van het (eventueel veranderde of nieuwe) eindprodukt.

6. Toeslagstoffen

6.1 Inleiding

De vele materialen of hulpstoffen die aan een klei worden toegevoegd, worden veelal onderverdeeld naar:

- a. hun invloed op een technologische eigenschap
 - plasticiteitsverhogend of -verlagend
 - droogkrimpverhogend of -verlagend
 - sinterhulpmiddelen, enz.
- b. hun chemische aard
 - verwant aan de keramische grondstoffen/vulstoffen
 - * diverse plastificerende of magerende kleien, kwarts, zand, veldspaten
 - * gecalcineerde kleien, chamotte
 - anorganische, niet kleiverwante toeslagstoffen
 - * lava, e.a. gesteenten
 - * diverse reststoffen
 - zouten (veelal in geringe hoeveelheden)
 - organische stoffen
 - * huminaten, vervloeimiddelen, schutcolloïden
 - * plastificeermiddelen, bindmiddelen (CMC, polymeren)
 - * uitstookbare stoffen, porositeitsverhogend en/of energiekostenverlagend

Singer en Singer onderscheiden in hun handboek [278] drie hoofdgroepen van grondstoffen voor de keramische industrie.

1. plastische (klei-) grondstoffen
2. niet klei-houdende plastische grondstoffen (talk)

3. de onplastische grondstoffen (Van der Velden: "vulstoffen" [268])
- kiezelzuur, kwarts
 - veldspaten
 - beendermeel, apatiet (voor de fijnkeramiek)
 - Al_2O_3 en SiO_2 -houdende mineralen
 - kalk en magnesiumoxide houdende grondstoffen (dolomiet)
 - hulpmiddelen (water!, flocculanten, binders, deflocculanten)
 - smeermiddelen, antikleefmiddelen (t.b.v. vormgevingstechnologieën)
 - hulpmiddelen voor het drogen (gips)

Zij geven in hun handboek uitgebreide beschrijvingen en lijsten van de diverse stoffen en hun specifieke werking.

Stefanov deelt de 22 door hem onderzochte materialen in drie groepen onder [279]:

- plastificerende stoffen (5 stuks)
- mageringsmiddelen en porositeitsverhogende additieven (12 stuks)
- kleurende toeslagstoffen

Hij gaat niet erg diepgaand op de materie in, en beschrijft meestal slechts één specifiek voordeel van de door hem onderzochte reststoffen, terwijl de nadelen of nevenwerkingen niet of slechts zeer summier worden vermeld.

Wel worden enkele algemene conclusies gegeven

- bij gebruik van toeslagstoffen (reststoffen) is vaak ook een aanpassing nodig van de vormgevingstechnologie
- bij gebruik van reststoffen kunnen milieuproblemen ontstaan (afvalwater bij natte menging, rookgassen, stankhinder, etc.)
- vele toeslagstoffen zijn niet constant in hun samenstelling gedurende langere periodes
- er kunnen (esthetische) problemen ontstaan met betrekking tot het uiterlijk van het produkt, direct na de produktie en/of ook na langere tijd in gebruik als gevolg van uitloging en zoutuitslag.

Hieronder zullen aan de hand van enkele artikelen en publikaties de invloed van de verschillende typen hulpstoffen op de klei en haar verwerking worden beschreven.

6.2 Zouten

6.2.1 Specifieke drooghulpmiddelen

Singer en Singer beschreven in hun handboek Industriële Keramiek [278] de invloed van enkele zouten zoals $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ en NH_4HCO_3 . Deze zouten welke bij temperaturen van 40 - 60°C ontleden, kunnen de soms optredende ondoordringbare film aan het oppervlak van het produkt en in de poriën doorbreken, en daarmee het water(damp) transport door de klei bevorderen.

Interessant is nog de opmerking van Singer, dat het gebruik van gedestilleerd water de hoeveelheid hulpmiddelen die soms nodig is om een bepaald effect te bewerkstelligen (peptisatoren), met 50 tot 80 % kan doen verlagen.

6.2.2 Natrium- en kaliumzouten

Deze paragraaf behandelt de invloed van zouten die een deflocculerende (of peptiserende) werking hebben op de klei. Ruwweg vegen wij hierbij de alkali-carbonaten (soda, "potas") en alkalisilikaten (waterglas, natriummetasilikaat) op een hoop. Hoewel er graduele verschillen bestaan in beïnvloedingsmechanisme en werking op klei behandelen wij korthedshalve alleen de uitgebreide (en theoretische) publikatie van Dal uit 1957 over soda [280].

Dal geeft in dit (zeer wetenschappelijke, weinig praktisch toepasbare) artikel een overzicht van de invloed van soda op strengpersmassa's. Soda en enige andere zouten zijn in de fijnkeramische technologie gebruikelijke deflocculanten, met name bij de vormgeving middels gietslibs.

Maar ook bij de fabricage van bouwkeramiek levert de toevoeging van soda aan een klei de nodige voordelen op:

- er is minder aanmaakwater nodig voor het bereiken van een plastische toestand
- voor het persen is minder energie nodig
- het klei-watermengsel bezit een dichtere korrelpakking.

Deze drie verschijnselen zijn het logische gevolg van het verschijnsel, dat de klei door verandering van de oppervlaktelading meer gedeflocculeerd ("gepeptiseerd") is. De structuur van de klei is van een min of meer kaartenhuisachtige opbouw in een min of meer losse deeltjesopbouw veranderd.

Deze veranderde structuur heeft niet alleen gevolgen voor de verwerking en vormgeving, maar ook bij het drogen en de rest van het fabricageproces.

De groene sterkte zowel in droge toestand als na sinteren is groter, en de wateropname is lager.

Verder is geconstateerd (in de door Dal aangehaalde literatuur) dat er minder texturen optreden bij de vormgeving in het geperste produkt.

Het toevoegen van soda (e.a.) gaat niet alleen met voordelen gepaard. Door de veranderde structuur tussen de kleiplaatjes wordt het vochttransport van binnen uit het product naar het oppervlak belemmerd. In de falling-rate periode kan daarom de benodigde droogtijd langer worden. Vermoed wordt, dat niet alleen de dichtere pakking van de klei verantwoordelijk is voor het moeilijker drogen, ook het transport van de kleinste kleifractie met het water naar het produktoppervlak tijdens de constant rate periode kan uiteindelijk resulteren in een relatief langzame droging.

Nogmaals, overall is er minder water nodig bij de vormgeving, en (dus) ook minder om te verdampen.

Voor de zeer veel andere publikaties en achtergronden die handelen over reologie, consistentie en vervloeiing van kleien e.d., verwijzen wij naar de vroegere rapporten van de Werkgroep Fijnkeramiek, zie o.a. [281, 282, 283, 316] Ook Wasel-Nielen [315] gaat in zijn publikatie wat dieper in op de mechanismen van de vervloeiing en behandelt de invloed van polyelectrolyten op de klei.

We zijn hiervoor vrij uitgebreid ingegaan op de werking en invloed van een op zich zeer goedkope toeslagstof; met name omdat:

- soda in de fijnkeramische produktie veelvuldig wordt toegepast
- het mechanisme van de kleideflocculatie volledig is onderzocht en begrepen
- er met een zeer kleine toevoeging (enkele tienden van procenten) van soda enkele (volle) procenten water minder behoeven te worden verdampt.
- de toevoeging van soda e.d., energie gunstig zou kunnen zijn.

Niet onderzocht door Dal zijn andere belangrijke verwerkings- en produkteigenschappen, zoals het 'totale' drooggedrag als droogkrimp, droogscheurgevoeligheid, vorstbestandheid e.d.

Een aantal van deze eigenschappen zijn weer wel door Schmidt in zijn overzicht meegenomen, en in dit rapport weergegeven in tabel 16.

6.2.3 Kalk- en calciumzouten

De invloed van calciumzouten op klei is veelal tegengesteld aan die van natriumzouten. Ca^{2+} werkt in tegenstelling tot Na^+ flocculerend in plaats van deflocculerend [281, 282, 283].

Overigens geldt zowel voor natrium- als calciumzouten dat dit een kwestie is van toegevoegde hoeveelheid of concentratie. Flocculatie van klei leidt tot een meer open structuur, waardoor een beter vochttransport ontstaat.

De droogscheurgevoeligheid neemt sterk af, veel massa's zijn met kalk volledig scheurvrij te drogen bij geringe toevoegingen. Er treedt geen verandering in krimp op, wel in de tijdsduur tot scheuren. Volgens Hilker [284] kunnen na toevoeging van kalk soms problemen ontstaan bij de vormgeving, vooral bij relatief magere massa's. Ter compensatie dienen dan extra plastische kleien toegevoegd te worden om de plasticiteit op het niveau terug te krijgen.

Stefanov [279] beschrijft de invloed van kalkhoudend en cementafval op keramische massa's. Het kalkhoudende stof rubriceert hij onder de mageringsmiddelen. Kalk vermindert de droog- en bakkrimp, verhoogt de sterkte (volgens Schmidt vindt juist een verlaging plaats) en veroorzaakt een lichtere bakkleur.

Calciumcarbonaat-houdende toevoegingen fungeren volgens Stefanov als porievormers waardoor de warmteisolerende eigenschappen van de produkten toenemen.

6.2.4 Recent onderzoek aan Nederlandse kleien

In 1985 heeft TNO een rapport uitgebracht [285] waarin aan een drietal verschillende kleien tien verschillende (de-)flocculanten, binders en zouten worden toegevoegd.

Beperken wij ons hier tot de 'zouten' en (de-)flocculanten, dan kunnen wij noemen:

- zoutzuur (oplossing)
- kaliloog (oplossing)
- potas (kaliumcarbonaat)
- gebluste kalk (calciumhydroxide)
- calgon (natriumhypofosfaat)

De toegevoegde hoeveelheden bleven beperkt tot één concentratie. Uit de Pfefferkorn resthoogte-watergehalte relaties viel af te leiden, dat bij twee jonge rivierkleien de kaliloog, de gebluste kalk en het waterglas opstijvend werkten, resulterend in een grotere benodigde hoeveelheid (ca. 1 %) vormgevingsgehalte.

De invloed van zoutzuur is verschillend voor de drie kleien, bij een zeer vette, kalkarme klei sterk opstijvend (ca. 3 % meer water nodig), bij de andere jonge rivierklei is de invloed niet meetbaar, terwijl bij een kalkhoudende klei het zoutzuur enigzins vervloeiend werkt.

Calgon werkt bij de klei als 'weekmaker' (terminologie Van der Velden), dat wil zeggen vervloeiend, resulterend in een lager vormgevingswatergehalte.

De rivierkleien konden ook met andere middelen niet zo sterk geplastificeerd worden, dat uiteindelijk met zo weinig water gewerkt kon worden als nodig om een sterk zandige leem uit Brabant te verwerken.

In het beschreven oriënterende onderzoek zijn geen andere aspecten qua verwerking, drooggedrag en produkteigenschappen onderzocht.

6.3 Kleiverwante stoffen

6.3.1 De (klei-) mineralen

De invloed van een klei of kleiverwante stof als toeslagstof aan een (klei-)grondstof hangt geheel af van de mineralogie en morfologie, chemische samenstelling enz. van zowel de toeslagstof als de basisgrondstof.

Een bepaalde klei kan als toeslagstof zowel vermagerend als plastificerend werken.

Schmidt [294] vond, dat toevoegingen van kleimineralen als illiet, montmorilloniet en vuurklei positief werkten op druksterkte, buig- en splijtsterkte en vorstbestandheid, maar het totale porievolume, de hoeveelheid poriën met een 'gemiddelde' poriediameter en de open porositeit (wateropnemend vermogen) worden kleiner.

Bender behandelt in zijn 'Handbuch für die Ziegelindustrie'[286] uitgebreid de eigenschappen van de verschillende kleimineralen en hun invloed op verwerking, vormgevings- en drooggedrag. Wij vatten deze informatie hier samen in onderstaande tabel. Schmidt geeft ook in [83] een zeer uitvoerig overzicht. Uit dit laatste artikel nemen wij hier de volgende twee tabellen over (tabellen 17 en 18 op de volgende bladzijden).

Door de TNO Werkgroep Grofkeramiek zijn verschillende onderzoeken uitgevoerd naar de invloed van klei-houdende reststoffen. Onderzocht zijn havenslibs, welke in granulometrisch opzicht nauwelijks afwijken van de gebruikelijke baksteenkleien [285, 287, 288, 289, 290], papieras (of beter veraste papierpulp) hoofzakelijk bestaande uit kaolien, en afvalbleekaarde. De invloed van de in de reststoffen aanwezige kleimineralen kan zowel magerend als plastificerend zijn. Belangrijk is niet alleen de mineralogie en deeltjesgrootteverdeling, maar ook (en vooral) de aard en hoeveelheid van de bijmengingen. Nu wordt hier niet in eerste instantie gedacht aan de milieuaspecten (uitlooggedrag), maar eerder aan de verwerkingstechnologie, het drogen en bakken.

Bij de havenslibs ("Euroklei") is het hoge humusgehalte (boven 7 %, voor kleien normaal ca. 1 %) hinderlijk, en het hoge zoutgehalte problematisch.

Het vormgevingswatergehalte is aanmerkelijk hoger dan bij de 'normale' kleien. Het drooggedrag is eveneens problematisch, vooral als gevolg van de grote krimp. Rekening gehouden moet worden met een verlenging van de veilige droogtijd en een verhoging van het energieverbruik bij het drogen. Het verbranden van de humus in de steen vindt bij te lage temperaturen plaats (200 - 600°C) om energetisch gunstig te kunnen werken.

Ook de afvalbleekarde bleek een erg 'vette' massa te zijn. Om de massa op zich te gebruiken zou hij sterk vermagerd moeten worden; als plastificeerder is hij op bescheiden schaal wel te gebruiken. Het bakgedrag is door zijn zeer vroege sintering en grote krimp ongunstig.

Papieras is zowel door de TNO Werkgroep Bouwkeramiek als Fijnkeramiek onderzocht op zijn toepassingsmogelijkheden.

Vanwege het zeer hoge gehalte aan zouten en ander mogelijk flocculerende stoffen, bleek het materiaal net als de afvalbleekarde moeilijk bruikbaar.

In samengestelde, grofkeramische massa's bleek de papieras goed verschralend te werken, de gevoeligheid voor opwarmscheuren nam af, en de droogeigenschappen werden gunstig beïnvloed. Voor fijnkeramische toepassingen was het materiaal door zijn extreem hoge vormgevings- en evenichtswatergehalte ten enenmale ongeschikt.

Tabel 17: Invloed van enige kleimineralen op de eigenschappen van bouwkeramische producten

1 Mineralart	2 offener Porenraum	3 spez. Wassersaugvermögen	4 Scherbenrohdichte	5 Biegezugfestigkeit	6 Druckfestigkeit	7 Frostwiderstandsfähigkeit	8 Oberflächenbeschaffenheit
Kaolinit	wirkt vermindernd	wirkt vermindernd	wirkt erhöhend	wirkt häufig erhöhend	wird nicht immer beeinflusst	wirkt bis zu einer bestimmten Anteilshöhe frostfestigkeitssteigernd	grobstückiger Zusatz kann Absprengungen hervorrufen
Kaolinit-Fireclay	wirkt vermindernd	wirkt stark vermindernd	wirkt erhöhend	wirkt meist erhöhend	wirkt meist erhöhend	wie Kaolinit	wie Kaolinit
Montmorillonit	wirkt vermindernd	wirkt stark vermindernd	wirkt erhöhend	wirkt erhöhend	wirkt in geringen Mengen erhöhend; ab ca.20 % neutral oder vermindernd	wirkt in geringen Mengen erhöhend; ab ca.20 % neutral oder vermindernd	
Illit	wirkt vermindernd	wirkt erheblich vermindernd	wirkt erhöhend	wirkt stark erhöhend	wirkt stark erhöhend	wirkt erhöhend	
Muskovit bzw. Glimmer	wirkt kaum	wirkt etwas erhöhend	wirkt kaum	wirkt vermindernd	wirkt z.T. stark vermindernd	wirkt vermindernd infolge Texturenbildung	
Serizit	wirkt kaum	wirkt erhöhend	wirkt kaum	wirkt vermindernd	wirkt z.T. stark vermindernd	wirkt vermindernd infolge Texturenbildung	
Quarz	wirkt etwas vermindernd	wirkt erhöhend	wirkt kaum	wirkt vermind ¹⁾ ernd	wirkt stark vermindernd ¹⁾	wirkt ab bestimmten Anteilen vermindernd	
Feldspat				wirkt bei Ziegelrohstoffen vermind ²⁾ ernd	wirkt bei Ziegelrohstoffen ²⁾ vermindernd	wirkt bei Ziegeln meist vermindernd	
Calcit	wirkt mit zunehmendem Anteil erhöhend	wirkt stark erhöhend	wirkt vermindernd	wirkt vermindernd	wirkt zunächst stark vermindernd	wirkt ab bestimmten Anteilen vermindernd	in stückiger Form schädlich, da Absprengungen möglich
Eisenoxide							grobstückig führen sie zu Verfärbungen und teilweise zu Absprengungen
Pyrit bzw. Markasit							führen grobkörnig zu Absprengungen; begünstigen die Bildung von Ausblühungen
Gips							begünstigt die Ettringitbildung

1) = Ausnahme: Scharfbrand mit geringer Gewichtsbelastung

2) = ab etwa 1080°C erhöhend

Tabel 18: Invloed van het type kleimineraal op de verwerkings- en massa eigenschappen in de (bouw) keramische technologie

1 Mineraal	2 KorngröÙe µm β	3 lineare Trocken- schwin- dung % (z.B.)	4 Anmache- wasser- bedarf % (z.B.)	5 Trocken- empfind- lichkeit	6 Trocken- biege- festig- keit	7 Plastizität/Bindefähig- keit, Texturempfindlich- keit	8 Brennverhalten, Brennfärbung
<u>Kaolinit</u> Aluminiumhy- drosilikat	0,1-1,3 z.T. bis 5	5	30	vermindert	vermindert	erhöht geringfügig die Plastizität bei mageren Massen	gilt als Träger der Feuer- festigkeit, Schmelzpunkt: 1750°C; bewirkt Verbreiterung des Sinterintervalls
<u>Kaolinit- Fireclay</u>	erheblich geringer als Kaolinit	6	44	vermindert	erhöht etwas	erhöht in der Regel die Plastizität	bewirkt Verbreiterung des Sinterintervalls und Scher- benverdichtung
<u>Halloysit</u>	im Feinton- bereich meist <1			erhöht	erhöht bei größerem Wasserge- halt stärker	erhöht im allgemeinen die Plastizität mehr als Kaolinit	wie Kaolinit
<u>Montmorillo- nit</u> Aluminiumhy- drosilikat	in Feinton- fraktion <2, teilweise sehr gering	15	68	erhöht stark	erhöht stark	erhöht wesentlich die Bindefähigkeit und somit die Plastizität; thixotrop	begünstigt die Scherben- verdichtung
<u>Muskovit</u> bzw. Glimmer	teilweise makro- skopisch			vermindert	vermindert	vermindert die Plasti- zität; fördert grob- blättrig die Textur- bildung; wirkt magernd	kann den Erweichungspunkt senken
<u>Serizit</u> dichter, fejn- schuppiger Muskovit	kleiner als Muskovit	3	23	erhöht oder ver- mindert teilweise	vermindert	begünstigt die Texturen- bildung; wirkt magernd; erhöht die Fließfähig- keit	wirkt als Flußmittel; blaß braunbrennend
<u>Illit</u> Sammelbegriff für glimmer- artige Ton- minerale	in Feinton- fraktion <2, teil- weise kolloidal höher	7	42	erhöht teilweise	erhöht	vermittelt gute Plasti- zität	wirkt als Flußmittel und scherbenverdichtend; rot- brennend
<u>Chlorit</u> glimmerähn- liches Ton- erdosilikat		-	-	erhöht oder ver- mindert teilweise		wirkt magernd	rot- bis braunbrennend
<u>Glaukonit</u> Eisensilikat mit glimmer- ähnlicher Struktur		-	-			wirkt magernd	wirkt als Flußmittel; rotbrennend
<u>Quarz</u>	grob- bis feinkörnig z.T. bis 0,5	-	-	vermindert	vermindert	vermindert die Plasti- zität und somit die Bindefähigkeit; wirkt magernd; grobkörnig tex- turzerstörend	verbessert die Feuerstand- festigkeit; erhöht die Kühl- empfindlichkeit
<u>Feldspat</u> Kali-, Natron- u. Kalkfeldspat	teilweise grobkri- stallin			vermindert	vermindert	vermindert die Plastizi- tät; wirkt magernd	bewirkt Ausbildung der Glas- phase; in Tonen bei höheren Temperaturen (ab ≈ 1080°C) als Flußmittel; Feldspatsand er- höht die Kühlempfindlich- keit nicht
<u>Karbonate:</u> Calcit Dolomit Ankerit Siderit	z.T. makro- skopisch	-	-	vermindern	vermindern	Calcit und Dolomit wir- ken ab etwa 10 % ma- gernd	wirken farbregulierend; Kalk wirkt in kleinen Mengen in Lehmen mit Eisenoxid als Fluß- mittel; Kalk und Dolomit ver- schieben Scherbenverfestigung ab bestimmten Anteilen zu höhe- ren Temperaturen hin
<u>Eisenoxide:</u> Hämatit Magnetit Maghemit Goethit Lepidokrokit	zumeist kolloidal	-	-	-	-	-	wirken in reduzierender Atmosphäre als starkes Fluß- mittel; in oxidierender Brennatmosphäre zumeist rot- brennend, in reduzierender dunkelbraun bis schwarz
<u>Pyrit bzw. Markasit</u>	teilweise makro- skopisch	-	-	-	-	-	können nach reduzierendem Brand braune Flecke hinterlassen
<u>Gips</u>	z.T. makro- skopisch	-	-	-	-	-	

6.3.2 (Gecalcineerde) kleien, chamotte, breuk, scherven, e.d.

Het toevoegen van reeds verwerkte, en meestal reeds gebrande klei geschiedt veelal om een te plastische grondstof te mageren. TNO heeft hier reeds meer dan 30 jaar geleden over gepubliceerd. Als algemene conclusie mag hier reeds vermeld worden, dat het vermageren met gecalcineerde klei een gunstiger invloed heeft op bijvoorbeeld het drooggedrag, dan het vermageren met zand. Van der Klugt [291] merkt evenwel op, dat bij de vormgeving van gecalcineerde klei meer water nodig is, terwijl de klei opstijft. Dit betekent dat er uiteindelijk meer water zal moeten worden verdampt, hetgeen dus energetisch ongunstig is. Daar het droogproces zelf (aanmerkelijk) sneller kan verlopen ligt hier dus een punt van onderzoek braak. Uitgezocht dient te worden wat overall gunstiger is, procestechnologisch en energetisch (kostprijs): in kortere tijd meer water verdampen of langzamer minder water verwijderen.

Procestechnologisch en ook qua uiterlijk van het produkt verdient volgens Van der Klugt het werken met gecalcineerde kleien de voorkeur boven het mageren met zand. Voor wat betreft de maalfijnheid van het toeslagmateriaal zal volgens Douma [292] een optimum gevonden moeten worden tussen: fijne korrels die gunstig zijn voor het uiterlijk en de sterkte, en grove toeslag die een gunstiger drooggedrag vertonen.

Naast het toevoegen van reeds gebrande (gecalcineerde) kleikorrels heeft de Werkgroep Bouwkeramiek onderzoek gedaan naar de mogelijkheid om gedroogde vette kleikorrels als verschalingsmiddel toe te passen in vormmassa's. Het resultaat was negatief [293].

De 'droge' poreuze korrels veroorzaakten een grote en te snelle opstijving, gepaard gaande met een flinke toename in vormgevingswatergehalte en droogkrimp. Meer 'droge' kleikorrels toevoegen (tot 50 %) levert enige, maar niet voldoende verbetering op.

In 1985 heeft TNO onderzoek gedaan [285] naar de invloed van enige grofkorrelige (1 - 4 mm) toeslagstoffen aan een Nederlandse jonge rivierklei (code KOR) uit Midden Nederland. Naast een kleischalie uit de omgeving van Osnabrück, portanit (d.i. een anorthosiet, calciumaluminiumsilikaat) zijn diverse andere "vermageringsmiddelen" uitgetoet. De resultaten van dit onderzoek tonen duidelijk aan, dat gezien de afname in vormgevingswatergehalte (tot 10 w% m/m) alle onderzochte materialen als mageringsmiddel werkten. De droogkrimp nam eveneens af en halveerde ongeveer.

De bakrimp bij 1100°C werd voor alle materialen lager, terwijl de dichtheid zowel hoger als lager uitkwam. Inspectie van de scherfstructuur na zagen leerde, dat alle geproduceerde proefsteentjes een regelmatige en gezonde structuur vertoonden: de grofkorrelige toeslagstoffen (40 w%) lagen goed ingebed en regelmatig verdeeld in de scherfmassa. Of dit bij grootschalige praktijkproeven en eventueel later in de produktie ook zo zal zijn, hangt af van de toegepaste massabereidingsapparatuur.

6.4 Mageringsmiddelen

Allereerst dient hier vermeld te worden dat de toeslagstoffen die onder de noemer van mageringsmiddelen worden ondergebracht, soms ook onder de kop 'kleiverwante stoffen' kunnen staan. In tabel 16 op blz. 47 van Schmidt worden reeds een aantal mageringsmiddelen gegroepeerd. Hilker [284] beschrijft de invloed van specifieke, onplastische, korrelvormige stoffen als mageringsmiddelen op het drooggedrag van keramische grondstoffen. Een lagere droogkrimp wordt bevorderd door meer grove toeslagstoffen. Een beter vochttransport treedt op bij veel kleinere deeltjes onder de 20 μm . Hilker beveelt een harmonisch verloop van de deeltjesgrootteverdeling aan, waarbij er ten behoeve van de droogeigenschappen een maximum moet zijn tussen de 11 en 20 μm . Ten aanzien van de vorstbestendigheid werkt juist een andere korrelgrootteverdeling optimaal. Veel deeltjes kleiner dan 2 μm is gunstig, gepaard gaande met een minimum aantal tussen 2 en 20 μm is optimaal. Nu moeten we Hilker hier wel corrigeren of aanvullen: niet de deeltjesgrootteverdeling is bepalend, maar juist de poriegrootteverdeling, op zich weer afhankelijk van de deeltjesgrootteverdeling, maar ook de vervloeiing of deflocculatie is van invloed.

Stefanov [279] beschrijft een lange lijst van 'mageringsmiddelen' welke veelal ander de rubriek chemisch- of bedrijfsafval (reststoffen) geplaatst kunnen worden. Elke stof wordt door hem in enkele woorden gekarakteriseerd en de positieve en negatieve effecten worden genoemd. Algemene conclusies zijn hier nauwelijks te geven gezien de veelal zeer verschillende chemische bij-effecten in natte en droge toestand. Enkele saillante punten zullen hierna nog worden vermeld bij de behandeling van de diverse reststoffen. Hiervoor is ook al verslag gedaan van een oriënterend en vergelijkend onderzoek aan mageringsmiddelen door TNO [285]. De mageringsmiddelen die tot de groep van de reststoffen behoren zoals vliegias, bodemas, enz. zullen in een apart hoofdstuk worden behandeld.

6.5 Uitbrandstoffen, porievormers (zaagsel, styropor of polystyreenkorrels, kolen, turf, e.d.)

Schmidt beschrijft in zijn publikatie van 1977 [294], en geeft in zijn tabellen weer, alleen de min of meer positieve effecten van porievormers op de warmteisolerende eigenschappen van het produkt. De poriën worden groter en het porievolume neemt toe. Een jaar later geeft Schmidt nog een mogelijk ander voordeel van de porositeitsverhogende toeslagstoffen, nl. een verbetering van het totale sintergedrag, het vormbehoud bij hoge temperatuur en een vermindering van reductiekernvorming. Volgens Schmidt worden bijna alle andere, eerder genoemde vormgevings, verwerkings- en produkteigenschappen negatief beïnvloed. ([262], zie hoofdstuk 5)

Hilker [284] geeft een uitvoerige beschrijving van de invloed van zaagselmeel op de droogeigenschappen. Indien toegevoegd in hoeveelheden van 3 tot 5 % in keramische massa's, neemt (afhankelijk van de klei) de droogscheur gevoeligheid T_b aanzienlijk af. Vooral de tijdsduur tot het ontstaan van de eerste scheur neemt toe. De droogkrimp kan evenwel door toevoegingen zowel groter als kleiner worden. Hilker geeft aan, dat het toevoegen van zaagsel aan klei gepaard dient te gaan met extra vormgevingswatergehalte.

De overall energiebalans van

- meer water te verdampen
 - een mogelijk iets minder kritisch droogregime
 - een korte droogtijd
- is onbekend.

Een ander door Hilker onderzocht materiaal is styropor of geschuimde polystyreenbolletjes. Deze toevoeging geeft soms een verbetering, soms een verslechtering van de droogeigenschappen. Positief is, dat het ontstaan van microscheuren bij het drogen door de elasticiteit van de kunststofbolletjes wordt voorkomen.

Zunner [302] heeft niet naar de droogeigenschappen, maar naar de druksterkte gekeken van gestrengperste produkten. Polystyreen heeft een groot nadelig effect op de sterkte; zaagsel werkt eveneens ongunstig, maar de effecten zijn minder groot. Steenkool (-poeder) dat aan de klei wordt toegevoegd, verhoogt juist de sterkte, ook bij relatief lage dichtheden van het produkt. Steenkool geeft volgens Hilker bij 5 % toevoeging ook een aanmerkelijk verlaging van de droogscheurgevoeligheid.

Müller [299] behandelt in zijn publikatie ook de invloed van uitbrandstoffen op de sterkte van grofkeramische produkten. Hij heeft met name gekeken naar de invloed van zachte bruinkool op de sterkte van baksteen. Bij toevoegingen tot maximaal 5 w% bruinkool in de vorm van deeltjes tot max. 1 mm grootte is er een toename in druksterkte. Bij grotere hoeveelheden, en ook bij grotere deeltjes is er een achteruitgang in sterkte. Müller heeft niet de invloed van de toevoegingen op het drooggedrag bestudeerd. Ook het totale energie-effect door het uitbranden is niet onderzocht.

Hesse en Hauck [298] geven informatie over de invloed van porositeitsverhogers en schuimmiddelen voor (grof-) keramische massa's. Zij raden aan, om zonodig speciale mageringsmiddelen te gebruiken om de extra krimp als gevolg van het extra benodigde vormgevingswater te elimineren. Overigens werd het betreffende onderzoek uitgevoerd aan 1:1 mengsels van sterk kalkhoudende klei en vliegas

met daarnaast een klei als 'plastificeerder' en een extra vervloeier, zodat al snel een vier of vijf componenten-systeem ontstaat. Toevoegingen van polystyreen en zaagsel verbeteren het drooggedrag en de vormvastheid van het produkt, en uiteindelijk de produktsterkte (minder inhomogeniteiten)

Köhler [305] beschrijft een industriële proef waarbij aan een baksteen-klei tot 3 % bruinkoolpoeder wordt toegevoegd. Na een intensieve menging en homogenisering werden 35 ovenwagens geladen met geextrudeerde stenen. De oventemperatuur bedroeg 950 tot 980 °C. De dichtheid van de stenen met steenkoolpoeder bedroeg na stoken 1,31 i.p.v. 1,38 kg/dm³ (normaal). De druksterkte was iets hoger geworden (20,4 i.p.v. 19,7 N/mm²); de stenen verschilden niet veel in uiterlijk. Belangrijk in dit verband was de brandstofbesparing welke werd berekend op 15 tot 20 % van de benodigde hoeveelheid 'Braunkohlenbrikettabriebe'. Köhler had negatieve ervaringen met gieterijzand, gemalen ovenlakken, een vliegassort-soort en spaanplaatzaagsel als extra brandstof in de klei, voornamelijk vanwege milieubezwaren en de extra benodigde hoeveelheid vormgevingswater.

6.6 Plastificerende en andere chemische toeslagstoffen, anders dan reststoffen

In deze paragraaf zal voornamelijk worden ingegaan op de organische additieven die aan keramische massa's (kunnen) worden toegevoegd. Uit de enorme hoeveelheid literatuur over binders en plastificeerders die is gepubliceerd beperken wij ons hier tot het relatief kleine aandeel welke is gewijd aan de beïnvloeding van grofkeramische massa's. Bijna alle organische additieven (afgezien van de vervloeimiddelen ten behoeve van het fijnkeramische gietproces) vinden hun toepassing bij de speciale keramieken (vuurvast, steatiet, elektrokeramisch) en technische keramiek (nitriden, carbiden).

In het algemeen is klei op zich, in combinatie met water, de plastificeerder bij uitstek. In de keramische massa bevinden zich echter niet plastische componenten ('vulstoffen') die min of meer de plasticiteit verlagen. Zuivere klei kan op zich als (extra) plastificeerder gebruikt worden (zie 6.3), maar

voor sommige doeleinden, daar waar de mogelijke verontreinigingen in de klei (veelal smeltmiddelen) een te groot nadeel vormen, heeft men al snel naar synthetische of organische toeslagstoffen gezocht, en gevonden. In de syllabus 'Organic Additives in Ceramic Processing' van Shanefield [306] worden zeer veel toepassingen en recepturen gegeven voor alle mogelijke materialen met alle mogelijk binders, glijmiddelen, plastificeerders, e.d. Daarnaast worden de effecten beschreven op de diverse produktiefasen (vormgeving, drogen, sinteren, produkteigenschappen). Het belangrijkste, en ook het enige echt toepasbare voor de grofkeramiek, zijn de tabellen met selectiecriteria en de eisen die men aan een organisch additief (binder) moet stellen. Vooruitlopend op de hierna nog te behandelen literatuur mag worden gesteld, dat de weinige 'binders' of 'plastificeerders' die, soms op vrij grote schaal, in de grofkeramiek toegepast worden aan de door Shanefield genoemde eisen voldoen.

Selectie criteria voor organische additieven voor grofkeramische toepassingen:

- toepasbaar in waterig milieu
- hoge voorspelbaarheid en betrouwbaarheid
(zo mogelijk gesynthetiseerde stoffen)
- erg fijn poeder of oplosbaar in water
(natuurlijk of gezuiverd: arabische gom, zeewier)
- erg lage kostprijs
(natuurlijk of gedeeltelijk gezuiverd: lignine, stijfsel, cellulose)

Eisen te stellen aan organische additieven bij keramische toepassingen:

- gemakkelijk en volledig te verbranden
- voldoende hechtend vermogen aan de vaste stof
- voldoende sterkte
- secundaire eisen:
 - * kostprijs
 - * constantheid in samenstelling
 - * deflocculerende werking
 - * smerende werking
 - * invloed op het drooggedrag

Het voert te ver om in het kader van dit rapport uitgebreid in te gaan op werking en mechanismen van organische binders en deflocculanten. Hiervoor verwijzen wij naar de verschillende handboeken en vroegere TPD-TNO rapporten [282] en [307]. Wel noemen wij hier in het kort de verschillende krachten die tussen de deeltjes van een kleimassa werkzaam zijn en die door de deflocculanten en binders beïnvloed worden.

- mechanische krachten bij deeltjes groter dan 1 mm
- capillaire krachten als gevolg van oppervlaktespanning tussen water en luchtbellen in de klei; bij deeltjes tussen 0,1 en 1 mm
- flocculerende krachten bij deeltjes tussen 0,2 en 100 μm
- colloïdale krachten bij deeltjes kleiner dan 10 μm

Beproefde binders en plastificeerders als 'additive A' en CMC werken direct aan het oppervlak van de klei, en de actieve (polaire) groepen van de binder beïnvloeden elkaar.

Hilker [284] beschrijft in zijn overzicht de invloed van carboxymethylcellulose (CMC) op grofkeramische massa's. CMC is een van de producten uit een hele klasse van cellulosederivaten. De beïnvloeding berust in hoofdzaak op chemische effecten. De stof is waterbindend, waardoor de massa opstijft. In geringe hoeveelheden toegevoegd (minder dan 0,1 % volstaat al) ontstaan al grote effecten op de droogscheurgevoeligheid: de droogkrimp neemt iets toe, maar de tijdsduur tot scheuren neemt zoveel meer toe, dat de droogscheurgevoeligheid T_p in zijn geheel kleiner wordt. Het vochttransport wordt sterk verbeterd. Meer dan 1 % bijmengen geeft geen verdere verbetering. De effecten bij de technologische verwerkingsmogelijkheden waren neutraal. Het grootste probleem lijkt het homogeen inmengen van de benodigde kleine hoeveelheden CMC (e.d.) in de grondstof (verhouding van 1:1000).

C.J. Gallacher heeft veel gepubliceerd [303] [304] over een kleiverbeteraar 'additiv A' voor de grofkeramische industrie. Deze toeslagstof of additief bestaat uit een calciumlignosulfonaat. Het verbetert de verwerkbaarheid en plasticiteit van de massa. Bij een gelijkblijvend watergehalte neemt na toevoeging de verwerkbaarheid enorm toe. De mogelijkheid ontstaat daardoor om

aan de massa extra niet-plastische uitbrandstoffen toe te voegen. Verder werkt additief A als een glijmiddel voor klei-klei en klei-metaal. Door deze laatste eigenschap kan bij extrusie met een geringer motorvermogen worden volstaan. Tenslotte claimt Gallacher na drogen een hogere sterkte, en tijdens het drogen minder scheurvorming en een lagere droogscheur gevoeligheid. In een latere publikatie [304] geeft Gallacher meer getalsmatige informatie over de (positieve) effecten na toevoeging van 'zijn' additief, gebaseerd op 40 recente experimenten in Engeland, en 25 jaar ervaring met 30 % marktpenetratie in de USA. Naast de getalsmatig te meten en te registreren effecten, zijn er moeilijk cijfermatig vast te leggen eigenschappen als het gedrag van de klei(streng) bij het uittreden bij een strengpers, de kantsterkte van de gedroogde vormlingen, de uitslaggevoeligheid e.d., die op zich allemaal positief blijken te worden beïnvloed. (volgens Gallacher).

In het TNO rapport van Van der Velden uit 1985 [285] wordt het additief A (a.A) ook onderzocht, naast 9 andere binders, (de-)flocculanten e.d. Hier werd het a.A in een hoeveelheid van 2.5 kg per 1000 kg droge klei toegevoegd aan een Maasklei uit midden-Nederland. Er is alleen gekeken naar het vormgevingsgedrag via het vormbakprocedé. Het additief A bleek met 3 andere 'vervloeijsers' (T-pol, calgon en een 'Verflüssiger' BR IV) inderdaad het vormgevingswatergehalte te verlagen, al was dit voor de onderzochte klei slechts met ca. 1 %. Terecht werd door Van der Velden geconcludeerd, dat meer onderzoek nodig is. Er is telkens slechts één concentratie toegevoegd (steeds dezelfde hoeveelheid voor flocculanten, deflocculanten, binders en plastificeerders), wellicht voor deze ene klei juist te veel of net te weinig, en voor een andere klei omgekeerd. Daarbij komt, dat het registreren van een plastificerend effect aan een op zich al plastische massa niet eenvoudig, maar ook niet echt zinvol is. De dosering van een additief, en de tijd nodig voor 'inwerken' en homogeniseren is sterk afhankelijk van de samenstelling van de grondstof en de wijze van mengen en 'inwerken'.

6.7 Reststoffen

In dit hoofdstuk zal getracht worden een beknopt overzicht te geven van de enorme hoeveelheid literatuur die met name de laatste jaren is verschenen op het gebied van verwerking van reststoffen (in de ruimste zin van het woord) in bouwkeramiek of ruimer: bouwmaterialen, dus ook cement en beton. Wij zullen ons in hoofdzaak beperken tot het specifiek Nederlandse onderzoek op dit gebied, omdat dat het meest relevant is. In de hiervoor reeds vermelde tabellen is al een grote lijn te ontdekken voor wat betreft de invloed van materialen als kolenreststoffen, havenslib, papierslurrie, enz. De algemene conclusies die al in hoofdstuk 5 zijn verwoord ten aanzien van bovengenoemde materialen, gaan ook voor de Nederlandse kleien op. Men zal altijd moeten bedenken dat voor welke stof dan ook geldt dat geen van hen een of de normaal gebruikte klei kan vervangen; ofschoon sommige reststoffen, zij het op beperkte schaal, inmiddels in de keramische industrie verwerkt worden.

De gebruikswaarde van reststoffen wordt beoordeeld aan de hand van:

- de technologische eigenschappen van het materiaal
- de beschikbaarheid op langere termijn in voldoende hoeveelheden
- de eventuele beïnvloeding van de verwerkingseigenschappen van het gereede produkt, zoals:
 - * de mortelhechting
 - * een eventuele destructieve interactie van in het gebakken materiaal geïntroduceerde stoffen met de mortel in het metselwerk
 - * de uitloogbaarheid van mogelijk aanwezige schadelijk stoffen
 - * de eventuele ontsiering van in esthetisch opzicht gewaardeerde grofkeramische produkten door uitslag of aanslag van zouten
- de eventuele belasting van het werkmilieu in de fabricage-eenheid door stof, stank of giftigheid van de verwerkte reststoffen, de emissie van milieubelastende stoffen bij het droog-en bakproces van de produkten
- de eventuele aantasting van het woonmilieu door toxische stoffen of straling
- de prijs van de reststoffen

Ofschoon ten aanzien van de gebruikswaarde voor de keramische industrie van veel reststoffen zeker geen overdreven verwachtingen mogen worden gekoesterd, is het van belang voor de industrie en tevens van breder maatschappelijk belang, voortdurend attent te blijven op mogelijke toepassingen. Het onderzoek van reststoffen kan men in twee hoofdgebieden verdelen. In beide gebieden is bij de afdeling ervaring aanwezig.

- toepassingen van reststoffen in bestaande keramische produkten
- ontwikkelingen van nieuwe produkten uit reststoffen

Bovengenoemde ervaring spitst zich toe op de volgende deelonderwerpen:

- karakterisering van reststoffen, zowel fysisch als chemisch
- onderzoek naar verwerkingseigenschappen van mengsels
- produkttechnologisch onderzoek, processpecificaties
- toepassingsonderzoek
- milieuonderzoek (uitlooggedrag, emissies)
- innovatieonderzoek (nieuwe materialen, nieuwe toepassingen)

Zoals hiervoor al is beschreven is in januari 1988 een uitvoerig overzicht gepubliceerd over het vroegere werk van TNO aan reststoffen en de verwerking daarvan in klei [287]

Vliegas

De bruikbaarheid van 'kolenafval' als grondstof is al ca. 30 jaar een punt van onderzoek bij TNO. Het is mogelijk gebleken de volgende produkten te vervaardigen:

- mengsels van 70 vol % vliegas + 30 vol % klei tot binnenmuursteen met een vol-massa van ca. 1550 kg/dm³.
- 85 gew. % vliegas + 15 gew. % vette klei + 7 gew. % water tot baksteen met een 'redelijke' kwaliteit.

In 1981 werd een rapport uitgebracht waarin de toenmalige stand van zaken werd geïnventariseerd. De conclusies die toen werden getrokken zijn ook nu nog van kracht:

- het gebruik van vliegas in bakstenen, die bestemd zijn voor schoon metselwerk, zal ter vermijding van ongewenste oppervlakteverkleuringen in het algemeen beperkt dienen te blijven tot volumepercentages lager dan 10 %
- voor de fabricage van binnenbuurbakstenen kan in principe zonder bezwaar een ruim gebruik van vliegas worden gemaakt, indien uit onderzoek zou blijken, dat de verwerking van vliegas in bouwmaterialen geen gevaren (verhoogde stralingsbelasting) voor de volksgezondheid oplevert
- in baksteen voor bestratingen leidt een vliegasaandeel van 15 % (V/V) in het klei-vliegasmengsel tot een aanvaardbare produktkwaliteit
- de gebruikswaarde van vliegas in de baksteenindustrie hangt in sterke mate af van de constantheid van de vliegassamenstelling en de graad van zuiverheid. Een verontreiniging van vliegas met andere soorten afvalstoffen is in het algemeen ontoelaatbaar.
- de milieueffecten van het gebruik van vliegas in de baksteenindustrie zijn vooralsnog niet verontrustend. Wel dienen de onderzoeksresultaten met betrekking tot een eventueel verhoogde stralingsbelasting tengevolge van de verwerking van vliegas in bouwmaterialen te worden afgewacht alvorens de toepassing van dit afvalmateriaal in metselbaksteen kan worden bevorderd.

Bakstenen met vliegas gemengd, vragen een aangepast bakregime.

Bouwmaterialen met een hoog percentage vliegas en bodemas

Het is mogelijk om middels een (droog-) persmethode uit de kalkzandsteenindustrie bouwmaterialen te vervaardigen met de volgende samenstelling:

ca. 100 gram 'as' (75 % vliegas + 25 % bodemas) + 5 - 13 gram waterglas + ca. 9 % water, of:

ca. 85 gram 'as' + 15 gram vette klei + ca. 9 % water.

Na persen middels een uniaxiale 'droogpers' volgens kalkzandsteentechnologie konden de produkten gemakkelijk en schadevrij worden gedroogd. De aanwezige uitbrandbare stoffen in de assen leverden bij het stoken van 1050 - 1150 een brandstofbesparing op [313, 314]. Problemen ontstaan omtrent het uiterlijk van het produkt, maar ook bij de vormgevingstechnologie (als gevolg van hoge slijtage). De produkten zelf voldoen aan de sterkte-eisen zoals geformuleerd in NEN 2489 voor metselbaksteen. Na de laboratoriumproeven zijn industriële (praktijk) proeven uitgevoerd aan de meest-belovende mengsels:

95 w% kolenas + 5 w% waterglas + 9 % water en 85 w% kolenas + 15 w% Brunssummerklei + 9 % water. De vormgeving tot bakstenen geschiedde in een kalkzandsteenfabriek, bij een druk van 15 MPa tot een dichtheid van 1,33 kg/dm³ en bij 18 MPa tot 1,42 kg/dm³. Drogen en bakken geschiedde in een steenfabriek. Uit de marktevaluatie kan worden geconcludeerd dat er voor droogpersstenen van aanvaardbare kwaliteit een potentiële afzetmarkt aanwezig geacht mag worden.

AFBC-assen

In 1983 werd een onderzoek uitgevoerd aan filterassen, bedas, poederkoolvlieg-as in combinatie met een relatief vette, courante jonge rivierklei (spec. app. 109 m²/g; 45 % <10µm, 29 % < 2µm). Mengsels van 77,5 % klei + 22,5 % (as en bedas) werden bij een consistentie van 10 mm Pf.R.H verwerkt, vormgegeven, gedroogd en gebakken. Problemen ontstaan door grote uitslaggevoeligheid. Schoon metselwerk voor buitenmuurtoepassingen is zo niet te maken. Straatklinker productie is moeilijk vanwege het ontstaan van porieën in de scherf door het uitstoken van in de as aanwezige koolstof. Binnenmuurtoepassingen zijn wel mogelijk. Opmerkelijk is, dat door de zeer grote verschillen in eigenschappen van de onderzochte assen er zowel plastificerende als magerende assen aan de (vette) klei zijn toegevoegd. De invloed van de assen was dan ook zeer divers: bij de ene kon men volstaan met minder vormgevingswater resulterend in een verder goed drooggedrag, bij de ander was juist 10 % meer water nodig, eveneens resulterende in een beter (dan de klei zelf) drooggedrag. Het feit dat de filter/bed/vlieg-as magerend dan wel plastificerend werkt was direct uit de korrelgrootte-analyse af te leiden.

Havenslibs

Het Keramisch Instituut heeft al in het begin van de vijftiger jaren geconcludeerd via onderzoek aan (enkele monsters) havenslib, dat de betreffende materialen in principe bruikbaar waren voor de fabricage van binnenmuurbakstenen waaraan in esthetisch opzicht geen eisen werden gesteld. Bij de grondstof of mengselsamenstelling moet rekening gehouden worden met het uitbrandbare humus, waardoor het totale gehalte aan slib in het mengsel bepaald moet blijven tot max. 15 vol %, maar beter is nog max. 10 vol %.

Een belangrijke aanwijzing bij de mogelijke toepassing van havenslib(s) is de mate van rijping van het slib, en de invloed die deze rijpingsperiode heeft op het technologisch gedrag.

Voorts is het zinvol te onderzoeken in hoeverre het slib in gecalcineerde toestand als verschrallingsmiddel voor de (te) vette kleien kan dienst doen.

Andere slibs

TNO heeft aangetoond, dat slib uit bezinkingsvelden afkomstig vanuit steenslag afgeslibde klei onder voorwaarden geschikt is voor bijvoorbeeld sieraardewerk met een gekleurde scherf.

Een technologisch probleem ligt in het feit, dat de afzettingen in (vrijwel alle) slibvelden van plaats tot plaats sterk verschillen (in samenstelling, korrelgrootteverdeling, spec. oppervlak etc.)

Mengsels van primair en secundair slib uit het gereinigde afvalwater van een papierfabriek kan na menging gebruikt worden voor de fabricage van poreuze steen.

De produkten vertoonden géén nakrimp.

Rioolslib(s) dienen alvorens geschikt te zijn voor verwerking en toepassing eerst gecalcineerd te worden op 800 °C en vervolgens gemalen. In vroeger onderzoek werd tot 10 gew% gecalcineerde slib toegevoegd aan een vette klei. Zelfs tot 20 gew% is mogelijk. Er was na toevoeging meer water nodig voor vormgeving. Met het gecalcineerde slib kan een te natte massa worden opgestijfd. Dit werd reeds vermeld in H. 6.3.2 (Van der Klugt [291]) voor kleien.

Het afvalslib bij de suikerfabricage (Schuimaarde) is ook onderzocht op zijn toepassingsmogelijkheden in de baksteenindustrie. De resultaten waren niet bemoedigend vanwege het optreden van schimmelgroei op de gedroogde vormlingen, en na bakken bleken de produkten zeer in kleur te variëren.

Mengsels van havenslib en vliegas bleken tot een mogelijk bruikbaar en toepasbaar produkt (buizen) vormgegeven en gestookt te kunnen worden met een wateropname lager dan 2 w% (m/md).

Huishoudelijk afval, agrarisch afval

De na droog scheiden uit organisch materiaal bestaande huisvuil component kan verwerkt worden tot keramische lichtgewichtprodukten voor de bouwnijverheid. Het blijkt mogelijk te zijn uit klei en huisvuil zaag- en spijkerbare keramische produkten te vervaardigen met een volumieke massa van 1100 - 1150 kg/m³.

Chemisch afval

De ervaringen bij het gebruik van (chemische) afvalstoffen waren in het algemeen negatief. Droogeigenschappen, energieaspecten en het uiterlijk van het produkt werden alle in negatieve zin beïnvloed.

7. Discussie en conclusies

In de hoofdstukken 3 en 4 wordt een keramisch technologische beschrijving en evaluatie van kleigrondstoffen gegeven, gebaseerd op vele jaren praktisch en meer fundamenteel onderzoek op in hoofdzaak de (typisch) Nederlandse kleien.

In paragraaf 4.2 worden een aantal eisen geformuleerd waaraan de klei moet voldoen, en grenzen waarbinnen de fysisch-chemische en mineralogische eigenschappen moeten blijven.

De werkgroep Kleiinventarisatie, waarin naast TNO en het TCKI (als keramische vertegenwoordigers) ook Rijkswaterstaat (dijkenbouw), Stichting Bodemkartering (StiBoKa) Wageningen en de Rijks Geologische Dienst (RGD) zitting hebben, heeft onlangs een tweede rapport uitgebracht waarin een goede samenvatting wordt gegeven van de eisen die men aan de klei als oppervlakte delfstof stelt, en de 'klei' als gemengde gehomogeniseerde en toegepaste grondstof bij de fabricage [320].

Wij nemen hierbij een gedeelte van het hoofdstuk 6.2 van voornoemd rapport over.

"De eisen die gesteld worden aan klei voor de grof keramische industrie (GKI) hangen duidelijk samen met de werkwijze binnen deze industriële bedrijfstak. In algemeen wordt een depot gevormd door meerdere kleilagen op elkaar aan te brengen en daarna te homogeniseren. Dit betekent dat de samenstelling per individuele kleilaag mag variëren, mits het gehomogeniseerde produkt voldoet aan redelijk nauwe specificaties. Deze specificaties zijn afhankelijk van het te fabriceren produkt en kunnen variëren per steenfabriek.

Door de GKI zijn eisen geformuleerd voor klei. Naast specifieke eisen die o.a. de kleur bepalen is een aantal belangrijke eisen af te semmen op de gegevens in de bestanden van RGD en Stiboka. De eisen vallen feitelijk uiteen in eisen gesteld aan de gemengde en gehomogeniseerde klei en eisen die een bandbreedte weergeven van kleisoorten (de delfstof) die in principe geschikt zijn om te kunnen worden toegepast.

Ter verduidelijking het volgende. Een belangrijke eigenschap is het leemgehalte (volgens klassificatie van de GKI is dit de fraktie < 10 μm). In de onderstaande tabel staat dit weergegeven.

	fraktie < 10 μm
baksteenindustrie grote rivieren	ca. 40 - 42 %
dakpannenindustrie	ca. 50 - 57 %
strengpersprodukten	ca. 40 - 55 %
keramische industrie in N. Brabant op leemgebieden	ca. 22 - 30 %

Door de GKI is gesteld dat in principe alle klei met een gehalte van < 10 μm tussen ca. 8 - 70 % geschikt is om (gemengd) te worden gebruikt in de grof keramische industrie.

De bovengrens is gegeven omdat bij hogere percentages verwerking (homogenisering) niet goed uitgevoerd kan worden. Bij een lagere ondergrens is er feitelijk geen sprake meer van leem maar van zand.

Daarnaast zijn er eisen geformuleerd waaraan het mengprodukt dient te voldoen. Van deze eisen mag de individuele kleisoort afwijken, mits het eindprodukt, dus de te verwerken en vorm te geven massa, hieraan voldoet.

In onderstaande tabel zijn de eisen geformuleerd:

fraktie > 250 μm	max. 20 % m/m
fraktie 63 - 250 μm	max. 40 % m/m
org. stofgehalte % (m/m)	< 3 % m/m
kalkgehalte (CaCO_3)	< 25 % m/m
schelpen	nihil
produktie technische eis dikte lagen	> 0,5 m

Hierbij is het volgende op te merken:

- de fraktie $> 250 \mu\text{m}$ is begrensd i.v.m. de gewenste kwaliteit van de steen, een hoger percentage zorgt voor de grote brosheid welke in het bakproces niet door temperatuurverhoging gecorrigeerd kan worden;
- het organisch stofgehalte hangt samen met het bakgedrag van de compacte ovenstapeling. Overschrijding brengt het risico van smeltvorming na reductie met zich mee;
- het kalkgehalte is begrensd tot 25 %, al moet deze begrenzing niet al te scherp worden beoordeeld.
Het kalkgehalte bepaalt samen met het ijzergehalte de bakkleur;
- heel belangrijk is de afwezigheid van schelpen of schelpresten. Schelpkorreltjes kunnen het afspringen van stukjes gebakken steen veroorzaken en daardoor tot aanzienlijke schadegevallen leiden. Gezien de striktheid van deze eisen geldt deze ook voor individuele kleisoorten;
- de dikte eis volgt uit overwegingen van praktische aard."

Wil/zal/moet men in de toekomst minder gunstige kleien verwerken tot bouwkeramische produkten, dan moet in de eerste plaats gedacht worden aan klei (delfstoffen) die aan de onderste of bovenste grens zitten voor wat betreft leemgehalte (fraktie $< 10 \mu\text{m}$); dus aan te magere kleien (zand) of te vette kleien.

Men komt aldus aan twee vraagstellingen:

- Hoe zijn de te magere kleien het beste (technisch) en bedrijfs-economisch (qua prijs / kosten) te plastificeren?
- Hoe zijn de te vette kleien het beste of het goedkoopste te mageren? en waarmee?

In de verschillende tabellen in de hoofdstukken 5 en 6 is reeds de verdeling van mageringsmiddelen en plastificeermiddelen duidelijk geworden.

De problematiek rond de moeilijke of onmogelijke verwerking van de minder gunstige kleien kan zich uiten in alle fasen van de verwerking, van de menging, via vormgeving, het drogen en bakken naar de produkteigenschappen. Deze laatste kunnen aan de hand van 'de baksteennorm' getoetst worden.

In eerste instantie zal hier nader ingegaan worden op de vormgeving en het drooggedrag, waarbij middels de voorbehandeling impliciet het meng- en homogeniseergedrag meegenomen wordt in het onderzoek.

Het onderzoek bestaat uit twee deelonderzoeken:

- een analyse van de karakteriseringsmethoden voor (bouw) keramische grondstoffen
- een onderzoek naar de mogelijkheden om het vormgevings- en met name het drooggedrag te verbeteren door aanpassing van de grondstof door het innemen van een of meer additieven (in kleine hoeveelheden) of toeslagstoffen (in grotere hoeveelheden), of door optimalisering van de technologie.

Bij de analyse van de karakteriseringsmethode zal met name worden ingegaan op de invloed en het belang van korrelgrootteverdeling en specifiek oppervlak van de grondstof (-fen) en de daaruit samengestelde mengsels op de verwerking en het drooggedrag. Veel werk op dit gebied is reeds verricht door Van der Velden, o.a. resulterend in diens 'kleimodel'.

Bij het grondstoffenonderzoek zal getracht worden door innemen van de juiste toeslagstof of additief bijvoorbeeld de korrelgrootteverdeling of het specifiek oppervlak zodanig aan te passen dat de massa (beter) verwerkbaar en/of droogbaar wordt.

Dit betekent dat ook de toeslagstoffen moeten worden geselecteerd op de criteria die ook voor de kleien van toepassing zijn:

- specifiek oppervlak
- deeltjesgrootteverdeling
- zo mogelijk: chemische analyses en mineralogie

Technisch Fysische Dienst


A.H. de Vries


ing. J. van der Zwan

Eindhoven, 14 augustus 1989

PH

8. Literatuur (no. 1 t/m 261 overgenomen uit Schmidt [262])

a) Plastizität - Binderfähigkeit - Fließvermögen

- [1] Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium für Tonindustrie. Prof.dr. H. Seger und E. Cramer: Künstliche Vermehrung des Bindevermögens der Tone. Tonind.-Ztg. 28 (1904), Nr. 55, S. 641 - 642
- [2] Lehmann, H.: Ueber die Wirkung von Bentonitzusatz auf Rohkaolin. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 12 (1935), 31
- [3] Lipinski, F.: Patent Nr. 742562 (1943)
- [4] Francis, M.: Ueber die organische Substanz in Tonen. Silicates Industriels 14 (1949), H. 4, S. 155 - 158.
- [5] Endell, J.: Kohlenaschen, ein Rohstoff der Ziegelindustrie, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 26 (1949), Nr. 8/9, S. 176 - 180
- [6] Müller, X.: Portonit - ein neuer Baustoff aus Ton. Ziegelindustrie 3 (1950), H. 16, S. 340 - 343
- [7] Becker, R.: Versuche mit Messeler Oelschiefer zur Verbesserung eines sehr mageren Ziegelrohstoffes. Ziegelindustrie (1951), H. 1, S. 13 - 14
- [8] Lawson jun., L.R., und J.J. Keilen: Lignin aus Fichtenholz als keramisches Verflüssigungsmittel. Amer. Ceram. Soc. Bull. 30 (1951), Nr. 1, S. 143 - 147
- [9] Reinhart, F.: keramisches Gießverfahren und verschlickerte Massen. Sprechsaal 84 (1951), Nr. 11, S. 217 - 218
- [10] White, Th.: Die Wirkung von Gerbstoffen auf die physikalischen Eigenschaften von Tonen. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 29 (1952), H. 9, S. 226-228
- [11] Linseis, M.: Zur Theorie der Verflüssigung von Kaolinit suspensionen. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 29 (1952), H. 7, S. 226 - 228
- [12] Kirnbauer, F.: Peptisations- und Flockungsmittel in der Tonaufbereitung. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 30 (1953), H. 9, S. 224 - 226
- [13] Henze, W.: Tonverflüssigung, Schlickereigenschaften und Gießverfahren. Silikatt. 4 (1953), H. 5, S. 207 - 212
- [14] Anon.: Drachenzähne. Terre Cuite (1953), Nr. 27, 9
- [15] Schätzer, L.: Keramik - Roh- und Werkstoffe/Prüfmethoden. VEB Verlag Technik, Berlin 1954
- [16] van Beek, F.: Die Verwendung von Natrium-Carboxymethylcellulose in keramischen Massen. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 31 (1954), H. 12, S. 435-436
- [17] Lehnhäuser, W.: Feuerfeste Leichtesteine und Stanpfmassen. Euro-Ceramic 4 (1954) Nr. 4, S. 101 - 102
- [18] Hübner, F.: Ueber die Anwendung von Flugaschen als Magerungsmittel Ziegelindustrie 7 (1954), Nr. 8, S. 320 - 321
- [19] Reytère, de R., H. Detaille und J. Wins: Untersuchung über die Plastizität von Massen und Viskosität keramischer schlicker. OEEC - Document Belgique B 0329 des "Institut National des Silicates"
- [20] Michaels, A.S., und O. Morelos: Adsorption hochpolymerer Elektrolyte durch Kaolinit. Ind. Engng. Chem. 47 (1955) Nr. 9, Teil I, S. 1801-1809
- [21] Annett, S.R.: Verwendung von Lignosulfonaten in der keramischen Industrie. Canad. Ceram. Soc. 24 (1955), S. 17 - 20

- [22] Stawitz, J.: Carboxymethylcellulose (CMC). Ber. Dtsch. Keram. Ges. 32 (1955), H. 10, S. 304-305
- [23] Gruner, E.: Zur Kenntnis der in den Tonen enthaltenen organischen Substanz. I.: Die organische Substanz der Tone als Bodenbestandteil. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 32 (1955), H. 6, S. 169-172
- [24] Gruner, E.: Zur Kenntnis der in den Tonen enthaltenen organischen Substanz. II.: Die geochemische Bedeutung der organischen Substanz der Tone. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 32 (1955), H. 7, S. 199-203
- [25] Alviset, L.: Verbesserung der Eigenschaften magerer Tone durch Beeinflussung ihres pH-Wertes. L'industrie ceram. (1955), Nr. 162, S. 63-77; Silikattechnik 7 (1956), H. 7, S. 316
- [26] Wiedenhorn, G.: Der Einfluß des Sumpflens unter verschiedenen Bedingungen auf die keramischen Eigenschaften von Ziegeltonen. Ziegelindustrie 8 (1955), H. 11, S. 419-429, und H. 12, S. 453-466
- [27] Grimme, H.: Die örtlichen Reserven der Baustoffindustrie. Silikattechnik 7 (1956), Nr. 12, S. 537-547
- [28] Warwas, J.: Die Verwendung von Braunkohlenflugaschen und geschlämten Rotschlacken. Silikattechnik 7 (1956), H. 12, S. 547
- [29] Fukaschew, W.: Versuche über die Verwendung von Alginaten in Gießschlickern. Ceramica (brasil.) II (1956), Nr. 8, S. 173-174
- [30] Knizek, I. O.: Verwendung vulkanischer Ablagerungen bei der Ziegelherstellung. Amer. Ceram. Soc. Bull. 35 (1956), Nr. 9, S. 363-367
- [31] Kure, F.: Keramische Gießmassen und ihre Verflüssigung. Sprechsaal 89 (1956), Nr. 17, S. 406-412
- [32] Burgess, D. G.: Lignin, ein gutes Plastifizierungsmittel für keramische Massen. Amer. Ceram. Soc. Bull. 36 (1957), S. 168-171
- [33] Neumann, R.: Der Einfluß der Kornfraktion $< 2 \mu \phi$ auf die Plastizität der Tone und Kaoline und ihre Beziehung zum Enslin-Wert. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 34 (1957), H. 8, S. 274 bis 281
- [34] Delić, D., und A. Grizo: Einfluß von Elektrolyten auf die Eigenschaften der Tone. Tonind.-Ztg. 81 (1957), H. 13/14, S. 220-223
- [35] Okko, V.: Die Tonvorkommnisse und die Ziegelindustrie in Finnland. Fennia 81, Nr. 3, Helsinki 1957
- [36] Bernt, E.: Die Verbesserung der Plastizität. Ziegelindustrie 12 (1959), Nr. 16, S. 480-482
- [37] Willigen van, B. J., und D. M. van der Giessen: Einige Verfahren des Kalkzusatzes zum Ton. Klei 9 (1959), Nr. 12, S. 305-306
- [38] Gaillard, R.: Die Versteifung zu feuchter Tone: Ein einfaches industrielles Verfahren. Terre Cuite (1959), Nr. 49, S. 3-7
- [39] Zimmermann, K., und W. Cremer: Über die Plastifizierung von Schlickern und über industrielle Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 37 (1960), H. 7, S. 316-323
- [40] Czerch, W., K. Frühauf und U. Holmann: Über die Ursachen der Verflüssigung des Kaolins. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 37 (1960), H. 6, S. 255-265
- [41] Fa. Henkel & Cie., GmbH., Düsseldorf: Methylzellulose und ihre Anwendung in der Industrie. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 37 (1960), H. 4, S. 159-162
- [42] Harkort, D., R. Herrmann und D. Paetsch: Untersuchung eines weißbrennenden Tons von Langendernbach. Sprechsaal 93 (1960), Nr. 7, S. 200-205
- [43] Harders/Kienow: Feuerfestkunde. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1. Aufl.) 1960, S. 367; 418
- [44] Sammet, W., und H. Tamm: Organische Kolloide als wichtige Hilfsmittel in der keramischen Industrie. Keram. Z. 13 (1961), Nr. 6, S. 294-296
- [45] Kwiatowska, K. K., und W. A. Tschernow: Elektrolytische Verflüssigung von Tonen. Steklo i Keramika 18 (1961), Nr. 2, S. 29-33
- [46] Kubovy, A., und Z. Pospisil: Einfluß verschiedener Zusätze auf das Naßpressen keramischer Massen. Silikáty 5 (1961), Nr. 2, S. 135-141
- [47] Kukolew, G. W., und A. N. Kusnitschenko: Anwendung oberflächenaktiver Stoffe bei der Herstellung von Elektro- und Apparateporzellan. Steklo i Keramika 19 (1962), Nr. 10, S. 16-21
- [48] Frankenstein, H.: Sprechsaal 98 (1965), Nr. 11, S. 319-323
- [49] Piltz, G.: Ansteifung zu weicher Preßmassen. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1963), S. 299-327, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [50] Ries, H. B.: Moderne Aufbereitungsverfahren für die Massen der Oxid- und Sinterkeramik. angewandte mess + regeltechnik 3 (1963), Nr. 1, S. a1-a15
- [51] Ries, H. B.: Die Aufbereitung feinkeramischer Preßmassen durch Granullierung. Keram. Z. 15 (1963), Nr. 3, S. 129-134
- [52] Bertoldi, G.: Die Beziehungen zwischen Anmachewasser und Ton. Euro-Ceramic 13 (1963), H. 8, S. 260-265, und H. 10, S. 337-339
- [53] Department Technique et Industriel de la Société Française de Ceramique: Plastizität keramischer Massen. Bull. Soc. Franc. Céram. (1964), Nr. 65, S. 119-131
- [54] Bertoldi, G.: Bearbeitungsuntersuchungen an getrockneten keramischen Formlingen. Euro-Ceramic 14 (1964), Nr. 5/6, S. 124-125
- [55] Bertoldi, G.: Das Aufschlußverhalten von keramischen Rohstoffen (die Zerfallzeit). Euro-Ceramic 14 (1964), Nr. 5/6, S. 125-128
- [56] Schmidt, E. W.: Klinkerherstellung nach dem Trockenpreßverfahren - Experiment oder Zukunft. Sprechsaal 98 (1965), Nr. 19, S. 601-613
- [57] Fragekasten: Massezusätze als Bindemittel und Flußmittel. Sprechsaal 98 (1965), Nr. 18, S. 69
- [58] Anon.: Massezusätze als Bindemittel und Flußmittel (Fragekasten). Sprechsaal 98 (1965), Nr. 19, S. F 73
- [59] Harkort, H. J.: Neuere Verflüssigungsmittel für Steingutmassen in ihrem Einfluß auf Gießverhalten und Masseigenschaften. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42 (1965), H. 11, S. 423-427
- [60] Köhler, E. K., und I. Patzak: Der Einfluß eines Zusatzes von Aluminiumsulfat auf die keramischen Eigenschaften feuerfester Tone und den Mineralaufbau der gebrannten Produkte. Keram. Z. 17 (1965), Nr. 9, S. 589-595
- [61] Schlesinger, F.: Über die Geschichte des „Maukens“ in der Keramik. Sprechsaal 99 (1966), Nr. 2, S. 48-50
- [62] Jonas, J.: Die Verarbeitung von nassen Lehmen. Sprechsaal 99 (1966), Nr. 2, S. 35-38
- [63] van der Klugt, L. J. A. R.: Magerer fetter Tone. Klei en Keramiek (1968), Nr. 1 (Jan.), S. 2-8
- [64] Douma, G. H.: Magerung fetter Tone mit Hilfe kalzinierter Tone oder Sand. Klei en Keramiek (1968), Nr. 2 (Febr.), S. 30-42
- [65] Morávek, J.: Die Dilatometrie als thermische Prüfmethode in der keramischen Forschung und Industrie (Teil IV). Sprechsaal 101 (1968), Nr. 17/18, S. 781-793
- [66] Häusser, A.: Die Ziegelindustrie - Baustoffe gestern, heute und morgen. Ziegelindustrie 22 (1969), H. 9/10, S. 214 ff.
- [67] Nawrath, F.: Über Magerungsmöglichkeiten - Eine Studie über Versuche mit gebundenen Tonen. Ziegelindustrie 21 (1968), H. 20, S. 457-459
- [68] Grätz, R.: Trockenpressen keramischer Massen mit Preßhilfsmitteln. Sprechsaal 102 (1969), Nr. 18, S. 764-787, und Nr. 22, S. 990-998
- [69] Haderl, H.: Form- und Stanzöle sowie Bindemittel für pulverförmige keramische Massen. Sprechsaal 102 (1969), Nr. 15, S. 628-632
- [70] Offenlegungsschrift 1 925 467, 27. 11. 1969: Verfahren zur Herstellung (auch leichter) keramischer Erzeugnisse. Anmelder: Kavenik, V., Ljubljana/Jugoslawien
- [71] Grätz, R.: Die Bedeutung der Texturen und der Porengrößenverteilung für die Frost- und Querkugelfestigkeit keramischer Werkstoffe. Berichte der Forschungsstelle des Bundesverbandes der Deutschen Ziegelindustrie e. V., Bonn, 1970, H. 68, S. 37-61
- [72] Dorn, K.: Gedanken zum Mechanismus der Verflüssigung von Tonen mit Fabutil. Sprechsaal 104 (1971), Nr. 18, S. 764 bis 769
- [73] Bahio, K.: Bituminöse Bindemittel. DIN Mitt. 51 (1972), S. 243
- [74] Albenque, M., und J. Salome: Etude de l'action d'un adjuvant à l'argile: le lignosulfite de sodium. Terre Cuite (1972), 1. Trim. 52, S. 2-8
- [75] Krähner, A.: Der Wirkungsmechanismus ausgewählter chemischer Beschleunigerzusätze beim Erstarren und Erhärten

- von Zement und Beton. Silikatechnik 24 (1973), H. 12, S. 409-411
- [75] Gorn, F.: Einsatz von neuartigen Elektrolyten und Bindern bei der Herstellung von Formteilen aus Steinzeug. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 50 (1973), Nr. 8, S. 277-279.
- [76] Schmidt, H.: Wirkung verschiedener Zusatzstoffe auf Ziegelrohmaterialien. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1973), S. 202-204, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [77] Schmidt, H.: Ansteifung verschiedener Ziegelmassen durch Calciumoxid (CaO) sowie Carboxymethylcellulose (CMC). Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1974, S. 162-163, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [78] Gunasekera, S. P., und W. Ryan: Eine Untersuchung der Verflüssigung kaolinreicher Dispersionen durch polyanionische Verflüssigungsmittel. Trans. Journ. Brit. Cer. Soc. 73 (1974), Nr. 5, S. 147-151
- [79] Kunz, W., und G. Löser: Einfluß organischer Flockungsmittel auf die Verflüssigbarkeit von Kaolin am Beispiel Kaolin B Oberwinter. Keram. Z. 26 (1974), Nr. 9, S. 506 bis 508 und S. 521-522
- [80] Schmidt, H.: Beispiele zur Plastifizierung oder Magerung von unterschiedlichen Ziegelmassen. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1974, S. 159-161, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [81] Embabi, H. K., und F. M. Abdelghany: Untersuchung über die Verwendbarkeit einiger ägyptischer Tone für den Schlickergießprozeß. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 51 (1974), Nr. 4, S. 102-105
- [82] Grätz, R.: Veränderung des Ziegelscherbens durch Zuschlagstoffe, Zerkleinerung und Evakuierung. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1974, S. 227-311, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [83] Schmidt, H.: Über die Bedeutung des Mineralbestandes in grobkeramischen Rohstoffen. Sprechsaal 109 (1976), Nr. 9, S. 514-520
- b) Trockenschwindung - Trockenfestigkeit**
- [84] Stalter, Th. L.: Verwendung von Wollastonit in kunst- und geschirrkemischen Massen. Amer. Ceram. Soc. Bull. 35 (1956), Nr. 10, S. 396-398
- [85] Dal, P. H.: Die Einwirkung von Soda auf Ton. Klei en Keramiek (1957), Nr. 3-5
- [86] Bowers, D. J., und M. J. Snyder: Flugasche als Rohmaterial für baukeramische Erzeugnisse. Amer. Ceram. Soc. Bull. 37 (1958), Nr. 5, S. 220-221
- [87] Blin, C.: Die Zusätze in keramischen Massen. L'industrie Ceram. (1958), S. 183-186
- [88] Mann, W.: Einfluß von organischen Verbindungen auf keramische Massen. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 37 (1960), H. 1, S. 11-22
- [89] Schoner, K.: Untersuchungen über den Einfluß von Art, Teilchengröße und Menge der Mineralien im Ziegelformgut auf seine Trockenschwindung und seine Trockenfestigkeit. Ziegelindustrie 13 (1960), H. 20, S. 703-727
- [90] Scholl, F.: Über die Herstellung poröser Ziegel. Ziegelindustrie 13 (1960), H. 18, S. 655-662
- [91] Moffitt, R. B.: Gesteinszusätze zur Herabsetzung der Schwindung. Brick & Clay Rec. 140 (1962), Nr. 2, S. 54-58
- [92] Worrall, W. E., und J. K. Jones: Zusätze zur Verminderung der Trockenschwindung. Brit. Clayworker 79 (1970), März, Nr. 934, S. 42 und S. 44-45
- [93] Schmidt, H.: Zum Mineralbestand der Ziegelrohstoffe. Ziegelindustrie 25 (1972), Nr. 10, S. 458-467
- [94] Albenque, M., und M. Fernandez: Studium von Zusatzmitteln, die das Trocknen von Tonen begünstigen. Terre Cuite (1973), 58, 3. Trim., S. 5-18
- [95] Schmidt, H.: Verschiedenartige Möglichkeiten zur Verminderung der Trocken- und Brennschwindung (Literatur-Recherche). Ziegelindustrie 29 (1976), Nr. 6, S. 234-240
- [96] Schmidt, H.: Einfluß verschiedener Zusätze auf die Trockenbiegefestigkeit von Ziegelrohstoffen. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1976, S. 170-172, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [97] Schmidt, H.: Verminderung der linearen Trockenschwindung durch mineralische Zusatzstoffe. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1977), S. 128-130, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- c) Trockenrißempfindlichkeit - Texturanfälligkeit**
- [98] A. G.: Einführung von kalziniertem Ton in keramische Massen. L'industrie Cer. (1953), Nr. 443, S. 151-152
- [99] Selecki, A.: Der Einfluß von CaO- und CaCl₂-Zusätzen auf den Trocknungsverlauf keramischer Massen. Silikatechnik 5 (1954), Nr. 7, S. 309-310
- [100] Piltz, G.: Wege zur Begegnung von Trockenschwierigkeiten. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1960), S. 156-185, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [101] Müller, H.: Beitrag zur Bestimmung der Trockenempfindlichkeit grobkeramischer Rohstoffe. Silikatechnik 12 (1961), Nr. 2, S. 71-77
- [102] Ackermann, Ch., R. Gauglitz und H. E. Schwiete: Untersuchung über den Einfluß von verschiedenen Tonmineralen auf die Trockeneigenschaften trockenverpreßter, feinkeramischer Massen. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42 (1965), Nr. 3, S. 79-98
- [103] Piltz, G.: Ursachen der Trockenrißempfindlichkeit und Wege zu deren Beseitigung. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1967), S. 247-280, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [104] Piltz, G.: Untersuchungen an Ziegelrohstoffen in bezug auf das Trocknungsverhalten und dessen Verbesserung. Forschungsbericht Nr. 1906 des Landes NRW, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1968
- [105] Singer, F., und S. S. Singer: Industrielle Keramik. Bd. II.: Massen, Glasuren, Farbkörper, Herstellungsverfahren. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969
- [106] Grätz, R.: Quantitative Erfassung der Texturen in keramischen Körpern - Untersuchungen zur Verminderung von Texturen. Ziegelindustrie 22 (1969), H. 9/10, S. 197-203
- [107] Violet, H.: Poroton - Der neue Leichtbauziegel. Sprechsaal 103 (1970), H. 2, S. 73-75
- [108] Piltz, G.: Trocknungstechnische Eigenschaften der Ziegelrohstoffe. Ziegelindustrie 24 (1971), Nr. 7, S. 294-297
- [109] Piltz, G., und H. Schmidt: Über die Herstellung leichter Baustoffe aus Ton. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1972), S. 234, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [110] Wolff Walsrode AG., Walsrode: Walsroder Celluloseäther in der Ziegelindustrie. Ziegelindustrie 25 (1972), Nr. 1, S. 50
- [111] Pels Leusden, C. O.: Ursachen der Texturbildung und Maßnahmen zu deren Einschränkung. Ziegelindustrie 26 (1973), Nr. 12, S. 438-448
- [112] Hilker, E.: Behandlung trockenempfindlicher Rohstoffe. Ziegelindustrie 27 (1974), Nr. 8, S. 338-345
- [113] Lehnhäuser, W., und J. Müller: Der Einfluß von Bariumkarbonat im feinkeramischen Bereich. Keram. Z. 26 (1974), Nr. 4, S. 204-207
- [114] Schmidt, H.: Möglichkeiten zum Sichtbarmachen, Mindern und Beseitigen von Formgebungsfehlern und Texturen. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1975, S. 129-133, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [115] Schmidt, H.: Zusatzstoffe zur Minderung der rohstoffseitigen Trockenempfindlichkeit von Ziegelrohmaterialien. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1976, S. 163-164, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [116] Stupperich, F. R.: Trocknungstechnik in der Ziegelindustrie. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1976, S. 191-294, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [117] Schmidt, H.: Einfluß verschiedener Zusätze auf die Trocknungsbruchanfälligkeit. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1976, S. 165-166, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- d) Formlings-Frostschutz**
- [118] Kunth, P. O., und H. Miersch: Auswirkungen von Kochsalzzusätzen auf die Ziegelherstellung. Silikatechnik 4 (1953), H. 6, S. 287-288
- [119] Riedel, R.: Saisonverlängerung in Ziegeleien durch Frostschutzmittel. Silikatechnik 4 (1953), H. 3, S. 134-135
- [120] Dal, P. H., und F. W. Hirschmüller: Frostschutzmittel für Formlinge. Klei en Keramiek (1955), Nr. 2, S. 47-56
- [121] Hauser, A.: Versuche zur Klärung des Einflusses von Salzlösungen auf das Gefrieren von Lehm. Österr. Ziegler-Ztg. 5 (1955), Nr. 2, S. 25-27
- [122] Litwinenko, A.: Die Verwendung von Salzen zur Verlängerung der Trockensaison des Ziegels (Übersetzer J. Böhm). Ziegelindustrie 13 (1960), H. 15, S. 538

e) Feuerstandfestigkeit – Flußmittel – Reduktionskernbildung

[123] Budnikow, P. P., und K. M. Schmukler: Einfluß von Mineralisatoren auf den Mullitisationsprozeß von Tonen, Kaolinen und synth. Massen. Z. angew. Chemie (russ.) 19 (1946), S. 1029–1036

[124] Palmeri, V. R.: Die Mullitbildung durch Zersetzung des Kaolinit. J. Soc. Glass Techn. 36 (1952), Nr. 160, News and reviews, S. 25–28

[125] Kyonka, J. C., und R. L. Cook: Die Wirkung von Flußmitteln auf die Eigenschaften von Halbporzellan-Geschirr. Amer. Ceram. Soc. Bull. 32 (1953), Nr. 7, S. 233–238

[126] Bergmann, K.: Über das Trocknen und Brennen kalkreicher Tone. Ziegelindustrie 7 (1954), H. 24, S. 1056–1059

[127] Stegmüller, L.: Beziehungen zwischen Mineralbestand und technologischen Eigenschaften der Lehme. Ziegelindustrie 9 (1956), Nr. 1 bis Nr. 10

[128] Vinogradov, L., und D. Sikora: Versuche, durch Gebrauch von Mineralisatoren (Flußmitteln) die Brenntemperatur technischen Porzellans herabzusetzen. Steklo i Keramika 7 (1956), S. 290–293

[129] Sundius, N., und H. Nordgren: Der Einfluß des Natron-Feldspats auf die Reaktionen in keramischen Massen beim Brennen. Trans. Brit. Ceram. Soc. 55 (1956), Nr. 3, S. 177 bis 190

[130] Mehmel, M.: Die Bedeutung des Lithiums in keramischen Massen und Glasuren. Sprechsaal 90 (1957), Nr. 4, S. 90 bis 91; Nr. 5, S. 111–115

[131] Everhart, J. O.: Verwendung von Flußmitteln zur Verbesserung von grobkeramischen Erzeugnissen. Ceram. Bull. 36 (1957), H. 7, S. 268–271

[132] Kopeikin, A. A.: Einfluß von Flußmittelzusätzen auf Struktur und Eigenschaften von Weichporzellan. Steklo i Keramika 15 (1958), 10, S. 18–22

[133] Bechtel, H.: Sprechsaal 97 (1964), Nr. 12, S. 341–344

[133] Kopeikin, A. A.: Halbporzellan durch Erniedrigung der Brenntemperatur. Steklo i Keramika 15 (1958), 11, S. 28–33

[133] Bechtel, H.: Sprechsaal 97 (1964), Nr. 15, S. 427–431

[134] Anon.: Kontrolle der Kernschwärzung und Verbesserung der Grünfestigkeit durch chemische Zusätze. Brit. Clayw. 67 (1958), Nr. 796, S. 121–124

[135] Anon.: Kalzinierter Schieferlon verhindert Kernschwärzung. Brick & Clay Rec. 136 (1960), Nr. 4, S. 24–25

[136] Scholl, F.: Versuche zur Verbesserung der Feuerstandfestigkeit eines Dachziegelrohstoffes. Ziegelindustrie 14 (1961), H. 6, S. 163–172

[137] Piltz, G.: Einiges über die Feuerstandfestigkeit der Ziegelrohstoffe. Ziegelindustrie 15 (1962), Nr. 4, S. 114–117; Nr. 5, S. 151–153

[138] Zimmermann, K.: Tone. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1963), S. 180–226, Bauverlag GmbH., Wiesbaden – Berlin

[139] Lehnhäuser, W.: Dilatometer-Arbeiten im keramischen Bereich. Sprechsaal 99 (1966), Nr. 3 bis Nr. 6

[140] Piltz, G.: Versuche zur Erhöhung der Feuerstandfestigkeit sowie zur Bestimmung der zulässigen Gewichtsbelastung der Ziegel beim Brand. Forschungsbericht Nr. 1692 des Landes NRW, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1966

[141] Haase, Th.: Die Keramik. VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie (2. Aufl.), Leipzig 1968

[142] Wiedmann, T.: Hochfestporzellan (Teil IV). Sprechsaal 101 (1968), Nr. 14, S. 591–596

[143] West, R.: Zusätze eisenhaltigen Glases zur Verbesserung der Eigenschaften grobkeramischer Erzeugnisse. Brick & Clay Rec. 154 (1969), Febr., S. 40–43

[144] Hilker, E.: Über das verschiedenartige Brennverhalten grobkeramischer Rohstoffe. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1973, S. 213–253, Bauverlag GmbH., Wiesbaden – Berlin

[145] Kacsalova, L., und V. Boszilov: Die Verwendung von Perlit zur Herstellung von Bodenfliesen. Tonind.-Ztg. 98 (1974), Nr. 4, S. 78–81

f) Brenntfarbe

[146] Seger, A. H.: Einige Untersuchungen über die Färbung von Ziegeln. Segers gesammelte Schriften (1908), S. 269 ff., Verlag Tonind.-Ztg., Berlin, 2. Aufl

[147] Zimmermann, K.: Die Fabrikation von gelben Steinen durch Zusatz von Mergel. Nijverheids Scheepvaart (1934), Nr. 4, S. 149 ff.

[148] Zimmermann, K.: Prüfung von gelben Steinen mit Winterswyk'schem Mergel. Nijverheids Scheepvaart (1946), Nr. 6, S. 137 ff.

[149] de Groote: Die Anwendung von Schlacke in der Fabrikation von Pflasterziegeln. Silicates Industriels 16 (1951), S. 125

[150] Anon.: Herstellung von Dachziegeln unter Beimischung von Manganton. Ziegelindustrie 12 (1959), Nr. 1, S. 19, Fragen und Antworten

[151] Piltz, G.: Möglichkeiten der Brennfärbeeinflussung bei Ziegeltonen. Ziegelindustrie 13 (1960), H. 13, S. 474–480

[152] Homayr, J.: Untersuchungen über die Brennfärbeeinflussung von Ziegeltonen mittels feuerbeständiger Pigmente. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1961, S. 203–210, Bauverlag GmbH., Wiesbaden – Berlin

[153] Piltz, G.: Untersuchungen der Möglichkeiten der Aufhellung der Brennfärben von Ziegelrohstoffen. Forschungsbericht Nr. 1323 des Landes NRW, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1964

[154] Lemke, H.: Farbgebung von hellbrennendem Ton in der Grobkeramik durch Industrieabfallprodukte und Chemikalien am Beispiel des Kodersdorfer Dachziegeltones. Silikattechnik 15 (1964), Nr. 5, S. 152–156

[155] Jones, D.: Farbe im Reich der grobkeramischen Industrie. Claycraft 40 (1966), Nr. 3, S. 98 und 100–101

[156] Brownell, W. E., J. L. Kenna und P. P. Witko jr.: Die Verfärbung des Mörtels durch mit Mangan gefärbte Ziegel. Amer. Cer. Soc. Bull. 45 (1966), Nr. 12, S. 1055–1059

[157] Fritsche, J.: Brennfärben im Dreistoffdiagramm Kalk–Tonerde–Eisenoxid. Sprechsaal 100 (1967), Nr. 18, S. 685–698

[158] Anon.: Färbemittel für Ziegeleierzeugnisse. Sprechsaal 101 (1968), Nr. 5, Fragekasten

[159] Albenque, M., E. Patrinoian, H. Salome und B. Rigollot: Färbung und Oberflächenbehandlung. Terre Cuite (1968), Nr. 37, S. 714–719

[160] Schmidt, E. W.: Oasin-Mangan in der Ziegelindustrie, am 30. 7. 1949 in Goslar. Ziegelindustrie 2 (1949), S. 239

[161] Schmidt, H.: Beispiele für die Farbbeeinflussung von Ziegelscherben. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1973), S. 198–200, Bauverlag GmbH., Wiesbaden – Berlin

g) Kühlempfindlichkeit

[162] Anon.: Kühlrisse. Tonindustriekalender, 1937, S. 69, Verlag: Chem. Lab. für Tonindustrie u. Tonind.-Ztg., Berlin

[163] Zwetsch, A.: Untersuchungen an „kühlrisigen“ und „klapprigen“ im Tunnelofen gebrannten Dachziegeln. Tonind.-Ztg. 73 (1949), S. 7–11

h) Porosität (Ausbrennstelle) – Brennstoffeinsparung – Wärmedämmung

[164] Foster, H. D.: Herstellung von Leichtbaustoffen. Amer. Cer. Soc. Bull. (1940), H. 12, S. 468–473

[165] Philipp, O.: Behelfsbrennstoffe im Ziegeleibetrieb. Ziegelindustrie 2 (1949), H. 9, S. 190–192, und H. 10, S. 217–218

[166] Avenhaus, W.: Das Brennen von Leichtziegeln. Ziegelindustrie 2 (1949), H. 5, S. 86–88

[167] Deutschle, G., und H. Lutz: Rohbraunkohlengrieß als Zuschlagstoff für die Mauersteinherstellung. Ziegelindustrie 2 (1949), H. 1, S. 14–15

[168] Schwiering, H.: Gedanken über neuartige Leichtziegel für den deutschen Baumarkt. Ziegelindustrie 2 (1949), H. 11, S. 260

[169] Endell, J.: Steinkohlenasche als Rohstoff der Ziegelindustrie. Vortrag 1. Tagung der Nieders. Bezirksgr. der DKG am 30. 7. 1949 in Goslar. Ziegelindustrie 2 (1949), S. 239

[170] Student, R.: Rauchkammerlöschte als Brenn- und Rohstoff. Ziegelindustrie 3 (1950), H. 14, S. 275–277

[171] Schmidt-Hieber, F.: Leichte Mauerziegel unter Verwendung von Flugasche. Ziegelindustrie 3 (1950), H. 10, S. 169–170

[172] Dührkop, H.: Versuche an Mauerziegeln mit Sägemehlzusatz. Lehrindustrien 53 (1950), S. 130–135

[173] Petschalnikowa, R.: Die mechanische Zuführung von Brennstoffbeimischungen zur Tonmasse. Baustoffindustrie, Moskau (1951), Nr. 34, S. 3

- [174] Emmert: Brennstoffersparnis steigert den Gewinn. *Brick & Clay Rec.* 120 (1952), Nr. 1, S. 93-94 und 100
- [175] Schaposchnikow, D.: Abfallstoffe als qualitätssteigernde Zusätze für die Ziegelproduktion. *Baustoffindustrie, Moskau* 6 (1952), Nr. 14, S. 4
- [176] Riedel, R.: Betriebserfahrungen über das Einformen von Brennstoffen in den Rohstoff bei der Ziegelfabrikation. *Silikattechnik* 4 (1953), Nr. 3, S. 139-140
- [177] Anon.: Ziegel aus Flugasche. *Ceram. Age* 64 (1954), Nr. 4, S. 53
- [178] Butterworth, B.: Ziegel, hergestellt mit pulverisierter Asche. *Trans. Brit. Cer. Soc.* 53 (1954), H. 5, S. 293-309
- [179] Watts, A. J. C.: Versuche über den Zusatz pulverförmiger Asche bei der Ziegelherstellung. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 53 (1954), Nr. 5, S. 314-321
- [180] Liehn, W.: Selbstbrennende Ziegel. *Silikattechnik* 6 (1955), H. 1, S. 39
- [181] Matyasovsky-Zsolnay, T.: Das Brennen von Ziegeln mit eingeförmtem Brennstoff. *Silikattechnik* 7 (1956), Nr. 1, S. 23 bis 26
- [182] Weuringh, W.: Verfahren zur Herstellung von Mauerziegeln. *Ziegelindustrie* 10 (1957), H. 4, S. 125
- [183] Gilbert, W., E. Marriott und W. L. Germann: Die Anwendung von Rückständen der Kohlewäscherei und anderen Abfällen zur Ziegelherstellung. *Trans. Brit. Cer. Soc.* 57 (1958), Nr. 3, S. 258-270
- [184] Tanner, E.: Die Herstellung von Baustoffen aus Flotationsbergen. *Erzmetall* XIII (1960), H. 1, S. 21-30
- [185] Boutry, M.: Verwendung von steinkohlenhaltigem Schiefer-ton aus Lavoir in der Ziegelindustrie. *Abh. VIII Intern. Cer. Con.* (1962), Kopenhagen, S. 247-254
- [186] Pels Leusden, R.: Das Brennen von Rohstoffen mit brennbaren Bestandteilen. *Ziegeleitechnisches Jahrbuch* (1962), S. 266-287, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [187] Gugel, E.: Untersuchungen zum Ausbrennen von Ausbrenn-leichtsteinen. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 39 (1962), H. 4, S. 212 bis 221
- [188] Piltz, G.: Literaturrecherche über Porosierungsmöglichkeiten für Mauerziegel. Unveröffentlichte Arbeit des Instituts für Ziegelforschung Essen e. V.
- [189] Schmidt, H.: Verwertung von Stein- und Braunkohlen-aschen. *Sprechsaal* 105 (1972), Nr. 10, S. 446
- [190] Piltz, G.: Verarbeitbarkeit von Rohstoffen mit gasbildenden Bestandteilen zu keramischen Baustoffen. *Ziegelindustrie* 25 (1972), Nr. 5, S. 208-214
- [191] Schmidt, H.: Verwendung von Bergeschiefer in der Ziegel-industrie. *Sprechsaal* 106 (1973), Nr. 4, S. 151-152
- [192] Anon.: Das Mikroporenschaumverfahren - Poroton be-kommt Konkurrenz. *Sprechsaal* 107 (1974), S. 67
- [193] Anon.: Ziegel aus Klärschlamm. *Sprechsaal* 107 (1974), S. 67 bis 68
- [194] Piltz, G., und E. Hilker: Über Brennstoffeinsparung durch Zusatz brennbarer Materialien zum Ziegelrohstoff. *Ziegel-industrie* 27 (1974), H. 9, S. 374-377
- [195] Schmidt, H.: Bestimmungen der Festigkeit von baukerami-schen Erzeugnissen. *Sprechsaal* 108 (1975), Nr. 1/2, S. 9 bis 21
- [196] Schmidt, H.: Einfluß von Sägemehl und Styropor auf die Rohdichte und Druckfestigkeit. *Ziegeleitechnisches Jahr-buch* (1975), S. 135-138, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [197] Piltz, G., und E. Hilker: Über die Eignung von Steinkohlen-waschbergen als Ziegelrohstoff. *Ziegelindustrie* 26 (1973), Nr. 12 und (1974), Nr. 1
- [197a] Piltz, G.: Großerprobung von Steinkohlenwaschberge-Zusätzen in mehreren Ziegelwerken. *Ziegelindustrie* 28 (1975), H. 6, S. 214-215
- [198] Schmidt, H.: Wirkung fester Zusatzstoffe mit Porosierungs-effekt. *Ziegeleitechnisches Jahrbuch* (1975), S. 133-134, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [200] Blin, C. und L. Levandowsky: Wollastonit und seine haupt-sächlichste Verwendung in der Keramik. *L'Ind. Céram.* (1964), Nr. 566, S. 435-446
- [201] Conrad, K. L., und P. R. Jones: Fabriknähe Planung von Versuchen in der Keramik. IV.: Einfluß von Versatzzän-derung, Geschwindigkeit und Temperatur des Brandes. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 44 (1965), Nr. 8, S. 616-619
- [202] Göksel, A.: Die Verwertung des Schlammes vom Goldenen Horn zur Herstellung von Ziegeln durch hydrothermale Reaktion. *Chem.-Ztg.* 89 (1965), Nr. 12, S. 403-405
- [203] Piltz, G.: Der Einfluß von Rohstoffkomponenten auf die Qualitätseigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Ziegeln. *Ziegelindustrie* 26 (1973), Nr. 6, S. 204-211
- [203a] Stefanov, S.: Der Einfluß chemischer Zusätze auf die Eigenschaften keramischer Scherben. *ZI International* 30 (1977), Nr. 4, S. 175-184
- k) Frostwiderstandsfähigkeit*
- [204] Vosberg, G.: Die Frostbeständigkeit von Dachziegeln und ihre Beeinflussung durch den Fabrikationsgang. *TH Stutt-gart* 1944, Dissertation
- [205] Mitteilung des Prüf- und Forschungsinstitutes für Ziegelei-erzeugnisse e. V., Essen-Kray: Versuche zur Klärung von Frostschäden. *Ziegelindustrie* 7 (1954), Nr. 21, S. 889-893
- [206] Dietzel, A., und M. Weisner-Kieffer: Über die Frostbestän-digkeit keramischer Erzeugnisse. *Ziegelindustrie* 7 (1954), Nr. 12, S. 470-474, und Nr. 13, S. 523-528, Nr. 14, S. 561 bis 564
- [207] Bergmann, K.: Untersuchungen über den Einfluß der Mate-rialzusammensetzung, der Brenntemperatur und der Form des keramischen Körpers auf seine Frostbeständigkeit. *Ziegelindustrie* 8 (1955), Nr. 14, S. 539-548
- [208] Dietzel, A.: Ausarbeitung eines Prüfverfahrens für die Frost-beständigkeit von Ziegelbaustoffen und von Maßnahmen zur Verbesserung der Frostbeständigkeit. *Berichte der For-schungsstelle des Bundesverbandes der Deutschen Ziegel-industrie e. V., Bonn* (1955/56), H. 7, S. 23-27
- [209] Bergmann, K.: Der Einfluß der Hohlraumverteilung in kera-mischen Erzeugnissen auf deren Frostbeständigkeit. *Ziegel-industrie* 9 (1956), H. 8, S. 253-262
- [210] Alviset, L., und C. Liger: Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Frostbeständigkeitsprüfung baukeramischer Erzeugnisse. *Terre Cuite* (1957), Nr. 43, S. 31-52
- [211] Neumann, W.: Versuche zur Erhöhung des Frostwiderstan-des von Dachziegeln. *Ziegelindustrie* 16 (1963), Nr. 12, S. 416-422
- [212] Roth, H.: Einfluß des Herstellungsganges auf die Frostbe-ständigkeit des Ziegelscherbens. *Ziegelindustrie* 18 (1965), Nr. 12 bis Nr. 16
- [213] Iberg, R.: Rohmaterialeigenschaften und Frostwiderstands-fähigkeit. *Schweizerische Tonwarenindustrie* 70 (1967), Nr. 1, S. 1-3
- [214] Amrein, E., und H. R. Gloor: Erhöhung der Frostwider-standsfähigkeit grobkeramischer Produkte durch den Zusatz ausbrennbarer oder vergasbarer Stoffe. *Schweizerische Tonwarenindustrie* 71 (1968), Nr. 9, S. 3 ff.
- [215] Neumann, W.: Der „frostfeste“ Dachziegel - Analyse und Synthese. *Ziegelindustrie* 21 (1968), Nr. 4, S. 63-66
- [216] Trojer, F., und G. Breslmalr: Beiträge zur Frostbeständig-keit der Dachziegelkeramik. *Ziegelindustrie* 24 (1971), Nr. 11, S. 466-473
- [217] Piltz, G., und H. Schmidt: Untersuchung des Einflusses ver-schiedener Minerale auf die Frostfestigkeit von Ziegeln. *Ziegelindustrie* 25 (1972), Nr. 11, S. 496-510
- [218] Piltz, G., und H. Schmidt: Beziehungen zwischen Masse-zusammensetzung und Frostfestigkeit von Ziegeln. *Ziegelei-technisches Jahrbuch* (1973), S. 254-309, Bauverlag GmbH., Wiesbaden - Berlin
- [219] Schmidt, H.: Rohstoff-Untersuchungsverfahren in der Grob-keramik. XXI.: Ermittlung der Frostfestigkeit. *Sprechsaal* 107 (1974), Nr. 2, S. 36-48
- [220] Piltz, G., und H. Schmidt: Über die Sicherung der Frost-beständigkeit sowie die Frostprüfung von Ziegeln und Klinkern. *Handbuch der Keramik.* Verlag Schmid GmbH., Freiburg i. Br. 1976, Gruppe IV B 2 K a
- [221] Schmidt, H.: Mineralneubildungen in grobkeramischen Scherben bei hohen Temperaturen und deren Einflußnahme
- j) Druckfestigkeit - Biegezugfestigkeit - E-Modul*
- [199] Wilson, R. C., und C. J. Koenig: Verwendung von Nephelin-syenit in Ball-Clay-Massen mit hohem Talkanteil. *Amer. Cer. Soc. Bull.* 36 (1957), H. 9, S. 347-351

auf einige Qualitätseigenschaften der Erzeugnisse. ZI International 29 (1976), Nr. 12, S. 526-537

- [222] Schmidt, H., und G. Piltz: Untersuchung des Einflusses von mineralischen Zusatzstoffen auf das Porengefüge und die Frostwiderstandsfähigkeit von Verblendziegeln. Sprechsaal 110 (1977), Nr. 1, S. 2-15

l) Ausblühneigung

- [223] Brownell, W. E.: Beiträge zur Lösung des Ausblühungsproblems. Ziegelindustrie 4 (1951), H. 10, S. 291-292
Journ. Amer. Cer. Soc. 33 (1950), Nr. 12, S. 360-363
- [224] Wicht, H., und L. Stegmüller: Ausblüherscheinungen an Ziegelei-Erzeugnissen an Hand der Literatur-Zusammenstellung. Ziegelindustrie 7 (1954), Nr. 24, S. 1027-1034
- [225] Emiliani, T., und G. Vecchi: Das Problem der Ausblühungen. L'Ind. Ital. Laterizi 13 (1959), S. 225-231
- [226] Rule, W. T.: Vermeidung von Vanadin-Ausblühungen. Brick & Clay Rec. 136 (1960), Nr. 5, S. 78-81
- [227] Schmidt, E.: Verhinderung von Ausblühungen und Gefügestörungen hervorgerufen durch lösliche Salze, besonders Magnesiumsulfat. Ziegelindustrie 13 (1960), H. 24, S. 844-850
- [228] Schmidt, E.: Ausblühungen. Ziegelindustrie 14 (1961), S. 132 bis 135 und S. 157-163
- [229] Goodwin, J. F., und F. H. Clews: TBE-Kolloquium „Ausblühungen — Tricalciumaluminat als Zugabe für Ziegelmischungen. Ziegelindustrie 16 (1963), Nr. 18, S. 670-677
- [230] Schmidt, E.: Maßnahmen zur Verminderung von Magnesiumsulfatabmehlungen bei Mauer- und Dachziegeln. Ziegelindustrie 22 (1969), Nr. 22, S. 515-526
- [231] Lehnhäuser, W.: Oberflächenveredlung der Ziegel- und Baukeramik. Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1974, S. 360-394. Bauverlag GmbH., Wiesbaden — Berlin

m) Fluor

- [232] Grätz, R.: Fluor in keramischen Materialien und in Brennstoffen — Stoffliche Maßnahmen zur Vermeidung von Fluor-Emissionen. Ziegelindustrie 27 (1974), H. 4, S. 164-168, und H. 5, S. 210-216
- [233] Grätz, R.: Möglichkeiten zur Beeinflussung der Fluor-Emissionen im Erkenntnis aus kontinuierlichen Fluor-Messungen im Rauchgas. Ziegelindustrie 28 (1975), H. 4, S. 130-138

n) Schädliche Grobbestandteile

- [234] DRP-Nr. 650-748: Verfahren zur Beseitigung der Sprengwirkung von Stückkalk im Ton oder Tonmassen, Sept. 1935
- [235] Hirsch, M.: Unschädlichmachen von Stückkalk in Ton. Tonind.-Ztg. 52 (1928), S. 1855
- [236] Butterworth, B.: Kalkabspaltungen: Einige Bemerkungen über die Literatur. Trans. Brit. Cer. Soc. 55 (1956), Nr. 8, S. 532-543
- [237] Laird, R. T., und M. Worcester: Das Verhüten von Kalkabspaltungen. Trans. Brit. Cer. Soc. 55 (1956), S. 545
- [238] Kallauner, O.: Ein neues Verfahren zur Begrenzung der schädlichen Wirkung von Löbgruppen im Ziegellehm. Silikattechnik 8 (1957), Nr. 1, S. 23
- [239] Montaretto, N.: Untersuchungen über die Beseitigung von Schäden, die auf Kalkeinschlüsse in Ziegeltonen zurückzuführen sind. L'Ind. Ital. Laterizi (1957), H. 1, S. 12-14
- [240] Pels Leusden, R.: Kritische Betrachtungen der Aufbereitungsvorgänge. Ziegelindustrie 11 (1958), H. 14, S. 430-437

- [241] Homayr, J.: Kalk im Ton. Ziegelindustrie 11 (1958), H. 18, S. 523-527
- [242] Schmidt, E.: Schädliche Beimengungen, ihre Erkennung und Bekämpfung. Ziegelindustrie 13 (1960), H. 14, S. 495-504
- [243] Schmidt, E.: Die betriebstechnischen Maßnahmen zur Vermeidung und Bekämpfung von Kalkschäden. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1960), S. 232-254, Bauverlag GmbH, Wiesbaden — Berlin
- [244] Schmidt, E.: Untersuchung und Kontrolle schädlicher Beimengungen. Ziegeleitechnisches Jahrbuch (1961), S. 172 bis 197, Bauverlag GmbH, Wiesbaden — Berlin
- [245] Schmidt, E.: Neue Untersuchungen über Maßnahmen gegen schädliche Kalkeinschlüsse. Ziegelindustrie 21 (1968), H. 6/7, S. 125-136
- [246] Roth, H.: Schwefelkiesausprägungen am Ziegelscherben. Ziegelindustrie 23 (1970), H. 7/8, S. 147-151
- [247] Schmidt, H.: Rohstoff-Untersuchungsverfahren in der Grobkeramik. IX: Kohlensäurebestimmung und Kalksprengelest. Sprechsaal 105 (1972), Nr. 11, S. 476-479
- [248] Schmidt, E.: Bekämpfung von Kalkschäden durch Chloridzusätze und andere Maßnahmen. Silikat-Journal 11 (1972), H. 2/3, S. 33-41
- [249] Schmidt, H.: Optische Untersuchungen auf schädliche Grobbestandteile an baukeramischen Rohstoffen und Maßnahmen zur Verhinderung von Schäden am Fertigerzeugnis. Ziegelindustrie 29 (1976), H. 2, S. 59-64

o) Feuchtigkeitsdehnung

- [250] Schurecht, H. G.: Methods of testing crazing of glazes by increase in size of ceramic bodies. Journ. Amer. Ceram. Soc. 11 (1928), S. 271-277
- [251] Harkort, H.: Wärme- und Feuchtigkeitsdehnung bei porösen, glasierten Erzeugnissen. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 30 (1953), Nr. 3, S. 43-47
- [252] Vukorich, M.: Einfluß des Ersatzes von Flint durch Wollastonit auf Weichporzellanmassen. Journ. Amer. Ceram. Soc. 39 (1956), Nr. 10, S. 323-329
- [253] Salmag, H.: Die Keramik. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958, 4. Aufl., S. 293 ff.
- [254] Lehmann, H., D. Abraham und M. K. Farooq: Untersuchung der Feuchtigkeitsdehnung eines Ziegeltones mit dynamischen Meßverfahren. Ziegelindustrie 22 (1969), Nr. 17/18, S. 372-379
- [255] Schellbach, G.: Feuchtigkeitsdehnung. Ziegelindustrie 22 (1969), Nr. 17/18, S. 379-383
- [256] Abraham, D., und H. Lehmann: Die Feuchtigkeitsdehnung. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 46 (1969), Nr. 12, S. 649-655
- [257] Lehnhäuser, W.: Beeinflussung der Feuchtigkeitsdehnung bei glasierter Keramik. Sprechsaal 102 (1969), Nr. 23, S. 1061-1068
- [258] Behnenburg, H.: Untersuchung der Feuchtigkeitsdehnung und der mechanischen Dämpfung von Steingut. Dissertation TU Clausthal 1969
- [259] Schwiete, H. E., H. Höfgen und H. Bleckmann: Untersuchung über die Verwendungsmöglichkeiten von Hochofenschlacke als Rohstoff in der keramischen Industrie. Keram. Z. 23 (1971), Nr. 5, S. 263-266
- [260] Schmidt, H.: Untersuchungen über die Längenänderung von Baustoffen durch Feuchteaufnahme, insbesondere von Ziegeln. Berichte der Forschungsstelle des Bundesverbandes der Deutschen Ziegelindustrie e. V., Bonn (1972), H. 78, S. 5-13
- [261] Lehmann, H., und N. J. Nicoletti: Feuchtigkeitsdehnung und Mineralbestand keramischer Werkstoffe. Tonind.-Ztg. 98 (1974), Nr. 9, S. 205-210

- [262] Schmidt, H., Z.J. International 31, p. 500 (1978)
- [263] Klugt, L.J.A.R. v.d., Klei en Keramiek, 15, p.z., (1965)
- [264] Rabuel, P., Z.J. International 36, p. 332 (1983)
- [265] Velden, J.H. v.d., Inleiding op Symposium "Drogen en Keramiek", TPD rapport no. 853.204/e, 17 november 1988
- [266] De Jong, J.W., A.P.S. Reymers, A.H. de Vries, TPD rapport no. 953.202/a, 19 januari 1989
- [267] De Jong, J.W., A.P.S. Reymers, A.H. de Vries, TPD rapport no. 953.202/b, 9 februari 1989
- [268] Velden, J.H. v.d., MT-TNO rapport no. 80-01878 (1980)
- [269] Klugt, L.J.A.R. v.d., Klei en Keramiek 20, p. 114 (1970)
- [270] Douma, G.H., Klei en Keramiek 19, p.114 (1969)
- [271] l'Ervain, L., e.a., Clay based materials for the ceramics industry, Ed: H. Noshbusch en I.V. Mitchell, Elsevier Sc. Publ., Barking, England 1988
- [272] Velden, J.H. v.d., Klei en Keramiek 27, p. 190 (1977)
- [273] Ketelaars, M.B.G., C.A.M. Siskens, TPD rapport no. 521.200/a, 25 maart 1985
- [274] Zwan, J. v.d., TPD rapport no. 753.200/a, 13 april 1987
- [275] Siskens, C.A.M., e.a., Clay based materials for the ceramics industry, Ed. H. Noshbusch, I.V. Mitchell, Elsevier Sc. Publ., Barking, England 1988
- [276] Ketelaars, M.B.G., C.A.M. Siskens, TPD rapport no. 321.200, 18 april 1983
- [277] Wiegers, R.B., Zwan, J. v.d., A.H. de Vries, TPD rapport no. 853.202/2, 30 juni 1988
- [278] Singer, F., Singer, S.S., Industrielle Keramik, Erster Band, Springer Verlag, Berlin 1964
- [279] Stefanov, S., Z.J. International 39, p. 137 (1986)
- [280] Dal, P.H., Klei 7, p. 91, 143, 183 (1957)
- [281] Siskens, C.A.M., Klei/Glas/Keramiek 5, p. 166 (1984)
- [282] Gorter, H., TPD rapport no. 553.200/a, 29 januari 1987
- [283] Zwan, J. v.d., TPD rapport no 521.200/c, 9 december 1985
- [284] Hilker, E., Ziegelind. 27, p. 338 (1974)
- [285] Velden, J.H. v.d., MT-TNO rapport no. 85-016706, 6 december 1985
- [286] Bender, W., Händle, F., Handbuch für die Ziegelindustrie, Bauverlag GmbH, Wiesbaden/Berlin, 1982
- [287] De Vries, A.H., Blömer, F., TPD rapport no. 853.204/a, 28 januari 1988
- [288] Velden, J.H. v.d., MT-TNO rapport no. 81-01471, 8 februari 1981
- [289] De Vries, A.H., MT-TNO rapport no. 84-02615, 1 maart 1984
- [290] De Vries, A.H., MT-TNO rapport no. 84-06958, mei 1984
- [291] Klugt, L.J.A.R. v.d., Klei en Keramiek 18, p.2., (1968)
- [292] Douma, G.H., Klei en Keramiek 18, p.30., (1968)
- [293] Velden, J.H. v.d., MT-TNO rapport no. 80-04269, april 1980
- [294] Schmidt, H., Sprechsaal 110, p.536 (1977)
- [295] Amerongen, H.v., Science of Ceramics 3, juli 1965, Bristol, England
- [296] Velden, J.H. v.d., MT-TNO rapport no. 78-01607, 20 februari 1978
- [297] Popov, M., Stoilova, L., l'Industrie Céramique 717, p. 339 (1978)
- [298] Hesse, E., Hauck, D., Z.J. International 36, p. 75 (1983)

- [299] Müller, K., Herzog, S., Bettzieche, H., Z.J. International 36, p. 645 (1983)
- [300] Skvoresz, T., Kutassy, L., Keram. Z. 35, p. 13 (1983)
- [301] Mörtel, H., CFI/Ber. DKG. 60, p. 136 (1983)
- [302] Zunner, G., Sprechsaal 117, p. 310 (1984)
- [303] Gallacher, C.J., Z.J. International 38, p. 591 (1985)
- [304] Gallacher, C.J., Z.J. International 41, p. 217 (1988)
- [305] Köhler, A., Z.J. International 41, p. 441 (1988)
- [306] Syllabus "Organic additives in ceramic processing", Centre for Professional Advancement, Amsterdam, 1987
- [307] Ramaekers, P.P.R., Zwan, J. v.d., TPD rapport no. 753.200/c, 9 april 1987
- [308] Velden, J.H. v.d., De Vries, A.H., CTI-TNO rapport no. 75-02332, juni 1975
- [309] Velden, J.H. v.d., De Vries, A.H., CTI-TNO rapport no. 75-03450, 2 oktober 1975
- [310] De Vries, A.H., MT-TNO rapport no. 84-07613, oktober 1984
- [311] Walpot, J.J., MT-TNO rapport no. 84-015038, november 1984
- [312] De Vries, A.H., MT-TNO rapporten 85-01240, 85-06557, januari resp. april 1985
- [313] De Vries, A.H., MT-TNO rapport no 85-015933, december 1985
- [314] De Vries, A.H., Wijdeven, A. v.d., MT-TNO rapport 86-401, september 1987
- [315] Wasel-Nielen, J., CFI/Ber.DKG 58, p. 325 (1981)
- [316] Zwan, J. v.d., TPD rapport no. 853.203, 22 september 1988
- [317] van Wijck, J.H., Bloem, P.J.C., Klei/Glas/Keramiek 10 (5), p. 97 (1989)
- [318] Mihailescu, M., Alexenco, T., Cocis, A., Interbrick 5 (4), p. 14 (1989)
- [319] Lin, S.Y., Wilson, G.J., Interbrick 5 (4), p. 18 (1989)
- [320] Rijkswaterstaat, Dienst Weg- en Waterbouwkunde, tweede tussenrapport Werkgroep Kleiinventarisatie, o.l.v. J.Th. van der Zwan, Delft, juli 1989.