

# ZI – Studentenexkursion

bei

Firma Creaton, Wertingen  
03.-04.11.2015

Eine Gemeinschaftsveranstaltung der Unternehmen

Bauverlag - Grothe Rohstoffe – Händle – Keller - HCW – Lingl – Opavsky – Refratechnik

Referent: Michael Optenplatz– Grothe Rohstoffe, Bückeberg



# Der kleine aber feine Unterschied bei der Engoben- und Glasurentwicklung von baukeramischen Erzeugnissen

Besonderheiten und Anforderungen die bei der Entwicklung von Engoben und Glasuren für die Dachziegelindustrie beachtet werden müssen



# Inhalt

- Historie
- Rohstoffe für die Baukeramik
- Vergleich zu Sanitär, Fliesen und Ofenkacheln
- Engoben und Glasuren für Dachziegel
- Besonderheiten bei der Glasuren-Entwicklung für Dachziegel
- Gefahrenpotential von Erdalkalien
- Prüfverfahren / Auslaugtest
- Zusammenfassung

# Historie

Glasierte und engobiierte Ziegel haben eine lange Tradition in Asien und Europa

- Ishtar Tor in Babylon:  
6-5 Jhd. v. Chr.



- Deutschland römische Dachziegel:  
3-4 Jhd. n. Chr.



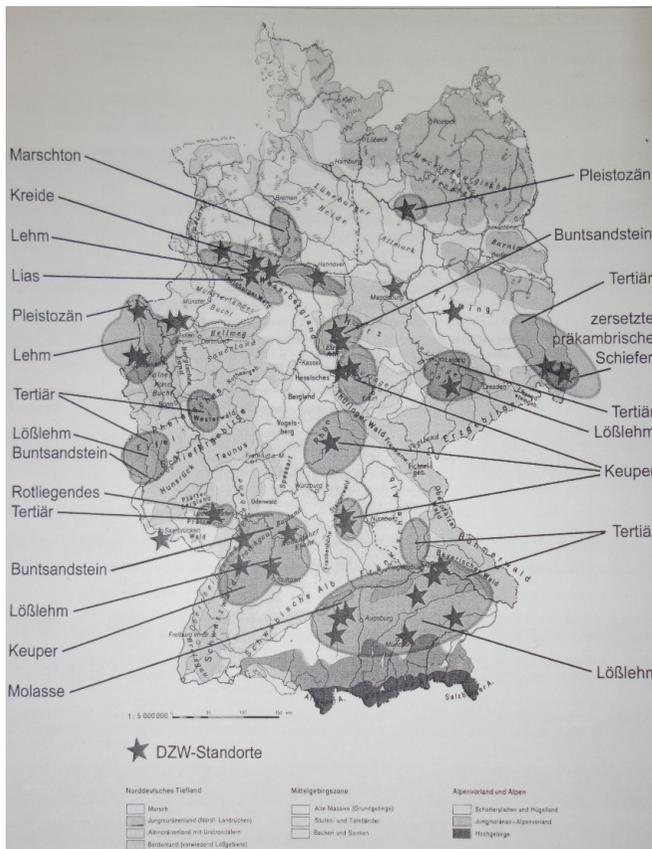
# Rohstoffe für die Baukeramik

Dachziegelwerke befinden sich heute an Orten mit großen Rohstoffvorkommen

- Rohstoffquantitäten von mehreren Jahrzehnten sind keine Seltenheit
- Dachziegelmassen:
  - verfestigte plastifizierbare tonige Rohstoffe
  - häufig Bestandteile von Pyriten, Gips und lösliche Salze enthalten
  - Belastungen durch organische Komponenten
  - Komponenten zum Abmagern: Basalt etc.
- Charakteristische Anforderungen an Rohstoffe und Scherben:
  - rote Scherben Brennfarbe
  - geringe quellfähige Tonmineralien
  - diffusionsoffen, Wasseraufnahmefähigkeit
  - Frostbeständig



# Standorte der Dachziegelwerke



- Aufgrund unterschiedlichster Massen, hiermit verbunden differierenden Brennbedingungen, ist jede Engoben- und Glasurenentwicklung eine auf den Dachziegelproduzenten individuell abgestimmte Produktadaption

Keramische Zeitschrift 08-2004, aktuelle Ziegelrohstoffe in Deutschland, H. Ratzenberger, E. Werling, A. Eppner

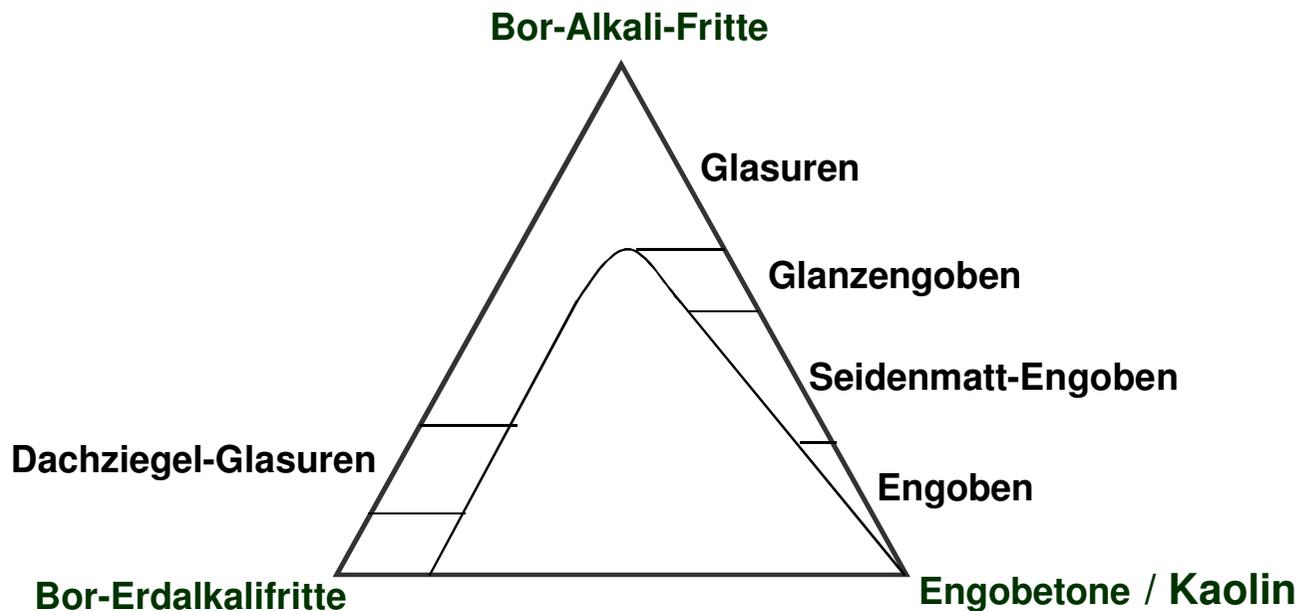


# Vergleich baukeramischer Produkte:

	Dachziegel:	Sanitär:	Fliesen:	Ofenkacheln:
Masse:	Rotbrennende Lehme und tonige Komponenten, Magerungsmittel	Weißbrennende Tone und Kaoline, Feldspäte, Quarzsande	Meist weißbrennende Tone, Feldspäte und Quarzsande	Meist weißbrennende Tone und schamottierte Zuschlagsstoffe
Aufbereitung:	Klassische grobkeramische Aufbereitung	Nassaufbereitung über Kugelmühlen	Herstellung über Sprühgranulat	Nassaufbereitung über Kugelmühlen
Formgebung:	Extrudieren / Pressen	Gießen	Trockenpressen	Gießen
Brenntemperatur:	950°C – 1100°C	1200°C - 1280°C	1180°C – 1280°C	1050°C-1100°C



# Engoben – Glasuren für Dachziegel



- Dachziegel werden gewöhnlich mit folgenden Oberflächen hergestellt:  
engobiert, glasiert und naturrot
- Der Übergang von einer Engobe zu einer Glasur verläuft fließend und ist maßgeblich vom prozentualen Glasanteil abhängig.



# Engoben – Glasuren in der Segerformel

		Engobe rot	Edelengobe rot	Glasur rot
	Na <sub>2</sub> O		0,40	0,52
	K <sub>2</sub> O	0,42	0,23	0,08
	MgO	0,50	0,27	0,01
	CaO	0,07	0,09	0,06
	SrO			0,30
	BaO	0,01	0,01	0,03
Netzwerkwanler:	Σ1	1.00	1.00	1.00
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31	0,93	0,52
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03	0,74	0,46
	SiO <sub>2</sub>	6,73	7,60	6,10
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,16	2,06

# Besonderheiten die bei der Entwicklung von Dachziegelglasuren zu beachten sind

**Mögliche Einflussgrößen die Auswirkungen auf die Qualität der gebrannten Glasuroberfläche besitzen, sind u.a.:**

- die physik., chem. Eigensch. der Glasur (WAK, Oberfl.sp., ...)
- die Schlickereigenschaften (Rheologie, Nasszeiten...)
- die Brenntechnologie (Stabilität über Querschnitt, Brennzyklen...)

Qualitative Mängel, die durch obige Faktoren nach dem Brand erkennbar sind, sollten falls möglich, gleich durch entsprechende Korrekturen beseitigt werden.

Fehler, die erst unter Bewitterungseinfluss auf dem Dach sichtbar werden, stellen ein großes Gefahrenpotential dar.



# Die Gefahrenpotentiale von Erdalkalioxiden

## Fehlerbeschreibung:

- Ende der 1990er und erneut im Jahre 2011 waren Aufhellungen / Trübungen an glasierten Ziegeln unter längerem Bewitterungseinfluss visuell zu erkennen
- Dieses Erscheinungsbild getrübler Ziegel war nicht auf einen Ziegelproduzenten begrenzt
- Es waren nicht alle Ziegel einer Fertigung betroffen
- Die Trübung / Aufhellung war besonders am getrocknetem Ziegel erkennbar

**Was ist unter Bewitterungseinfluss mit der Glasur geschehen?**

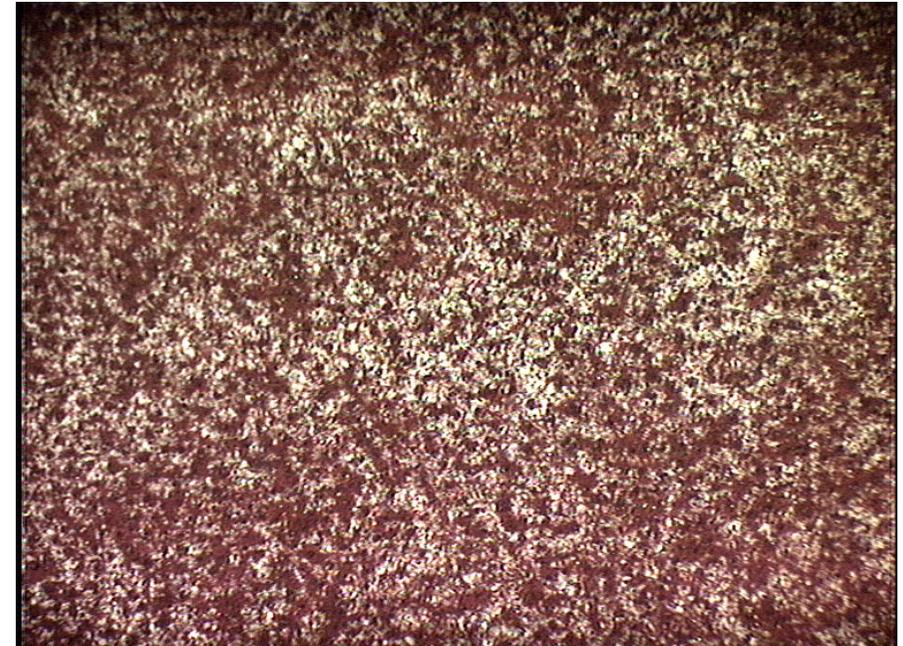


# Die Gefahrenpotentiale von Erdalkalioxiden

## Trübungserscheinungen an Glasuren



Draufsicht verfärbter Dachziegel



17.6.2011 KI Keramikinstitut GmbH DZ mit Glasur barolo, Stelle 1 20 X

2 mm

Vergrößerung Draufsicht



# Anhydritbildung / Vermeidung

## Bildungsmechanismus für Anhydrit:\*

- Entstehung während der Erweichung der Glasur
- $\text{SO}_x$  aus dem Rauchgas reagiert mit Erdalkalien aus der Glasur
- Bildung von Anhydrit oder Celestin
- wenn Glasur schmilzt, wird Anhydritbildung unterbrochen
- Anhydritkristalle sind in Glasur eingeschlossen
- Menge Ca-, Sr-, Sulfat abhängig von Verweilzeit zwischen Erweichungsbeginn und Schmelzen der Glasur

aus:

Dachziegeln durch Anhydritauswaschungen“ von Dr. Jörg Keyn ZI 6(2003), Seite 26 – 31) und K. Hohlfeld 51. Würzburger Ziegellehrgang

„Trübungserscheinungen an glasierten



# Anhydritbildung / Vermeidung

## Bildungsmechanismus für Schwammstruktur:\*

- **Bewitterung / Wechsel Feuchtigkeit und Trockenheit löst Anhydrit**
- **Schlüsselrolle dabei Trocknung bzw. Erwärmung – Trübung nur auf Bereichen, die Sonnenstrahlung ausgesetzt sind**

## Vermeidung der Anhydritbildung:\*

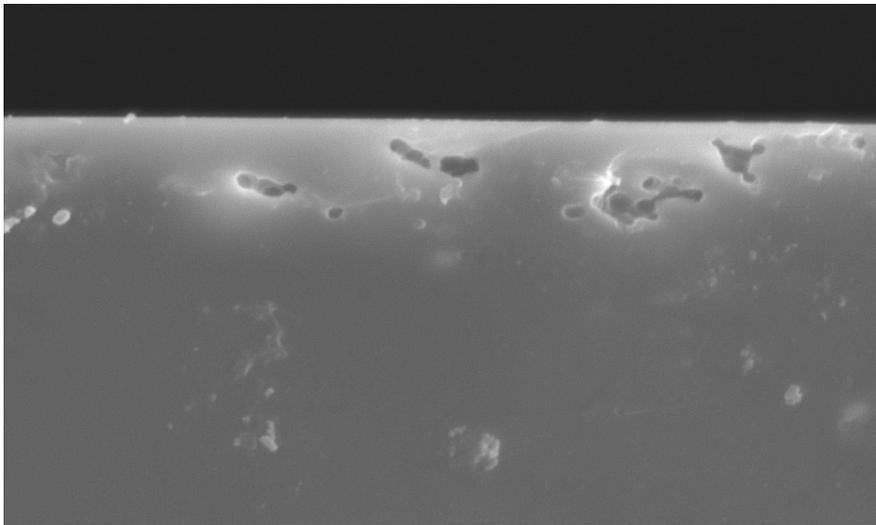
- **„calciumfreie“ Glasuren verwenden**
- **Schwefelgehalt der Masse unter 0,04 %**
- **glasierte und unglasierte DZ nicht zusammen brennen**
- **glasierte Dachziegel nicht bei verlängerter Schubzeit produzieren**

aus: „Trübungserscheinungen an glasierten Dachziegeln durch Anhydritauswaschungen“ von Dr. Jörg Keyn ZI 6(2003), Seite 26 – 31) und K. Hohlfeld 51. Würzburger Ziegellehrgang

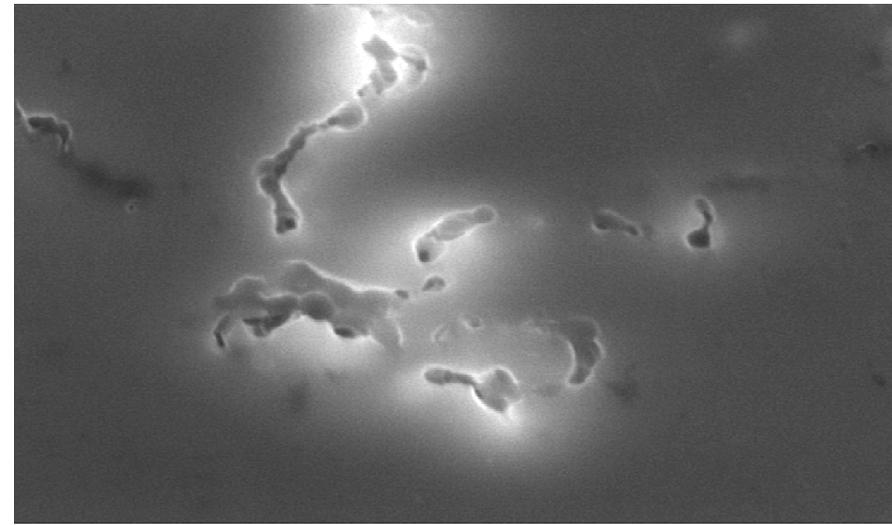


## Analyse der getrübbten Bereiche:

- Lichtmikroskopie:
  - getrübbte schneeflockenartige Strukturen im Glasquerschnitt
- Rasterelektronenmikroskop (REM / EDX):
  - Nachweis von Hohlräumen

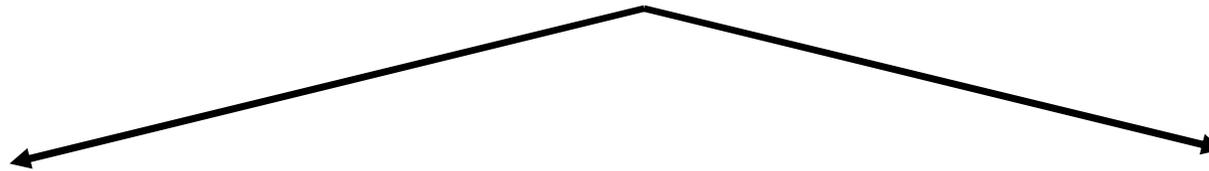


9.11.2011 / KI Keramik-Institut GmbH / Probe 2/3, barolo, 48h, BF, Stelle 7 5000x



31.8.2011 KI Keramik - Institut GmbH Probe 3, QS, ungeätzt, Stelle 4 5000 X

# RFA - Glasuranalyse (Festkörper)



## DZ mit Fehlerbild



**Gehalt CaO < 1,5 %**

**Gehalt SrO > 2,0 %**

**Gehalt SO<sub>3</sub> ≥ 1,0 %**

## DZ ohne Fehlerbild (gleiches Dach)

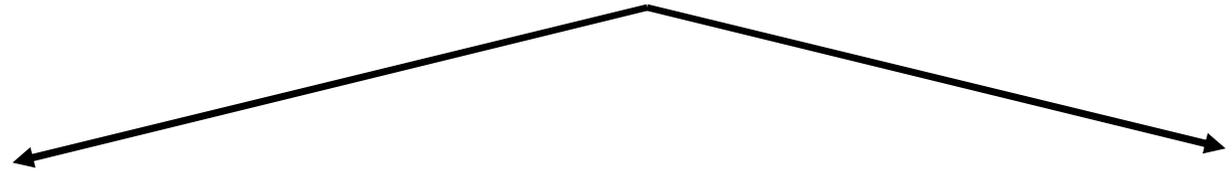


**Gehalt CaO < 1,5 %**

**Gehalt SrO > 2,0 %**

**Gehalt SO<sub>3</sub> ≤ 0,5 %**

# RFS - Glasuranalyse (Festkörper)



## DZ mit Fehlerbild



**Celestine** (Sr-Sulfat mit Barium)

**Rostite** (hydratisiertes Aluminiumsulfat)

## DZ ohne Fehlerbild

(gleiches Dach)



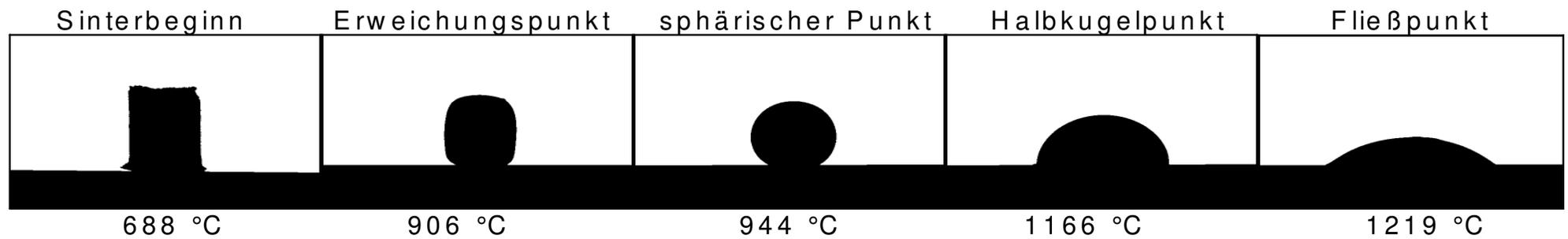
**Keine Sulfatverbindungen  
nachweisbar**



## RFA – Glasurpulver

<b>SiO<sub>2</sub></b>	5,15	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,57	<b>CaO</b>	0,13
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,29	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,25	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,25
				<b>SrO</b>	0,36
				<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,09
				<b>MgO</b>	0,06
				<b>BaO</b>	0,06
				<b>ZnO + Li<sub>2</sub>O</b>	0,05

# Thermisches Verhalten / EHM



Erweichungsbereich :  $906\text{ °C}$  bis  $1166\text{ °C}$

Fließbereich :  $1166\text{ °C}$  bis  $1219\text{ °C}$

## Vergleich mit anderen Glasuren

Glaser A: bisher keine Verfärbungen nachgewiesen

*RFA:*

**BaO .... 19,1 Masse - % (0,30 mol)      SrO ..... 7,8 Masse - % (0,23 mol)**

**CaO .... 0,4 Masse - %      B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.... 3,9 Masse - %**

*EHM:*

**Schwindungsbeginn : 785 °C**

**Erweichungsbeginn: 939 °C**

**Halbkugelpunkt: 989 °C**

**Fließpunkt: 1032 °C**



## Vergleich mit anderen Glasuren

Glaser B: bisher keine Verfärbungen nachgewiesen

*RFA:*

**BaO .... 16,5 Masse - % (0,29 mol)      SrO ..... 9,1 Masse - % (0,23 mol)**

**CaO .... 0,3 Masse - %      B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .... 9,2 Masse - %**

*EHM:*

**Schwindungsbeginn : 779 °C**

**Erweichungsbeginn: 942 °C**

**Halbkugelpunkt: 992 °C**

**Fließpunkt: 1075 °C**



## Prüfverfahren zur beschleunigten Simulation: Auslaugtest



Abbildung : KI Meißen K. Hohlfeld

Auslaugung über 48 / 96 h mit  
entionisiertem Wasser bei 100 °C  
bzw. Dampf

–

anschließend visuelle Kontrolle  
mittels Stereomikroskop

## Auslaugtest / Lichtmikroskopische Betrachtung

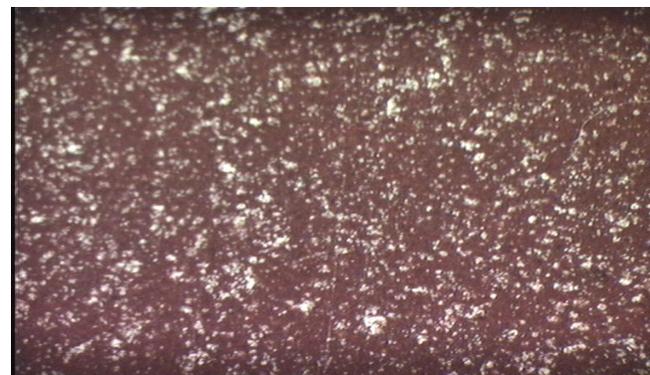
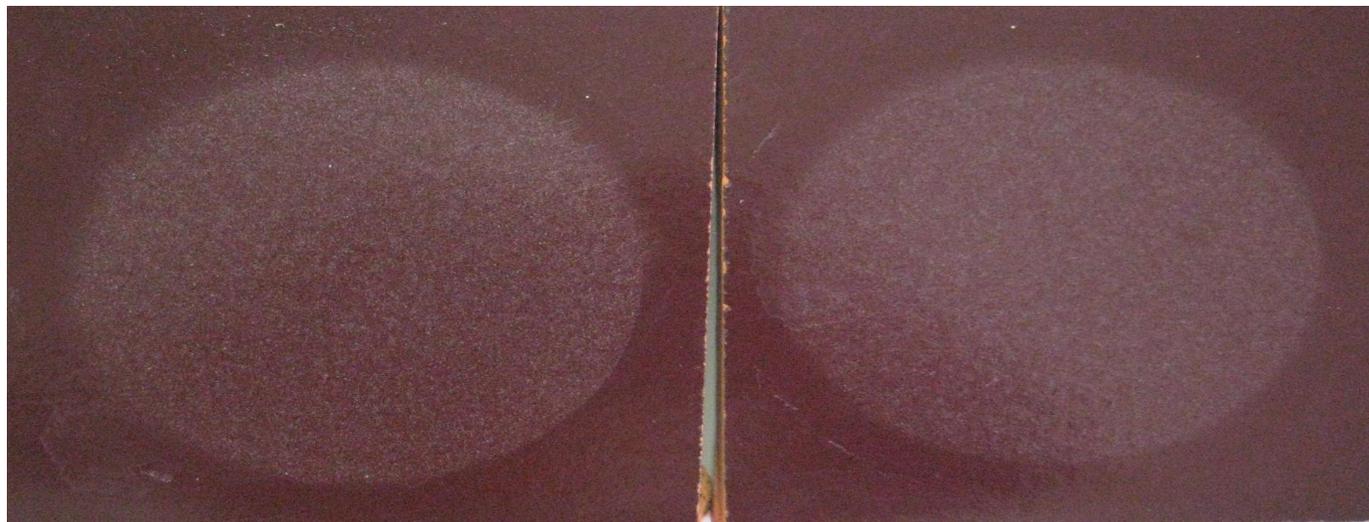


Abbildung : KI Meißen K. Hohlfeld

## Zusammenfassung Erklärungsversuch zur Strontiumsulfatbildung:

- Analyse der verwendeten Glasuren:
  - nach Segerformel auffallend hohen SrO-Konzentration 0,36 mol
- Untersuchung des thermischen Verhaltens:
  - langes Glas mit EB bei 906 °C und HKP bei 1166 °C
  - ab diesem Erweichungsbeginn startet nach Keyn (2003) die intensive Reaktion des Kalziums in der Glasur mit dem Schwefel aus der Ofenatmosphäre (warum?)
  - Reaktion mit SO<sub>3</sub> ist somit über einen langen Temperaturbereich möglich
  - Vergleich weiterer Glasuren u.a. auch auf Borgehalt <15% (Hydrolytische Beständigkeit)

## Zusammenfassung Maßnahmen zur Vermeidung der Sulfatbildung:

- Glasurenentwicklung unter Berücksichtigung des Brennzyklus:
  - Brennzeit, Brenntemperatur, Atmosphäre
- Glasurenentwicklung unter Berücksichtigung der Glaschemie:
  - thermische Eigenschaften, wie Sinterbeginn, Erweichungsbeginn und Halbkugelpunkt
- Glasurenentwicklung unter Berücksichtigung der chemischen Beständigkeit:
  - Säureresistenz, hydrolytische Beständigkeit
- Entwicklung von Prüfverfahren zur Fehlernachstellung – Früherkennung
- Weitere Klärung der Zusammenhänge von höheren Lamdawerten, Schwefelkreisläufen . . .

## Zusammenfassung: Ausblick

- Pauschale CaO und SrO Begrenzungen reichen nicht aus um Schäden auszuschließen.
- Forschung notwendig: Sulfat Bildung ist noch nicht gänzlich geklärt (warum ist Erdalkaligehalt in der Auslaugzone so hoch, vielleicht zusätzlich Glasphasentrennung?)
- Verschiedene Phänomene zeigen ähnliches Schadensbild (z.B.: Alle Gläser mit schlechter Hydrolytischer Beständigkeit > 15% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Verbindliche Prüfkriterien sollten zwischen allen Zieglern und Glasurherstellern festgelegt werden.

Es gibt noch vieles zu erkunden und zu erforschen.  
Packen wir es gemeinsam an!

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**

# Literatur:

- **Trübungserscheinungen an glasierten Dachziegeln durch Anhydritauswaschungen“ von Dr. Jörg Keyn ZI 6(2003), Seite 26 – 31)**
- **Die heimlichen Tücken des Glasierens von Baukeramik ,Dipl.-Ing. Kerstin Hohlfeld KI Keramik-Institut GmbH 51. Würzburger Ziegellehrgang**
- **Glaschemie; Werner Vogel; Springer Verlag**
- **Glas „Natur, Struktur und Eigenschaften“, Horst Scholze; Springer Verlag**