

Evaluatie van klei-afzettingen voor de grofkeramiek

door J. H. van der Velden
Werkgroep Grofkeramiek TNO, Apeldoorn

Het onderwerp wordt ingeleid door in een kort bestek enkele algemene gegevens over de kwaliteitseisen, het fabricageproces en de grondstof van grofkeramische producten te memoreren.

De waardebeoordeling van klei-afzettingen voor de grofkeramiek wordt besproken aan de hand van een aantal relevante geologische, petrografische en technologische kenmerken van de grondstof. Het artikel besluit met te wijzen op de betekenis van de geschetste evaluatie van klei-afzettingen. De tekst is een verkorte weergave van een voordracht, gehouden aan de Katholieke Universiteit van Leuven op 6 maart 1980, met als motto: De maatschappelijke betekenis van bouwkeramiek rechtvaardigt de reservering van de nationale delfstof 'klei' ten volle.

The subject is introduced by memorizing in a nutshell some general data on quality specifications, manufacturing process and raw material of heavy clay products.

The evaluation of clay deposits is discussed in the light of a number of relevant geological, petrographic and technological characteristics of the raw material. The paper ends up by pointing out the importance of the outlined evaluation of clay deposits.

1. Eisenpakket van grofkeramiek

Tot de grofkeramiek rekent men de grove bouwkeramiek, zoals bakstenen voor muren of bestratingen, holle bakstenen voor vrijdragende vloeren, kleidakpannen, rioolbuizen en plavuizen, alsmede de agrarische keramiek, zoals voederbakken, draineerbuizen en tuinbouwbloempotten.

Grofkeramiek onderscheidt zich van fijnkeramiek door een grovere structuur van de gebakken scherf, door wat minder scherpe kwaliteitseisen, door toepassing van eenvoudiger fabricage-technieken en mede als gevolg hiervan, door een lagere prijs per massa-eenheid produkt.

De aan een grofkeramisch produkt gestelde eisen zijn sterk afhankelijk van het gebruiksdoel. Zij kunnen betrekking hebben op de in het overzicht van figuur 1 vermelde eigenschappen. Constantheid van kwaliteit wordt bereikt door beheersing van massasamenstelling en fabricageproces.

2. Fabricageproces

De hoofdbewerkingen, die de grondstof klei ondergaat zijn de massabereiding, het vormen, het drogen van de vormlingen en het bakken.

Kenmerkend voor de meeste grofkeramische producten is een vormgeving uit een al dan niet onder bijmenging van water in plastische toestand gebrachte massa. Hiermede wordt een massa bedoeld, die zich onder mechanische belasting boven een bepaalde spanningsgrens, de zogenaamde zwichtwaarde, zonder scheurvorming laat vervormen en bij het wegnemen van die belasting de aangenomen vorm behoudt.

De stijfheid of consistentie, die een vormmassa moet bezitten, wordt bepaald door de vormgevingstechniek. De consistentie geeft men gewoonlijk aan in millimeters rethoogte van een met het zogenaamde Pfefferkornapparaat gestuikt proefcilindertje klei van 40 mm. hoog [1]. De vormmassa voor geëxtrudeerde produkten en voor met matrijzen geperste dakpannen bezit doorgaans een stijfheid van minstens 20 mm. Vormbakstenen worden bij een consistentie van gemiddeld 5 mm vervaardigd, terwijl handdraaiwerk in de fijnkeramiek bij een stijfheid van gemiddeld 12,5 mm. tot stand komt.

De verse vormlingen worden steunend

op dragers gedroogd met geconditioneerde lucht van atmosferische druk. Tijdens het drogen krimpen de vormlingen. De lineaire droogkrimp varieert afhankelijk van de massasamenstelling en het watergehalte bij de vormgeving tussen 2% en 10%. Ter voorkoming van scheurvorming of kromtrekking van de vormlingen dient het droogregime aan bepaalde voorwaarden te voldoen [2].

Gedroogde en daardoor verharde grofkeramische vormlingen worden gewoonlijk in naast en op elkaar gestapelde toestand gebakken. De warmtebehandeling omvat een opwarmproces, waarbij het half-fabriekaat een aantal chemische en fysische toestandsveranderingen ondergaat, een rijpingsproces bij de baktemperatuur, waarin zich de sintering voltrekt en een koelproces waarbij zich nog één of meer met volumeveranderingen gepaard gaande kristalomzettingen voordoen.

Het sinteren is een verdichtingsverschijnsel. De drijvende kracht is de vermindering van de oppervlakte-energie van het poederagglomeraat. Het proces is temperatuur- en tijdafhangelijk; ook de samenstelling van de atmosfeer, waarin de sintering plaatsvindt, is van invloed op het resultaat. De sintering fixeert de vorm en geeft het produkt de voor het gebruiksdoel gewenste eigenschappen.

Het baktemperatuurniveau ligt afhankelijk van de massasamenstelling, het type produkt en de beoogde kwaliteit gewoonlijk tussen 900°C en 1250°C.

De door de sintering bewerkstelligde lineaire bakrimp is meestal niet groter dan 5%. Voor de meeste produkten is een lineaire bakrimp van 0,5 à 1,5% reeds voldoende voor het verkrijgen van de gewenste duurzaamheid en sterkte.

Voor de warmtebehandeling in de oven gelden ten aanzien van de keuze van het temperatuurverloop met de tijd en de samenstelling van de ovenatmosfeer strenge eisen. Indien hieraan niet wordt voldaan, wordt afbreuk gedaan aan de kwaliteit van het produkt [3].

In moderne fabricage-eenheden zijn alle deelbewerkingen in sterke mate gemechaniseerd en geautomatiseerd. Constantheid van de grondstofsamenstelling en procesbeheersing zijn eerste vereisten voor een storingvrije fabricage.

Colofon

Klei/Glas/Keramiek
officieel orgaan van de
Nederlandse Keramische Federatie.
Verschijnt 10 maal per jaar.

redactieraad:

R. Metselaar —
*electrokeramiek en
speciale materialen*

D. J. Perduijn —
voorzitter

N. W. Schellingerhout —
redacteur

C. A. M. Siskens —
fijnkeramiek

H. J. Timmers —
*produktiemiddelen
en grondstoffen*

J. H. van der Velden —
grofkeramiek

H. de Waal —
glas en email

adres redactie:

dr. ter braaklaan 1,
4002 WN tiel,
tel. 03440-15763

advertenties en abonnementen:

IntroPers,
dr. ter braaklaan 1,
4002 WN tiel,
tel. 03440-15763

Voor leden van bij de NKF
aangesloten verenigingen
(NKV en VKI) is het abon-
nementsgeld inbegrepen in
de contributie. Abonnement
niet-leden binnen de Benelux
f 60,— per jaar.

sluitingsdatum advertenties:

4 weken vóór verschijnen.

Klei/Glas/Keramiek wordt
uitgegeven door IntroPers
in opdracht van de
Nederlandse Keramische Federatie.

Druk: Verschoor Offset, Culemborg

kleiglas keramiek

Het werk moet doorgaan

De veranderingen die zich de laatste tijd in de keramische branche hebben voltrokken, betekenen meer dan het verwisselen van een plaatje op de omslag van een boek waarvan de inhoud gelijk is gebleven. De verandering met de meeste gevolgen is zeker de verplaatsing van het secretariaat van Rijswijk naar De Steeg en de benoeming van een nieuwe secretaris voor AVA, Nedaco, VKI, NKF en FODI. Mr. J. A. J. Kemps, die deze functie per 1 februari van dit jaar officieel bekleedt, werd al onmiddellijk geconfronteerd met het stellen van een aantal prioriteiten teneinde de continuïteit van de werkzaamheden niet al te veel geweld aan te doen.

Wat draaide diende draaiende te worden gehouden en tevens moesten in het nieuwe onderkomen de organisatorische voorwaarden voor het goed functioneren van de meest elementaire secretariaatswerkzaamheden worden opgezet.

Tot een echte kennismaking met de keramische industrie is het eigenlijk nog niet gekomen, dat wil zeggen niet tot een 'tastbare' kennismaking. Vandaar ook dat de heer Kemps zo snel mogelijk tijd wil vrijmaken om bedrijfsbezoeken af te leggen en zo te proeven wat de in tekst verwoorde en in die vorm wat abstracte 'belangen' van de keramische industrie nu in de praktijk betekenen. In dat contact met de praktijk ligt voor de nieuwe secretaris een deel van de motivatie voor dit werk. Het secretariaatswerk voor een landelijke branchevereniging is hem niet vreemd, evenmin als de confrontatie van de belangen van zo'n vereniging met de actuele maatschappelijke discussiepunten, een problematiek die ook in zijn nieuwe werk - namelijk het ontgrondingsbeleid - veel aandacht zal vragen.

Meer over de visie van de heer Kemps op het verrichten van secretariaatswerkzaamheden voor landelijke brancheverenigingen vindt u op pag. 24.

Inhoud

| | pag. |
|---|------|
| Het werk moet doorgaan | 9 |
| Evaluatie van klei-afzettingen voor de grofkeramische industrie | 10 |
| Verslag conferentie 'New trends in refractory materials' | 17 |
| Energiebesparing in de emailleerindustrie | 18 |
| Jaarvergadering NKV, afdeling email | 21 |
| Brunsemse klei in poedervorm | 22 |
| Secretaris kan mede richting geven aan het beleid | 24 |
| Agenda | 25 |
| Uit de vakpers | 26 |
| Boeken | 28 |
| Actueel | 29 |

3. De grondstof klei

De essentiële bestanddelen van een grofkeramische massa zijn: kleimineralen, vulstoffen en vloeimiddelen.

Kleimineralen

De in keramisch opzicht belangrijkste kleimineralen zijn kaoliet, illiet en de zwellende kleimineralen, smektiëten genaamd, zoals montmorilloniet en mengmineralen van illiet en montmorilloniet. In klei-afzettingen voor de grofkeramiek komen de verschillende kleimineralen gewoonlijk in wisselende percentages naast elkaar voor. Illiet is doorgaans het

erkst 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 droogeienschappen ongunstig. De droogkrimp, die aanleiding kan zijn tot scheurvorming blijft dan namelijk niet beperkt tot de eerste droogfase, waarin de waterverdamping aan het oppervlak van de vormlingen plaatsvindt.

Vormlingen uit smektiëthoudende kleien krimpen in de laatste droogfase na plaatselijke verschillen in contractie kunnen de spanningen in de reeds starre vormlingen zo hoog doen oplopen, dat deze scheuren [4].

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. Verreweg het grootste deel van de kleimineralen (in de Nederlandse kleien gewoonlijk meer dan 90%) bevindt zich in de korrelfractie kleiner dan 20 μm , terwijl vaak meer dan tweederde deel van alle kleimineralen in de fractie kleiner dan 2 μm wordt aangetroffen.

De gehalten aan deeltjes kleiner dan 2 μm en kleiner dan 10 μm 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 [5].

De beoordelingswijze is alleen bruikbaar, wanneer in mineralogisch opzicht aan elkaar verwante kleien met elkaar worden vergeleken.

Vulstoffen

Vulstoffen zijn de in een kleimassa aanwezige niet plastisch vervormbare stoffen, die de massa versralen, het watergehalte bij de vormgeving beperken en er voor zorgen, dat droog- en bakrimp niet hinderlijk groot worden.

In de grofkeramiek gebruikt men bij voorkeur kleien, waarin deze vulstoffen, voornamelijk kwarts, al in voldoende mate van nature aanwezig zijn.

Kwarts komt zowel in de grove, als in de fijne korrelfracties voor. In de grove korrelfracties overheerst kwarts, doch ook in de korrelfractie kleiner dan 2 μm kunnen zich aanzienlijke hoeveelheden kwarts bevinden; in Nederlandse kleien bijvoorbeeld tot 30%.

De aanwezigheid van kwarts is niet in alle opzichten gunstig voor het technologisch gedrag van een kleimassa. De met volumeverandering gepaard gaande omkeerbare kristalomzetting van kwarts bij 575°C bemoeilijkt namelijk

onder meer de schadevrije koeling van het produkt in de oven.

Die koelgevoeligheid is overigens afhankelijk van de mate van sintering die de massa heeft ondergaan. Vooral het fijne kwarts wordt bij de sintering opgenomen in de smeltfase en draagt dan tijdens de koeling niet meer tot een eventueel fatale spanningsopbouw bij. Goed gesinterde produkten zijn dan ook veel minder koelgevoelig dan slap gebak.

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. Ande-

| Eigenschappen | Eisen met betrekking tot bijvoorbeeld: |
|----------------------------------|---|
| <i>Afmetingen:</i> | maattoleranties |
| <i>uiterlijke kenmerken</i> | kleurigheid vormafwijkingen beschadigingen |
| <i>kleurbestendigheid</i> | concentratie van uitslagvormende zouten |
| <i>duurzaamheid</i> | concentratie van verweringszouten vorstbestandheid bestandheid tegen chemische aantasting vochtadsorptiedilatatie slijtvastheid |
| <i>mechanische eigenschappen</i> | sterkte bij rustende of stotende belasting |
| <i>hygrisch gedrag</i> | wateropslagcapaciteit waterdoorlating wateraanzuignelheid |
| <i>thermisch gedrag</i> | warmtegeleiding bestandheid tegen temperatuurwisselingen uitzetting en krimp |
| <i>akoestisch gedrag</i> | geluidsabsorptie en isolatie in constructie |
| <i>verwerkingseigenschappen</i> | mechanische bewerkbaarheid mortelhechting |

Figuur 1: Eisenpakket van grofkeramiek.

re vaak in klei aangetroffen vloeimiddelen zijn onder meer calciet, dolomiet en hematiet. Dit laatste mineraal is vooral in een reducerende atmosfeer een sterk vloeimiddel. Bij baktemperaturen boven 1100°C wordt veldspaat een vloeimiddel. 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, alsmede door de samenstelling van de ovenatmosfeer. Als vuistregel voor het ontstaan van een witte tot gele scherf geldt volgens Seger, dat het quotiënt:

$$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

van de klei kleiner dient te zijn dan 0,20. Bij quotiënten groter dan 0,20 is de bakkleur rood, indien het bakproces in een oxiderende atmosfeer plaatsvindt en de verhouding:

$$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$$

groter is dan 0,5.

Wanneer de laatstbedoelde verhouding kleiner is dan 0,5, blijkt bij baktemperaturen boven 1040°C een gele scherf gevormd te worden.

De tint van een scherf wordt in het algemeen dieper en donkerder naarmate het produkt sterker wordt gesinterd. De relaties tussen bakkrimp, sinterregime en bakkleur kunnen door middel van bakproeven worden vastgesteld [6].

Verontreinigingen in de klei

Tot verontreinigingen in een klei worden in de eerste plaats concreties en andere grove harde of taaië bestanddelen gerekend. Hun samenstelling is à priori verdacht. Ze zijn vaak moeilijk uit de grondstof af te scheiden en kunnen meestal in onvoldoende mate 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. Zij kunnen bovendien machinestoringen veroorzaken. In dit verband dient bij exploratie van klei-afzettingen bijzonder nauwkeurig gelet te worden op schroot, harde gesteenten, hout, wortels, schelpresten, fossielen, grofkorrelige ijzeroxiden, pyrietknollen

en in sommige streken ook op grofkristallijne carbonaten en sulfaten.

De belangrijkste in fijn verdeelde vorm voorkomende verontreinigingen zijn sulfaten, sulfiden (FeS_2), humus, fluoriden en in sommige kleien vanadiumzouten. Sulfaten en sulfiden kunnen aanleiding geven tot ververing of tot vorming van een witte uitslag op het produkt. Ze belasten door partiële ontleding tijdens het bakproces bovendien het milieu.

Fijn verdeelde humus verslechtert vooral in percentages boven 2% de droog-eigenschappen. Een toeneming van het humusgehalte met 1% verhoogt het vormgevingswatergehalte bij een gegeven consistentie bijvoorbeeld met 3 à 4%. In ijzerrijke kleien kan de aanwezigheid van humus reductieverschijnselen in de kern van de produkten doen ontstaan, indien de oxidatie van de scherf bij de opwarming in de oven niet bij 800°C is voltooid [7].

De tijdens het bakproces afgevoerde fluoriden belasten het milieu. De fluor-emissies van de Nederlandse grofkeramische industrie zijn overigens niet verontrustend. Het fluorgehalte van de Nederlandse kleien is meestal lager dan 0,05%. Het gehalte is in het algemeen hoger naarmate de klei vetter is. Afhankelijk van de samenstelling van de massa en de omstandigheden waaronder het bakproces plaatsvindt, blijft meer of minder fluoride in het gebakken produkt achter. Vooral kalkhoudende kleien blijken een geringe fluoruitworp te veroorzaken.

Vanadiumzouten zijn vooral in wit- tot geelbakkende kleien hinderlijk. Ze kunnen een meestal groene uitslag op het gereede produkt doen ontstaan.

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

4. Evaluatie van klei-afzettingen

4.1 Inleiding

Het relatiepatroon in figuur 2 wil, kloks-gewijs rondgaande, uitbeelden, dat de van een toegepast grofkeramisch produkt verlangde eigenschappen, via een keten van eisen, die aan halffabrikaten, bewerkingen en vormmassa worden gesteld, ten slotte uitmonden bij de eisen waaraan een natuurlijke grondstof moet voldoen - en teruggaande, dat de eigen-

schappen van een gegeven natuurlijke grondstof via een keten van mogelijkheden, die activiteiten, bewerkingen, toelagstoffen 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 klei-afzettingen in technisch opzicht in principe voor exploitatie in aanmerking komen.

Veel moeilijker is een technische en economische evaluatie van een klei-afzetting 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 klei-afzetting, 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 klei-afzetting is daarom een gedetailleerde karakteristiek van die afzetting onontbeerlijk en dient hiervoor voldoende vergelijkingsmateriaal te beschikken.

Getracht zal worden, de elementen aan te geven, waaruit een dergelijke karakteristiek zou kunnen bestaan. Eerst zal worden ingegaan op de gewenste geologische en petrografische informatie; daarna komt de technologische karakteristiek aan de orde.

4.2 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 klei-afzettingen
- uitgebreidheid, dikte en verloop van de afzetting, grondwaterpeil en de

Figuur 2: relatiepatroon van produkten, halfabrikaten, grondstoffen, bewerkingen en activiteiten met betrekking tot gestelde eisen en geboden mogelijkheden.

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 stukgrootte-verdeling.

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 van de doelstellingen van de exploratie.

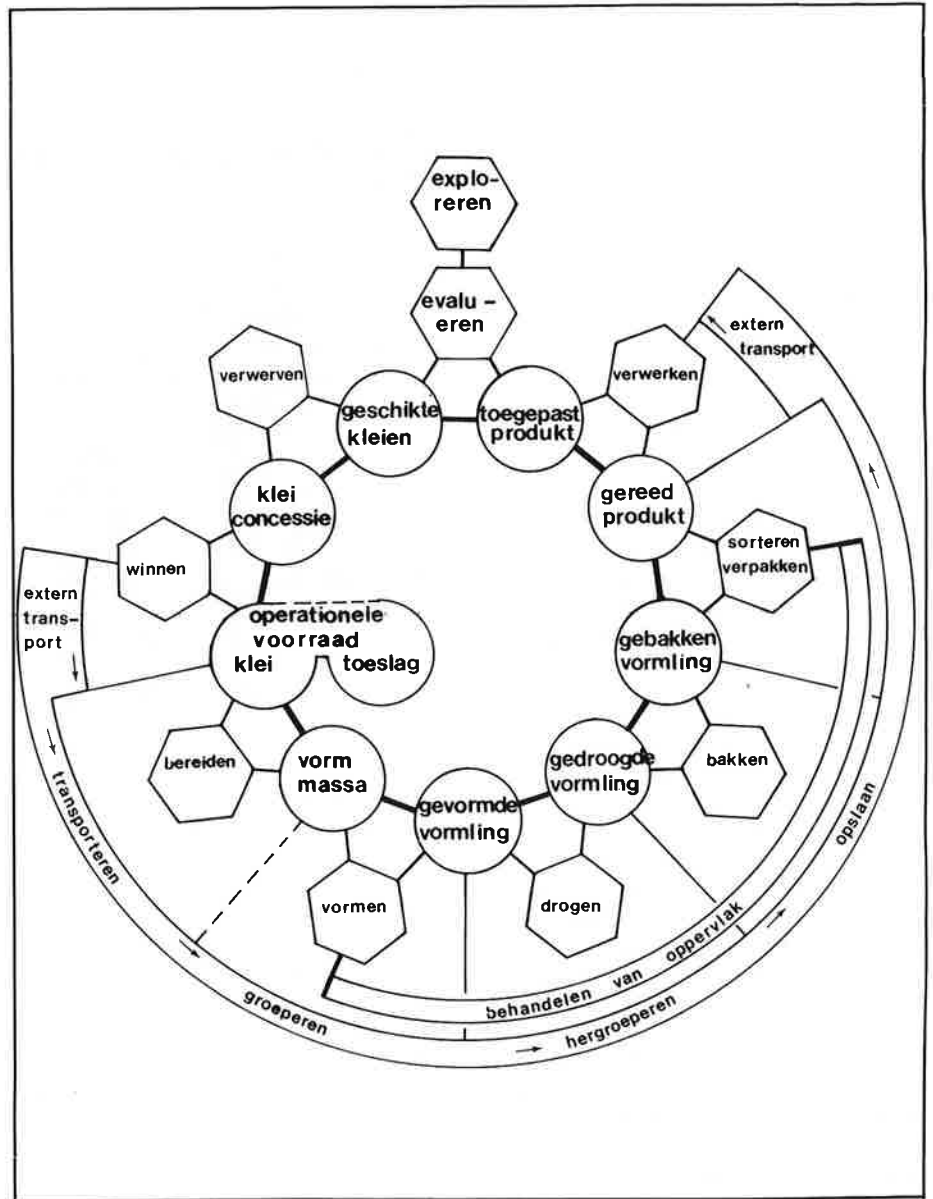
De onderlinge afstand varieert gewoonlijk tussen 25 m. en 500 m. De diepte tussen 2,5 m. en 50 m.

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 [8].

4.3 Technologische karakteristiek

4.3.1 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 één 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. Gekozen is hier voor een degelijk, doch beknopt gehouden program van onderzoek. Het omvat per samengesteld monster van minimaal 15 kg. 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 onderkenningproeven opgenomen met betrekking tot het vormgedrag, het drooggedrag, de eigenschappen van het gedroogde monster, het bakgedrag en de eigenschappen van het gebakken monster.

4.3.2 Mineralogische samenstelling

Het mineralogisch onderzoek is onontbeerlijk voor het begrijpen van het technologisch gedrag van een klei. Het

verschafft, aan de hand van 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 µm, de fractie 10 - 25 µm en de fractie > 25 µm.)

Vooraf de kennis van het gehalte aan de verschillende kleimineralen verdiept het inzicht in het technologisch gedrag. Het kwartsgehalte in de verschillende korrelfracties geeft, zoals besproken, nuttige aanwijzingen over het te verwachten koelgedrag. Voorts is ook de detectie van carbonaten, sulfaten en sulfiden zoals pyriet van belang.

In de door de Nederlandse grofkeramische industrie geëxploiteerde kleigrond-

Figuur 3: consistentiecontrole met het pfefferkornapparaat bij de vervaardiging van handvormstenen.



den varieert het gehalte aan kleimineralen van 20 tot 55%. Het gemiddelde gehalte bedraagt circa 30%, opgebouwd uit gemiddeld 6% kaolimiet, 12% illiet en 12% zwellende mengmineralen.

4.3.3 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 halflogarithmische sommatiecurve weergegeven. Voor een globale karakterisering van kleien in granulometrisch opzicht volstaat men in Nederland meestal met de opgave van de korrelfracties $> 125 \mu\text{m}$, $< 10 \mu\text{m}$ (leemgehalte) [9] en soms mede van $< 2 \mu\text{m}$ (lutumgehalte).

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

4.3.4 Totaalspecifiek oppervlak

Onder het specifiek oppervlak van een korrelmassa verstaat men de som van de oppervlakken van de korrels per massa-eenheid. Het wordt gewoonlijk uitgedrukt in m^2/g . De meest bekende bepalingsmethode is die van Brunauer, Emmet en Teller, BET-methode genaamd. Hierbij wordt het specifiek oppervlak berekend uit de gemeten adsorptie van stikstof aan het oppervlak van de deeltjes. Stikstof is niet polair en dringt in het bijzonder bij zwellende kleimineralen niet in de kleideeltjes door. Polaire watermoleculen doen dit wel.

Dyal en Hendricks maakten voor de bepaling van het specifiek oppervlak gebruik van het polaire aethyleenglycol en betrokken daardoor ook het bedoelde inwendige oppervlak in de uitkomst [10]. Dit zogenaamde totaal specifiek oppervlak blijkt voor kaoliniet te variëren tussen 10 en $60 \text{m}^2/\text{g}$, voor illiet tussen 80 en $150 \text{m}^2/\text{g}$ en voor montmorilloniet tussen 500 en $800 \text{m}^2/\text{g}$.

Het totaal specifiek oppervlak van de in de Nederlandse industrie gebruikte klei-

massa's varieert van 35 tot $150 \text{m}^2/\text{g}$. Kleimassa's met een hoger specifiek oppervlak bevatten veel zwellende kleimineralen en worden vaak ongeschikt bevonden voor gebruik in de keramische industrie [11].

Het totaal specifiek oppervlak blijft onder meer in sterke mate het plastisch gedrag en de droogeigenschappen te bepalen [1], [4].

Met goede benadering is het totaal specifiek oppervlak recht evenredig met de adsorptiecapaciteit voor natriumacetaat van de klei. Ook is het, bij gegeven luchtvochtigheden lager dan 80%, recht evenredig met het evengewichtswatergehalte van de klei [18]. Het totaal specifiek oppervlak wordt dan ook wel via een ijking afgeleid uit de eenvoudiger bepaling van het evengewichtswatergehalte bij een relatieve vochtigheid van 75% [12].

4.3.5 Chemische analyse

Een chemische analyse, die beperkt blijft tot de vaststelling van de gehalten aan Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O gloeiverlies, humus, CO_2 uit carbonaat, in water oplosbaar SO_4 , S-totaal en F⁻, biedt in het algemeen ruim voldoende informatie.

- De gehalten aan Al_2O_3 , Fe_2O_3 en CaO bepalen de bakkleur van de klei.
- De gehalten aan Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O en Na_2O verschaffen informatie over de hoeveelheid aanwezige vloeimiddelen.
- Door eenvoudigheidshalve te veronderstellen, dat het gloeiverlies (variërend tussen 2 en 14%), de som is van het humusgehalte, het CO_2 uit carbonaat en een restpost, die in hoofdzaak bestaat uit adsorptie- en chemischgebonden water, kan een globale indruk

worden verkregen van de exotherme en endotherme reacties tijdens het bakproces en van het reactiewarmtesaldo [13].

- Het humusgehalte is zoals besproken van invloed op het vormgevingswatergehalte. In de Nederlandse grofkeramische industrie is het gemiddeld circa 1%.
- Kalkarme kleien met Fe_2O_3 -gehalten groter dan 4,5% zijn gevoelig voor het ontstaan van zwarte reductiekernen in de scherf tijdens de opwarming in de oven.
- Een hoger gehalte aan in water oplosbaar SO_4^{2-} dan 0,1% kan aanleiding geven tot het ontstaan van uitslag op het gebakken product.
- 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 uit een oogpunt van milieuzorg van belang.

4.3.6 Vormgedrag

Naar mijn ervaring kan de vervormbaarheid van klei, hoe vreemd dit in 1980 misschien moege klinken, nog steeds het snelst en het meest betrouwbaar worden vastgesteld met de het 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.

Bij de uitrolproef wordt een klompje natte klei zolang op een droge gipsen plaat gekneed 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 Attenberg. De getalwaarden variëren tussen 15% en 30%.

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

De andere eenvoudige onderkeningsproef is die met het Pfefferkornstuijkapparaat [1]. In figuur 3 wordt het apparaat gebruikt voor de consistentiecontrole op een toebereide vormmassa voor handvormstenen.

Door stuijkproeven 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.

De relatie tussen de stijfheid en het watergehalte is in figuur 4 voor een willekeurig gekozen Nederlandse rivierklei weergegeven. Aan dergelijke curven 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.

Ook geven de curven 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 vermijding 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 zal de vervormbaarheid zonder scheurvorming bij een gegeven vormgevingsconsistentie in het algemeen beter zijn, naarmate het verschil tussen het bijbehorende watergehalte en de uitrolgrens groter is.

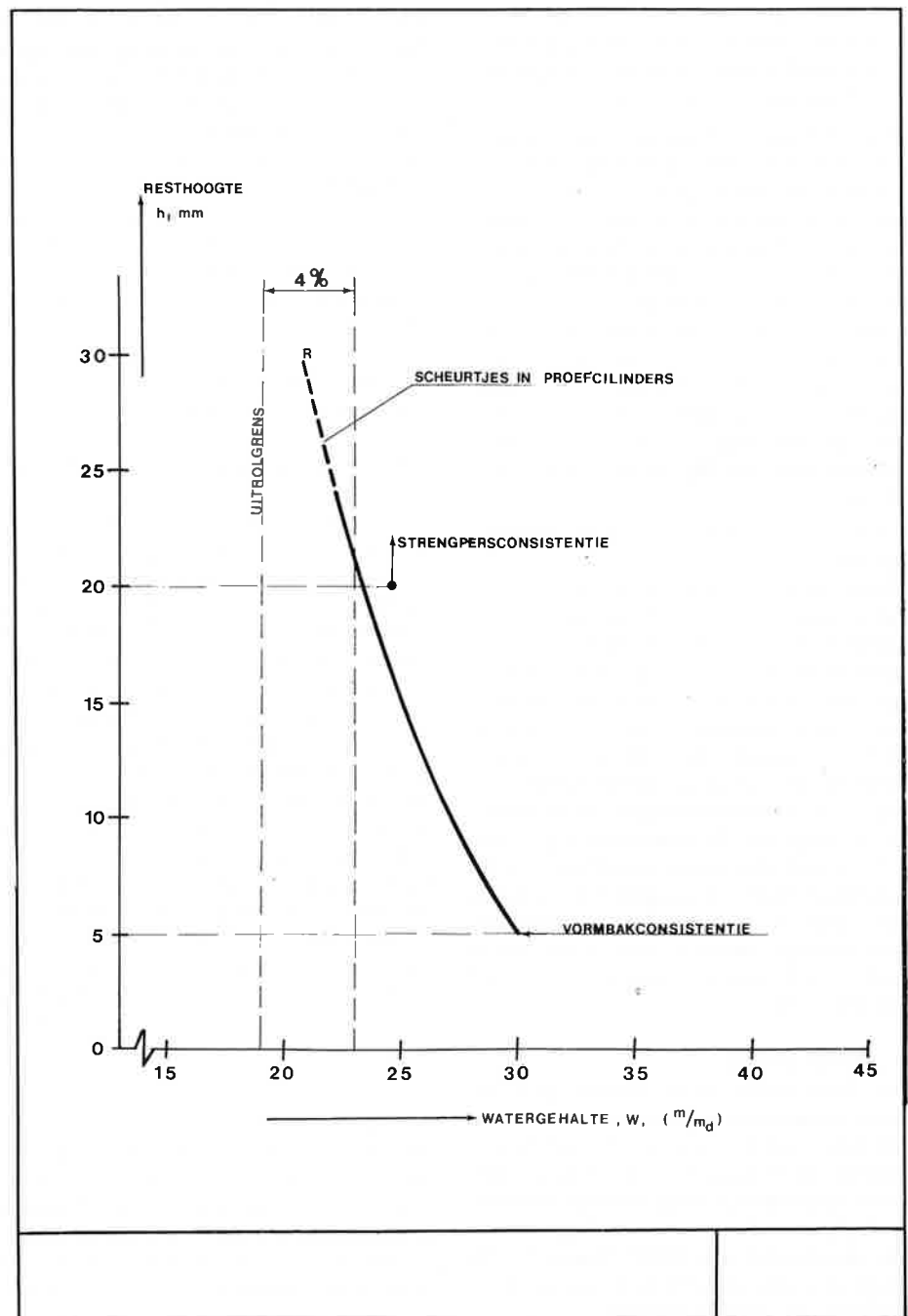
4.3.7 Drooggedrag

De droogeigenschappen van een klei zijn voornamelijk afhankelijk van het

totaal specifiek oppervlak en van het gehalte aan zwellende kleimineralen [4] [14]. 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 gestandaard-



Figuur 4: relatie tussen watergehalte en consistentie.

seerde 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 [11].

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.

4.3.8 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 [8]. 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.

4.3.9 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 (figuur 5). 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 kiest 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 dan de laatstbedoelde temperatuur.

De koelgevoeligheid van de massa kan 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 [15], [16].

4.3.10 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 door-drenkte proefobjecten via een relatief klein verdampend oppervlak langzaam te laten uitdrogen. Eventuele uitslag wordt dan duidelijk zichtbaar.

5. Besluit

Aangegeven werd op welke wijze een waardebepaling van klei-afzettingen voor de grofkeramiek zou kunnen plaatsvinden. Er werd daarbij gewezen op het belang van mogelijkheden tot onderlinge vergelijking van karakteristieken van verschillende kleien.

In de zestiger jaren werd door TNO in samenwerking met enkele andere onderzoekinstellingen en 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 onderzoeken toegepaste analysemethoden te beoordelen [18]. Het onderzoek heeft ruimschoots aan zijn doelstellingen beantwoord.

Nog steeds vormt het in 1970 [17] 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 besproken evaluatiemethode is onder meer gebaseerd op de ervaringen met de resultaten van het bedoelde onderzoek. Waardevolle elementen eruit zijn behouden; elementen die node werden gemist, zijn ingevoegd.

De betekenis van een inventarisatie evaluatie van klei-afzettingen kan als volgt worden samengevat:

- Het onderzoek geeft een inzicht in de voorraden klei, die op grond van hun eigenschappen in aanmerking komen voor gebruik in de grofkeramische industrie.
- Het onderzoek verhoogt het kennisniveau betreffende de basisgrondstof van de grofkeramische industrie en kweekt deskundigheid met betrekking tot de technologie van bouwkeramiek.
- De resultaten van het onderzoek bieden een nuttige vergelijkingsmaatstaf bij de beoordeling van kleien en maken het de industrie mogelijk op verantwoorde wijze beslissingen te nemen over de exploitatie van bepaalde kleigronden.
- De resultaten van het onderzoek zijn ten slotte nog van belang bij de evaluatie van grondstoffen en interessante nieuwe fabricagesystemen in het

buitenland en verstrekken nuttige informatie aan toeleveranciers van duurzame produktiemiddelen.

Literatuur

- [1] Van der Velden, J. H., 'Analyse van de Pfefferkornproef', *Klei en Keramiek* (1979) nr. 3.
- [2] Van der Velden, J. H., 'Een experimenteel droogonderzoek aan keramische vormlingen', *Klei* (1961) nr. 11.
- [3] Van der Velden, J. H., 'Specificatie van het bakproces van grof keramische producten vanuit keramisch-technisch gezichtspunt'. Rapport CIT-TNO nr. 73-01276, dd. 1-6-'73.
- [4] Van der Velden, J. H., 'Uitvoering van het droogproces in de keramische industrie', *Klei en Keramiek* (1978), nr. 11/12.
- [5] Van der Velden, J. H., 'Een empirisch model van Nederlandse Klei', *Klei en Keramiek* (1977) nr. 11/12.
- [6] Douma, G. H., 'De invloed van baktemperatuur en aanhoudtijd op de eigenschappen van het gebakken produkt', *Klei en Keramiek* (1970) nr. 11.
- [7] Douma, G. H., 'Vermageren van vette klei met gecalcineerde klei of zand', *Klei en Keramiek* (1968) nr. 2.
- [8] Bender, W., 'Planung von Ziegelwerken', Bauverlag GmbH, Wiesbaden (1978).
- [9] Van der Velden, J. H., 'Een eenvoudige korrelgrootte-analyse van klei', *Klei en Keramiek* (1979) nr. 11/12.
- [10] Amerongen, H. van, 'Measurement of the specific surface of clays and its Application', *Science of Ceramics*, vol. 3.
- [11] Douma, G. H., 'De bepaling en de betekenis van het specifiek oppervlak van klei', *Klei en Keramiek* (1969) nr. 5.
- [12] Van der Velden, J. H., 'Evenwichtswatergehalte en specifiek oppervlak van kleien, Onderzoekvoorschriften'. Rapport CTI-TNO nr. 78-01607, dd. 20-2-'78.
- [13] Van der Velden, J. H., 'Rekenwaarden t.b.v. de warmte- en stofbalans van het bakproces van keramische produkten'. Rapport CTI-TNO nr. 72-01662, dd. 20-4-'72.
- [14] Klugt, L. J. A. R. van der, 'Kunstmatig drogen en de fysische aspecten die daarbij een rol spelen', *Klei en Keramiek* (1964) nr. 1.
- [15] Van der Velden, J. H., 'Das Brennverhalten und sein Verhältnis zur Art des Ofenbesatzes und zur Scherbendicke', *Ziegelindustrie* (1977) nr. 1.
- [16] Van der Velden, J. H., 'Some aspects of the specification of the vitrification process of products of the heavy clay industry'. Transactions of the XIIIth International Ceramics Congress.
- [17] Amerongen, H. van, en Van der Velden, J. H., 'Samenstelling en eigenschappen van 31 kleisoorten Deel I en II'. Rapport CTI-TNO nr. 70-04032, dd. 1-11-'70.
- [18] Amerongen, H. van, 'Klei als grondstof voor de keramische industrie', *Klei en Keramiek* (1967) nr. 3.

Rond 85 deelnemers uit zeven landen kwamen op 20 en 21 maart in Brussel bijeen voor een internationale conferentie over 'New Trends in Refractory Materials'.

Deze conferentie werd georganiseerd door de 'Belgische Vereniging voor de studie van glas en keramische materialen' onder voorzitterschap van prof. dr. E. Plumat.

In 23 lezingen van hoog niveau kwamen de volgende thema's aan de orde: vuurvaste materialen uit nitriden en carbiden, nieuwe ideeën en processen, vuurvaste vezels, eigenschappen en metingen, industriële toepassingen.

Ongeveer de helft van de lezingen was praktisch gericht. Genoemd kunnen worden: energiebesparing (door het gebruik van dunwandig ovenmateriaal uit SiC, het gebruik van isolatie uit vezels, het ontwikkelen van een lichtgewicht tunnelovenwagen), het repareren van ovens en het beschermen van vuurvaste delen door het opspuiten van een chemisch reactief mengsel resp. plasma-sputten, het gebruik van ethylsilikaat als bindmiddel, het meten van warmtegeleidingscoëfficiënt en thermische vermoeiings-verschijnselen en vuurvast dat wordt gebruikt bij het continu gieten van staal.

Anderzijds kwamen ook nieuwere ontwikkelingen aan bod, zoals de eigenschappen en vorming van Si₃N₄ (sintering in lucht, nitrering van amorf SiO₂ in ammonia-atmosfeer, invloed van oxidatie op mechanische eigenschappen), eigenschappen van AlN, het sintergedrag van systemen ZnO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ en Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂, de oplosbaarheid van enkele vuurvaste oxiden in nikkel bij 1400°C, de kinetiek van het heetpersen, eigenschappen van aardalkalizerconaten (o.a. interessant voor MHD-toepassingen).

Door de goede mogelijkheid tot discussie, zowel na de lezingen, die vrijwel alle keurig binnen het tijdschema bleven, als tijdens de voortreffelijke lunches en diner, was er een intensief contact tussen de deelnemers. Er waren jammer genoeg zowel weinig vuurvastgebruikers als Nederlanders onder de deelnemers. Terecht kon prof. Plumat bij zijn slotwoord terugzien op een geslaagde conferentie.

Dr. Ir. C. A. M. Siskens.

Figuur 5: dilatometercurve van een kalkhoudende klei.

