

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 19774 N

## Thema

Rehydroxilierung des Phasenbestandes großformatiger Steingutwandfliesen als Ursache zeitabhängiger Wölbungen

## Berichtszeitraum

01.12.2017 – 30.11.2019

## Forschungsvereinigung

FDKG

## Forschungseinrichtung

Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe -Glas/Keramik- GmbH

Höhr-Grenzhausen, 08.06.2020

Ort, Datum

Marcel Engels

Projektleiter Silikatkeramik des FGK GmbH

## **Einführung**

Während der Produktion von porösen, großformatigen Steingutfliesen zeigen sich nach dem Schnellbrand bis hin nach Lieferung an den Kunden teilweise über Monate hinweg konkave Nachwölbungen der Produkte. Nachwölbungen treten ausschließlich an glasierten Produkten auf. Dehnungen des Scherbens führen unter einseitiger Rückhaltung der Glasur zu einer konkaven Verformung. Es wurde in der Literatur beschrieben, dass diesen Deformationen eine Einlagerung von Feuchte aus der Umgebungsluft zugrunde liegt, die zu einer Dehnung des Scherbens verursacht. Diese Feuchtedehnung wurde bereits von Schurecht et al. [Sch1928; Sch1929a; Sch1929b] beschrieben und geht mit einer Massezunahme einher. Die genauen Adsorptionsmechanismen der Umgebungsfeuchte in gebrannten Tonkeramiken wurden durch Wilson et al. [Cle2015; Wil2012] untersucht, blieben bislang jedoch, auch auf Grund der eingesetzten Messmethoden, hinsichtlich des Einflusses der modernen Prozesstechnik und Phasenzusammensetzung keramischer Werkstoffe unbeschrieben.

Im Rahmen des geförderten Forschungsvorhabens wurden Ursachen der Nachwölbung selbst und der langfristigen Effekte, sowie deren Nachweismöglichkeiten untersucht. Generelle Maßnahmen zur Einflussnahme werden aufgezeigt. Neben der Einflussnahme auf der unmittelbaren Nachwölbung über den Zeitraum von wenigen Tagen durch eine Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten der Glasur und der Masse, wurde der phrasierte Ablauf der Feuchtedehnung untersucht. Da Feuchte sich jedoch nicht nur physikalisch in das Porensystem einlagert, sondern auch chemisch in Übergangsphasen aus dem thermischen Zerfall der Tonminerale (RHX-Rehydroxilierung), die im modernen Schnellbrand nicht vollständig umgesetzt werden, unterscheiden sich die Wirkmechanismen zunehmend vom traditionellen Brand. Auf Grund der Untersuchung dieser Effekte werden Maßnahmen zur Eindämmung dieser Alterungseffekte durch eine geeignete Rohstoffauswahl und durch Anpassung der thermischen Prozesstechnik aufgezeigt. Dabei kann eine Feuchteaufnahme und einer entsprechenden Reaktion in hoch-, aber auch niedrigporösen Systemen nicht gänzlich vermieden werden.

### **Autoren:**

M. Eng. Sebastian Sänger  
Ir. Marcel Engels

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Wirtschaftliche Problemstellung</b> .....	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Wissenschaftlich-technische Problemstellung</b> .....	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum</b> .....	<b>6</b>
3.1	Arbeitspaket 1: Bestandsaufnahme hinsichtlich der Produktproblematik und der Krümmungsmessung .....	7
3.1.1	Werksübergreifende Evaluierung der Krümmungsproblematik, Beschaffung von Prüfkörpern und Rohstoffen .....	7
3.1.2	Validierung der Prüfmethoden .....	10
3.2	Arbeitspaket 2: Analytische Ermittlung zeitabhängiger Strukturveränderungen durch RHX .....	13
3.2.1	Umfangreiche Charakterisierung der Pressmassen.....	13
3.2.2	Nachweiseignung analytischer Verfahren zur Dokumentation von Alterungseffekten an Produkten.....	18
3.2.3	Veränderungen der keram-technischen Eigenschaften bei hydrothormaler Belastung ....	27
3.3	Arbeitspaket 3: Untersuchungen zur praktischen Einflussnahme auf die RHX resp. Wölbungsproblematik.....	27
3.3.1	Untersuchung der Versatz- und Phasenzusammensetzung im Hinblick auf das Deformationsverhalten keramischer Fliesen.....	29
3.3.2	Untersuchung gealterter Probekörper.....	39
3.2	Untersuchung der Formgebungsparameter .....	43
3.3	Applikation geeigneter Glasursysteme mit zielorientierter Einstellung der Scherben-Glasur-Grenzflächenspannung.....	43
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen</b> .....	<b>46</b>
<b>6</b>	<b>Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben</b> .....	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit</b> .....	<b>47</b>
<b>8</b>	<b>Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens</b> .....	<b>47</b>
<b>9</b>	<b>Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft</b> .....	<b>49</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>50</b>
<b>11</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>52</b>
<b>12</b>	<b>Anhänge</b> .....	<b>54</b>

## 1 Wirtschaftliche Problemstellung

Über ein Drittel der deutschen Fliesenproduktion wird bereits in Großformaten hergestellt, Tendenz steigend. Die Wölbungsproblematik verschärft sich dabei erfahrungsgemäß mit zunehmender Formatgröße und abnehmender Scherbenstärke. Durch eine zielgerichtete Ofenführung wölben die Hersteller ihre Produkte *konvex* vor. Durch die, durch die Dehnung des Scherbens verursachte, *konkave Nachwölbung* während der Lagerung verformen sich die Fliesen und richten sich schließlich plan aus. Verpackung und Versand sind so erst nach 2 – 7 Tagen möglich. Die Lieferfristen sind deutlich länger, Lagervolumen muss für die „Alterung“ vorgehalten werden und einige etablierte Glasursysteme können auf Großformaten nicht eingesetzt werden.

Ein beträchtlicher Teil des wirtschaftlichen Schadens entsteht durch die geringe Kalkulierbarkeit der Nachwölbungen. Das Maß der Deformationen ist häufig, auch innerhalb des Produktionszeitraumes des gleichen Produktes, unterschiedlich. Die konvexe Vorwölbung schien so langfristig ungeeignet, um konkurrenzfähig auf dem Marktsegment der Großformate zu bleiben. Aus den höheren Produktionskosten im Vergleich zu Produzenten aus Asien, dem Nahen Osten und auch Europa, resultiert die Marktbesetzung im Hochpreissegment mit der notwendigen Produktgüte. Bereits heute beträgt der dadurch bedingte Kaufpreisverlust der deutschen Industrie ca. 15 Mio. €/a. Wegen des hohen Anteils an Wandfliesen, ist die deutsche Fliesenindustrie besonders betroffen.

Auf dieser Basis ist die Fertigung in maximaler Effizienz unabdingbar. Sich bietende Einsparpotentiale, wie etwa eine Reduzierung der Fliesenstärke, müssen genutzt werden. Nicht nur die reinen Rohstoffeinsparungen sind hier einzukalkulieren, auch damit verbundene geringere Lager- und Transportkosten, vor allem jedoch die Einsparung von Energie bei Trocknung und Brand. Eine Reduzierung der Fliesenstärken um einen Millimeter bringt eine signifikante Senkung der Produktionskosten. Nachwölbungseffekte verstärken sich jedoch mit abnehmender Scherbenstärke. Auf Nachwölbung sind bereits jetzt 2 - 5 % des Bruches und der Reklamationen zurückzuführen.

Der deutsche Fliesenmarkt ist nach Ceram Unie [Ceram Unie - The European Ceramic Industry Association 2012] durch italienische Produkte bestimmt, obgleich die Fliesenindustrie dort mindestens einen Teil ihrer Tone aus Deutschland importieren muss, insofern ist die deutsche Industrie in einem logistischen Wettbewerbsvorteil, welcher sich bei entsprechender Produktgüte und Gestaltungsfreiheit perspektivisch auch in dem Zugewinn von Marktanteilen äußern wird. Das Forschungsvorhaben soll einen signifikanten Beitrag zur Qualitätsverbesserung und der Wettbewerbsfähigkeit leisten.

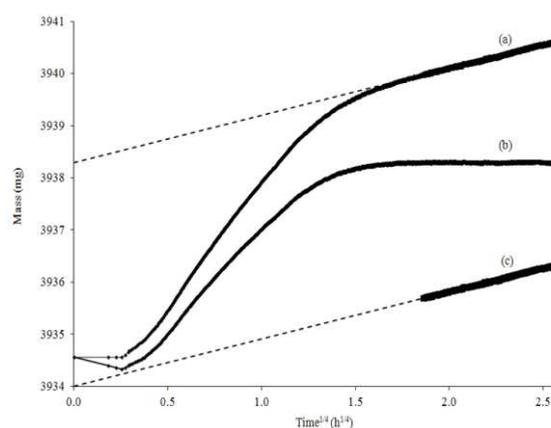
## 2 Wissenschaftlich-technische Problemstellung

Krümmungen sind an verschiedenen Positionen in der Prozesskette und mit steigender Formatgröße von Bedeutung. Bereits bei der Formgebung entstehen Krümmungen durch Einpressen und Ausstoßen des Fliesenmaterials. In der Literatur werden Krümmungen Eigenspannungen im Material zugeschrieben, welche durch Formgebung, das Glasursystem und Brand eingebracht werden [Far2004; Pag2009; Can2000; Can2008b; Can2010; Can2008a]. Bei letzterem wurde im Wesentlichen die Handhabung der Sturzkühlung nach dem Schnellbrand als ursächlich identifiziert. Die Reaktionszeit der Mineralbestandteile zur

Ausbildung von stabilem Scherbenmaterial ist im Schnellbrand bekanntermaßen sehr kurz, die vollständige Umsetzung der Tonminerale hierdurch erwartungsgemäß sehr stark eingeschränkt.

Durch ungleichen Energieeintrag an Ober- und Unterseite der Produkte während des Brandes können schwindungsgesteuert Krümmungen voreingestellt werden [Eli1980]. Diese Effekte werden zur Entwicklung einer konvexen Vorwölbung und damit zur Kompensation der Nachwölbung genutzt. Hoens hat bereits in den 60er Jahren für den traditionellen Brand das Spannungsprofil im Zusammenhang mit den spezifischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (AK,  $\alpha$ ) von Glasur und Scherben beschrieben [Hoe1965]. Zur Sicherstellung der Haarrissbeständigkeit, welche auf die Feuchtedehnung zurückzuführen ist, wird der AK des Scherbens etwas überhöht um die Glasur unter Druckspannung zu setzen. Die Nachwölbung folgt diesem Spannungsprofil.

*Schurecht et al.* [Sch1928] haben erstmals 1928 den Verformungseffekt als Folge von Wasseraufnahme, der Feuchtedehnung, beschrieben. Feuchtedehnung in silikatkeramischen Systemen ist inzwischen in Form eines genormten Prüfverfahrens (DIN EN ISO 10545-10) durch Auslagerung in kochendem Wasser zu erfassen. In DIN EN ISO 10545-11 werden keramische Fliesen hinsichtlich der Rissbeständigkeit der Glasur nach einer Autoklavbelastung untersucht, die ebenfalls in direktem Zusammenhang mit der Feuchtedehnung steht. *Lehnhäuser* [Leh1999] gibt hierzu einen Grenzwert von  $\Delta L/L_0 = 0,06\%$  des Scherbens zur Vermeidung von Glasurrissen an. Im Autoklavversuch mit einer Dampfdruckbelastung über zwei Stunden von ca. 500 kPa, was einer Dampftemperatur von ca. 159°C entspricht, können nachweislich auch Nachwölbungen reproduziert werden.



**Abbildung 1** Masseentwicklung eines keramischen Scherbens über die Zeit [Cle2013]

*Schneider et al.* [Sch1972] unterteilt die Feuchtigkeitsaufnahme des Scherbens in eine physikalische Feuchtedehnung durch kapillare Wasseraufnahme und Umverteilung und die zeitbestimmte chemische Wasseraufnahme. Er führt die chemische Wassereinlagerung hauptsächlich auf eine allmähliche Hydrolyse der Glasphase zurück, wobei die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder unter Volumenzunahme in amorphe Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) übergehen [Zhu2000]. In neuerer Literatur hingegen [Cle2013] [Cle2012] [Inc2014] wird die Rehydroxilierung (RHX) amorpher Zwischenphasen, die aus dem thermischen Übergang der Tonminerale beim Brand hervorgehen, für die Feuchtedehnung verantwortlich gemacht. Dazu wurde die Masseentwicklung von Schnellbrandscherben untersucht (Abbildung 1). Dieser Aspekt ist wichtig hinsichtlich der Massen Zusammensetzung und des Brennregimes, und ist Fokus der Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens.

Eine genaue Zuordnung der Effekte auf die Nachwölbung wurde bislang nicht vorgenommen. Im Rahmen des Projektes wurden nun die Kenntnisse aus der Literatur auf die aktuelle Problemstellung hin untersucht. Die Zielstellung war die Richtung und wenn möglich