

LEHRBUCH

Jens Götze
Matthias Göbbels

Einführung in die Angewandte Mineralogie

2. Auflage



Springer Spektrum

Einführung in die Angewandte Mineralogie

Jens Götze • Matthias Göbbels

Einführung in die Angewandte Mineralogie

2. Auflage



Springer Spektrum

Jens Götze
Institut für Mineralogie
TU Bergakademie Freiberg
Freiberg, Deutschland

Matthias Göbbels
Lehrstuhl für Mineralogie
GeoZentrum Nordbayern
Erlangen, Deutschland

ISBN 978-3-662-70387-8 ISBN 978-3-662-70388-5 (eBook)
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-70388-5>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <https://portal.dnb.de> abrufbar.

© Der/die Herausgeber bzw. der/die Autor(en), exklusiv lizenziert an Springer-Verlag GmbH, DE, ein Teil von Springer Nature 2017, 2025

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von allgemein beschreibenden Bezeichnungen, Marken, Unternehmensnamen etc. in diesem Werk bedeutet nicht, dass diese frei durch jede Person benutzt werden dürfen. Die Berechtigung zur Benutzung unterliegt, auch ohne gesonderten Hinweis hierzu, den Regeln des Markenrechts. Die Rechte des/der jeweiligen Zeicheninhaber*in sind zu beachten.

Der Verlag, die Autor*innen und die Herausgeber*innen gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autor*innen oder die Herausgeber*innen übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Planung/Lektorat: Simon Shah-Rohlf's

Springer Spektrum ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer-Verlag GmbH, DE und ist ein Teil von Springer Nature.

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

Wenn Sie dieses Produkt entsorgen, geben Sie das Papier bitte zum Recycling.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Einführung in Materialien und Stoffsysteme	3
2.1	Einkristalle	4
2.1.1	Chemische Abweichung von der Stöchiometrie	4
2.1.2	Strukturelle Baufehler	6
2.2	Keramiken	11
2.3	Stoffsysteme	13
2.3.1	Beispielsystem CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	15
2.4	Materialeigenschaften	19
2.4.1	Mechanische Eigenschaften	19
2.4.2	Thermische Eigenschaften	20
	Weiterführende Literatur	21
3	Anorganisch-nichtmetallische Rohstoffe	23
3.1	Naturstein	25
3.1.1	Stoffbestand und Gefüge von Natursteinen	26
3.1.2	Physikalisch-technische Eigenschaften	27
3.1.3	Gewinnung und Nutzung von Naturstein	30
3.2	Sand und Kies	31
3.2.1	Entstehung und Lagerstättentypen	32
3.2.2	Stoffbestand und chemische Eigenschaften	32
3.2.3	Granulometrische Eigenschaften	34
3.2.4	Gewinnung und Aufbereitung	35
3.2.5	Einsatz von Sanden und Kiesen in der Industrie	35
3.3	Tonrohstoffe	36
3.3.1	Struktur und Klassifikation der Tonminerale	37
3.3.2	Feuerfeste Tone	39
3.3.3	Grobkeramische Tone	39
3.3.4	Spezialtone – Kaolin	40
3.3.5	Spezialtone – Bentonit	42

3.4	Quarz und SiO ₂ -Rohstoffe	43
3.4.1	Das SiO ₂ -System	43
3.4.2	Realstruktur von Quarz	45
3.4.3	Geologische Bildung von Quarzrohstoffen	47
3.4.4	Industrielle Verwendung	48
3.5	Feldspat	50
3.5.1	Struktur der Feldspäte	50
3.5.2	Feldspat-Rohstoffe	51
3.5.3	Geologische Bildungsbedingungen und Lagerstätten von Feldspäten	53
3.6	Glimmer	54
3.7	Karbonate	56
3.7.1	Ungebrannte Karbonatgesteine	57
3.7.2	Brannkalk, Sinterdolomit und Sintermagnesit	58
3.7.3	Kalkstein für die Zementproduktion	59
3.7.4	Lagerstätten von Karbonatgesteinen	60
3.8	Sulfate	60
3.9	Zeolithe	62
3.9.1	Struktur	63
3.9.2	Eigenschaften und Anwendungen	64
3.9.3	Natürliche Vorkommen und Synthese	64
3.10	Mineralische Füllstoffe	65
3.11	Edelsteine	66
3.11.1	Klassifikation und Bildung von Edelsteinen	67
3.11.2	Eigenschaften und Bestimmungsmethoden	68
3.11.3	Edelsteinbearbeitung	71
3.12	Evaporite	72
3.13	Weitere Industrieminerale	73
3.13.1	Fluorit	73
3.13.2	Baryt	73
3.13.3	Graphit	74
3.13.4	Wollastonit	74
3.13.5	Zirkon/Baddeleyit	74
3.13.6	Granat -Gruppe	75
3.13.7	Olivin	75
3.13.8	Apatit	76
	Weiterführende Literatur	76
4	Keramische Werkstoffe	79
4.1	Feinkeramische Silikatwerkstoffe	81
4.1.1	Rohstoffe für silikatische Feinkeramik	81
4.1.2	Rheologisches Verhalten von Ton-Wasser-Gemischen	82
4.1.3	Formgebung von keramischen Massen	84
4.1.4	Der keramische Brennprozess	85
4.1.5	Feinkeramische Werkstoffe	87

- 4.2 Grobkeramische Silikatwerkstoffe. 93
- 4.3 Glasuren. 96
- Weiterführende Literatur. 96
- 5 Glas. 97**
 - 5.1 Der Glaszustand. 98
 - 5.2 Struktur von Gläsern 100
 - 5.3 Glaswerkstoffe und Glasherstellung 104
 - 5.4 Eigenschaften von Gläsern. 107
 - 5.5 Glaskeramik. 112
 - WeiterführendeLiteratur 114
- 6 Baustoffe und Bindemittel 115**
 - 6.1 Baustoffe 115
 - 6.2 Bindemittel. 116
 - 6.2.1 Bindemittel auf der Basis von Gips 116
 - 6.2.2 Bindemittel auf der Basis von Kalkstein 117
 - 6.2.3 Hydratation von Zement 124
 - Weiterführende Literatur. 125
- 7 Feuerfest-Materialien 127**
 - 7.1 Feuerfeste Stoffsysteme 128
 - 7.1.1 Die kristallinen Normaldruckmodifikationen des SiO_2 128
 - 7.1.2 Das binäre System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 129
 - 7.1.3 Das binäre System CaO-MgO 130
 - 7.2 Klassifikation von Feuerfest-Materialien. 131
 - 7.2.1 Begrifflichkeiten 131
 - 7.2.2 Schamottesteine 132
 - 7.2.3 Silikasteine. 134
 - 7.2.4 Basische Feuerfest-Materialien 139
 - 7.3 Prüfverfahren von Feuerfest-Materialien. 139
 - 7.3.1 Abriebbeständigkeit. 139
 - 7.3.2 Alkalioxid-Bursting 140
 - 7.3.3 Druckerweichen – Druckfeuerbeständigkeit 140
 - 7.3.4 Druckfließen. 141
 - 7.3.5 Elastizitätsmodul 142
 - 7.3.6 Gasdurchlässigkeit. 142
 - 7.3.7 Heißbiegefestigkeit/Heißdruckfestigkeit 142
 - 7.3.8 Porosität und Porengrößenverteilung. 142
 - 7.3.9 Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) 143
 - 7.3.10 Thermische (Aus-)Dehnung. 144
 - 7.3.11 Wärmeleitfähigkeit (WL). 144
 - Weiterführende Literatur. 145

8	Mineralische Werkstoffe in der Elektrotechnik/Elektronik	147
8.1	Dielektrika und Ferroelektrika	147
8.2	Piezoelektrische Werkstoffe	153
8.3	Halbleiter	156
8.4	Isolator-Materialien	158
	Weiterführende Literatur	160
9	Natürliche und synthetische Hartstoffe	161
9.1	Metallische Hartstoffe	162
9.1.1	Struktur und Eigenschaften	162
9.1.2	Herstellung	163
9.2	Nichtmetallische Hartstoffe	163
9.2.1	Synthetische nichtmetallische Hartstoffe	164
9.2.2	Natürliche nichtmetallische Hartstoffe	169
	Weiterführende Literatur	175
10	Kristallzüchtung	177
10.1	Das Verneuil-Verfahren	179
10.2	Das Czochralski-Verfahren	181
10.3	Das Zonenschmelz-Verfahren	184
10.4	Das Hydrothermal-Verfahren	186
	Weiterführende Literatur	190
11	Mineralogische Aspekte in der Energietechnik	191
11.1	Mineralogische Aspekte der Kohle-Energiegewinnung	191
11.2	Kernenergie	197
11.3	Alternative Energien	201
	Weiterführende Literatur	204
12	Umweltmineralogie	205
12.1	Charakterisierung von Reststoffen und Abfallentsorgung	206
12.2	Mineralogie und Geochemie der Atmosphäre	211
12.2.1	Quellen der Aerosole (Emission)	212
12.2.2	Umwandlungsprozesse und Verweilzeit der Aerosole in der Atmosphäre	212
12.2.3	Austrag der Stäube aus der Luft (Immission)	214
12.2.4	Mineralogie und Geochemie von Aerosolen	215
12.2.5	Umweltprobleme von Aerosolen sowie Aspekte der Staubmessung	219
12.3	Asbest	220
12.4	Natursteinverwitterung und Sanierung von Bauwerksschäden	225
12.4.1	Verwitterung und Steinzerfall	225
12.4.2	Schadensanalyse	228
12.4.3	Maßnahmen zur Beseitigung von Bauwerksschäden	229
	Weiterführende Literatur	230

13	Biom mineralogie – Biomaterialien	233
13.1	Prinzipien der Biom mineralisation	234
13.2	Natürliche Biom mineral-Systeme.	236
13.2.1	Bakterielle Bildung von Fe/Mn-Mineralen	236
13.2.2	Karbonat-Biom minerale	239
13.2.3	Phosphate als Biom minerale.	241
13.2.4	SiO ₂ -Bildung durch Organismen	242
13.3	Minerale im menschlichen Körper.	245
13.4	Technische Biomaterialien.	247
	Weiterführende Literatur.	249
14	Vom Erz zum Stahl	251
14.1	Vom Erz zum Roheisen	251
14.1.1	Eisenerze und Vorprodukte	251
14.1.2	Der Hochofenprozess.	253
14.2	Das System Eisen-Kohlenstoff	256
14.3	Vom Roheisen zum Stahl.	258
14.4	Feuerfest-Materialien.	261
	Weiterführende Literatur.	262
	Stichwortverzeichnis	263

Kapitel 1

Einführung



Die Mineralogie befasst sich mit den überwiegend kristallinen Bausteinen der uns umgebenden geologischen Materie, den Mineralen. Da diese geologische Materie als natürliche Umwelt der Menschen von Anbeginn ihrer Existenz als Lebensraum und Rohstoffquelle diente, ist die Beschäftigung mit Mineralen als Rohstoffe, Baustoffe, Werkstoffe und auch Schmuck schon immer eine Lebensnotwendigkeit gewesen. Aus dieser Stellung heraus entwickelte sich die Mineralogie mit als eine der ältesten Wissenschaften. Die zunehmende Herstellung und Nutzung technischer Materialien führte dazu, dass der Mineralbegriff heute auch auf synthetische Produkte erweitert wurde.

Definiert wird die moderne Mineralogie als die materialbezogene Geowissenschaft. Sie erforscht die chemischen, physikalischen und biogenetischen Eigenschaften der Materie und deren Rolle in den Prozessen des Systems Erde. Darüber hinaus zielen ihre Methoden und Konzepte aber auch gleichermaßen auf die Erforschung natürlicher und synthetischer Stoffe und deren Anwendung.

Die moderne Wirtschaft und Forschung führte zur Entwicklung einer Teildisziplin innerhalb der Mineralogie, der Angewandten oder Technischen Mineralogie. Diese Teildisziplin befasst sich vor allem mit praktischen Aspekten, z. B. mit Problemen mineralischer Rohstoffe oder der Erforschung der Minerale, die in technischen Prozessen eine entscheidende Rolle spielen, wie beispielsweise in Aschen, Schlacken, keramischen Materialien oder Hochleistungswerkstoffen. Damit umfasst die Angewandte Mineralogie vor allem die Anwendung typischer mineralogischer Methoden auf technische Prozesse und Produkte für die analytische Prozesskontrolle und Qualitätssicherung, die Produktentwicklung, Fertigung und Anwendungstechnik, sowie Abfallwirtschaft und Entsorgung.

Die Angewandte Mineralogie ist am Schnittpunkt zwischen Naturwissenschaften und Ingenieurwissenschaften/Technik angesiedelt und bearbeitet die gesamte Linie von Rohstoff – Gewinnung/Aufbereitung – Verarbeitung – Werkstoff – Entsorgung. Zwangsläufig ergeben sich damit Berührungspunkte mit einer Reihe benachbarter

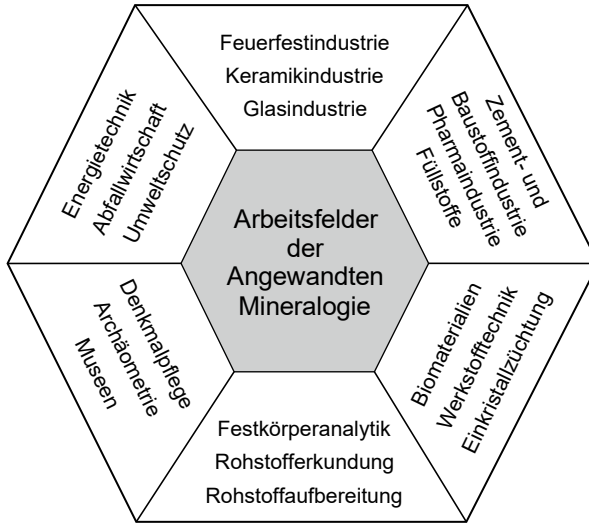


Abb. 1.1 Arbeitsfelder der modernen Mineralogie/Angewandten Mineralogie

Fachdisziplinen wie der Geologie, Physik, Chemie, Biologie, Medizin oder den Material- und Ingenieurwissenschaften, und eine enge Zusammenarbeit mit Kollegen anderer Fachrichtungen ist zwingend notwendig (Abb. 1.1).

In der beruflichen Praxis treten für Mineralogen heute zunehmend geowissenschaftliche Wissensinhalte gegenüber materialwissenschaftlichen in den Hintergrund, und eine Industrietätigkeit ist die normale Laufbahn eines Mineralogen. Schwerpunkte des Einsatzes sind dabei vor allem die Gewinnung und Aufbereitung von Rohstoffen, die keramische Industrie, die Glasindustrie, die Baustoffindustrie, die Hüttenindustrie, die chemische Industrie, Elektrotechnik/Elektronik, Energietechnik sowie die Umwelt- und Abfallwirtschaft.

Im vorliegenden Lehrbuch sind wichtige Aspekte der Angewandten Mineralogie zusammengestellt und in separaten Kapiteln einzelne Teilgebiete diskutiert. Aufgrund des begrenzten Umfangs werden die Grundlagen der Mineralogie, Kristallchemie, Kristallografie und Phasenlehre, Festkörperphysik und Chemie vorausgesetzt und nur auf sie verwiesen. Dieses Lehrbuch richtet sich vor allem an Bachelor- und Master-Studenten der Geowissenschaften, ist aber auch für angrenzende Fachdisziplinen geeignet.

Kapitel 2

Einführung in Materialien und Stoffsysteme



In der Angewandten Mineralogie spielen die Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung, Kristallstruktur und physikalischer Eigenschaft eine essenzielle Rolle. Dabei findet sich aus praktischen Gründen bei der Betrachtung der einzelnen Aspekte eine Ambivalenz: Betrachtet man Materialien vom Standpunkt der Kristallografie und Symmetrie, tritt die Kristallchemie in den Hintergrund. Das Gitter, die Elementarzelle und damit die Symmetrieelemente und -operationen stehen im Mittelpunkt der Überlegungen.

Sind Aspekte der Kristallchemie relevant, betrachtet man Koordinationspolyeder und die chemische Variabilität. Hier tritt die streng definierte Symmetrie in den Hintergrund, es sind die beschriebenen Polyeder wie z. B. Tetraeder oder Oktaeder nicht notwendigerweise im strengen geometrischen Sinne zu sehen, Verzerrungen von der Idealität werden hingenommen.

Eindeutige Formulierungen helfen Missverständnisse zu vermeiden. Dies ist essenziell, besonders wenn verschiedene Fachrichtungen im Dialog stehen. Dabei ist es aber schwierig, zu viele fachspezifische Termini zu verwenden, da der/die Kollege/in mit einem anderen fachlichen Hintergrund diese oft nicht kennt. So sind in der Petrologie bei der Gefügebeschreibung Begriffe wie „granoblastisches Gefüge mit Kornverzahnung“ üblich. In der Werkstoff- bzw. Materialwissenschaft würde aber eine Beschreibung als „grobkristallines dichtes Gefüge“ eher verstanden werden. Gleiches gilt umgekehrt aber auch: Begrifflichkeiten wie „Trocken- oder Nass-Sinterung“ sind im keramischen Bereich üblich. Der Geowissenschaftler würde aber eher von „Sinterung ohne oder mit Anwesenheit einer Schmelzphase“ sprechen. Das Prinzip „Kenne den Partner und nutze dessen Sprache“ ist hilfreich wie klug.

Schließlich ist zu unterscheiden, ob Einkristalle oder Keramiken betrachtet werden. Die Aspekte der Synthese werden in Kap. 10 „Kristallzüchtung“ ausführlich behandelt.

2.1 Einkristalle

Im Fall von Einkristallen sind die definierte chemische Zusammensetzung und die strukturelle Perfektion die Schlüsselmerkmale für das Material.

Die Frage, ob chemische Abweichung von der Idealität und strukturelle Perfektion erwünscht sind oder vermieden werden sollen, entscheidet eindeutig der Anwendungsaspekt. Dabei muss aber Wert auf die reproduzierbare Möglichkeit der kontrollierten Einstellung des jeweiligen Zustandes gelegt werden.

2.1.1 Chemische Abweichung von der Stöchiometrie

Prinzipiell lässt jedes Material den Einbau von verunreinigenden Komponenten zu. Die entscheidende Frage ist nur die Menge. Es gibt in den verschiedenen Disziplinen der Natur- und Materialwissenschaften unterschiedliche Verständnisse der Begrifflichkeiten für die chemische Variabilität. Als sinnvoll haben sich folgende Einteilungen erwiesen:

- Dotierung: Einbau von Fremdionen bis zu mehreren Prozent
- Phasenbreite: Einbau von Fremdionen bis zu zehn Prozent
- Mischkristall: Einbau von Fremdionen bis zu mehreren zehn Prozent
- lückenloser Mischkristall: keine Begrenzung der Mischbarkeit

Auch wenn diese Einteilung so in nicht allen Fachrichtungen verbreitet ist, gibt sie doch eine klarere Vorstellung der vorliegenden chemischen Variationen wider. Bei der Beschreibung einer definierten Zusammensetzung ist es weiterhin sinnvoll, vom „Glied der Phasenbreite/des Mischkristalls“ zu sprechen. Die Stöchiometrie gibt ganzzahlige Verhältnisse von Komponenten bei chemischen Reaktionsgleichungen als Ergebnis der Bildungsreaktion an. Auf dieser Basis ist dann als stöchiometrische Zusammensetzung einer Verbindung die ideale ganzzahlige Formel anzusehen. Abweichungen von der Ganzzahligkeit beschreiben die chemische Variation, die „Nichtstöchiometrie“. Insoweit ist es nicht sinnvoll, von stöchiometrischen Mischungen zu sprechen, auch wenn sie ganzzahligen Verhältnissen der Komponenten genügen. Eindeutig und exakter ist die Aussage „Mischung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Phase XY“.

Der Einbau von Ionen, die von der Stöchiometrie abweichen oder die eine neue Komponente zur Verbindung hinzufügen, kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen:

- diadocher Ersatz auf Gitterpositionen oder
- Einbau auf Zwischengitterplätzen.

In jedem Fall muss die elektrochemische Neutralität gewährleistet sein, falls nötig muss ein Ladungsausgleich stattfinden. Idealerweise ersetzen sich Ionen mit gleicher Ladung und vergleichbarem Ionenradius (bezogen auf die Ko-

ordinationszahl) auf demselben Gitterplatz. Häufig findet sich ein notwendiger Ladungsausgleich durch Fehlstellen realisiert, oft auch mittels Fehlstellen im Anionengitter. Dabei sollte aber beachtet werden, dass das Anionengitter sozusagen das „Gerüst“ der Kristallstruktur darstellt und Fehlstellen dort eher als Ausnahme anzusehen sind. Ein Unterschied von etwa $\pm 10\%$ der Ionengrößen von substituierten und substituierenden Ionen zeigt dabei die Variationsmöglichkeiten auf. Der Einbau von Fremdionen auf Zwischengitterplätzen setzt üblicherweise eine Kristallstruktur voraus, die dies räumlich und thermodynamisch zulässt. Einige dieser Möglichkeiten werden von den Punktdefekten in binären Ionenkristallen beschrieben, Stichworte sind z. B. Frenkel- und Schottky-Defekte (Abb. 2.1).

Es gibt aber Phasenbreiten, die sich mit den üblichen Modellen der Substitution nicht eindeutig beschreiben lassen, wie z. B. bei Magnetit im Gleichgewicht mit Calciumferriten in Systemen, die in der Eisen- und Stahlindustrie von Interesse sind. Hier baut der Magnetit unter geeigneten Redoxbedingungen und Temperaturen bei Normaldruck mehrere Masseprozent Ca^{2+} ein. Der Einbau eines solch großen Kations in die Spinellstruktur stellt aber ein nur schwer zu erklärendes Phänomen dar. Wahrscheinlich liegen massive Störungen in der Kristallstruktur vor, die dies ermöglichen.

Die chemische Variation hat sicher einen deutlichen Einfluss auf Verzerrungen in der Kristallstruktur. Manchmal ändert sich diese mit Variation der chemischen Zusammensetzung.

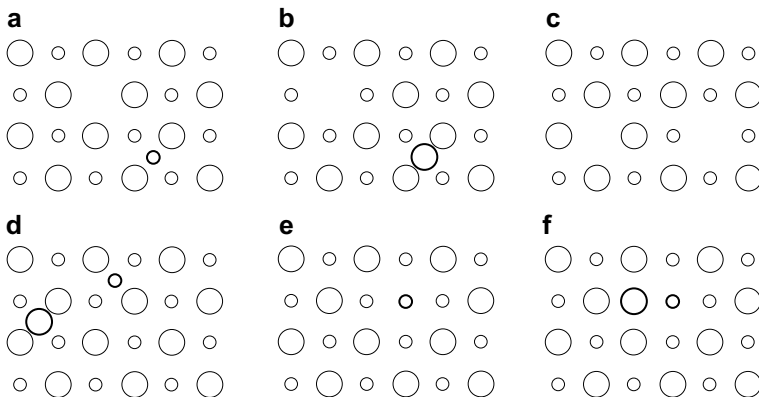


Abb. 2.1 Schematische Darstellung von Punktdefekten in binären Ionenkristallen. (a) Frenkel-Fehlordnung: Leerstellen im Kationengitter und Kationen auf Zwischengitterplätzen; (b) Anti-Frenkel-Fehlordnung: Leerstellen im Anionengitter und Anionen auf Zwischengitterplätzen; (c) Schottky-Fehlordnung: Leerstellen im Kationen- und Anionengitter; (d) Anti-Schottky-Fehlordnung: Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen; (e) Anti-Lagen-Defekt: Kationen ersetzen Anionen oder umgekehrt, diese Defekte verändern die Stöchiometrie; (f) Anti-Struktur-Defekt: Platztausch zwischen Kationen und Anionen. (Modifiziert nach Kleber et al. 1998)

2.1.2 Strukturelle Baufehler

Betrachtet man den Aspekt der strukturellen Baufehler, so tritt die Kristallchemie in den Hintergrund. Ein Kristall lässt sich als Gitter, aufgebaut aus den Elementarzellen, beschreiben. Dabei können verschiedenste Fehler in Form von Versetzungen auftreten.

Nimmt man das Kristallwachstumsmodell von Kossel und Stranski als angenäherte Basis zum Verständnis des Wachstums, finden sich unterschiedliche Anlagerungsmöglichkeiten für die einzelnen Bausteine an dem sog. Kossel-Kristall (Abb. 2.2).

Entscheidend für die Anlagerung ist der Energiegewinn des Systems beim Übergang in den stabilen Zustand eines kristallinen Festkörpers bei geeigneten Parametern. Position 1 in Abb. 2.2 stellt den höchsten und Position 6 den niedrigsten Energiegewinn dar. Dieses Modell impliziert ein zyklisches Wachstum, bei dem die Bildung eines Flächenkeims (Position 3) kinetisch gehemmt ist, die Gesamtfläche aber zunehmend schneller auswächst, sobald dieser existiert.

Entsprechend dieses Modells der Bausteine, die einen Kristall aufbauen, unterscheidet man unterschiedliche Kristallflächen (Facetten) der Kristalle (Abb. 2.3):

- F-Flächen: flache Flächen (*flat faces*)
- S-Flächen: gestufte Flächen mit gleichmäßiger Stufenhöhe (*stepped faces*)
- K-Flächen: ungleichmäßig gestufte Flächen (*kinked faces*)

Mit der Vorstellung des dreidimensionalen Gitters lassen sich verschiedene Gitterbaufehler beschreiben.

Im Falle einer Stufenversetzung ist im Gitter eine zusätzliche Netzebene eingefügt und verzerrt bzw. weitet das Gitter dort entlang der Versetzungslinie (Abb. 2.4).

Bei einer Schraubenversetzung windet sich der Gitterbaufehler dreidimensional um eine Achse in die jeweilige Richtung dieser Versetzung (Abb. 2.5). Die Gitterverzerrung findet sich hier entlang der Schraubenachse.

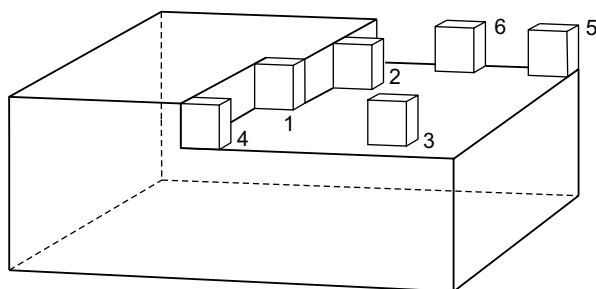


Abb. 2.2 Anlagerungsmöglichkeiten von Gitterbausteinen an eine Würfelfläche; der relative Energiegewinn ist qualitativ ausgedrückt von Position 1 bis 6 abnehmend. (Modifiziert nach Kleber et al. 1998)

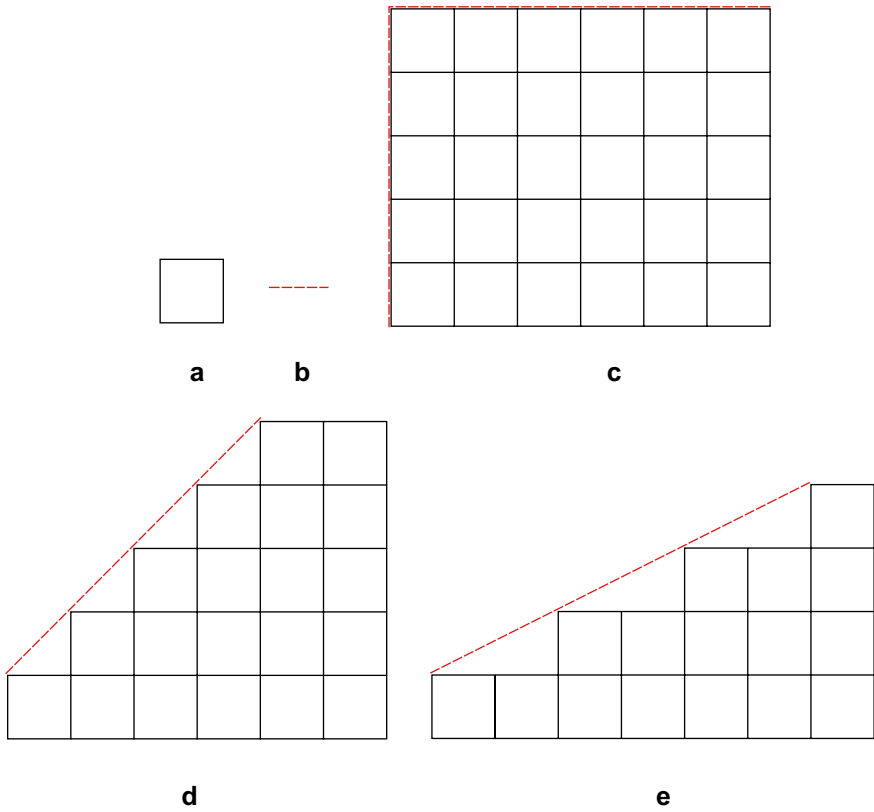


Abb. 2.3 Darstellung unterschiedlicher Kristallflächenarten. (a) Gitterbaustein; (b) Kristallfläche; (c) F-Fläche; (d) S-Fläche; (e) K-Fläche

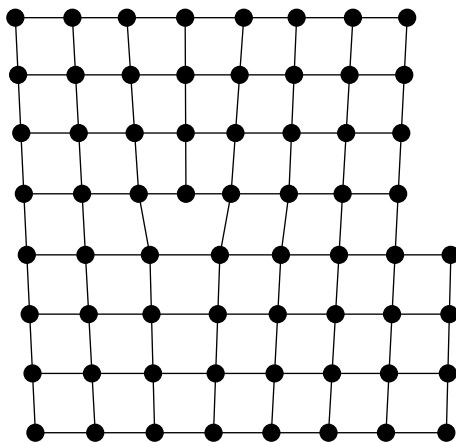


Abb. 2.4 Stufenversetzung in einem kubisch primitiven Gitter. (Modifiziert nach Kleber et al. 1998)

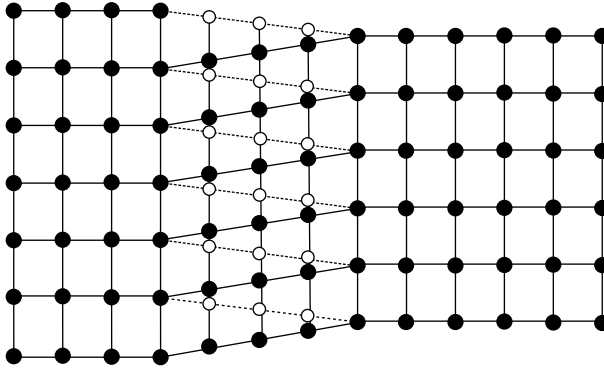


Abb. 2.5 Schraubenversetzung in einem kubisch primitiven Gitter. (Modifiziert nach Kleber et al. 1998)

Nach dem Kristallwachstumsmodell der Gitterbausteine wäre somit die Problematik der Bildung eines Flächenkeimes umgangen. Theorien, die generell das Kristallwachstum auf Schraubenversetzungen zurückführen, konnten aber bei realen Kristallen nicht bestätigt werden.

Ein weiterer struktureller Defekt sind Kleinwinkelkorngrenzen. Bei ihnen werden zwei Gitter des identischen Materials mittels Einschiebung zusätzlicher, gegeneinander verkippter Netzebenen ineinander überführt (Abb. 2.6).

Bei allen strukturellen Defekten bilden sich Gitterverzerrungen. Diese beeinflussen die physikalischen Eigenschaften. Bei Phasenumwandlungen können solche lokalen Gitterverzerrungen je nach Material die Umwandlung initiieren oder behindern. Weiterhin können im Bereich dieser Gitterverzerrungen lokal Fremdionen bevorzugt eingebaut werden, die aufgrund dieser lokalen Agglomeration chemische Heterogenitäten hervorrufen und die Gesamteigenschaft des Kristalls deutlich beeinflussen.

Die physikalischen Eigenschaften von Materialien stehen in engem Zusammenhang mit der Symmetrie. So finden sich isotrope Eigenschaften nur bei kubischen Materialien, wie z. B. die Indikatrix als dreidimensionale Darstellung des Brechungsindex. In Bezug auf das Kristallwachstum existiert keine Isotropie, da es keine kugelförmigen Kristalle gibt. Wenn Materialien z. B. nierig-traubige Ausbildung zeigen, ist dies auf kleine, radialstrahlig verwachsene Nadeln/Stengel zurückzuführen, deren Oberfläche den nierig-traubigen Eindruck erweckt. Dies sind Parallelverwachsungen mit Kleinwinkelverschiebungen, keine einkristallinen Individuen. Glas ist ein amorpher Festkörper, der als erstarrte Schmelze anzusehen ist. Glas ist aber auch optisch isotrop, obwohl keine Symmetrie vorliegt. Isotropie bedeutet aber im Grunde nichts anderes als die Gleichheit der Eigenschaft in allen Raumrichtungen. Dies trifft auch auf Glas zu – in allen Richtungen gleiche statistische Unordnung.

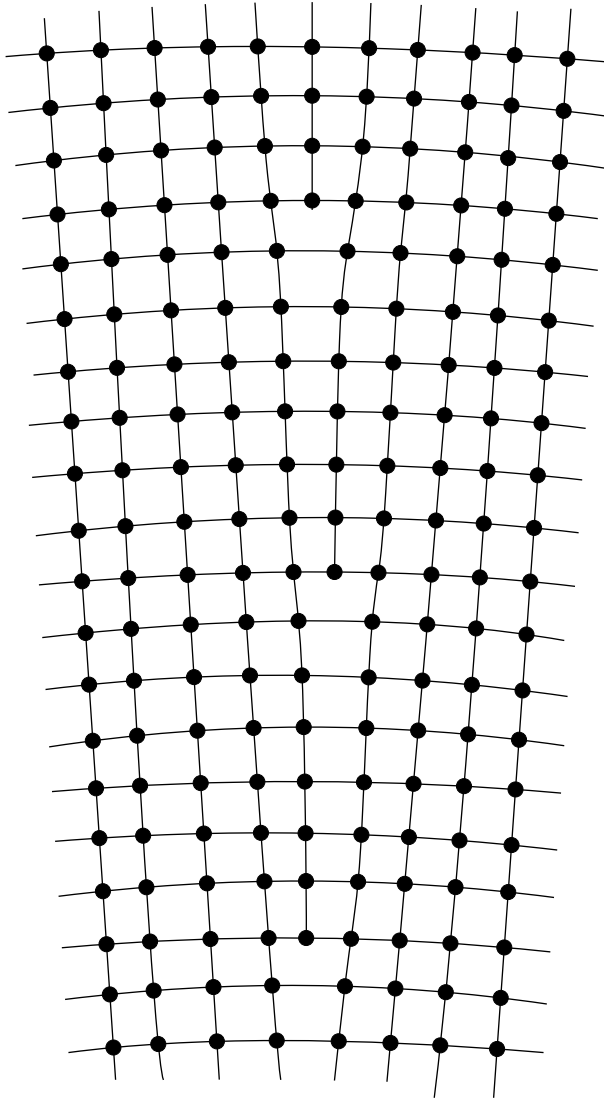


Abb. 2.6 Schematische Darstellung von Kleinwinkelkorngrenzen. (Modifiziert nach Kleber et al. 1998)

Führt man einen Kugelwachstumsversuch durch, wird das Fehlen von isotropem Wachstum deutlich (Abb. 2.7).

Wenn man einen Einkristall, z. B. Silber, zu einer Kugel schleift und dies als Keimkristall bei geeigneten Bedingungen elektrolytisch wachsen lässt, so werden sich viele verschiedene Wachstumsfacetten bilden. Dies gilt analog für Wachstum

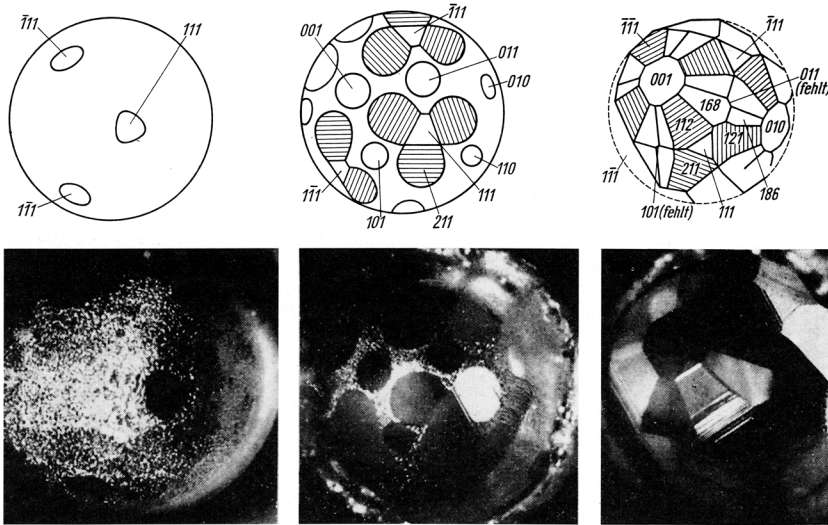


Abb. 2.7 Elektrolytisches Wachstum eines kugelförmigen Kristalls von Silber aus einer salpetersauren Silbernitratlösung in drei aufeinanderfolgenden Wachstumsstadien. (Modifiziert nach Kleber et al. 1998)

aus wässriger Lösung und Schmelzen. Entsprechend des Materials und damit der Thermodynamik dieser Verbindung werden sich im Laufe der Zeit bestimmte Facetten dominant vergrößern, andere auswachsen. Im Stadium des Beginns des Kugelwachstumsversuches sind alle Wachstumsrichtungen gleichberechtigt. Die Richtung der sich dominant ausbildenden Facette wird im Vergleich zu anderen Richtungen, die zu Kanten oder Ecken werden, langsamer wachsen. Die Richtung der Ecke wächst hingegen am schnellsten aufgrund der größeren Entfernung zum Ursprungszustand. Dies ist materialspezifisch. So bilden Steinsalzkrystalle aus wässriger Lösung Würfel, Alaunkristalle Oktaeder. Entsprechendes gilt für das Wachstum in Schmelzen, die ja auch Lösungen darstellen. Sind aber in der Lösung Stoffe zugegen, die aufgrund ihrer Anlagerung an die wachsenden Kristalle die Wachstumsgeschwindigkeit in bestimmten Richtungen behindern, ohne selbst mit eingebaut zu werden, verändert sich durch sie die Kristallmorphologie. Harnstoff in der Lösung ändert z. B. die Kristallform von Alaun vom Oktaeder zum Würfel.

Auch Veränderungen der Randbedingungen, wie z. B. Druck oder Temperatur, können die Kristallmorphologie beeinflussen. Bei Diamanten, natürlich wie synthetisch, beeinflusst die Temperatur (und der Druck) bei der Bildung die Morphologie. Bei ca. 1300 °C (und erhöhtem Druck) finden sich eher Würfel, bei ca. 1600 °C eher Oktaeder (Abb. 2.8).

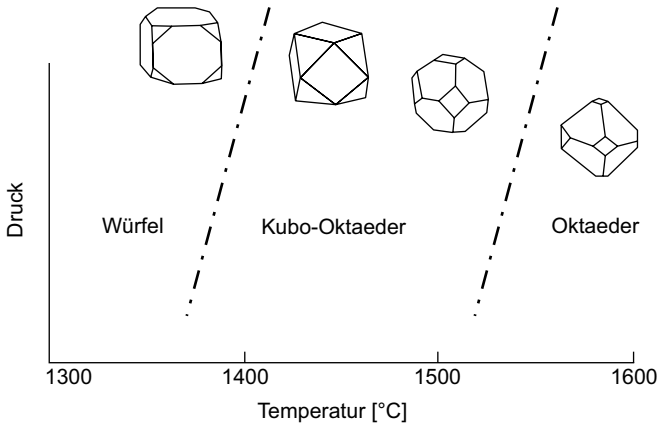


Abb. 2.8 Abhängigkeit der Diamantmorphologie von Druck und Temperatur bei der Bildung

2.2 Keramiken

Keramische Werkstoffe repräsentieren neben Polymeren und Metallen die dritte große Hauptgruppe im System der Materialien als anorganische und nichtmetallische Werkstoffe.

Häufig wird zur Vereinfachung chemischer Formeln die sog. Komponentenschreibweise verwendet. Folgende Abkürzungen sind geläufig:

- A – Al_2O_3
- C – CaO
- F – Fe_2O_3
- f – FeO
- K – K_2O
- M – MgO
- N – Na_2O
- S – SiO_2
- $\bar{\text{S}}$ – SO_3
- etc.

So wären: Anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: CAS_2 , Gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: C_2AS , etc.

Eine Keramik wird durch die Chemie und die Eigenschaften der sie aufbauenden Körner bestimmt. Zusätzlich müssen noch das Gefüge und der vorhandene Porenraum mit in die Betrachtungen einbezogen werden. Das Gefüge beschreibt dabei die sich wiederholenden Merkmale eines Festkörpers (Abb. 2.9).

Keramiken kann man als Gesteine technischen Ursprungs ansehen. Demzufolge lassen sich auch aus dem Gefüge Bildungsbedingungen, thermische und chemische Überprägungen und Korrosionen erkennen und beschreiben.

Keramiken sind entweder einphasig oder mehrphasig zuzüglich einem möglichen Porenraum. Die Einzelkörner sind dabei nicht notwendigerweise mono-

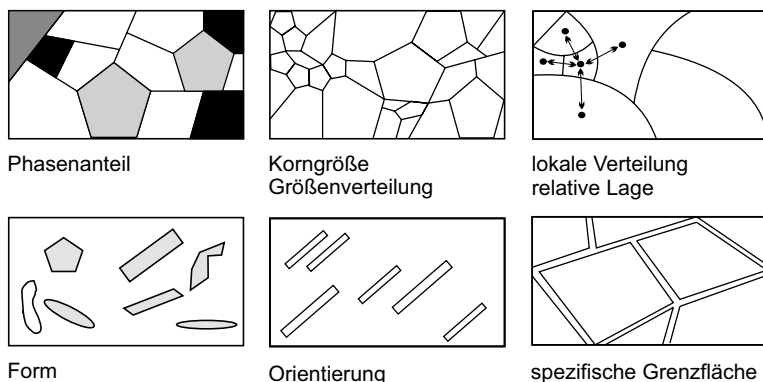


Abb. 2.9 Parameter zur quantitativen Gefügebeschreibung

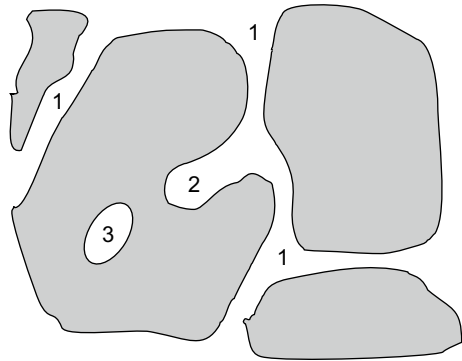
kristallin und bei mehrphasigen Keramiken nicht notwendigerweise einphasig. Ein Aufmahlprozess von Keramiken führt nur in Ausnahmefällen zu einphasigen monokristallinen Körnern.

Die oben beschriebenen Aspekte von Einkristallen treffen hier bezogen auf die kleinen Kristallite auch zu. Darüber hinaus muss man noch die Bildung des Kornverbundes durch ein „Verwachsen“ der Körner miteinander berücksichtigen. An den Korngrenzen treten z. T. große Gitterverzerrungen aufgrund deutlich unterschiedlicher Orientierungen der oft andersphasigen Gefügebestandteile auf. Daher finden sich an den Korngrenzen gehäuft Verunreinigungen. Bildet sich das Gefüge in Anwesenheit einer Schmelze, so sind die Korngrenzen und Zwickel die zuletzt auskristallisierenden Bereiche. Im Falle der Aufschmelzung bildet sich auch hier in den Zwickeln und dann an den Korngrenzen die erste Schmelze. Der glasige (nichtkristalline) Anteil in Keramiken kann in großen Bereichen schwanken und reicht von $< 1\%$ in einigen oxidischen Keramiken bis zu $> 60\%$ z. B. in Porzellan.

Prinzipiell lassen sich Gefüge aufgrund der verschiedenen Phasen klassifizieren. Sobald man vom Gefüge spricht, liegt Polykristallinität vor. Weiterhin ist zu entscheiden, ob ein Gefüge ein- oder mehrphasig ist. Dabei ist die Porosität nicht als Phase anzusprechen, sie muss aber beschrieben werden. Ebenso muss vermerkt werden, ob in einzelnen Phasen in den einzelnen Kristalliten Entmischungen auftreten. Schließlich ist noch zu beachten, ob eine homogene oder inhomogene Texturierung vorliegt.

Die Porosität lässt sich in offene und geschlossene Porosität unterteilen (Abb. 2.10). Darüber hinaus spricht man auch von durchströmbaren und nicht-durchströmbaren Poren. Die Porosität ist eine grundlegende Eigenschaft von Keramiken, da durch sie eine Reihe physikalischer Eigenschaften direkt und indirekt beeinflusst wird.

Abb. 2.10 Schematische Darstellung der Porosität: 1 offene, durchströmbare Poren; 2 offene, nichtdurchströmbare Poren (sog. Sackporen); 3 geschlossene Poren



2.3 Stoffsysteme

In der Petrologie bewegen wir uns bei der Beschreibung von Gesteinen und Mineralbildungen bzw. Auflösungserscheinungen in komplexen polynären Systemen im Druck- und Temperaturraum. Betrachtet man nur den Granit mit den einfachen Hauptmineralen Feldspat, Quarz und Glimmer, so finden sich ohne die Akzessorien und chemischen Besonderheiten mindestens sechs Oxidkomponenten:

Mineral	Chemische Formel	Oxidkomponenten
Quarz	SiO ₂	SiO ₂
Feldspat	(K,Na)[AlSi ₃ O ₈] bzw. Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	K ₂ O, Na ₂ O, CaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂
Glimmer z. B.	KAl ₂ [(OH) ₂ /(AlSi ₃ O ₁₀)]	K ₂ O, Al ₂ O ₃ , H ₂ O, SiO ₂

Daher werden Mineralbildungen bzw. -zersetzungen in petrogenetischen Netzen als definierte Zusammensetzungen im Druck- und Temperaturraum betrachtet.

Im Bereich der Angewandten Mineralogie spielt der Druckaspekt eine untergeordnete Rolle. Hier sind polynäre Systeme temperaturabhängig und mit Berücksichtigung von Redoxreaktionen von Bedeutung. Zur Vereinfachung komplexer Phasenbeziehungen werden häufig Komponenten zusammengefasst oder ganz vernachlässigt.

Die Kenntnis und praktische Anwendung der Phasenlehre auf relevante Systeme ist ein Alleinstellungsmerkmal der/des Mineralogin/en.

Folgende Grundkenntnisse und ihre Bestimmung aus dem Phasendiagramm werden im Folgenden vorausgesetzt:

- **Kongruenter Schmelzpunkt:** Beim Übergang vom kristallinen in den geschmolzenen Zustand geht der Festkörper in eine Schmelze identischer Zusammensetzung über. Im ternären System liegt die Zusammensetzung der Phase in ihrem Primärausscheidungs-feld.

- Inkongruenter Schmelzpunkt: Beim Übergang vom kristallinen in den geschmolzenen Zustand geht der Festkörper in eine Schmelze und eine feste Phase über, die beide eine unterschiedliche Zusammensetzung zueinander und zur ursprünglichen Phase besitzen. Im ternären System liegt die Zusammensetzung der Phase nicht in ihrem Primärausscheidungsfeld.
- Solidus (-Linie): Beim Übergang zu höheren Temperaturen bildet sich am Solidus die erste Schmelze. Umgekehrt erstarrt die letzte Restschmelze beim Übergang zu tieferen Temperaturen. Der temperaturmäßige Bereich unterhalb des Solidus wird als Sub-Solidus-Bereich bezeichnet.
- Im Sub-Solidus existieren 3-Phasen-Felder, die von 2-Phasen-Linien getrennt sind. Zeigt eine (oder beide) der koexistierenden Phasen eine Phasenbreite, so können diese 2-Phasen-Linien als 2-Phasen-Fächer ausgebildet sein.
- Liquidus (-Linie): Beim Übergang zu höheren Temperaturen schmilzt an der Liquidus-Linie die letzte feste Phase. Umgekehrt bildet sich der erste Kristall beim Übergang zu tieferen Temperaturen. Der temperaturmäßige Bereich oberhalb der Liquidus-Linie wird als Hyper-Liquidus-Bereich bezeichnet. Zwischen Solidus-Linie und Liquidus-Linie liegt der Liquidus-Bereich.
- Eutektikum: Im Eutektikum stehen die festen Phasen der Sub-Solidus-Beziehungen und der Schmelze eutektischer Zusammensetzung im Gleichgewicht. Mathematisch gesehen stellt das Eutektikum das absolute Minimum der Liquidus-Linien dar.
- In ternären Systemen fallen die Temperaturen aller drei Feldergrenzen in das Eutektikum.
- Peritektikum: Das Peritektikum ist neben dem Eutektikum ein Invarianzpunkt. Hier liegt die inkongruent schmelzende feste Phase neben den Phasen im Gleichgewicht vor, in die sie zerfällt. Mathematisch gesehen stellt das Peritektikum ein relatives Minimum der Liquidus-Linien dar.
- In ternären Systemen fällt die Temperatur einer oder zweier Feldergrenzen in das Peritektikum und zweier oder einer Feldergrenze aus dem Peritektikum heraus weiter in ein Eutektikum.
- Konode: Linie im Phasendiagramm eines Gemischs, die miteinander im Phasengleichgewicht stehende Zustandspunkte verbindet. Jede Konode im Subsolidus-Bereich muss eine entsprechende Feldergrenze im Liquidus-Bereich besitzen.
- Die Temperatur auf der Feldergrenze fällt in die Richtung weg von ihrer zugehörigen Konode. Schneiden sich Konode und Feldergrenze, stellt dieser Schnittpunkt einen Sattelpunkt dar, von dem ausgehend die Temperaturen fallen.

Obwohl Einstoffsysteme (z. B. SiO_2) und Zweistoffsysteme (binäre Systeme, z. B. Al_2O_3 - SiO_2) durchaus in technischen Systemen bedeutsam sein können, werden Phasenbeziehungen überwiegend in Dreistoffsystemen (ternäre Systeme) dargestellt. Ternäre Systeme geben in der Angewandten Mineralogie wichtige Informationen zu Schmelzbildungen, Kristallisationsbahnen etc. Die Bezeichnung eines ternären Phasendiagramms beginnt mit der linken unteren Komponente und bewegt sich entgegen dem Uhrzeigersinn.

2.3.1 Beispielsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Im Folgenden soll das ternäre System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ als wichtigstes System für den keramischen Bereich und zum Verständnis des Einsatzes von Feuerfest-Materialien und von Zementen oder verwandten bauchemischen Produkten grundlegend betrachtet werden (Abb. 2.11).

Im ternären System sind sowohl die Sub-Solidus-Phasenbeziehungen als auch die Liquidus-Beziehungen dargestellt. Daher ist das System etwas unübersichtlich. Es hat sich seit Langem bewährt, die Inhalte und Aussagen von Phasendiagrammen farblich zu markieren und zu bearbeiten, auch wenn im 21. Jahrhundert dies von Nicht-Praktikern als überholt angesehen werden mag. In Abb. 2.12 sind die Bereiche für industriell bedeutsame Materialien im Phasendiagramm farblich gekennzeichnet.

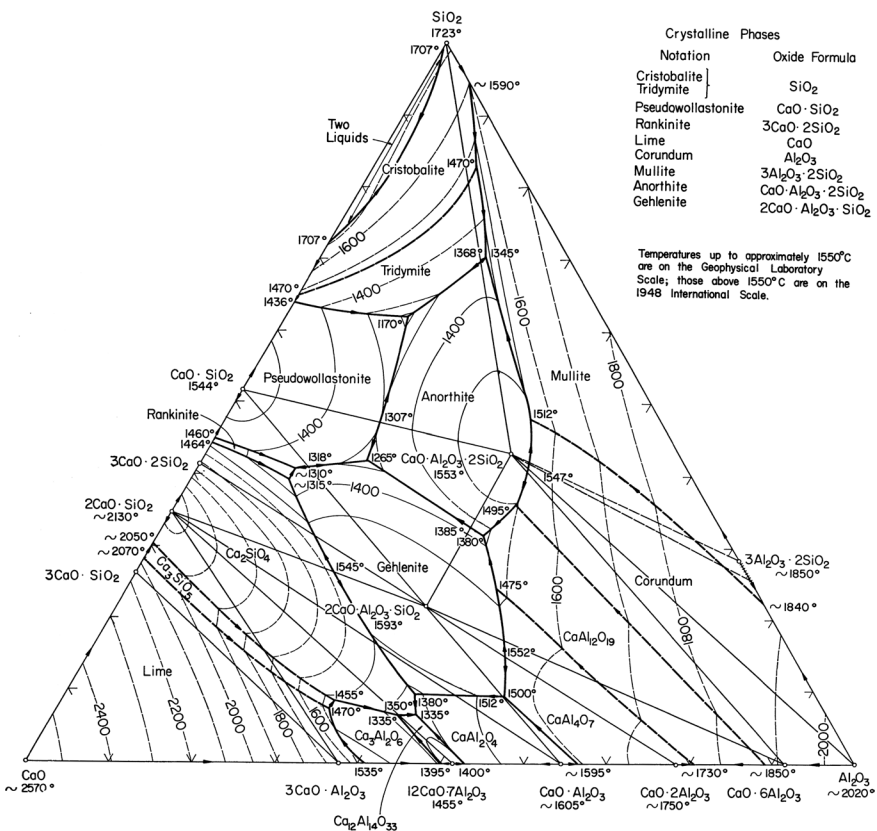


Abb. 2.11 Das ternäre System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Abbildung aus American Ceramic Society, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I, Fig. 630, Abdruck mit Genehmigung der American Ceramic Society)

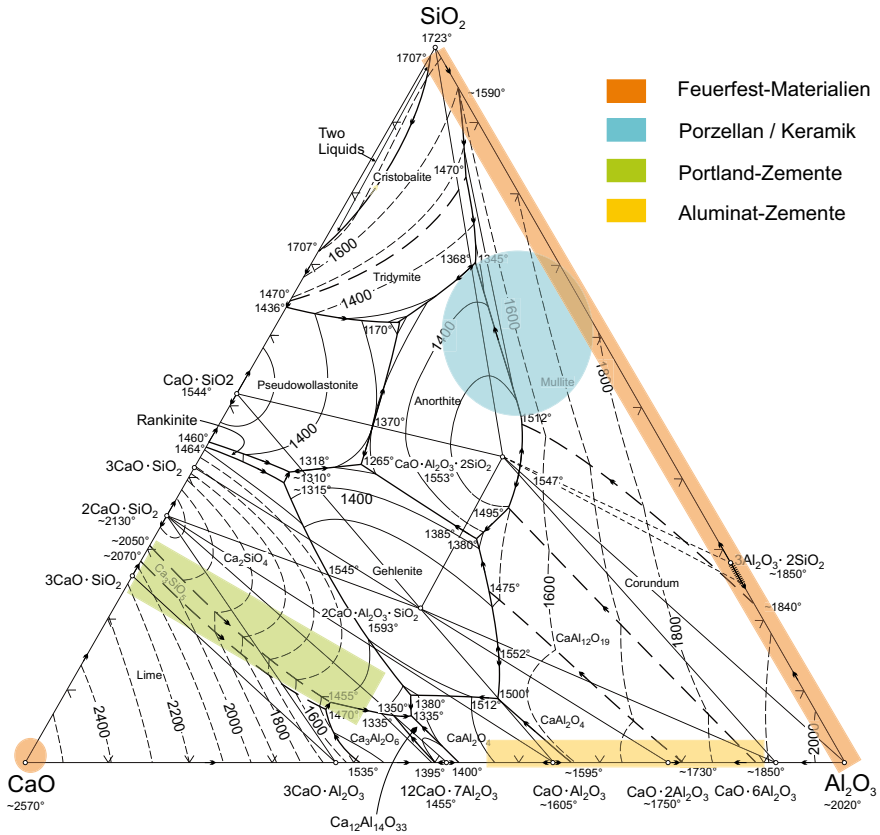


Abb. 2.12 Das ternäre System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mit der Lage technisch wichtiger Produkte. (Modifiziert nach American Ceramic Society, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I, Fig. 630, Abdruck mit Genehmigung der American Ceramic Society)

Dieses System ist auch relevant für die Betrachtung von Schmelzereignissen und Phasenbildung bei Porzellan und Keramik. Ein wichtiger Rohstoff ist hier Ton, z. B. Kaolin $\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$. Da er in der industriellen Verarbeitung einem thermischen Prozess meist über 800°C unterworfen wird, verdampft die H_2O -Komponente, und er wird in dem ternären System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ im binären Randsystem $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ betrachtet.

Der Gang einer Betrachtung eines ternären Systems ist wie folgt:

- Schritt 1:
 - Welche Atmosphären- bzw. Redox-Bedingungen liegen zugrunde? Entweder ist dies in der Beschreibung vermerkt oder bei fehlender Angabe wird Luft vorausgesetzt.
 - Sind die Angaben in Mol-% oder Masse-%? Die Industrie denkt fast immer in Masseanteilen, die Forschung eher in Molanteilen. Falls dies nicht angegeben

ist, gilt eine einfache Prüfung: Man nehme eine geeignete Verbindung und überprüfe, ob deren Mengenanteile der Komponenten einer Masse- oder Mol-auftragung entsprechen.

- Schritt 2:
 - Markierung der auftretenden Phasen mit Schmelzpunkten und Schmelzverhalten und den Konodenbeziehungen (Abb. 2.13).
- Schritt 3:
 - Bestimmung der Solidus-Temperaturen der 3-Phasen-Felder (Abb. 2.14). Dazu wird die Temperatur am Invarianzpunkt abgelesen, der die gemeinsame Ecke der Primärausscheidungsfelder der im betrachteten 3-Phasen-Feld koexistierenden Phasen darstellt. Dieser Invarianzpunkt muss nicht notwendigerweise im 3-Phasen-Feld des Sub-Solidus liegen.

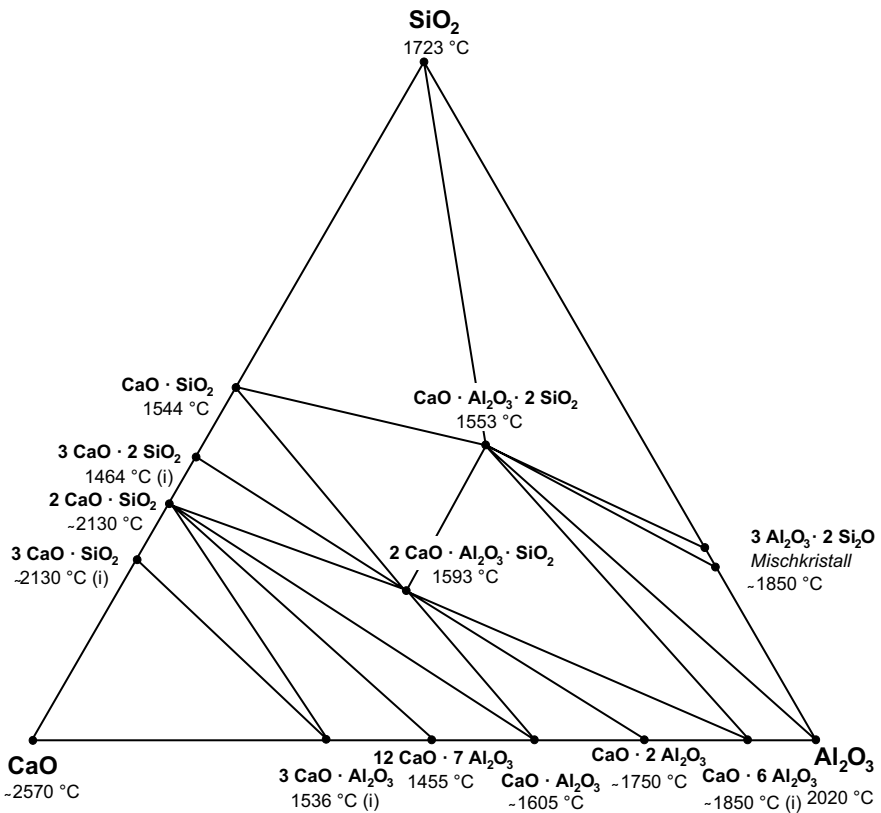


Abb. 2.13 Das ternäre System CaO-Al₂O₃-SiO₂ reduziert auf die auftretenden Phasen mit Schmelzpunkten, Schmelzverhalten und Konodenbeziehungen im Sub-Solidus. *i* inkongruenter Schmelzpunkt

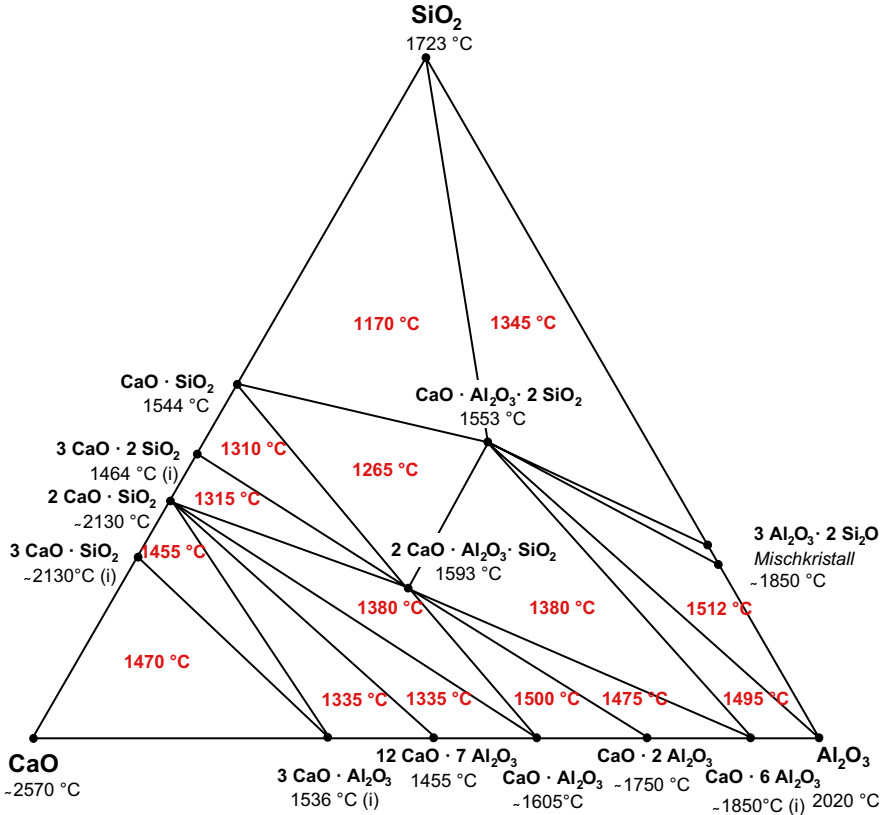


Abb. 2.14 Das ternäre System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ reduziert auf die auftretenden Phasen mit Schmelzpunkten, Schmelzverhalten, Konodenbeziehungen im Sub-Solidus und Eintragung der Solidustemperaturen der 3-Phasen-Felder. *i*: inkongruenter Schmelzpunkt

Mit dieser Darstellung wird sehr deutlich, wie die Temperatur für das Auftreten der ersten Schmelze ausgehend von den Reinkomponenten bzw. den binären Phasenbeziehungen dramatisch ins ternäre System fällt.

Auch für die Voraussage von Kristallisationsprozessen ist die Darstellung im ternären System sehr hilfreich. Anhand der Ausgangszusammensetzung der Schmelze können über die Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen die Kristallisationsabfolge sowie die Koexistenz von Phasen bestimmt werden.

Anmerkungen

Oft sind die Abläufe bei Temperaturerhöhung interessant, z. B. bei Klärung der Frage, bei welcher Temperatur welche Schmelze welcher Zusammensetzung auftritt. Dazu bestimmt man erst den Punkt der zu betrachtenden Zusammensetzung aus den Komponenten. Abschließend bestimmt man den Kristallisationsverlauf mit

abnehmender Temperatur. Diesen dreht man nun um und betrachtet diesen Verlauf mit zunehmender Temperatur. Der Versuch, direkt das Aufschmelzverhalten mit zunehmender Temperatur abzuleiten, schlägt oft fehl, da dieser Weg zu viele Möglichkeiten eröffnet.

Phasendiagramme sind wichtige Hilfsmittel, industrielle Prozesse verstehen zu lernen. Einige Dinge sind aber bei der Übertragung auf die Praxis zu beachten:

- Alle Phasendiagramme sind mit Fehlern behaftet, egal wie sorgfältig sie erstellt wurden: $\pm 20\text{ °C}$ und $\pm 3\%$ stellen immer noch hervorragende Qualität dar.
- Rohstoffe der Industrie – besonders in der Bauchemie bzw. Steine- und Erden-Industrie – sind keine Produkte höchster chemischer Reinheit. Verunreinigungen von $\pm 3\%$ oder höhere Gehalte an Fe, K, Na etc. sind üblich und schlagen sich in Temperaturniedrigungen von bis zu 50 °C nieder. Eine Übertragung von Phasendiagrammen auf die Praxis kann daher nur gute Anhaltspunkte geben.
- Weiterhin sind die Komponenten in der Praxis so vielfältig, dass man oft eine chemisch sinnvolle Reduzierung mittels Zusammenfassung von Komponenten vornehmen muss, z. B. Na_2O und K_2O oder Al_2O_3 und Fe_2O_3 , etc.

2.4 Materialeigenschaften

Zu Beginn des Kapitels wurde schon darauf verwiesen, dass für Einkristalle und keramische Werkstoffe ein grundlegender Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, Kristallstruktur und physikalischen Eigenschaften besteht. In polykristallinen keramischen Materialien spielt das Gefüge eine dominierende Rolle, da hier ein Summeneffekt der Eigenschaften der Einzelkomponenten auftritt. Ohne ins Detail zu gehen, sollen im Folgenden einige wichtige Eigenschaften anorganisch-nichtmetallischer Werkstoffe diskutiert werden.

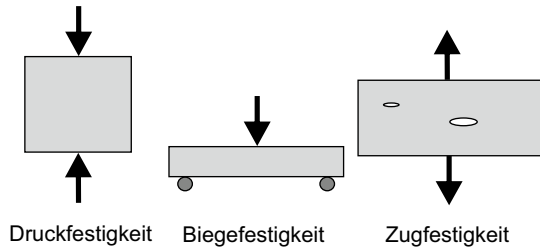
2.4.1 Mechanische Eigenschaften

Verschiedene Festigkeitsparameter sind entscheidend für einen industriellen Einsatz von keramischen Werkstoffen. Je nach Anforderung der Beanspruchung sind dies vor allem *Druck-, Biege- und Zugfestigkeit* (Abb. 2.15). Im Allgemeinen weisen keramische Werkstoffe eine hohe Druckfestigkeit auf, zeigen aber eine geringere Biegefestigkeit (sprödes Verhalten) und in Abhängigkeit von Porosität und Rissen meist eine sehr geringe Zugfestigkeit.

Die Druckfestigkeit kann dabei ähnliche und sogar höhere Werte im Vergleich zu natürlichen Gesteinen erreichen (Tab. 2.1).

In Abb. 2.16 sind einige Faktoren zusammengestellt, die Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften von keramischen Werkstoffen haben. Die Darstellung verdeutlicht die Komplexität der Einflussfaktoren.

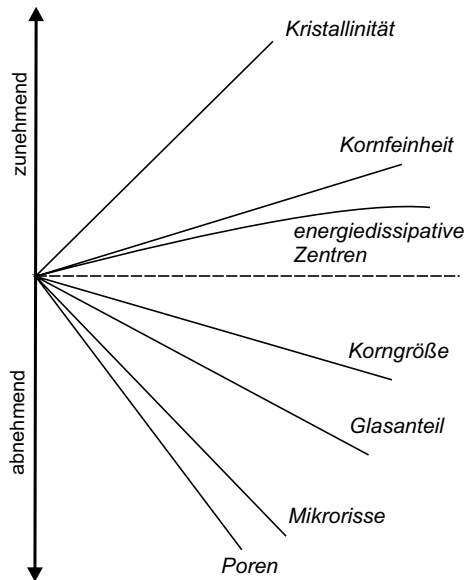
Abb. 2.15 Schematische Darstellung verschiedener Festigkeitsparameter



Tab. 2.1 Druckfestigkeit verschiedener Materialien

Material	Druckfestigkeit in MPa
Grobkeramik (Mauerziegel)	10–25
Feuerfest-Keramik	30–100
Feinkeramik (Porzellan)	400–600
Oxidkeramik	1000–3000
Granit	210–250
Basalt	160–190
Granulit	180–350
Marmor	110–150
Sandstein (12 % Porosität)	10–40

Abb. 2.16 Einfluss verschiedener Faktoren auf die Festigkeit keramischer Materialien



2.4.2 Thermische Eigenschaften

Wichtige thermische Werkstoffeigenschaften sind z. B. die thermische Belastbarkeit, die Wärmeleitfähigkeit, der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) oder die Temperaturwechselbeständigkeit (TWB). Vor allem für den praktischen Einsatz der

Tab. 2.2 Richtungsabhängige Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedener Materialien (10^{-6} m K^{-1})

Material	$\alpha_{\perp c}$ -Achse	$\alpha_{\parallel c}$ -Achse
SiO ₂ (Quarz)	140	90
Zr[SiO ₄] (Zirkon)	37	62
Na[AlSi ₃ O ₈] (Albit)	40	130
3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ (Mullit)	45	57
Al ₂ O ₃ (Korund)	48	56
BN (hex.)	7	75
CaCO ₃ (Calcit)	-60	250

Materialien bei erhöhten und/oder wechselnden Temperaturen stellen sie wichtige Qualitätsparameter dar.

Für die thermische Belastbarkeit ist natürlich zunächst die Schmelztemperatur der Komponenten ein wichtiger Anhaltspunkt. In Zwei- und Mehrstoffsystemen sind allerdings durch das Auftreten von Eutektika teilweise komplexere Verhältnisse anzutreffen. Dabei ist insbesondere die Herabsetzung der Schmelztemperaturen durch die Wirkung von Flussmitteln (z. B. Alkalien) zu beachten.

Die Wärmeleitfähigkeit von Werkstoffen wird extrem durch das vorherrschende Gefüge, insbesondere die Porosität, bestimmt. Eine niedrige Wärmeleitfähigkeit und damit eine gute Wärmedämmung kann durch eine Erhöhung der Porosität erreicht werden. In Baustoffen wird dies z. B. in Porenbeton umgesetzt.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) von polykristallinen mehrphasigen Materialien wird von einer Reihe von Faktoren beeinflusst und zeigt damit sehr komplexe Abhängigkeiten. Einerseits kommt es zur Überlagerung der WAK der verschiedenen Phasen, zum anderen spielt das Gefüge wieder eine wichtige Rolle, da z. B. die Orientierung der Einzelphasen oder die Porosität Einfluss auf den WAK haben (Tab. 2.2).

Ähnlich komplex gestalten sich die Verhältnisse bei der Temperaturwechselbeständigkeit (TWB). Hier kommt es zur Überlagerung von materialspezifischen (z. B. unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit und WAK der Phasen) und gefügespezifischen Faktoren (z. B. Verhältnis von kristalliner zu glasiger Phase, Mikrorisse, Kornaufbau, Porosität), sodass eine Berechnung nicht möglich ist. Aus diesem Grund werden standardisierte Testverfahren zur Einschätzung der TWB eingesetzt.

Weiterführende Literatur

- American Ceramic Society (1964) Phase diagrams for ceramists. Diverse Bände, ständig erweitert, Westerville
- Bergeron CG, Risbud H (1984) Introduction to phase equilibria in ceramics. The American Ceramic Society, Westerville
- Kleber W, Bausch HJ, Bohm J (1998) Einführung in die Kristallographie. 18. Aufl. Verlag Technik, Berlin
- Rösler HJ (1981) Lehrbuch der Mineralogie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 834

Kapitel 3

Anorganisch-nichtmetallische Rohstoffe



Mineralische Rohstoffe sind durch geologische Prozesse gebildete, ausreichend erkundete und aufgrund ihrer Gebrauchseigenschaften nutzbare Bestandteile der Erde. Sie sind das Blut der Wirtschaft und stellen das Bindeglied zwischen den Geowissenschaften und den Ingenieurwissenschaften/Technik dar. Ohne eine solide Rohstoffbasis kann eine moderne Industrie nicht existieren. Im Allgemeinen lassen sich die mineralischen Rohstoffe anhand ihrer Eigenschaften und Einsatzkriterien in drei große Gruppen einteilen: Energierohstoffe (z. B. Kohle, Erdöl/Erdgas), Elementrohstoffe (z. B. Erze) sowie Eigenschaftsrohstoffe (z. B. Natursteine, Industriemineralien) (Abb. 3.1).

Eine besondere Rolle spielen dabei die anorganisch-nichtmetallischen Eigenschaftsrohstoffe, auch oftmals als Steine, Erden und Industriemineralien bezeichnet. Die Entwicklungen der letzten Jahrzehnte zeigen, dass der Bedarf an nichtmetallischen Rohstoffen höher ist und stärker steigt als der Bedarf an metallischen Rohstoffen (Abb. 3.2).

Verfolgt man die Tendenzen in der internationalen Rohstoffwirtschaft, so zeigt sich eine Rohstoffentwicklung mit ähnlichem Verlauf wie die Bevölkerungsentwicklung. Diese Entwicklung ist vor allem durch die Industrialisierung ehemaliger Entwicklungs- und Schwellenländer verursacht. Während der Pro-Kopf-Rohstoffverbrauch in den Entwicklungsländern nur ca. 2100 kg a⁻¹ beträgt, werden in den modernen Industriestaaten durchschnittlich ca. 12.600 kg Rohstoffe pro Jahr verbraucht.

Um die Rohstoffversorgung auch in Zukunft abzusichern, werden verschiedene Schritte unternommen. Zu diesen Maßnahmen zählen:

- Intensivierung der Suche und Erkundung von Rohstoffvorkommen in Gebieten, die geologisch gut erkundet sind (Analogiesuche),
- geologische Suche auf schlecht erkundeten Territorien (unerschlossene Gebiete, mariner Bereich),

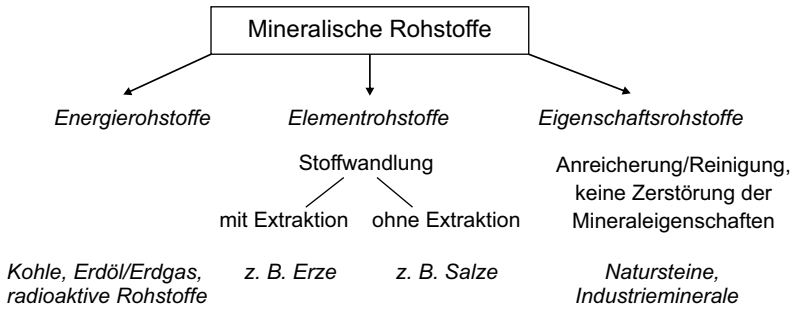


Abb. 3.1 Klassifizierungsschema mineralischer Rohstoffe

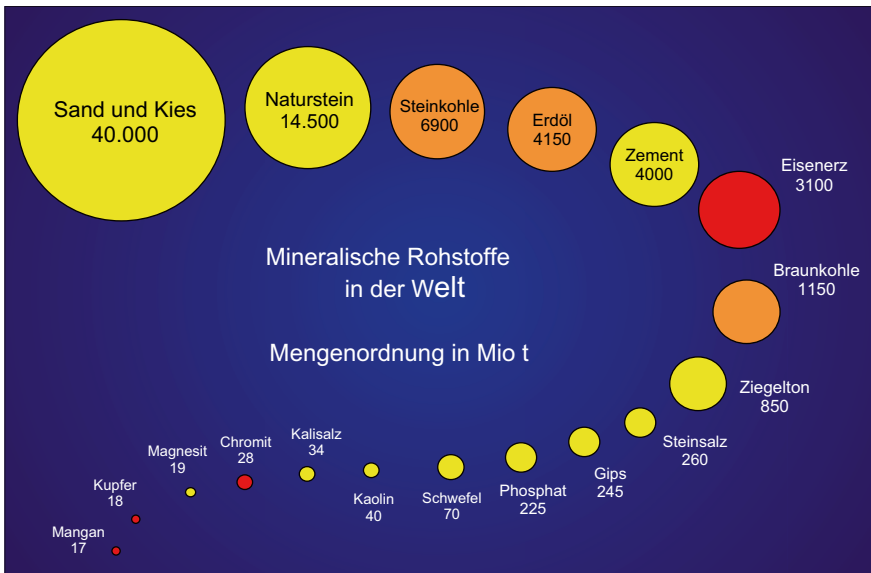


Abb. 3.2 Mengenordnung mineralischer Rohstoffe im Weltverbrauch (gelb Steine/Erden/Industriemineralie, orange Energierohstoffe, rot Metalle). (Datenquelle: USGS 2012)

- Verbesserung der territorialen Erschließung mit dem Ziel der Gewinnung bisher nicht genutzter Rohstoffe,
- Verbesserung der Gewinnungs-, Aufbereitungs- und Veredlungstechnologie,
- komplexe Rohstoffnutzung (Begleitrohstoffe),
- Substitutionsmöglichkeiten von Rohstoffen (und Werkstoffen) sowie
- Nutzung von Sekundärrohstoffen, Recycling.

Für eine effektive Sicherung der Rohstoffbasis und eine optimale Nutzung mineralischer Rohstoffe sind vor allem die Kenntnisse der Eigenschaften dieser natürlichen Materialien notwendig. Nur so kann eine optimale Prozessabfolge von der Rohstofferkundung über den Abbau, die Aufbereitung bis hin zum Einsatz erfolgen.

Vor allem die wachsenden Ansprüche seitens der Rohstoffnutzer an spezifische Rohstoffeigenschaften machen es notwendig, die grundlegenden mineralogischen Eigenschaften der anorganisch-nichtmetallischen Rohstoffe zu kennen. Im Folgenden wird dieser Problemkreis an einigen ausgewählten mineralischen Rohstoffen dargelegt. Es wird ein Überblick über wichtige Steine, Erden und Industrieminerale gegeben und an diesen Beispielen der Zusammenhang zwischen Mineraleigenschaften und technischer Nutzung diskutiert.

3.1 Naturstein

Natursteine gehören mit einem Weltjahresverbrauch von einigen Milliarden Tonnen zu den wichtigsten mineralischen Rohstoffen. Von der Nutzungsmenge her werden gegenwärtig ca. 5–10 % als Natursteine in festgelegter Form und Abmessung (sog. Werksteine) und 90–95 % als gebrochene Natursteine eingesetzt (z. B. für Straßenbau, Gleisbau, Zuschlagstoff für die Bauindustrie, etc.). Aufgrund der Gewinnungssituation und Nutzungseigenschaften werden dabei bevorzugt oberflächennahe karbonatische und silikatische Gesteine verwendet.

Die nutzbaren Gesteine mit mono- und polymineralischem variablen Kornverband sind Vertreter der Eigenschaftsrohstoffe, d. h. die primären physikalisch-chemischen und technischen Eigenschaften sind ausschlaggebend für die technische Nutzung (Abb. 3.3).

Ein wichtiger Faktor für die Charakterisierung der Natursteine ist die mineralogisch-geochemische Analytik. Während in der Vergangenheit oft nur einige relevante technische Eigenschaften wie Druckfestigkeit und Wasseraufnahmevermögen untersucht wurden, kommt heute eine breite Palette von geowissenschaftlichen Untersuchungsmethoden zum Einsatz. Dies ist durch die enge Wechselwirkung von Stoffbestand und Gefüge mit den Gebrauchseigenschaften bedingt. Entscheidend für die Auswahl der eingesetzten Analytik ist dabei insbesondere die Frage, ob es sich um frischen Naturstein (Gebrauchseigenschaften für den industriellen Einsatz) oder um bereits verbautes Material (Verwitterungseinflüsse, Bauwerksschäden) handelt.

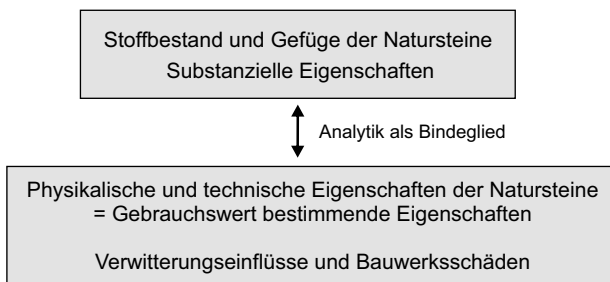


Abb. 3.3 Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gebrauchswert von Naturstein

3.1.1 Stoffbestand und Gefüge von Natursteinen

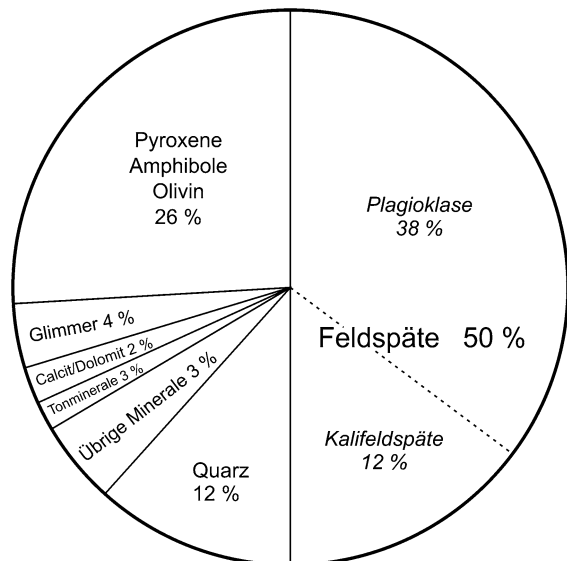
Die chemische Zusammensetzung spielt für frisch gewonnene Natursteine keine maßgebliche Rolle, sie kann aber sehr wichtig für die Einschätzung des Erhaltungszustandes der Bausubstanz sein. Viel entscheidender ist dagegen der primäre (und sekundäre) Mineralbestand von Natursteinen. Hier spielen natürlich die wichtigsten gesteinsbildenden Minerale der Erdkruste eine dominierende Rolle (Abb. 3.4). Die Erfahrung zeigt, dass selten mehr als sechs gesteinsbildende Minerale in einer Natursteinart zu finden sind.

Für das Verwitterungsverhalten der wichtigsten gesteinsbildenden Minerale lassen sich einige allgemeine Eigenschaften festhalten. Generell sind dunkle (mafische) Minerale unbeständiger gegenüber Umwelteinflüssen als helle (felsische), und Plagioklase sind weniger beständig als Kalifeldspäte. Quarz ist das beständigste Hauptmineral. Bei den Karbonaten treten nur wasserfreie Minerale gesteinsbildend auf, d. h. wasserhaltige Karbonate sind stets Anzeiger von Verwitterungsprozessen.

Neben dem Mineralbestand ist das Gefüge ein wichtiger Einflussfaktor für die Gebrauchseigenschaften von Natursteinen. Das Gesteinsgefüge beschreibt die sich wiederholenden Merkmale eines Gesteinskörpers, d. h. Phasenanteile und -größenverteilung, Form, Orientierung und lokale Verteilung der Mineralphasen und spezifische Grenzflächen. Dabei treten Gefügemerkmale in verschiedenen Größenordnungen auf (Abb. 3.5).

Entscheidende Auswirkungen auf verschiedene Festigkeitsparameter haben vor allem die Ausbildung der Minerale (Korngröße, Form, etc.) und die Kornbindung (unmittelbar, mittelbar). Gerade bei Sedimentgesteinen kann z. B. die Art (tonig, karbonatisch, kieselig) und Ausbildung des Bindemittels die Druckfestigkeit signifikant verändern (Abb. 3.6).

Abb. 3.4 Anteil der wichtigsten gesteinsbildenden Minerale an den Gesteinen der Erdkruste



<i>Großbereich</i> natürlicher Aufschluss	<i>Makrogefüge</i> (vor allem Trennflächengefüge)	<i>vektorielle Gefüge</i> (z. B. Klüftung, Schieferung, Schichtung, Fluidalgefüge, Deformationsgefüge)
<i>Kleinbereich</i> Probablöcke, Brechgut, Hand- und Werkstücke		<i>skalare Gefüge</i> (z. B. Kornform, Korngröße, Sortierung, Porosität)
<i>Mikrobereich</i> Mikroskopie von Dünn-/Anschliffen (ggf. in 3 Richtungen bei vektoriellem Gefüge)	<i>Mikrogefüge</i> (vor allem Korngefüge)	

Abb. 3.5 Verschiedene Arten und Größenordnungen von Gefügemerkmalen im Naturstein

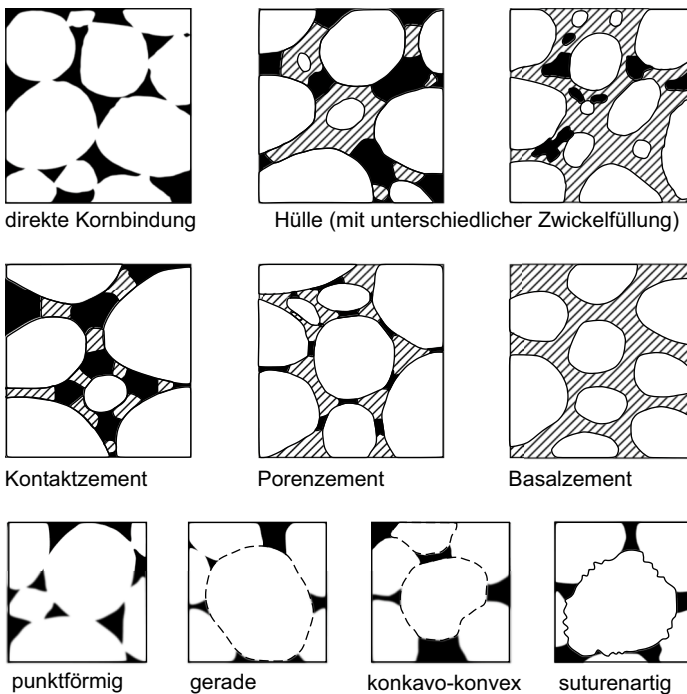


Abb. 3.6 Kornbindungsarten in klastischen Sedimentgesteinen. (Weiß: Körner, schwarz: Porenraum, schraffiert: Bindemittel). (Modifiziert nach Peschel 1983)

3.1.2 Physikalisch-technische Eigenschaften

Eine Reihe von physikalisch-technischen Eigenschaften beeinflusst in unterschiedlichem Maße den Gebrauchswert von Natursteinen. Diese Unterschiede werden z. B. deutlich, wenn man die beiden skalaren Eigenschaften Dichte und Porosität

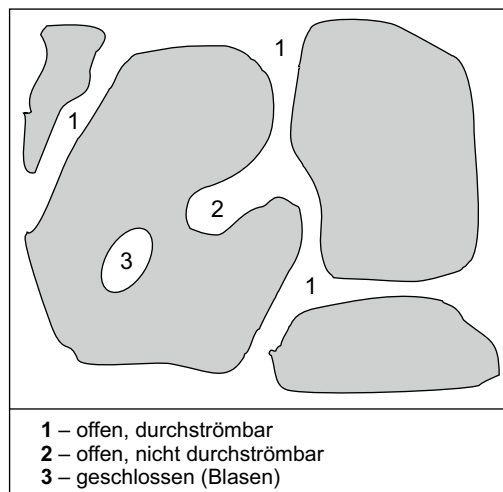
betrachtet. Während die Dichte nur in wenigen Fällen für die Natursteinbewertung herangezogen wird, bestimmt die Porosität direkt und indirekt nahezu alle Eigenschaften wie z. B. Wasseraufnahme, Wärmeleitung oder Festigkeitseigenschaften. Die Porosität trägt entscheidend zur reaktiven Oberfläche bei und ist somit auch ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Verwitterungsbeständigkeit, da diese an der Oberfläche ansetzt. Deshalb sind Messungen der Porosität und Porengrößenverteilung essenziell für die Gebrauchseigenschaften von Natursteinen.

Die Porosität beschreibt den Hohlraumanteil, der von beweglichen Phasen (Gase, Flüssigkeiten) eingenommen werden kann (Abb. 3.7). Dabei unterscheidet man die Gesamtporosität von der scheinbaren Porosität, welche nur den kommunizierenden Porenraum umfasst. Die Porosität kann über optische Verfahren (Mikroskopie) oder Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden. Mittels Mikroskopie kann aber nur ein zweidimensionaler Schnitt durch das Gestein beurteilt werden. Daher sind Präparate repräsentativ für alle Raumrichtungen notwendig. Die Quecksilber-Porosimetrie gibt dagegen eine direkte Information zum offenen Porenvolumen.

Eine ganz wesentliche Rolle für den Einsatz von Natursteinen im Außenbereich spielen hygrische Eigenschaften, d. h. Eigenschaften, die die Wechselwirkungen mit Wasser bzw. Feuchtigkeit bestimmen. Zu diesen Eigenschaften gehören die Wasseraufnahme, der Sättigungsbeiwert, Feuchtigkeits- und Haftwassergehalt, Permeabilität (Durchlässigkeit) und Kapillarität (kapillare Steighöhe). Während die Wasseraufnahme nur den Wassergehalt bei Wasserlagerung bis zur Sättigung kennzeichnet, wird der Sättigungsbeiwert durch den Quotienten von freiwilliger Wasseraufnahme zu Wasseraufnahme bei Druck charakterisiert und ist damit ein wichtiges Maß für die Verwitterungs- und Frostbeständigkeit von Natursteinen (Abb. 3.8).

Festigkeitseigenschaften sind wichtige Kriterien für die Charakterisierung von Natursteinen, da sie die Einsatzparameter wesentlich bestimmen. Als Festigkeit wird generell der Widerstand gegen eine bestimmte Kraft definiert. Wichtige Einflussfaktoren auf die Festigkeit sind z. B. der Erhaltungszustand der gesteinsbildenden Minerale, Korngrößenverteilung, Kornbindung (Verwachsungsverhält-

Abb. 3.7 Schematische Darstellung der Porosität



Wasseraufnahme	$w_i = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \%$	m_1 = Masse der trockenen Probe m_2 = Masse nach Wasserlagerung
Sättigungsbeiwert	$S = w_i / w_{id}$	w_{id} = Wasseraufnahme bei 15 MN/m ²
		$S < 0,75$ verwitterungs- und frostbeständig $S > 0,90$ nicht verwitterungs- und frostbeständig

Abb. 3.8 Bestimmung von Wasseraufnahme und Sättigungsbeiwert in Gesteinen

nisse) und Orientierung der Mineralphasen, der Porenraum oder auch Restspannungszustände des Gesteins. Man unterscheidet:


- statische Festigkeit (Druck-, Biege-, Zug- und Scherfestigkeit) = Beanspruchung durch kontinuierlich wirkende Kräfte
- dynamische Festigkeit (Härte, Schlag- und Abriebfestigkeit) = Wechsel der einwirkenden Kräfte.

Die statische Festigkeit ist ein wichtiger Parameter für den Einsatz im Hochbau, während dynamische Festigkeiten vor allem im Verkehrs- und Tiefbau zu berücksichtigen sind. Eine fundamentale Größe zur technischen Klassifikation der Festgesteine ist die Druckfestigkeit. Sie wird an Druckpressen (Abb. 3.9) mit formatierten Prüfkörpern (Würfel, Zylinder, Prismen) bis zum Bruch durchgeführt. Das Gesteinsgefüge ist einer der Hauptfaktoren für die Druckfestigkeit der Gesteine. In Abb. 3.9 sind die Druckfestigkeiten einiger ausgewählter Gesteine aufgelistet.

Dynamische Festigkeiten werden häufig durch die Abnutzbarkeit der Gesteine gekennzeichnet. So wird z. B. unter definierten Bedingungen der Materialverlust durch Abrasion an einer Schleifscheibe oder unter Einwirkung eines Sandstrahls gemessen und in entsprechende Kennwerte umgerechnet.

Schwieriger ist die Kennzeichnung der technischen Eigenschaften von gebrochenen Natursteinen wie Brechsand (0,063–2 mm), Splitt (2–20 mm) oder Schotter (20–63 mm). Durch die komplexe Einwirkung verschiedener Kräfte (Zug, Druck, Biegung, Scherung) auf das Körnerkollektiv kommt es zur Überlagerung der unterschiedlichen Effekte (Abb. 3.10). Aus diesem Grund werden die Eigenschaften am Kornhaufwerk simuliert, z. B. die Bestimmung der Schotter- und Splitt-Druckfestigkeit im Drucktopf mit Druckstempel.

Ein weiterer Parameter zur Charakterisierung gebrochener Natursteine ist das Haftvermögen von Bindemitteln (z. B. Bitumen, Zement) im industriellen Einsatz. Die Bitumenhaftung, die insbesondere für die Verwendung im Straßenbau wichtig ist, wird durch den Umhüllungsgrad der Kornoberfläche gekennzeichnet. Für diesen Einsatzbereich wird aufgrund der guten Oberflächeneigenschaften bevorzugt Grauwacke eingesetzt. Die Haftung des Bindemittels Zement ist dagegen etwas komplexer, da neben den Adhäsionskräften auch chemische Reaktionen mit dem Zuschlagstoff einen Einfluss auf die Festigkeit haben. Demzufolge ist wegen seiner chemischen Konsistenz der Kalkstein ein geeigneter Zuschlagstoff für die Kombination mit Zement in der Bauindustrie.



Druckfestigkeit in MN/m^2		
Granit	210–245	
Basalt	160–190	
Granulit	175–350	
Marmor	110–150	
Porosität in %		
Sandstein	10–40	12–20
	80–110	14–8
	180–270	11–8

Abb. 3.9 Anlage zur Bestimmung der Druckfestigkeit an formatierten Natursteinproben

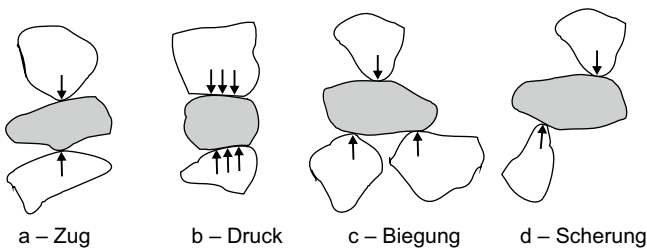


Abb. 3.10 Schema der komplexen Beanspruchung von Mineralkörnern im Schotter oder Splitt

3.1.3 Gewinnung und Nutzung von Naturstein

Gesteine aus allen Bildungsbereichen werden weltweit als Natursteine genutzt. In der Geschichte wurden vor allem Gesteine aus lokalen Vorkommen verwendet, die somit das jeweilige Stadtbild oder ganze Regionen prägen können. Ökonomische Gesichtspunkte haben dazu geführt, dass heute Natursteinmaterial aus der ganzen Welt verwendet wird. Neben den Gebrauchseigenschaften spielen oftmals auch ästhetische Gesichtspunkte eine wichtige Rolle bei der Auswahl geeigneter Werksteine.

Aus der Reihe der Plutonite stellen Granite, Granodiorite und Gabbros beliebtes Natursteinmaterial dar, bei den Vulkaniten dominieren Rhyolite, Basalte und Tuffe (Abb. 3.11a). Die Palette von verwendeten metamorphen Gesteinen ist breit und reicht von kristallinen Schiefen über Gneise, Granulite, Serpentine und Quarzite bis zum Marmor (Abb. 3.11b). Auch Sedimentgesteine sind beliebte Natursteine, wobei Sandsteine insbesondere als Werksteine verarbeitet werden (Abb. 3.11c), während gegenwärtig Grauwacken und Kalksteine bevorzugt als gebrochene Natursteine Verwendung finden.

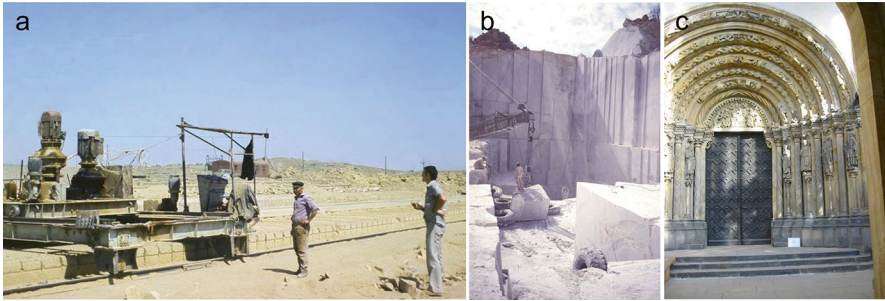


Abb. 3.11 Abbau und Verwendung verschiedener Natursteine; von links nach rechts: (a) Tuffabbau in Jerewan (Armenien); (b) Gewinnung von weißem Marmor in Palissandro (Namibia); (c) Goldenes Portal des Freiburger Doms (Sachsen, Deutschland) aus Grillenburger Sandstein

3.2 Sand und Kies

Das scheinbar unbegrenzte Auftreten von Sanden und Kiesen in riesigen Sandwüsten, an Stränden oder in Flussläufen führt oft zu der Annahme, dass sie beliebig verfügbar und deshalb relativ wertlos sind. Betrachtet man Sand und Kies jedoch in rohstoffwirtschaftlicher Hinsicht, so handelt es sich um ein sehr begehrtes Naturprodukt. Gemessen an der Fördermenge sind Kiessande neben den Natursteinen weltweit die wichtigsten mineralischen Rohstoffe, die so vielfältige Verwendungsmöglichkeiten wie kaum ein anderer Rohstoff besitzen. Dabei werden an Sande und Kiese besondere Anforderungen gestellt, die z. T. nur in ausgewählten Rohstoffvorkommen erfüllt werden.

Aus sedimentpetrografischer Sicht gehören Sande und Kiese zu den Lockersedimenten, als mineralischer Rohstoff werden sie zu den Eigenschaftsrohstoffen gerechnet. Da die Definition der Sande und Kiese rein korngößenmäßiger Natur ist, werden neben den natürlich vorkommenden Sanden und Kiesen (sog. Rundkorn = ungebrochene Mineralkörner) im industriellen Sinne auch gebrochene Natursteine (sog. Brechkorn) zu den Sanden und Kiesen gezählt, die z. B. als Zuschlagstoffe eine breite Anwendung finden (Abb. 3.12).

Obwohl im umgangssprachlichen Gebrauch unter den Begriffen Sand und Kies meist quarzreiche Sedimente verstanden werden, erfolgt die Bezeichnung eigentlich unabhängig von der stofflichen Zusammensetzung oder Genese. Alle in der Natur vorkommenden Sande bestehen aus verschiedenen Mineralen. Wenn ein Sand überwiegend aus nur einer Mineralart zusammengesetzt ist, spricht man von monomineralischem Sand. Solche Sande können z. B. Schwermineralsande sein, wie Rutilandsande oder Kassiteritsande. Reine Quarzsande sind ebenfalls zu den monomineralischen Sanden zu rechnen, da sie fast nur aus Quarzkörnern bestehen. Quarzsande und Quarzkiese sind Sande und Kiese mit SiO_2 -Gehalten > 85 Masse-%. Unter dem Begriff Industriesand ist Quarzsand mit > 98 Masse-% SiO_2 definiert (reiner Quarzsand).

Lockergestein	Korngröße in mm	Gebrochenes Festgestein
„Rundkorn“		„Breckkorn“
Sand	0,063–2	Brechsand
Fein-/Mittelkies	2–20 (32)	Splitt
Grobkies	20 (32)–63	Schotter

Abb. 3.12 Klassifikation der Sande und Kiese nach DIN 4022 (EN ISO 14689-1)

3.2.1 Entstehung und Lagerstättentypen

Sand- und Kieslagerstätten gehören zur Gruppe klastischer Sedimente. Die Genese der Lagerstätten wird im Wesentlichen bestimmt durch die Art und Intensität der Verwitterung (einschließlich Erosion) sowie die Transport- und Ablagerungsbedingungen (glazigen, äolisch, fluvial, marin). Diese Faktoren sind damit wichtig für die Mineralzusammensetzung und Eigenschaften der Sande und Kiese und bestimmen letztendlich die Rohstoffqualität sowie den Typ der Lagerstätte. Geringe chemische Verwitterung und mechanische Aufarbeitung resultieren in Sanden mit komplexer Mineralzusammensetzung, während reine Quarzsande vor allem bei starker chemischer Verwitterung und intensiver mechanischer Aufarbeitung entstehen.

Fluviale Lagerstätten stellen den größten Anteil an industriell verwendeten Kiesanden. Es handelt sich hier meist um rezente und fossile Flussläufe in Gebieten der glazigen Vereisung oder im Einflussbereich großer Flusssysteme. In Lagerstätten des marinen Küstenbereichs (litorale Sande) werden und wurden durch natürliche Prozesse der Aufbereitung hochreine Sande generiert, die begehrte industrielle Rohstoffe darstellen. Derartige Spezialsande hoher Reinheit und günstiger Korngrößenverteilung sind in Mitteleuropa geologisch bedingt vor allem während der Oberkreide und dem Tertiär gebildet worden. Auch die vier größten deutschen Lagerstätten in Haltern, Weferlingen (Oberkreide), Frechen und Hohenbocka (Tertiär) sind diesem Bildungsbereich zuzuordnen (Abb. 3.13).

3.2.2 Stoffbestand und chemische Eigenschaften

Der Stoffbestand (= mineralogische und chemische Zusammensetzung) der Sande und Kiese ist ein wesentlicher Kennwert, da der industrielle Anwender Hinweise zur Einsatzfähigkeit der Rohstoffe erhält und andererseits auch Rückschlüsse auf Liefergebiete und stratigrafische Korrelationen als Grundlage einer geologischen Modellierung gezogen werden können. Nur die detaillierte Kenntnis dieser stofflichen Parameter (z. B. Charakteristik der Schadstoffbindung) gewährleistet eine effektive Aufbereitung und einen optimalen Einsatz der mineralischen Rohstoffe.

Obwohl der Stoffbestand von Sanden und Kiesen sehr komplex sein kann, lassen sich einige Komponenten herausheben, die wesentlich am Aufbau beteiligt sind und damit auch die chemische Zusammensetzung beeinflussen. Dazu gehören:

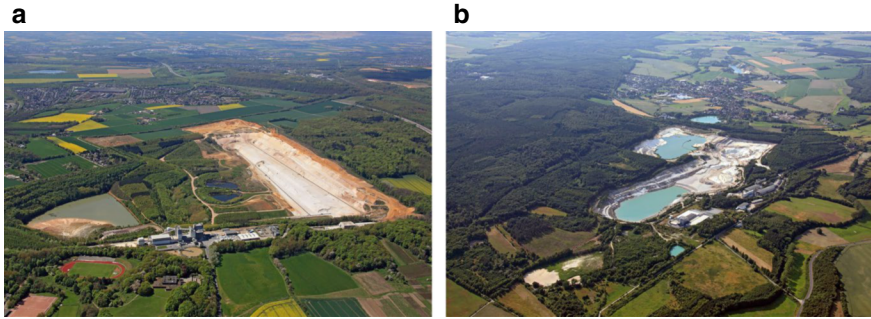


Abb. 3.13 Lagerstätten hochreiner Quarzsande in Frechen (**a** Paläogen) und Weferlingen (**b** Oberkreide). (Mit freundlicher Genehmigung der Quarzwerke GmbH, Frechen)

- Gesteinsbruchstücke
- SiO_2 (Quarz, Chalcedon, Opal)
- Feldspäte
- Tonminerale bzw. Schichtsilikate (vor allem Kaolinit, Illit, Montmorillonit, Chlorit)
- Schwerminerale (Dichte $> 2,9 \text{ g cm}^{-3}$)
- organische Stoffe (insbesondere Huminstoffe)
- (Fe/Mn-Minerale, Karbonate)

Von den SiO_2 -Modifikationen ist Quarz das häufigste Mineral in Sanden und Kiesen. Quarz besitzt eine relativ hohe Härte und ist weitgehend chemisch beständig. Daher ist am Ende der geologischen Verwitterungs- und Sedimentationskette in Sanden und Kiesen das Mineral Quarz als detritische Komponente bevorzugt angereichert. Im Allgemeinen nimmt die Rohstoffqualität für die meisten industriellen Einsatzgebiete mit steigendem Quarzgehalt zu. Zu beachten für den Einsatz in der Bauindustrie ist vor allem das alkalireaktive Verhalten von kryptokristalliner und amorpher Kieselsäure (Chalcedon, Opal).

Erhöhte Anteile der Nichtquarzkomponenten können die Rohstoffqualität von hochwertigen Sanden entscheidend beeinflussen. Schwerminerale treten zwar meist nur als akzessorische Minerale (meist < 1 Masse-%) auf, können aber z. B. in der Glasindustrie nichtschmelzende feuerfeste Partikel im Glasgemenge oder Träger färbender chemischer Elemente (z. B. Fe, Ti, Mn, Cr) darstellen. Auch in der Bauindustrie können vor allem Sulfide durch sekundäre Oxidationsprozesse Schäden hervorrufen.

In Industriesanden und Kiesen besonders glazifluvialer und fluvialer Bildungen kann in der Fraktion „Abschlämbbares“ ($< 63 \mu\text{m}$) eine Reihe von Tonmineralen (Kaolinit, Illit, Montmorillonit) konzentriert sein, die entweder fein verteilt oder schichtig eingelagert vorkommen. Abschlämbbare Bestandteile in Form toniger Substanz beeinträchtigen das Abbindeverhalten und die Festigkeit von Beton. Vor allem in hochwertigen Sanden (Gießerei- und Glassande) können schon geringe Mengen toniger Bestandteile zu starken Qualitätseinschränkungen führen (negative Beeinflussung der Bindereigenschaften, Träger färbender Elemente, etc.).

Organische Substanzen werden einerseits durch das fließende Wasser in fluviale und glazifluviale Systeme eingetragen, andererseits spielen organische Stoffe (Xy-

lite, Huminstoffe) eine bedeutende Rolle in Sanden und Kiesen, die eng mit der Braunkohlengengese verbunden sind. Eine Charakterisierung der organischen Substanzen ist schwierig, da sie in unterschiedlicher Form (fest, flüssig), Korngröße (in TM-Fraktion z. T. als Ton-Humus-Komplexe, größere Kohlepartikel und Xylite) und Polymerisationsgrad vorkommen können. Bei Anwesenheit im Zuschlagstoff können sie das Abbindeverhalten im Frischbeton verzögern, die Biegezugfestigkeit des Festbetons reduzieren oder Langzeitschäden durch Säurereaktionen hervorrufen. In der Gießereiindustrie können organische Stoffe negative Auswirkungen auf verschiedene Binder in Formstoffen haben. In der Glasindustrie führen erhöhte $C_{\text{org.}}$ -Gehalte zur unerwünschten Färbung von Spezialgläsern aufgrund ihrer reduzierenden Wirkung auf schon im Glas enthaltene Metallionen. Außerdem sind Huminstoffe bevorzugte Träger färbender chemische Elemente (vor allem Fe).

3.2.3 Granulometrische Eigenschaften

Korngrößenverteilung und Form der Körner beeinflussen den Einsatz von Kiesanden in verschiedenen Industriezweigen. Die Korngröße ist dabei auch das wichtigste petrografische Merkmal für die Klassifizierung der Kiese und Sande und wird normalerweise durch Siebanalysen ermittelt. Bestimmungen mittels Sedimentationsanalyse, optischer Verfahren oder Lasergranulometer sind ebenfalls möglich. Die Darstellung der Messergebnisse erfolgt als Häufigkeitsverteilung oder Summenkurve (Abb. 3.14), aus denen dann verschiedene Parameter wie mittlerer Korndurchmesser oder Sortierung für die weitere Charakterisierung ermittelt werden können.

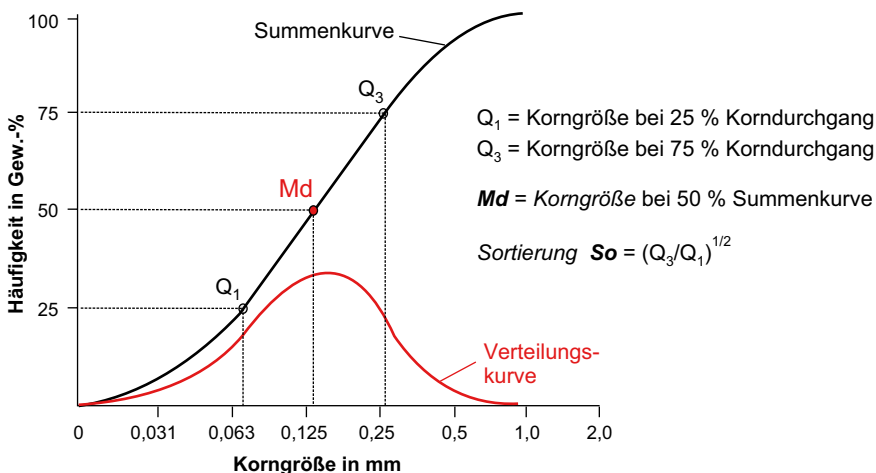


Abb. 3.14 Darstellung der Korngrößenverteilung und spezifischer granulometrischer Parameter

3.2.4 Gewinnung und Aufbereitung

Wichtige Kenngrößen der Sand- und Kieslagerstätten, die die Abbaubedingungen bestimmen, sind Größe, Form und Rohstoffqualität. Der Abbau kann trocken mit verschiedenen Baggern oberhalb des Grundwasserspiegels oder nach Absenkung des Grundwassers erfolgen. Nasser Abbau mit Schwimm- und Saugbaggern wird unterhalb des Wasserspiegels in rezenten Flüssen oder Tagebauen realisiert.

Die Aufbereitung ist abhängig von den natürlichen Lagerstättegegebenheiten und den industriellen Anforderungen an den Rohstoff. Generell ist es möglich, fast aus jedem Rohprodukt mit entsprechenden Aufbereitungsverfahren einen hochwertigen Rohstoff herzustellen, allerdings stellen Ökonomie und Ökologie limitierende Faktoren dar. Während Rohstoffe für Bausande und -kiese oft direkt aus dem Abbau verwendet bzw. nur durch Wasserwäsche oder Klassierung aufbereitet werden, müssen für hochwertige Spezialsande (z. B. Glasindustrie) ausgefeilte Aufbereitungstechnologien eingesetzt werden (Tab. 3.1). Dabei ist die spezielle Aufbereitungsstrategie immer abhängig von der Bindungsform der entsprechenden Schadstoffe.

3.2.5 Einsatz von Sanden und Kiesen in der Industrie

Entsprechend den industriellen Einsatzgebieten werden an Kiese und Sande verschiedene Anforderungen gestellt. Haupteinsatzgebiet ist mengenmäßig die Bauindustrie, daneben gibt es eine ganze Palette von Einsatzbereichen für hochreine Quarzsande:

- Bauindustrie
 - Hochbau (Zuschlag für Beton, Mörtel und Kalksandstein)
 - Tiefbau (Frostschutz, Tragschichtkies, Kiessplitt)

Tab. 3.1 Zusammenstellung wichtiger Aufbereitungsverfahren für Quarzsande/-kiese

Verfahren	Aufbereitungseffekt
Waschprozess	Entschlammung, Beseitigung tonig-schluffiger und kohligter Bestandteile
Klassierung (z. B. Siebung, Hydrozyklon)	Einengung des Kornbandes, Abtrennung von schadstoffreichem Über- und Unterkorn
Attritionsverfahren	Abrieb der Verunreinigungen an den Kornoberflächen
Herdaufbereitung, Wendelscheider	Abtrennung von Schwermineralen
Magnetscheidung	Abtrennung ferromagnetischer Minerale
Elektrostatische Separation	Separation von Glimmer, Fe-Mineralen, etc.
Flotation	Ausnutzung der Oberflächeneigenschaften von Leicht- und Schwermineralen zur Abtrennung
Chemische Behandlung	Lösungs- und Verflüchtigungsmethoden, im Wesentlichen zur Entfernung von Fe-Trägern
Mikrobielle Laugung	Beseitigung von oxidischen Eisenmineralen und Kornüberzügen
Trocknung, thermische Behandlung, Mahlung	Verfahren zur Nachbehandlung des Rohstoffs für spezifische Eigenschaften

- Metallherstellung
 - Gießerei (Gussformen)
 - Si-Metall, Ferrosilicium
- Glasindustrie
 - Flachglas, Hohlglas, Glasfasern
- Chemie
 - Wasserglas
- Keramik
 - keramische Massen, Email
 - Siliciumcarbid
- Filter
 - Wasserfilter, Luftfilter, Entwässerung
- Sonstiges
 - Reinigen(Strahl-, Scheuer-, Poliermittel)
 - Haftungsverbesserung (z. B. Streusand)

In der Bauindustrie umfassen die spezifischen Anforderungen vor allem Korngröße, Anteil an gebrochenem Material, Schlämstoffgehalt, organische Anteile, Gehalte an Schwefel- und Chlorverbindungen und Alkaliempfindlichkeit. Spezialsand e zeichnen sich dagegen durch sehr gute granulometrische Eigenschaften (vor allem Korngrößenverteilung) und hohe chemische Reinheit aus.

3.3 Tonrohstoffe

Der Begriff Ton ist aus der Sedimentpetrografie übernommen und umfasst per Nomenklatur Minerale mit Korngrößen $< 2 \mu\text{m}$. Tonminerale im technischen Sinn sind außerdem durch plastische Eigenschaften gekennzeichnet, die für den industriellen Einsatz von entscheidender Bedeutung sind. Natürliche Tone und Tonlagerstätten sind in der Regel fein- bis feinstkörnige Verwitterungsprodukte silikatischer Gesteine, die aus einem Gemisch von Tonmineralen im eigentlichen Sinne (Korngröße $< 2 \mu\text{m}$) und feinkörnigen Nichttonmineralen und Verwitterungsresten (z. T. $> 2 \mu\text{m}$) bestehen. Als Tonminerale treten vor allem Kaolinit, Illit und Montmorillonit auf, während Quarz, Feldspäte oder Sericit/Hydroglimmer als Verwitterungsreste vertreten sind. Daneben können aber auch verschiedene Karbonate, Sulfide, Oxide und organische Verbindungen in Tonen angereichert sein.

Aufgrund der stofflichen Komplexität und auch der vielfältigen technischen Anforderungen ist es schwierig, Tonrohstoffe zu klassifizieren. Da der Mineralbestand entscheidend die Eigenschaften der Tone bestimmt, werden die Tonrohstoffe im Folgenden vor allem anhand der Nutzungskriterien abgehandelt:

- feuerfeste Tone
- grobkeramische Tone
- Spezialtone – Kaolin/Bentonit

Zuvor werden zunächst grundlegende Aspekte zur Struktur und Klassifikation der Tonminerale bzw. Schichtsilikate diskutiert.

3.3.1 *Struktur und Klassifikation der Tonminerale*

Tonminerale gehören zur Gruppe der Schichtsilikate oder Phyllosilikate. Die Struktur der Schichtsilikate baut sich aus zwei Grundbausteinen auf, SiO_4 - bzw. AlO_4 -Tetraedern und $\text{Al}(\text{OH}/\text{O})_6$ - bzw. $\text{Mg}(\text{OH}/\text{O})_6$ -Oktaedern.

Die Basisschicht besteht aus SiO_4 -Tetraedern, bei denen jeweils drei Tetraeder-ecken über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind (Abb. 3.15). Für diese Schicht ergibt sich ein Si:O-Verhältnis von 2:5, d. h. $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Sind die Tetraeder nur mit Si besetzt, entstehen reine Silikate, bei teilweiser Substitution von Si durch Al spricht man von Alumosilikaten.

Die zweite Schicht besteht aus Aluminium- oder Magnesiumhydroxid-Oktaedern, deren Dreiecksflächen jeweils auf den Spitzen der Tetraeder liegen. Die Sauerstoffatome von zwei Oktaederecken bilden Sauerstoffbrücken mit den Tetraedern, vier Ecken sind mit OH besetzt (Abb. 3.15). Besteht die Schicht aus $\text{Mg}(\text{OH},\text{O})_6$ -Oktaedern, ist jeder Oktaeder mit Mg besetzt (Brucit-Schicht). Bei Besetzung mit Al (Hydrargillit-Schicht mit $\text{Al}(\text{OH},\text{O})_6$ -Oktaedern) ist jeder dritte Oktaeder wegen des Ladungsausgleichs nicht besetzt. Wegen der unterschiedlichen Besetzung werden Strukturen mit zweiwertigen Kationen als trioktaedrisch und solche mit dreiwertigen Kationen als dioktaedrisch bezeichnet.

Die rhythmische Aufeinanderfolge von Tetraeder- und Oktaederschichten führt zur Ausbildung verschiedener Schichtstrukturen. Besteht die Grundstruktur aus je einer Tetraeder- und Oktaederschicht, spricht man von 1:1 Schichtsilikaten oder Zweischicht-Mineralen, die einen mittleren Schichtabstand von 7 Å aufweisen (Abb. 3.15). Beispiele hierfür sind Serpentin $\text{Mg}_3[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$ und Kaolinit $\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$. 2:1 Schichtsilikate oder Dreischicht-Mineralen mit einer zweiten Tetraederschicht sind Talk $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ und Pyrophyllit $\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ mit mittleren Schichtabständen von 10 Å. Die Schichtpakete sind untereinander nur schwach mittels Van-der-Waals-Kräften verbunden.

Tritt in den Tetraedern eine teilweise Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} auf, erfolgt ein Ladungsausgleich durch Kationen, die zwischen die Schichtpakete eingebaut werden (Abb. 3.15). Beispiele für diese Strukturen sind die Glimmerminerale wie Muskovit $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ oder Phlogopit $\text{KMg}_3[(\text{OH})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Weitere Kationensubstitutionen und der Einbau von Wasser auf den Zwischenschicht-Positionen sind in der Montmorillonit-Gruppe zu verzeichnen. Eine Systematik der wichtigsten Schichtsilikate ist in Abb. 3.16 zusammengestellt.

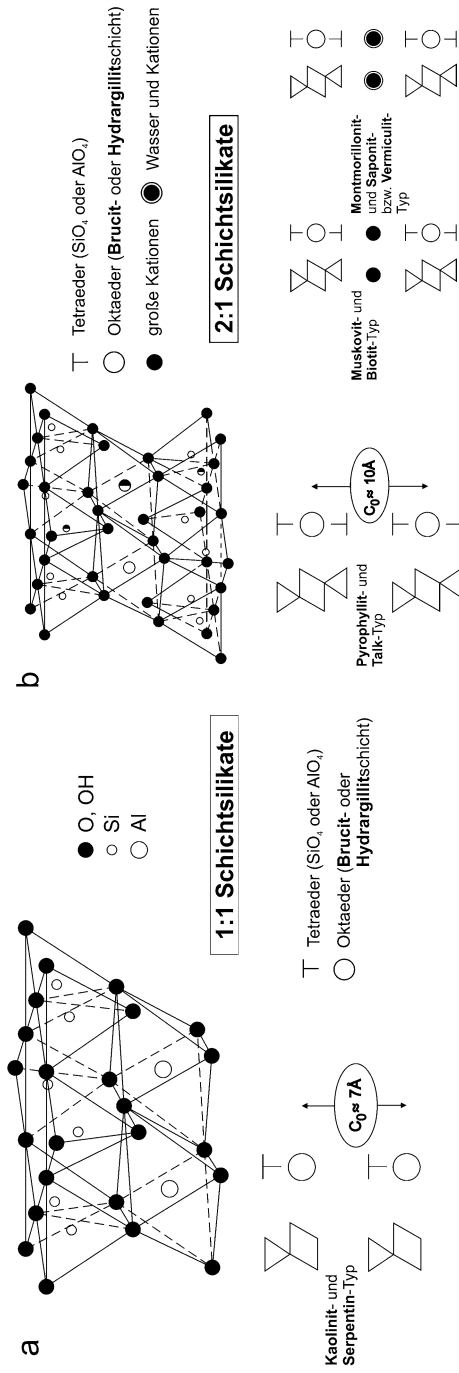


Abb. 3.15 Schematische Darstellung der Grundstrukturen von (a) Zweischicht- und (b) Dreischichtsilikaten

		nicht hydratisiert		hydratisiert	
		dioktaedrisch	trioktaedrisch	dioktaedrisch	trioktaedrisch
Zwei-Schicht	Oktaederschicht Tetraederschicht				
	Silikate	Kaolinitgruppe $Al_2[(OH)_6/Si_4O_{10}]$	Serpentingruppe $Mg_3[(OH)_6/Si_4O_{10}]$	Hydrohalloysit $Al_2[(OH)_6/Si_4O_{10}] \cdot (H_2O)_4$	–
	Alumosilikate	Donbassit (Na, Ca, Mg) Al_4 $[(OH)_8/AlSi_3O_{10}]$	Berthieringruppe (Fe, Mg, Al) $_3$ $[(OH)_6/AlSi_3O_{10}]$	–	–
Drei-Schicht	Silikate	Pyrophyllit $Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]$	Talk $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$	Montmorillonitgruppe $(Al, Mg)_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ $\cdot (Na, Ca)_x(H_2O)_n$	Saponitgruppe $(Mg, Fe)_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ $\cdot (Ca, Na)_x(H_2O)_n$
	Alumosilikate	Muskovitgruppe $KAl_2[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$	Biotitgruppe $K(Mg, Fe)_2$ $[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$	Vermiculit-Reihe $(Al, Fe, Mg)_2[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$ $\cdot (Mg, Ca)_x(H_2O)_n$	
Vier-Schicht	Silikate	–	–	–	–
	Alumosilikate	Sudoit $Al_2[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$ $\cdot Al_{2,33}(OH)_8$	Chloritgruppe $(Mg, Fe, Al)_3$ $[(OH)_2/(Si, Al)_4O_{10}]$ $\cdot (Mg, Fe)_3(OH)_8$	–	–

Abb. 3.16 Systematik der wichtigsten Schichtsilikate. (Modifiziert nach Rösler 1981)

3.3.2 Feuerfeste Tone

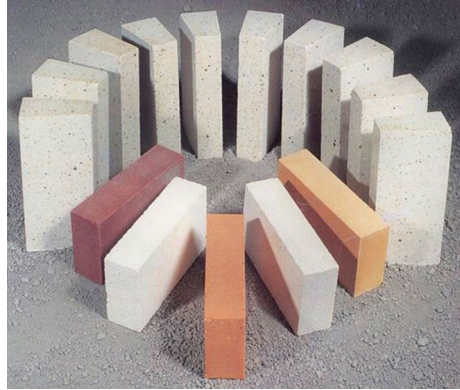
Als feuerfeste Tone werden Tonrohstoffe bezeichnet, die zur Herstellung von Feuerfestprodukten verwendet werden. Dies sind Materialien, die bei hohen Temperaturen stabil sind. Für feuerfeste Materialien wird als Temperaturgrenze 1500 °C angesetzt, hochfeuerfeste Produkte sind bis mindestens 1790 °C einsetzbar. Aufgrund der Stabilitätsanforderungen bei hohen Temperaturen ist der Al_2O_3 -Gehalt (36–39 Masse-%) ein wichtiges Qualitätskriterium für die eingesetzten Tonrohstoffe. Die Gehalte an Alkalien/Erdalkalien, Fe_2O_3 (< 3 Masse-%) und der Glühverlust sollten bei diesen Rohstoffen sehr niedrig sein.

Feuerfeste Tone kommen bevorzugt zur Herstellung von Schamotte und als Bindeton zum Einsatz. Schamotte ist ein feuerfestes keramisches Produkt aus gebranntem Ton. Hierbei wird der aufbereitete Tonrohstoff bei 1200–1500 °C im Ofen gebrannt. Durch die Reaktionen der Tonminerale im Brennprozess ergibt sich die mineralogische Zusammensetzung der Schamotte, die im Wesentlichen aus Mullit und Glas besteht. Derartige Schamotte-Produkte stellen ca. ein Drittel des industriellen Feuerfest-Materials. Der Einsatz erfolgt dabei entweder als formatiertes Produkt (Abb. 3.17) oder gebrochenes Gut, welches mit Bindeton verarbeitet wird.

3.3.3 Grobkeramische Tone

Grobkeramische Tone werden als Rohstoffe für die Herstellung verschiedener Bauprodukte eingesetzt, wie z. B. Mauerziegel, Dachziegel oder Steinzeugrohre und Formstücke. Weltweit werden jährlich einige hundert Millionen Tonnen von Ziegel-

Abb. 3.17 Formatierte Schamottesteine aus gebranntem Ton



ton und -lehm verarbeitet. In Deutschland werden vor allem tertiäre und quartäre Tone und Lehme als grobkeramische Rohstoffe genutzt.

Wichtige Rohstoffparameter sind physikalisch-petrografische und technologische Kenngrößen wie Korngrößenverteilung, mineralogische und chemische Zusammensetzung oder Druckfestigkeit, Biegefestigkeit und Wasseraufnahme. Schädliche Bestandteile wie Steine, organische Bestandteile, Karbonate, Sulfide oder Gips müssen durch Aufbereitungsprozesse minimiert werden.

3.3.4 Spezialtone – Kaolin

Kaoline (Tonrohstoff mit Hauptmineral Kaolinit) gehören zu den hochwertigsten und wichtigsten Tonrohstoffen. Sie sind der Hauptrohstoff für feinkeramische Produkte (Porzellan), werden aber auch für die Herstellung von Weißzement, als Pigment- und Füllstoff in der Papier und Kosmetikindustrie oder in der Feuerfestindustrie benötigt. In Lebensmitteln kann Kaolin als Trenn- und Bleichmittel oder als Trägerstoff zugesetzt werden.

Entsprechend ihrer Entstehung unterscheidet man Residual-Kaolin (primärer Kaolin), sekundären Kaolin (Kaolinit-Tone) und hydrothermale Kaoline. Residual-Kaoline werden durch exogene Verwitterung in situ gebildet, besitzen meist große flächenmäßige Ausdehnung und weisen oft einen zonierten Aufbau zum Festgestein auf (Abb. 3.18). Sekundäre Kaoline sind sekundär umgelagerte Kaoline, die meist nur Mächtigkeiten von einigen zehn Metern besitzen. Hydrothermale Kaoline stellen in der Regel kleine, schlauchartige Lagerstätten dar, die aber durch eine extreme Reinheit und Qualität gekennzeichnet sind.

In Mitteleuropa wurden viele Kaolinlagerstätten in der Oberkreide und dem Tertiär gebildet, da in diesem geologischen Zeitraum eine intensive Verwitterung zu verzeichnen war. Dabei führte die Verwitterung unterschiedlicher Ausgangsgesteine zu Kaolinlagerstätten verschiedener Mineralzusammensetzung und Eigenschaften. Kaolinlagerstätten, die aus der Verwitterung vulkanischer Gesteine (Porphyre und



Abb. 3.18 Kaolin-Lagerstätte Caminau in Sachsen, Deutschland. (Mit freundlicher Genehmigung der Quarzwerke GmbH, Frechen)

Pechsteine) hervorgegangen sind, zeichnen sich durch hohe Gehalte an Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsmineralen aus. Lagerstätten auf verwitterten Graniten und Granodioriten zeigen die höchsten Kaolinitgehalte, während verwitterte Feldspat-Sandsteine (Arkosen) auch erhebliche Anteile an Illit-Muskovit enthalten können.

Die unterschiedliche Mineralzusammensetzung der Kaoline bedingt auch deren bevorzugte industrielle Nutzung. Kaoline mit niedrigen Eisengehalten und damit weißer Brennfarbe eignen sich bevorzugt zur Porzellan-Herstellung. Extrem hohe Al_2O_3 -Gehalte (hoher Kaolinit-Anteil) und hoher Weißgrad sind vor allem für den Einsatz des Kaolins als Füllstoff oder Streichkaolin in der Papierindustrie günstig. Ein hoher Al_2O_3 -Gehalt ist auch für die Verwendung in Feuerfest-Produkten notwendig. Dagegen bedingen hohe Gehalte an Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsmineralen eine hohe Trockenbiegefestigkeit, die auch bei komplizierten Formkörpern eine hohe Stabilität im ungebrannten Zustand garantiert. Aus diesem Grund werden diese Rohstoffe bevorzugt für die Herstellung von Elektroporzellan (z. B. Isolatoren für Hochspannungs-Anlagen) verwendet.

Für die Produktion eines hochwertigen Kaolins sind z. T. aufwendige Aufbereitungsschritte notwendig, um die notwendigen Qualitätskriterien zu erfüllen:

- Zerkleinerung
- Aufschlänmen
- Feinklassierung im Hydrozyklon
- Sedimentation im Absetzbecken
- Filterpressen
- Trocknung

3.3.5 Spezialtone – Bentonit

Als Bentonit bezeichnet man ein toniges Gestein, das als Hauptmineral Montmorillonit (meist > 50 Masse-%) enthält (vgl. Abb. 3.16). Die Minerale der Montmorillonit-Gruppe werden auch als Smekтите bezeichnet. Durch die Austauschbarkeit der Ionen in den Zwischenschichten (z. B. Ca, Na) treten Smekтите verschiedener Zusammensetzung auf. Auch Wasser kann aufgenommen und gespeichert werden, wobei die Minerale aufquellen (Quellfähigkeit).

Smektit ist eine Gruppenbezeichnung für plättchenförmige Schichtsilikate mit einer 2:1 Struktur und einer Schichtladung von etwa 0,2–0,6 pro Formeleinheit. Der $d(001)$ -Abstand für natürliche Proben beträgt ca. 14,4–15,6 Å, was aufgrund von Wasseraufnahme und Zwischenschichtbesetzung variieren kann (Guggenheim et al. 2006). Die Smektit-Gruppe kann weiter in die Untergruppen der dioktaedrischen (z. B. Montmorillonit, Beidellit, Nontronit) oder trioktaedrischen Smekтите (z. B. Saponit, Hectorit, Stevensit) unterteilt werden.

Smektitreiche Tone entstehen überwiegend bei der Verwitterung basischer Gesteine oder der Sedimentation von glasreichen, basischen bis intermediären Tuffen im marinen Bereich bzw. in Seen. Die z. T. stark wechselnde Qualität und die spezifischen Eigenschaften der Bentonite stellen hohe Anforderungen an die Gewinnung und Aufbereitung. Zu den wichtigsten Eigenschaften gehören:

- große spezifische und aktive Oberfläche
- hohe Absorptionsfähigkeit
- hohes Bindevermögen
- gute Quellfähigkeit
- leichte Dispergierbarkeit/Suspendierbarkeit
- hohes Ionenaustauschvermögen

Eine weitere charakteristische Eigenschaft ist die Thixotropie. Im Ruhezustand ist eine Tonsuspension von Smektit vergleichsweise fest und stabil, während bei Erschütterung schlagartig eine Verflüssigung eintritt. Diese Eigenschaft macht Bentonite zu strategischen Rohstoffen, da sie z. B. bei der Verwendung als Bohrspülung (Tiefbohrungen, Erdölindustrie) ausgenutzt wird. Andererseits können erhöhte Gehalte an Smektiten die Standfestigkeit von Böden und Deponien kritisch beeinflussen, da das Zusammentreffen von Wasser und mechanischen Erschütterungen z. B. Rutschungen hervorrufen kann.

Aber auch die anderen Eigenschaften der Bentonite resultieren in einem breiten Feld industrieller Anwendungen. Weitere wichtige Einsatzgebiete sind die Verwendung als Bindemittel in Gießereisanden oder bei der Erzpelletisierung, als Abdichtungsmaterial im Deponiebau, zur Reinigung von Lebensmitteln (sog. Bleicherdn) und in der Trinkwasseraufbereitung, oder zur Verbesserung von Böden im Landschaftsbau und der Rekultivierung.

3.4 Quarz und SiO₂-Rohstoffe

Die natürlichen SiO₂-Rohstoffe stellen eine komplexe Gruppe von Industriemineralen und nutzbaren Gesteinen dar, die in großem Umfang in der Industrie und Technik eingesetzt werden. Den mengenmäßig wichtigsten Quarzrohstoff stellen hochwertige Industriesande mit > 98 % SiO₂ dar (Abschn. 3.2). Dazu kommen vor allem sehr reine Pegmatitquarze, hydrothermale Gangquarze, Fels- und Zementquarzit.

Quarz ist ein enorm hochwertiger Rohstoff mit Anforderungen an Reinheit und spezifische Eigenschaften, wie sie an kaum ein anderes Industriemineral gestellt werden. Durch die Anwendung in der Telekommunikation und Optik, der Halbleiterindustrie, Elektronik und Solarindustrie erlangt Quarz als hochwertiger Rohstoff und Werkstoff strategisches Interesse. Dabei gewinnen zunehmend auch „synthetische“ SiO₂-Rohstoffe an Bedeutung, die aber ebenfalls aus natürlichen Mineralen – meist durch einen sehr aufwendigen Reinigungsprozess – hergestellt werden. Im Folgenden soll auf die spezielle Problematik der Quarzrohstoffe etwas näher eingegangen werden.

3.4.1 Das SiO₂-System

Das SiO₂-System umfasst 15 Modifikationen kristalliner und amorpher Kieselsäure (Tab. 3.2). Dabei sind faseriges SiO₂ und Keatit bisher nur als synthetische Phasen bekannt. Seifertit ist eine Hochdruckmodifikation, die nur in Meteoriten nachgewiesen wurde. Eine gewisse Sonderstellung nimmt auch Tridymit ein. Tridymit tritt nicht als reine SiO₂-Phase auf und braucht zur Stabilisierung der Struktur

Tab. 3.2 Das SiO₂-System. (Nach Götze 2009)

Quarz-Tridymit-Cristobalit-Gruppe (niedriger/atmosphärischer Druck)	
Quarz	Trigonal
Hochquarz	Hexagonal
Tridymit	Monoklin
Hoch-Tridymit	Hexagonal
Cristobalit	Tetragonal
Hoch-Cristobalit	Kubisch
Melanophlogit	Kubisch
Fasriges SiO ₂ (synthetisch)	Orthorhombisch
Moganit	Monoklin
Keatit-Coesit-Stishovit-Gruppe (Hoch-/Ultrahochdruck)	
Keatit (synthetisch)	Tetragonal
Coesit	Monoklin
Stishovit	Tetragonal
Seifertit	Orthorhombisch
Lechatelierit-Opal-Gruppe (amorph)	
Lechatelierit	Natürliches SiO ₂ -Glas
Opal	Wasserhaltiges, festes SiO ₂ -Gel

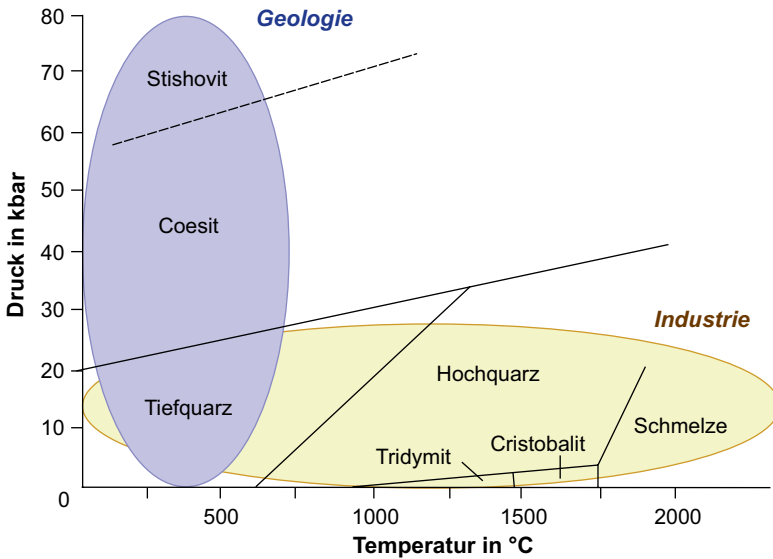


Abb. 3.19 Vereinfachtes Druck-Temperatur-Diagramm des Systems SiO_2 mit den Stabilitätsfeldern ausgewählter SiO_2 -Modifikationen und deren bevorzugtem Vorkommen in Natur und Industrie

„Verunreinigungen“ von Kationen (z. B. Na, K), was in vielen technischen Systemen gegeben ist. Die Hochdruckphasen Stishovit und Seifertit stellen ebenfalls eine Besonderheit dar, da die Struktur im Gegensatz zu den anderen SiO_2 -Phasen nicht aus SiO_4 -Tetraedern, sondern SiO_6 -Oktaedern aufgebaut ist.

Schaut man sich die Stabilitätsbereiche ausgewählter SiO_2 -Modifikationen im p - T -Diagramm an (Abb. 3.19), ist ersichtlich, dass die meisten natürlichen SiO_2 -Minerale bei relativ niedrigen Temperaturen und verschiedenen Drücken auftreten, während in technischen Systemen vor allem wechselnde Temperaturbedingungen das Auftreten verschiedener SiO_2 -Modifikationen bedingen.

In Hinblick auf natürliches Vorkommen und technische Nutzung stellt Quarz (trigonaler Tiefquarz oder α -Quarz) die wichtigste SiO_2 -Modifikation dar. Die Struktur von α -Quarz ist aus $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern aufgebaut, die über Sauerstoffbrücken ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen (Abb. 3.20). Die c -Achse im trigonalen Quarz ist identisch mit der optischen Achse, d. h. senkrecht zur Schnittlage der optischen Isotropie.

Morphologisch lassen sich beim Quarz sog. Linksquarz und Rechtsquarz unterscheiden, die durch die unterschiedliche Orientierung der Tetraederketten entlang der c -Achse bedingt sind. Makroskopisch lässt sich die Orientierung durch die Lage der Trapezoeder-Fläche x zur Rhomboederfläche r erkennen (Abb. 3.20). Auch verschiedene Zwillingsbildungen, Farb- und Formvarietäten sowie Wachstumsphänomene wie Makro-Mosaikbau und lamellare Strukturen (Friedländer- bzw. Bambauer-Quarz) sind bei Quarz häufig zu beobachten (Rykart 1995).

Bei einer Temperatur von 573°C wandelt sich der trigonale Tiefquarz in den hexagonalen Hochquarz um, was mit einer Aufweitung der Bindungswinkel einher-

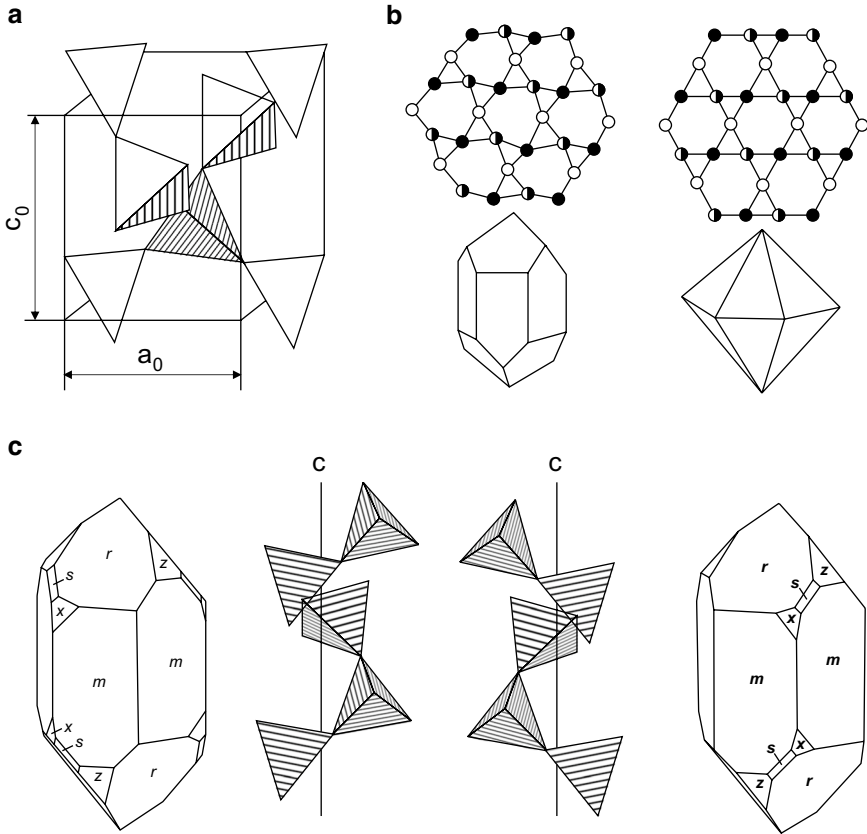


Abb. 3.20 Elementarzelle von trigonalem Tiefquarz (a) und schematische Strukturen und Morphologien von Tief- und Hochquarz (b); (c) Anordnung der Tetraederketten entlang der c-Achse sowie die typische Flächenausbildung für Links- und Rechtsquarz. m Prisma; r positives Rhomboeder; z negatives Rhomboeder; x Trapezoeder; s Dipyramide. (Modifiziert nach Blankenburg et al. 1994)

geht (Abb. 3.20). Da diese Umwandlung reversibel ist, spricht man von einer displaziven Umwandlung. Im Gegensatz dazu können auch irreversible rekonstruktive Transformationen mit komplettem Strukturwechsel erfolgen, wie z. B. der Übergang von Hochquarz zu Cristobalit. Die durch Temperaturveränderungen hervorgerufenen Modifikationswechsel haben für den technischen Einsatz von SiO₂-Rohstoffen eine große Bedeutung, da sie zum Teil mit enormen Volumenänderungen einhergehen (Abb. 7.2), die die Materialien schädigen oder zerstören können.

3.4.2 Realstruktur von Quarz

Quarz ist von Natur aus ein sehr „sauberes“ Mineral, weshalb schon geringste Defekte die Eigenschaften entscheidend beeinflussen können. Entsprechend ihrer

Struktur und Größe unterscheidet man nulldimensionale Punktdefekte (Fremdionen oder Eigendefekte des Gitters wie Leerstellen), eindimensionale Versetzungen (Schrauben- und Stufenversetzungen), zweidimensionale Defekte (Mikrokorn-grenzen) und dreidimensionale Einschlüsse von Gasen, Flüssigkeiten und Fremdmineralen.

Schon das Auftreten von Punktdefekten kann elektrische Instabilitäten in SiO_2 -Isolatorschichten und optische Effekte hervorrufen oder das Schwingverhalten von Piezoquarz negativ beeinflussen, was entscheidende Auswirkung auf die technische Nutzung haben kann. Die verschiedenen Punktdefekte werden mittels Elektronen-Spin-Resonanz (*electron paramagnetic resonance*, EPR) oder durch Kopplung mit anderen spektroskopischen Methoden (Lumineszenz, IR-Spektroskopie, Absorptionsmessungen) untersucht.

Die Möglichkeit der Substitution von Silicium auf Gitterplätzen ist aufgrund des kleinen Ionenradius von Si^{4+} (0,42 Å) und der hohen Valenz gering. Bisher konnten Al^{3+} , Ga^{3+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} und P^{5+} in Quarz nachgewiesen werden (Götze et al. 2021). Da bei einigen dieser Ionen ein Ladungsausgleich erforderlich ist, werden z. T. Kationen (z. B. Li^+ , Na^+ , H^+) auf Zwischengitterplätzen in den Strukturkanälen parallel zur c-Achse eingebaut. Insgesamt sind dadurch die Spurenelementgehalte in Quarz extrem gering und zeigen nur für wenige Elemente Gehalte von mehr als 1 ppm (Abb. 3.21). Höhere Konzentrationen an Verunreinigungen sind in der Regel entlang von Korngrenzen konzentriert oder an Einschlüsse im Quarz gebunden.

Die wichtigsten Liniendefekte sind Versetzungen, d. h. Grenzlinien, die den gestörten vom ungestörten Kristallbereich trennen. Sie können während des Kristallwachstums durch Leerstellenkondensation oder thermische und mechanische Einwirkung entstehen. Der qualitative und quantitative Nachweis von Versetzungen erfolgt über Ätzverfahren oder Röntgentopografie.

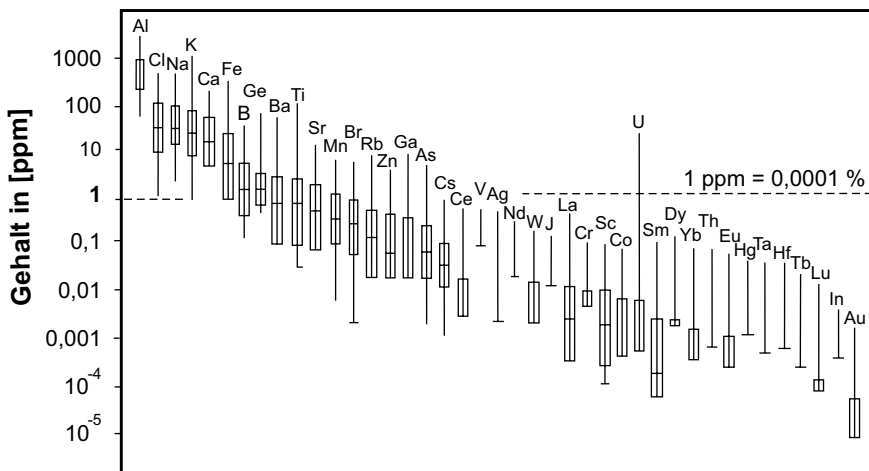


Abb. 3.21 Durchschnittliche Gehalte und Schwankungsbreiten von Spurenelementen in Quarz. (Modifiziert nach Götze 2009)

Einschlüsse von Gasen, Flüssigkeiten und Fremdmineralen werden meist während der Kristallisation von Quarz eingebaut. Obwohl sie den Hauptteil der Verunreinigungen darstellen, lassen sie sich in der Regel durch geeignete Aufbereitungsverfahren entfernen.

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, dass Quarz in Abhängigkeit von den physiko-chemischen Bildungsbedingungen ganz spezifische Defekte ausbildet. Somit ist die Kenntnis dieses Zusammenhangs entscheidend für die Auswahl von Quarzrohstoffen für bestimmte technische Einsatzgebiete.

3.4.3 Geologische Bildung von Quarzrohstoffen

Quarz gehört mit 12,6 Masse-% zu den wichtigsten gesteinsbildenden Mineralen der Erdkruste. In magmatischen Gesteinen ist mit 93,6 % der überwiegende Teil des Quarzes konzentriert, metamorphe und sedimentäre Gesteine enthalten jeweils 3,2 % (Rösler 1981). Trotz der enormen Menge an magmatischen Quarzen spielen Gesteinsquarze nur eine untergeordnete Rolle als Rohstoffe und fallen nur gelegentlich als Beiprodukte der Aufbereitung anderer Rohstoffe an. Einzige Ausnahme ist die Gewinnung von sog. IOTA-Quarz durch Laugung eines Alaskit-Gesteins (Alkalileukogranit). Dadurch wird ein SiO₂-Produkt extremer Reinheit (Al < 10 ppm, Fe < 1 ppm, Ti < 2 ppm, Na < 1 ppm, B < 0,1 ppm, P < 0,1 ppm) produziert.

Wirtschaftlich interessante Quarzanreicherungen sind in Pegmatiten zu finden. Hier werden aus magmatischen Restlösungen massive Rohstoffkörper hoher chemischer Reinheit gebildet. Wichtige Lagerstätten finden sich z. B. in Brasilien, Angola, Russland oder Skandinavien (Abb. 3.22).

Bildungen nahezu monomineralischer Gangfüllungen von hydrothermalem Quarz sind in ihrer Erscheinungsform sehr vielfältig. Die Ausdehnung derartiger Vorkommen kann Mächtigkeiten bis über 100 m und Längserstreckungen von mehr als 100 km erreichen (Abb. 3.22).

a



b



Abb. 3.22 Vorkommen von Pegmatitquarz in Eyje-Iveland, Norwegen (a) und hydrothermalem Gangquarz im Bayerischen Pfahl, Viechtach (b)

Die metamorphen Quarz führenden Gesteine sind ähnlich wie die Magmatite für Gewinnung von Quarz relativ uninteressant. Nur nahezu monomineralische Quarz-Metamorphite, wie z. B. Felsquarzite, werden oft direkt als Rohstoff genutzt. Durch die Druck- und Temperaturbedingungen während metamorpher Prozesse kann allerdings Kieselsäure freigesetzt werden, über gewisse Entfernungen migrieren und in Hohlräumen auskristallisieren. Diese gang- und linsenförmigen Quarz-mobilisat zeichnen sich oft durch hohe chemische Reinheit aus und sind deshalb begehrte Rohstoffe. Zu diesen metamorphogenen Bildungen gehören auch sog. alpine Klüfte, die seit Jahrhunderten zur Gewinnung von Bergkristall dienen. Extrem hochreine Bergkristalle aus den Schweizer Alpen, den USA (Arkansas-Quarz) und Russland wurden in der Vergangenheit nach entsprechenden Aufbereitungsschritten direkt als Piezoquarz oder als Rohstoffe für die Quarz-Einkristallsynthese und Kieselglasproduktion verwendet.

Der sedimentäre Bereich ist für die Quarzrohstoff-Versorgung von außerordentlicher Bedeutung. Dabei spielen Klastite (Sande und Kiese) die Hauptrolle (Abschn. 3.2). Hochreine Industriesande mit entsprechender Korngrößenverteilung werden vor allem in der Glas- und Gießereiindustrie eingesetzt. Daneben stellen sedimentäre Quarzite (Tertiärquarzite), Chert (Flint) und Kieselgur wertvolle Rohstoffe für die Industrie dar.

3.4.4 Industrielle Verwendung

Bei den Quarzrohstoffen werden sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften genutzt. Während Bergkristall und synthetische Quarze vorwiegend als Einkristall Verwendung finden (z. B. Piezoquarze), werden andere SiO_2 -Minerale und SiO_2 -Gesteine als Siliciumerz, z. B. zur Herstellung von Siliciumlegierungen und metallischem Silicium genutzt. Da die Rohstoffeigenschaften signifikant durch die Entstehungsbedingungen bestimmt werden, lassen sich spezifische Quarzrohstoffe gezielt für bestimmte industrielle Anwendungen verwenden (Abb. 3.23).

Eines der mengenmäßig wichtigsten Einsatzgebiete ist die Anwendung von Quarzsanden für die Herstellung von Gussformen in der Gießereiindustrie. Für die Fertigung der Formen unter Verwendung verschiedener Bindermaterialien (Bentonit, Wasserglas, organische Binder) sind vor allem die granulometrischen Eigenschaften (Korngrößenverteilung, Kornform, Oberflächeneigenschaften) der Sande wichtig.

Hochreine Quarzsande sind auch die Hauptrohstoffe bei der Produktion von Silikatgläsern. Bis zu 80 Masse-% Quarz werden im Rohstoffgemenge benötigt. Haupteigenschaft für hochwertige Rohstoffe ist neben der Körnung (0,1–0,5 mm) insbesondere die chemische Reinheit (geringe Gehalte an Fe, Ti, Mn, Cr, etc.), um störende Färbungen der Gläser zu vermeiden.

Für eine Reihe von Anwendungen in Industrie und Technik (z. B. Optik, Piezoquarz) können die Anforderungen an Perfektion und Reinheit der Rohstoffe durch

Magmatisch/postmagmatisch		
Quarz aus Alaskiten („Iota-Quarz“)	chemische Reinheit	→ Hochreine synthetische SiO ₂ -Produkte
Pegmatitischer und hydrothermaler Quarz	chemische Reinheit perfekte Kristallstruktur	→ optischer und Piezoquarz Quarz-Einkristallsynthese Solarsilizium
Metamorph		
Felsquarzit	SiO ₂ bis > 98 Masse- %	→ Feuerfestmaterial
Metamorphogene Mobilisate	chemische Reinheit	→ Quarz-Einkristallsynthese Piezoquarz, Kieselglas
Sedimentär		
Quarzsande (Quarkiese)	chemische Reinheit granulometrische Eigenschaften	→ Glas- und Gießereiindustrie Si, SiC, Si-Legierungen (FeSi) Cristobalit, Quarzmehl
Quarzite/Flint	kryptokristallines SiO ₂	→ Feuerfestmaterial
Kieselgur	spezifische Oberfläche	→ Füll-/Träger-/Speicherstoff

Abb. 3.23 Zusammenhang zwischen Genese, Eigenschaften und industriellem Einsatz von Quarzrohstoffen

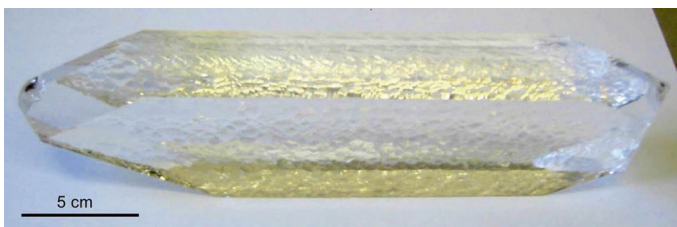


Abb. 3.24 Hydrothermal gezüchteter Quarz-Einkristall

natürliche Quarze nicht erfüllt werden. In den 1950er-Jahren wurde die Hydrothermalsynthese von Quarz-Einkristallen bei erhöhten Temperaturen (350–400 °C) und Drücken (100–120 MPa) in Autoklaven entwickelt (Kap. 10), die hochreine Kristalle für diese Anwendungen bereitstellt (Abb. 3.24). Hierfür werden als Ausgangsmaterial natürliche Kristall-Bruchstücke extremer Reinheit verwendet (sog. lascas), die meist aus hydrothermalen und pegmatitischen Vorkommen sowie metamorphogenen Mobilisaten gewonnen werden. Durch ein aufwendiges Aufbereitungsverfahren über Handauslese, Erhitzen/Abschrecken, Säurebehandlung, etc. ergibt sich ein Verhältnis von Ausgangsmaterial zu fertigem Rohstoff von 1:10.000 bis 1:25.000.

Eine breite Palette weiterer industrieller Anwendungen für Quarzrohstoffe existiert, die hier nur exemplarisch aufgelistet werden soll. So wird Quarz eingesetzt für:

- Herstellung von SiO₂-Gelen
- Silikone
- Si-Legierungen, Si-Metall, Si-Einkristallsynthese
- SiO₂ als Isolator in der Mikroelektronik
- Feuerfest-Materialien (Silikastein)
- Siliciumcarbid
- Quarz als Schlackebildner bei der Herstellung von Phosphor
- Quarzsande und -kiese für Filterzwecke
- Herstellung von Cristobalit und Quarzmehl

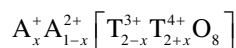
Diese Zusammenstellung zeigt die enorme Bandbreite der Quarzrohstoffe, deren Einsatz genaue Kenntnisse der Rohstoffeigenschaften und industriellen Erfordernisse voraussetzt.

3.5 Feldspat

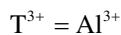
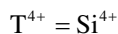
Feldspäte stellen die mengenmäßig häufigste Mineralgruppe dar und sind mit ca. 60 Masse-% am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Aufgeschlüsselt auf die einzelnen geologischen Bildungsbereiche ergeben sich ca. 60 % in Magmatiten, 30 % in metamorphen Gesteinen und 10 % in Sedimentgesteinen.

3.5.1 Struktur der Feldspäte

Feldspäte sind monokline und trikline Tektosilikate (Gerüstsilikate) der allgemeinen Formel:



mit : $0 \leq x \leq 1$



Die Struktur besteht aus TO₄-Tetraedern, die über Eckenverknüpfung zu einem dreidimensionalen Anionengerüst verbunden sind. Die Kationen besetzen unregelmäßige Hohlräume im Tetraedergerüst (Abb. 3.25). In natürlichen Feldspäten sind das bevorzugt K⁺ (K-Feldspäte – Orthoklas, Sanidin, Mikroklin), Na⁺ (Na-Feldspat – Albit), Ca²⁺ (Ca-Feldspat – Anorthit) und Ba²⁺ (Ba-Feldspat – Celsian).

Die meisten Feldspäte lassen sich dem System K-Na-Ca zuordnen. Es treten aber auch K-Ba-Feldspäte (Hyalophan-Reihe), NaBSi₃O₈ (Reedmergnerit) und NH₄Al-

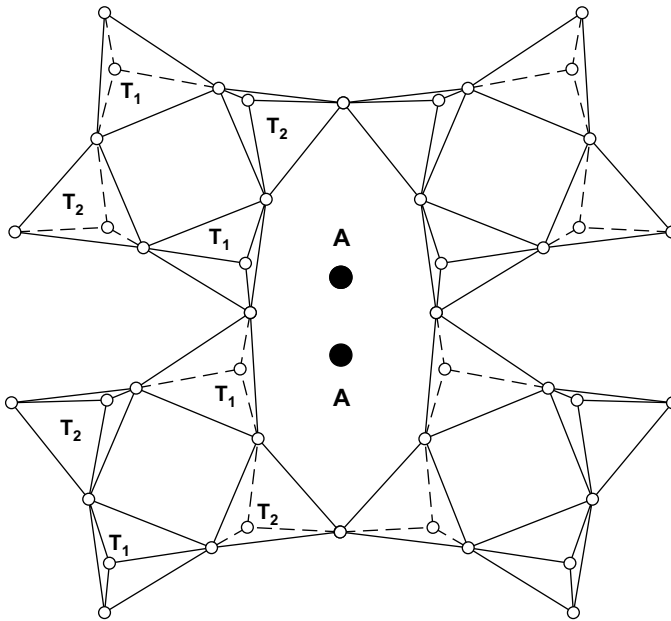


Abb. 3.25 Idealisierte Feldspat-Struktur aus einem Gerüst von TO₄-Tetraedern mit wechselnder Orientierung und großen Kationen (A) in strukturellen Hohlräumen. (Modifiziert nach Götze et al. 2000)

Si₃O₈ (Buddingtonit) auf. Des Weiteren erfolgt in natürlichen Feldspäten eine umfangreiche Substitution auf allen strukturellen Positionen, so z. B. durch Fe, Ga, Ge, P auf der Tetraeder-Position und Rb, Li, Cs, Sr, Mn oder REE auf der Kationen-Position. Auch in Syntheseversuchen wurden vielfältige Substitutionsmöglichkeiten realisiert (Abb. 3.26).

Die komplexe chemische Zusammensetzung der Feldspäte bedingt, dass die aktuelle Symmetrie vor allem durch das T³⁺:T⁴⁺-Verhältnis der jeweiligen Endglieder und die Ordnung/Unordnung der Tetraeder-Besetzungen sowie die Größe der A-Kationen bestimmt wird. Im Gleichgewicht entspricht Unordnung einem Hochtemperatur- und Ordnung einem Tieftemperatur-Zustand. Das bedeutet, dass bei hohen Temperaturen Al-Si-Unordnung (monoklin) und eine nahezu lückenlose Mischbarkeit bei den Alkalifeldspäten und den Plagioklasen auftritt, während es bei tiefen Temperaturen Tendenzen zur Ordnung (triklin) und damit verbunden zur Entmischung (Perthit – Antiperthit) gibt (Abb. 3.27).

3.5.2 Feldspat-Rohstoffe

Feldspäte sind wichtige Rohstoffe für die Keramik- und Glasindustrie. In der Keramikindustrie wird Feldspat als Flussmittel eingesetzt (Eigenschaftsrohstoff), in der Glasindustrie als Al-Rohstoff (Elementrohstoff). Daneben wird Feldspat auch in

Abb. 3.26 Erfolgreiche Feldspat-Synthesen mit verschiedenen Kationen- und Anionen-Substitutionen. (Daten aus Pentinghaus 1970)

M ⁺	T ³⁺				T ⁴⁺
	B	Al	Ga	Fe	
Na	x	x	x		Si ₃ Ge ₃ AlSiP
		x	x		
		x			
K	x	x	x	x	Si ₃ Ge ₃ AlSiP
	x	x	x	x	
		x			
Rb		x	x	x	Si ₃ Ge ₃
		x	x	x	
NH ₄		x			Si ₃
M ²⁺	T ³⁺			T ⁴⁺	
	Al ₂	Ga ₂			
Ca		x	x	Si ₂ Ge ₂	
		x	x		
Sr		x	x	Si ₂ Ge ₂	
		x	x		
Ba		x	x	Si ₂ Ge ₂	
		x	x		
Pb		x		Si ₂	

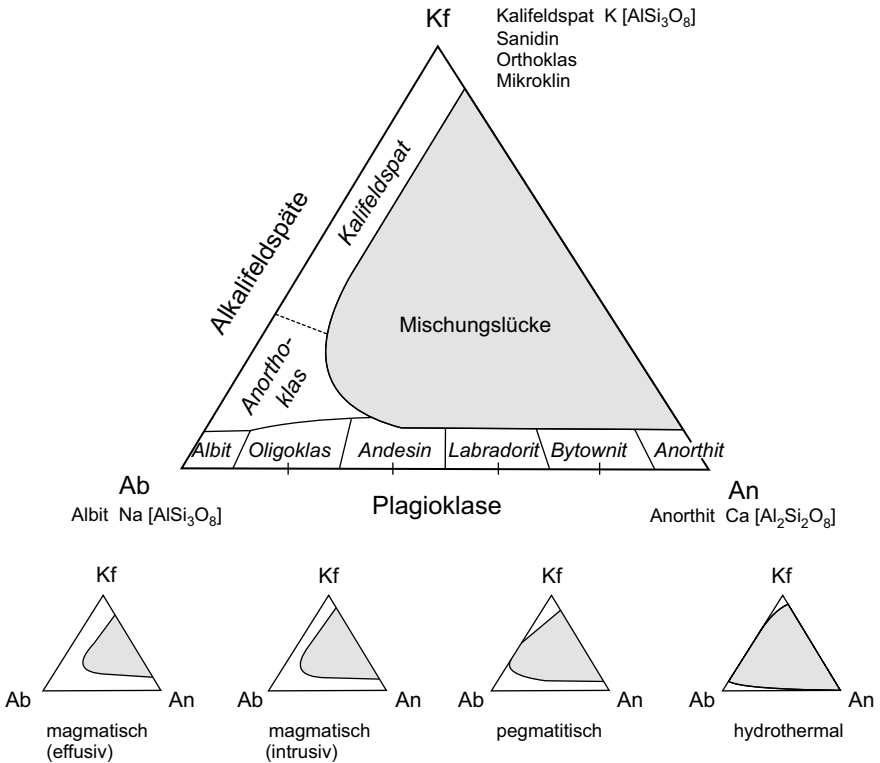


Abb. 3.27 Feldspäte im System K-Na-Ca und Mischbarkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen (Bildungsbereichen). (Modifiziert nach Rösler 1981)

anderen Industriezweigen wie z. B. der Elektroindustrie, der Schleifmittelindustrie, der chemischen Industrie und der Eisen- und Stahlindustrie benötigt. Weltweit werden jährlich ungefähr zehn Millionen Tonnen Feldspat-Rohstoffe gefördert.

Ein wichtiges Einsatzkriterium für die Verwendung von Feldspäten in unterschiedlichen industriellen Bereichen ist die chemische Zusammensetzung, vor allem das $K_2O:Na_2O$ -Verhältnis. Alkalifeldspäte zeichnen sich durch ein breites Erweichungsintervall aus und sind deshalb gut geeignet für den keramischen Brand (Porzellan) und die Herstellung von Emaille. Plagioklase haben dagegen ein schmales Erweichungsintervall, was Schwierigkeiten hinsichtlich der Stabilität des keramischen Rohkörpers während des Sinterprozesses mit sich bringt. Da Albit außerdem einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist, werden Plagioklase vor allem als Glasurfeldspäte bzw. als Rohstoffe in der Glasindustrie (Al_2O_3 -Gehalt) eingesetzt.

Hauptabnehmer für Feldspat ist die Keramikindustrie. Im Hartporzellan beträgt der Anteil in der Rohstoff-Mischung 20–30 Masse-% (Kap. 4 „Keramik“). Hier wird insbesondere Kalifeldspat mit einem K_2O/Na_2O -Verhältnis ≥ 3 verwendet. Kriterien für die Rohstoffqualität sind die chemische Zusammensetzung (K_2O , Na_2O , CaO , Fe_2O_3) sowie die Phasencharakteristik. Als analytische Verfahren werden dafür chemische Untersuchungen sowie Röntgendiffraktometrie eingesetzt.

3.5.3 Geologische Bildungsbedingungen und Lagerstätten von Feldspäten

Die Bildung von Feldspäten ist nahezu im gesamten magmatischen Bereich, während der Kontakt- und Regionalmetamorphose sowie im pegmatitischen bis hydrothermalen Bereich möglich. Magmatische Feldspäte zeigen im Trend vom basischen zum sauren Bildungsbereich eine deutliche Zunahme der Kalifeldspat-Gehalte und damit des für die Qualität des Rohstoffs wichtigen $K_2O:Na_2O$ -Verhältnisses. Allerdings ist die Gewinnung monomineralischer Feldspat-Fractionen aus diesen meist feinkörnigen Gesteinen sehr aufwendig. Deshalb werden in einigen Fällen feldspatreiche Gesteine direkt als Rohstoffe verwendet. Beispiele dafür sind der Einsatz von Nephelinsyeniten als Al-Rohstoff oder die Nutzung von leukokraten Graniten, Apliten und Fe-armen Quarzporphyren als Rohstoffe für die Glasindustrie.

Hauptfeldspat-Rohstoffe im Weltmaßstab sind Pegmatite. Hier treten in großen Arealen Feldspäte mit sehr günstiger chemischer Zusammensetzung ($K_2O:Na_2O$ 2–5) auf, die teilweise als Riesenkristalle große monomineralische Rohstoffkörper bilden. Dadurch kann im Tagebau durch selektiven Abbau und Handauslese ein sehr hochwertiges Produkt gewonnen werden (Abb. 3.28).

Einen speziellen und sehr hochwertigen Feldspat-Rohstoff stellen sedimentäre Bildungen von Feldspatsanden (Arkosen) dar. Unter vorwiegend ariden Bedingungen mit geringer chemischer Verwitterung werden die Feldspäte unter Oberflächenbedingungen in Sedimenten nicht vollständig in Tonminerale umgewandelt. Durch die höhere Stabilität im Vergleich zu Plagioklasen kommt es zu einer selektiven Anreicherung von Kalifeldspäten in Sedimenten. Dadurch enthalten derartige

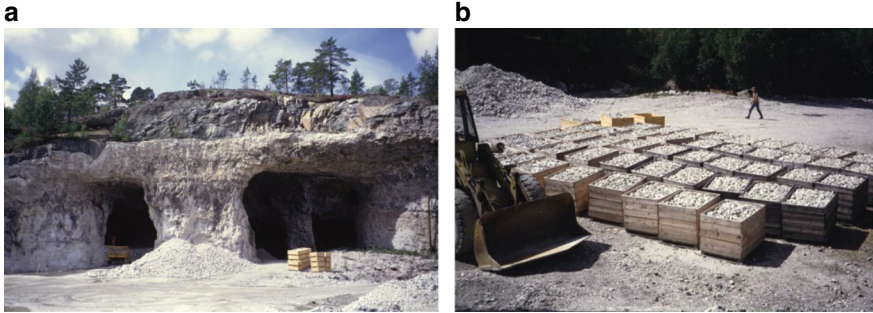


Abb. 3.28 Gewinnung von Feldspat im Pegmatit Li (Eve-Iveland, Norwegen)

Feldspatsande bis zu 30 Masse-% Kalifeldspat mit extremen $K_2O:Na_2O$ -Verhältnissen von bis > 20 und sind bei niedrigen Eisengehalten sehr begehrte Rohstoffe für die keramische Industrie. Auch feldspatreiche Flussschotter mit bis zu 75 % Feldspatgehalt oder Feldspatkaoline (z. B. Lagerstätte Hirschau-Schnaittenbach in Deutschland) können als wertvolle Rohstoffe in der Keramikindustrie eingesetzt werden.

Auch im metamorphen Bildungsbereich kommt es zur Bildung von feldspatreichen Gesteinen (z. B. Gneise). Allerdings ist auch hier eine Gewinnung und Nutzung durch die extreme Feinkörnigkeit und Verwachsung mit anderen Mineralen kaum möglich. Innerhalb der metamorphen Gesteinskomplexe treten aber durch geologische Prozesse fast monomineralische metamorphogene Mobilisate in Größenordnungen von einigen Metern bis hunderten Metern auf, die aufgrund ihrer chemischen Reinheit als Rohstoffe genutzt werden können. Historisch wurden z. B. lokale Vorkommen solcher Mobilisate im Muldental bei Dresden (Sachsen) als Rohstoffe für die berühmte Meissner Porzellan-Manufaktur eingesetzt.

3.6 Glimmer

Die Glimmer-Mineralen gehören zur Klasse der Schichtsilikate (Phyllosilikate). Von den mehr als 30 Mineralen dieser Gruppe spielen nur Muskovit und Phlogopit eine Rolle für den industriellen und technischen Einsatz (Tab. 3.3). Die Zusammenstellung der Eigenschaften verdeutlicht, warum Muskovit in der industriellen Anwendung deutlich überwiegt.

Die weltweite Förderung umfasst einige Hunderttausend Tonnen pro Jahr, wobei man in Hinsicht auf Größe, Morphologie und Qualität zwischen Blockglimmern, Spaltglimmern (sog. Splittings) und Abfallglimmer (Pulver) unterscheidet. Die Produktion von hochwertigem Blockglimmer beträgt weltweit nur ca. 5000 t im Jahr, davon stammen über 90 % aus Indien und Russland. Der schonende Abbau ist schwer mechanisierbar und der Aufbereitungs- und Präparationsaufwand ist hoch.

Tab. 3.3 Vergleich der wichtigsten Eigenschaften von Muskovit und Phlogopit

Eigenschaft	Muskovit $\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	Phlogopit $\text{KMg}_3[(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
a_0 (in Å)	5,19	5,33
b_0	9,04	9,23
c_0	10,04	10,26
Dichte [g cm^{-3}]	2,7–2,9	2,4–2,9
Löslichkeit in siedender HNO_3	Beständig	Unbeständig
Vickers-Härte (in N mm^{-2})	1549–2324	1177–1432
Druckfestigkeit (in N mm^{-2})	$78\text{--}120 \cdot 10^3$	$29\text{--}59 \cdot 10^3$
Spezifischer Elektrischer Widerstand (in Ωcm)	$2,8 \cdot 10^{17}$	$9,4 \cdot 10^{15}$
Wärmeleitfähigkeit (in $\text{cal (cm s grd)}^{-1}$)	$3,7\text{--}9,4 \cdot 10^{-4}$	$6,1\text{--}9,6 \cdot 10^{-4}$

Die chemische Zusammensetzung von Muskovit und Phlogopit kann in gewissen Grenzen schwanken. Eine Folge der Diadochie ist die Schwankung der Eigenschaften. Auch strukturelle Fehlordnungen sowie makroskopische und mikroskopische Einschlüsse beeinflussen die physikalischen und technischen Eigenschaften von Muskovit und Phlogopit. Zu den wichtigsten Eigenschaften und industriellen Anforderungen, die Glimmer (insbesondere Muskovit) zu einem begehrten Rohstoff und Werkstoff machen, gehören:

- Riesenkörnigkeit
- vollkommene Spaltbarkeit
- sehr gute Stanz- und Schneidbarkeit
- hohe Druckfestigkeit
- geringe elektrische Leitfähigkeit
- geringe thermische Leitfähigkeit und Hitzebeständigkeit
- gute Transparenz und Infrarot-Durchlässigkeit
- gute schweißtechnische und metallurgische Eigenschaften

In der Vergangenheit erfolgte der Einsatz von Muskovit zu großen Teilen in der Elektrotechnik/Elektronik. Wegen der guten Isolatorwirkung und hohen Dielektrizitätskonstante wurde Glimmer zur Distanzhaltung in Empfängerröhren und Kondensatoren eingebaut. Aufgrund der Entwicklung anderer Materialien in der modernen Elektronikindustrie ist diese Verwendung stark zurückgegangen (Kap. 8).

Trotzdem gibt es noch zahlreiche spezifische Einsatzgebiete für Blockglimmer in der Technik, bei denen wenig oder keine alternativen Materialien existieren. Einen Überblick über den Zusammenhang zwischen Eigenschaften und technischer Verwendung zeigt Abb. 3.29.

Auch Splittings und Abfallglimmer haben spezifische Einsatzgebiete. Historisch wurden Splittings mit Schellack auf Papier, Seide oder Gewebe geklebt (sog. Mikanite), um größere Flächen zu erzielen und das Material alternativ zu Blockglimmer zu nutzen. Heute werden Glimmerisierstoffe, Folienglimmer und Glimmerpapier auf der Basis von Glimmersplittings gefertigt. Diese Materialien dienen zur

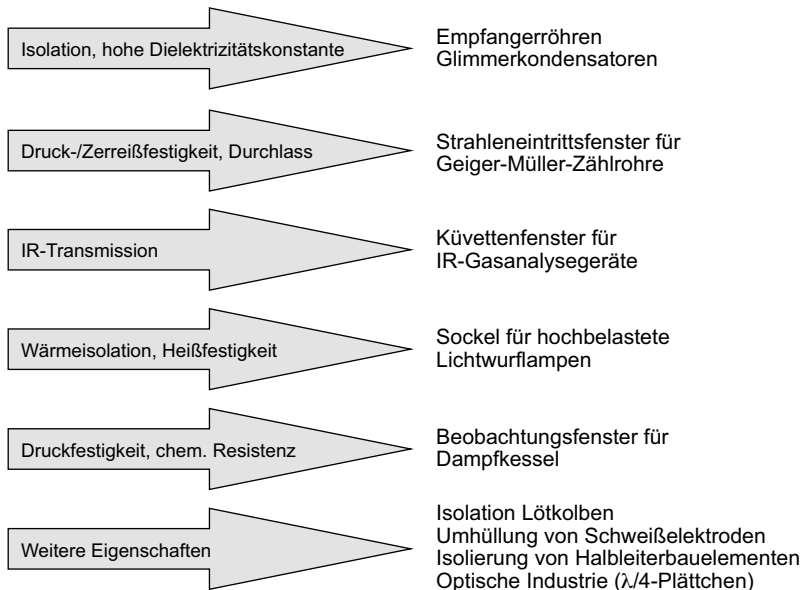


Abb. 3.29 Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Eigenschaften und technischem Einsatz von Muskovit

Isolierung rotierender elektrischer Maschinen (z. B. in Generatoren) oder als Heizleiter-Träger und zur Isolierung für zahlreiche Widerstandsleitungen in Elektrowrmegerten, Bügeleisen, Öfen, etc.

Aufgrund der hohen technischen Anforderungen an Glimmer wurde auch versucht, durch Hydrothermalverfahren und über Schmelzen entsprechender Zusammensetzung Muskovit und Phlogopit zu synthetisieren. Die synthetischen Glimmer sind thermisch stabiler, haben geringere dielektrische Verluste und bessere Transparenz. Es gelang auch, großformatige Phlogopit-Platten herzustellen, beim Muskovit konnte keine wirtschaftlich nutzbare Größe erreicht werden.

Auch mit verschiedenen alternativen Materialien wie Glas oder Kunststoff wurde und wird versucht, insbesondere Muskovit zu substituieren. In vielen traditionellen Einsatzgebieten wird allerdings nach wie vor Glimmer aufgrund der herausragenden Eigenschaften verwendet.

3.7 Karbonate

Unter den ca. 60 in der Natur auftretenden Karbonaten sind nur Calcit (CaCO_3 – trigonal), Aragonit (CaCO_3 – orthorhombisch), Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) und Magnesit (MgCO_3) als gesteinsbildende Minerale von Bedeutung. Sie treten in magmatischen, metamorphen und Sedimentgesteinen auf und können sich sowohl bei anorganischen als auch organischen Prozessen bilden.

Karbonate sind typische Massenrohstoffe, bei denen die Transportkosten die Kosten für Gewinnung und Aufbereitung meist deutlich übersteigen. In Abhängigkeit von den physikalischen und chemischen Eigenschaften ergeben sich zahlreiche industrielle Einsatzmöglichkeiten, die sich im Wesentlichen in vier Gruppen gliedern lassen:

- ungebrannte Karbonatgesteine
- Branntkalk, Sinterdolomit, Sintermagnetit
- Kalkstein für die Zementproduktion
- optischer Kalkspat (Islandspat)

Während hochwertiger optischer Kalkspat mit einer Fördermenge von einigen hundert Tonnen pro Jahr (USA, Australien) mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle spielt, werden für die anderen Einsatzgebiete weltweit jährlich einige Milliarden Tonnen Karbonate gefördert, wobei Kalkstein (Hauptmineral Calcit) mengenmäßig dominiert. Im Folgenden soll auf die speziellen Anforderungen für Karbonate in unterschiedlichen Anwendungsbereichen etwas näher eingegangen werden.

3.7.1 Ungebrannte Karbonatgesteine

Karbonatgesteine werden in verschiedenen Zweigen der Wirtschaft direkt eingesetzt. Traditionell ist dies die Natursteinproduktion als Werk- und Dekorstein (Abschn. 3.1), wobei der Bedarf gemessen am Gesamtvolumen jedoch relativ gering ist. Große Mengen werden in den folgenden Bereichen eingesetzt:

- Zuschlagstoffindustrie
- Roheisenerzeugung
- Glasindustrie
- Landwirtschaft (Düngemergel und Futterkalk)
- Füllstoffe und Trägersubstanzen

Ungebrannte Karbonatgesteine sind wichtige Zuschlagstoffe für verschiedene Betonzeugnisse im Hochbau sowie zement- und bitumengebundene Fahrbahnen im Tiefbau. Durch die gute Reaktion mit Zement und Mörtel werden in Bauerzeugnissen hohe Festigkeiten erzielt (z. B. Biegezugfestigkeit 30 % höher als Kiesbeton), sodass ein Einsatz bevorzugt für Bauelemente mit statischer Belastung erfolgt. Beim Einsatz im Straßenbau liegt dagegen die Abriebfestigkeit von Fahrbahnen mit Karbonatzuschlag deutlich unter der mit Hartgesteinzuschlag. Wichtige Qualitätsanforderungen an Karbonate für die Verwendung als Zuschlagstoffe sind das Fehlen von organischen Bestandteilen, Schwefel-, Chlorid- und Nitratverbindungen sowie geringe Gehalte an tonigen Bestandteilen.

In der Roheisenerzeugung kommen Karbonate (Kalkstein, Dolomit) als Flussmittel und Schlackebildner zum Einsatz (Kap. 14). Die Zugabe von CaCO_3 erniedrigt die Schmelztemperatur von reinem Fe_2O_3 um ca. 400 °C. Daneben führt die Zugabe von Kalkstein im Hochofen oder in Gießprozessen zur Bildung einer leicht

schmelzenden basischen Schlacke und zur Bindung des Schwefels und anderer schädlicher Komponenten. Als Anforderungen an Karbonate für die metallurgischen Prozesse sind vor allem ein hoher CaCO_3 -Gehalt und niedriger S-Gehalt zu nennen.

Ein unverzichtbarer Rohstoff ist gemahlener Kalkstein in der Glasindustrie als CaO-Komponente im CNS-Glas (Kalknatronsilikatglas – Kap. 5). Nach Aufbereitung zu entsprechender Korngröße (ca. 0,1–0,5 mm) wird der Kalkstein zum Glasgemenge zugegeben (ca. 10 Masse-% CaO). Hierbei sind insbesondere hohe Anforderungen an die chemische Reinheit des Rohstoffs notwendig, da verschiedene Elemente wie Fe, Cr oder Mn zur Färbung der Gläser führen können.

Auch in der Landwirtschaft stellen Karbonatgesteine einen wichtigen Rohstoff dar. Düngekalk bzw. Düngemergel sorgen dafür, dass der Entzug der für die Pflanzen wichtigen Elemente Ca und Mg durch Ernte und Auswaschung im Boden ausgeglichen wird. Gleichzeitig erfolgen damit eine Neutralisation des Bodens und eine Verbesserung der Bodenstruktur. Auch als Futterkalk in der Tierzucht findet hochwertiger gemahlener Kalkstein Verwendung.

Ein spezielles Einsatzgebiet ist die Verwendung von CaCO_3 als Füllstoff in der Gummi- und Kunststoffindustrie sowie als Pigment und Trägerstoff in Farben (Abschn. 3.10). Die hohen Qualitätsanforderungen, wie z. B. extrem feine Korngrößen (98 % < 10 μm), große spezifische Oberfläche und hohe chemische Reinheit, können nur von speziellen Rohstoffen erfüllt werden. In der Regel wird hier sog. Schreibkreide eingesetzt, ein in der Oberkreide entstandener, sehr feinkörniger und meist weißer Kalkstein, der vor allem aus organischen Überresten gebildet wurde.

3.7.2 *Branntkalk, Sinterdolomit und Sintermagnesit*

Unter dem Begriff Brantkalk werden alle Karbonat-Rohstoffe zusammengefasst, die vor dem Einsatz thermisch vorbehandelt werden. Dabei wird stückiges Ausgangsmaterial im Schachtofen oder Drehrohrofen gebrannt, und die Karbonate zersetzen sich bei unterschiedlichen Temperaturen zu Oxiden und CO_2 (Abb. 3.30).

Wie in Abb. 3.31 zu erkennen ist, läuft der Brennprozess in mehreren Stufen ab, sodass für eine vollständige Umsetzung ein kontrolliertes Brennregime notwendig ist. Die Art des Brennaggregates, die Festigkeit und Korngröße des Rohstoffs und nichtkarbonatische Verunreinigungen können den Prozess beeinflussen.

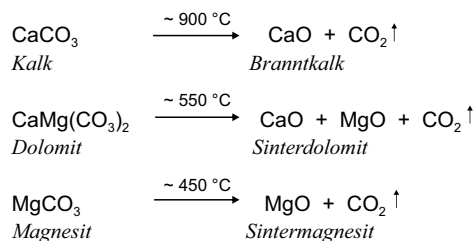


Abb. 3.30 Dissoziationsreaktionen der Karbonate beim Brennprozess

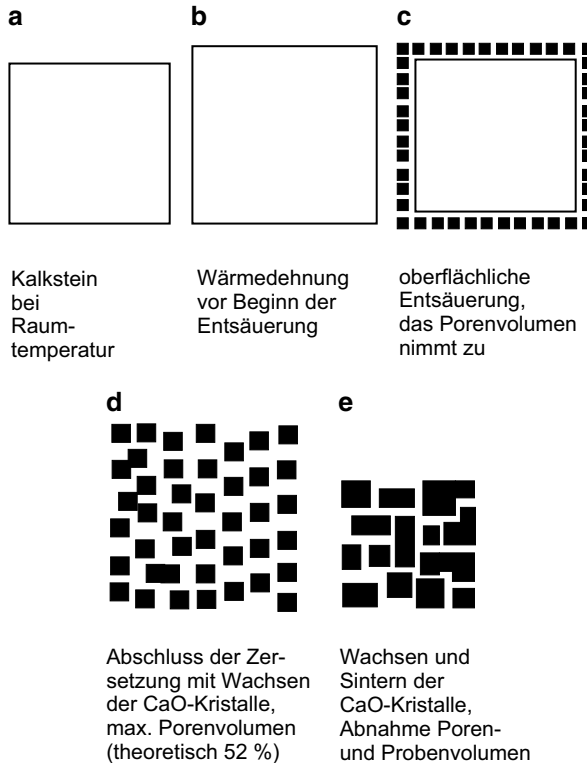


Abb. 3.31 Reaktionsstufen bei der thermischen Behandlung von Kalkstein

Brantkalk findet in verschiedenen Industriezweigen wie der chemischen Industrie, der Metallurgie oder der Baustoffindustrie Anwendung. Eine hohe chemische Reinheit (möglichst 100 Masse-% CaO) ist in der chemischen Industrie gefordert, in der Metallurgie sind niedrige Gehalte an Verunreinigungen wie S, SiO₂ oder MgO gefordert.

Sinterdolomit ist ein hochwertiges Produkt in der Feuerfestindustrie (Kap. 7). Er findet Anwendung als feuerfeste Auskleidung von Schmelz- und Gießaggregaten in der Metallurgie oder Ofenanlagen in der Zementindustrie. Magnesit wird hauptsächlich in kalzinierter (600–1000 °C – kaustischer Magnesia) und totgebrannter Form (1700–2000 °C – Sintermagnesia) im Feuerfestbereich eingesetzt. Ein hochreines Spezialprodukt ist Schmelzmagnesia, welches bei Temperaturen von 2800–3000 °C im Lichtbogenofen hergestellt wird.

3.7.3 Kalkstein für die Zementproduktion

Kalkstein ist ein unentbehrlicher Rohstoff für die Herstellung von Zement, da er neben Ton mit ca. 85 Masse-% den Hauptausgangsstoff darstellt. Die erforderliche Rohstoffmenge lässt sich abschätzen, wenn man davon ausgeht, dass jährlich welt-

Kalkstandard	KSt	=	$\frac{100 \text{ CaO}}{2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3}$	95 ... 100
Silikatmodul	SM	=	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$	1,8 ... 2,5
Tonerdemodul	TM	=	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	1,5 ... 2,2

Abb. 3.32 Chemische Standards zur Bewertung der Rohstoffmischung für Zement

weit mehrere Milliarden Tonnen Zement produziert werden. Wegen der extremen Rohstoffmengen werden Zementwerke in der Regel direkt an den entsprechenden Rohstoffvorkommen stationiert, um Transportwege zu minimieren.

Kalkstein wird zusammen mit Ton im Drehrohrföfen gebrannt, wo bei Temperaturen um 1500 °C die Klinkerphasen Tricalciumsilikat (C₃S – „Alit“), β-Dicalciumsilikat (C₂S – „Belit“), Tricalciumaluminat (C₃A) und Tetracalciumaluminatferrit (C₄AF – „Celit“) gebildet werden (Kap. 6). Für eine optimale Zementproduktion sind die Verhältnisse der chemischen Hauptkomponenten CaO, Al₂O₃, SiO₂ und Fe₂O₃ abzustimmen. Eine Kontrolle erfolgt über spezifische Rohstoffparameter (Abb. 3.32). Für den Reaktionsverlauf sind mergelige Kalksteine günstig, da sie eine reaktive Oberfläche besitzen.

3.7.4 Lagerstätten von Karbonatgesteinen

Rohstoffe für den industriellen Einsatz von Karbonatgesteinen werden vorzugsweise aus oberflächennahen Lagerstätten sedimentärer Entstehung gewonnen. In Deutschland und Mitteleuropa treten massive Lagen von hochwertigen Kalksteinen und Karbonaten insbesondere in den geologischen Zeiträumen Devon (Massenkalk), Trias (Muschelkalk) und Jura auf. In der Oberkreide finden sich Vorkommen der sog. Schreibkreide, die als hochwertiger Spezialrohstoff eingesetzt wird.

3.8 Sulfate

Die Calciumsulfate stellen die einzige Gruppe industriell interessanter Sulfate dar und nehmen unter den mineralischen Rohstoffen eine gewisse Sonderstellung ein. Sie gehören zu den leicht löslichen Sedimentgesteinen und besitzen die Eigenschaft, sich bei unterschiedlichen thermochemischen Bedingungen in verschiedene wasserfreie und wasserhaltige Verbindungen umzuwandeln (Abb. 3.33). Diese Eigenschaft ist die Grundlage für die Verwendung als Baustoff.

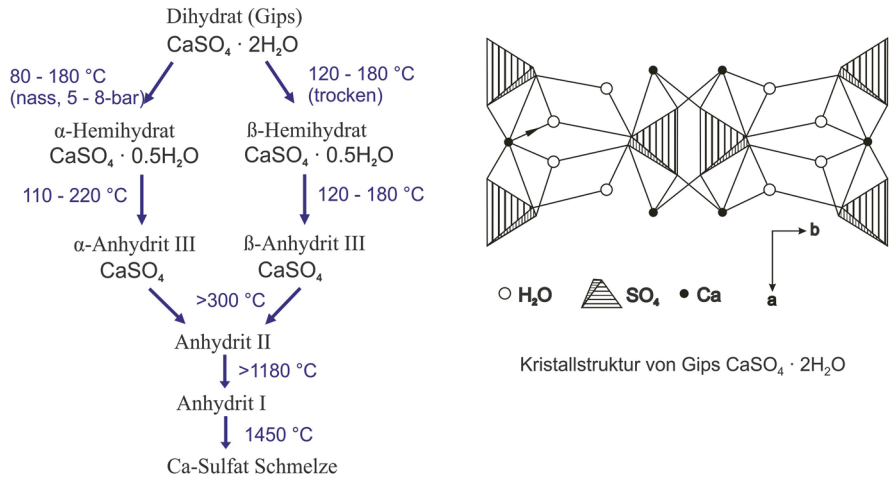


Abb. 3.33 Auftretende Phasen im System CaSO₄-Wasser mit entsprechenden Umwandlungs-temperaturen. (Modifiziert nach Auras 2015)

Das System CaSO₄-Wasser ist durch fünf verschiedene Verbindungstypen gekennzeichnet (Abb. 3.33 und 3.34), wovon nur Gips (CaSO₄ · 2 H₂O) und Anhydrit (CaSO₄) natürlich vorkommen. Sie können primär aus sulfatgesättigten Lösungen auskristallisieren oder sich durch sekundäre Prozesse ineinander umwandeln. Während Anhydrit im Wesentlichen für die Herstellung von Düngemitteln und Schwefelsäure dient, findet Gips bereits seit dem Altertum als Baustoff Verwendung und hat eine große Bedeutung in der Bindemittel-Industrie.

Halbhydrat und Anhydrit III können als morphologisch unterschiedliche α- und β-Formen auftreten, wobei die Bildung der α-Formen an die Existenz einer flüssigen Phase gebunden ist. Anhydrit II wird technisch durch Brennen von Anhydrit III erzeugt, während Anhydrit I oberhalb von 1193 °C unter atmosphärischen Bedingungen entsteht. Daneben existiert CaSO₄ auch als Schmelze.

Bei der Dehydratisierung wird durch Temperaturanstieg Wasser teilweise oder ganz abgespalten, was durch Umkristallisation zu einer höheren Dichte und höheren Druckfestigkeit führt (Abb. 3.34). Die vollständige Entwässerung resultiert in einer größeren chemischen Trägheit.

Entsprechend der Brenntemperaturen und der verwendeten Ofenaggregate hat jede CaSO₄-Phase spezifische Eigenschaften, die für bestimmte technische Verwendungen von Bedeutung sind. Halbhydrat hat beispielsweise Schnellbindeigenschaften, während Anhydrit I und III langsamer abbinden. Stuck- und Modellgipse bestehen deshalb vorwiegend aus Halbhydrat (untergeordnet Anhydrit III), während Anhydrit I als Hauptbestandteil von Estrich – und Baugips eingesetzt wird. Anhydrit II („totgebrannter Gips“) weist keine brauchbaren Abbindeigenschaften auf und ist deshalb im Branntgips unerwünscht. Er wird vorwiegend zur Herstellung von Düngemitteln oder in der chemischen Industrie für die Produktion von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat eingesetzt.

Bezeichnung, Formel, Struktur	Name	Kristallwasser-gehalt [M.- %]	Dichte [g/cm ³]	Druckfestigkeit [N/cm ²]	Eigenschaft	Verwendung
Calciumsulfat-Dihydrat CaSO ₄ · 2H ₂ O <i>monoklin</i>	Gips, Rohgips, Chemiegips, abgebundener Gips	20,92	2,31–2,32	5000 ↓ 12500		
alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat CaSO ₄ · 0,5H ₂ O <i>trigonal</i>	alpha-Halbhydrat, Autoklavengips (<i>nadelig</i>)	6,21	2,757		schnelles Abbinden	Stuck- und Modellgips
beta-Calciumsulfat-Halbhydrat CaSO ₄ · 0,5H ₂ O <i>trigonal</i>	beta-Halbhydrat, Stuckgips (<i>kryptokristallin</i>)	6,21	2,619–2,639			
Anhydrit III lös. Anhydrit CaSO ₄ , III <i>hexagonal</i>	beta-Anhydrit III alpha-Anhydrit III	0	2,484 2,587		langsames Abbinden	
Anhydrit II unlös. Anhydrit CaSO ₄ , II <i>orthorhombisch</i>	Anhydrit, Rohanhydrit Chemieanhydrit, totgebrannter Gips, Hochbrandgips	0	2,899–2,985		kein Abbinden „totgebrannt“	Dünger, Schwefelsäure
Anhydrit I CaSO ₄ , I <i>kubisch</i>	Hochtemperatur-anhydrit	0	n.b.	langsames Abbinden	Estrich und Baugips	

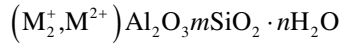
Abb. 3.34 Wichtige Eigenschaften der Phasen im System CaSO₄-Wasser

Aus den dargelegten Fakten lässt sich erkennen, dass die Calciumsulfate in unterschiedlicher Form industriell verwendet werden können. Als Elementrohstoff (Inhaltsrohstoff) weisen Gips und Anhydrit gleiche Einsatzgebiete in der chemischen Industrie, in der Düngemittelproduktion und in der Zementindustrie (Abbinde-Regulierung) auf. Branntgips ist dagegen ein typischer Eigenschaftsrohstoff, dessen Reaktivität und Abbindeverhalten genutzt werden. Einsatzgebiete finden sich hier im Bauwesen, im Kunsthandwerk, in der keramischen Industrie (Formkörper beim Schlickergießen von Porzellan) oder in der Medizin.

In verschiedenen industriellen Prozessen fallen als Neben- oder Abfallprodukte verschiedene Ca-Sulfate an, die als Sekundärrohstoffe genutzt werden können. Beispiele für derartige Prozesse sind die Phosphor- und Flusssäureproduktion, Rückstände aus der Kalisalzgewinnung oder Sulfatrückstände aus der Rauch- und Abgasentschwefelung (Kap. 11). Auch Gipsscherben aus der Keramik- und Gießerei-Industrie können als Calciumsulfat Sekundärrohstoffe verwendet werden. Je nach spezifischen Eigenschaften finden die Abfallstoffe Verwendung als Branntgips, als Abbinde-regler in der Zementindustrie oder als Rohstoffe für die Schwefelsäureproduktion.

3.9 Zeolithe

Der Name Zeolith stammt aus dem Griechischen und bedeutet so viel wie „kochender Stein“ in Bezugnahme auf das Aufblähen der Minerale beim Erhitzen. Die Gruppe der Zeolithe umfasst Minerale mit einer komplexen chemischen Zusammensetzung. Die empirische Summenformel lautet:



mit : $M^+ = Na^+, K^+$

$M^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}$

3.9.1 Struktur

Grundbausteine der Zeolithe sind $(Si,Al)O_4$ -Tetraeder, wobei sich mehrere Moleküle über die Ecken verbinden und Vierer-, Sechser- und Achter-Ringe bilden. Der Ladungsausgleich erfolgt durch ein- und zweiwertige Kationen, außerdem enthalten Zeolithe Wasser (Abb. 3.35).

Die Gruppe der Zeolithe besteht aus verschiedenen Strukturtypen, die nach den unterschiedlichen Kanalsystemen eingeteilt werden in:

- Zeolithe mit eindimensionalen Kanälen (Faserzeolithe, z. B. Natrolith), die eindimensionale Ketten aus 4er-Ringen in verschiedenen Kombinationen verknüpfen
- Zeolithe mit zweidimensionalen Kanälen (Blätterzeolithe, z. B. Desmin), die ein flächiges Struktursystem durch vermischte Kombination aus 4er-, 6er- und 8er-Ringen bilden
- Zeolithe mit dreidimensionalen Kanalsystemen (Würfelzeolithe, z. B. Chabasit), bestehend aus einem räumlichen Struktursystem mit einer Kombination von 4er-, 6er- und 8er-Ringen

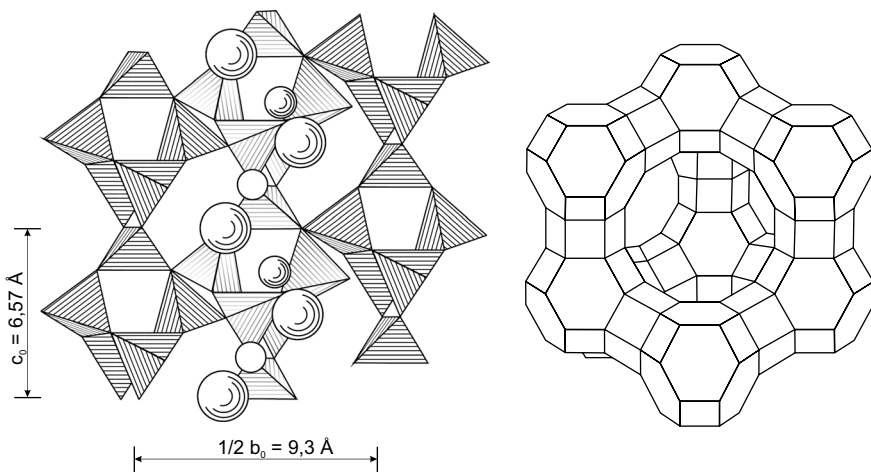


Abb. 3.35 Zeolith-Struktur (Bsp. Natrolith) in Richtung der a-Achse mit Wassermolekülen (große Kugeln) und Kationen (kleine Kugeln) in den Kanälen senkrecht zu den $(Si,Al)O_4$ -Tetraederketten; die rechte Darstellung zeigt schematisch die Verknüpfung zu Ringstrukturen, dabei sind die Tetraeder wegen der Übersichtlichkeit auf Punkte reduziert, die die Ecken der Ringstruktur ausmachen. (Modifiziert nach Rösler 1981)

3.9.2 *Eigenschaften und Anwendungen*

Die Zeolithstruktur stellt ein natürliches Sieb mit Hohlräumen in der Größenordnung von 0,3–0,9 nm dar. Diese Struktur bedingt den industriellen Einsatz als Molekularsiebe und Ionenaustauscher.

Die Wirkung als Molekularsieb ermöglicht z. B. die wirkungsvolle Trennung von Komponenten unterschiedlicher Struktur mit sich überschneidenden Siedepunkten oder azeotropen Gemischen. Auch können Verunreinigungen z. B. aus Gasströmen bis auf einige ppm entfernt werden.

Die Ionenaustauschfähigkeit der Zeolithe beruht auf der schwachen Bindung von Ionen an das Zeolithgerüst, was eine leichte Austauschbarkeit gegen andere Ionen ermöglicht. Die spezifische Oberfläche der Zeolithe beträgt aufgrund der Hohlräume einige $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und bietet sich daher als Katalysator in Stoffwandlungsprozessen (z. B. Cracken/Erdölraffination in der Petrochemie), als Trägerstoff oder zur Trocknung und Reinigung von Gasströmen an. In der Bauindustrie werden erionitreiche Tuffe als Baustoffe bzw. Zuschlagstoffe für Puzzolanemente eingesetzt.

3.9.3 *Natürliche Vorkommen und Synthese*

Natürliche Zeolithe entstehen weltweit in verschiedenen Bereichen bei der Alteration vulkanischer Gesteine (z. B. USA, Japan, Türkei, Abb. 3.36). Sie bilden sich bei der Reaktion von Wasser mit vulkanischem Glas, Tonen und Feldspäten unter



Abb. 3.36 Vorkommen von Erionit in vulkanischen Tuffen von Kappadokien (Türkei)

alkalischen Bedingungen (marine und/oder hydrothermale Alteration). Die Weltproduktion an Zeolithen beträgt einige Millionen Tonnen.

Für konstante Werkstoff-Eigenschaften werden qualitativ hochwertige Zeolithe auch synthetisiert. Nach Vermischung der Reaktanden zu einem amorphen Gel erfolgt eine mehrtägige hydrothermale Behandlung im Autoklaven bei 100–220 °C unter alkalischen Bedingungen.

3.10 Mineralische Füllstoffe

In vielen Bereichen der Industrie werden feinkörnige mineralische Füllstoffe und Trägersubstanzen eingesetzt, die aufgrund ihrer Konsistenz wesentliche Qualitätseigenschaften der entsprechenden Werkstoffe gewährleisten bzw. verbessern und gleichzeitig die Kosten dieser Produkte senken. Der Anteil in verschiedenen Industrieerzeugnissen kann dabei mehr als 90 % betragen.

Per Definition sind Füllstoffe feste, im Grundmaterial unlösliche, feinst- bis feinkörnige, natürliche und synthetische, anorganische oder organische Substanzen, die in unterschiedlichen Anteilen einem meist organischen Grundmaterial zugesetzt werden, um die Einsatzmenge des Grundmaterials zu reduzieren und/oder dessen Eigenschaften gezielt dem Verwendungsprozess anzupassen.

Die besondere Funktion von Trägerstoffen besteht darin, durch Sorption einen Wirkstoff an sich zu binden und unter bestimmten Bedingungen wieder abzugeben. Farbstoffe dagegen sollten gegenüber ihrem Umhüllungsmaterial einen relativen Brechungsindex > 1 aufweisen und eine farbgebende bzw. farbdeckende Funktion haben.

Für den industriellen Einsatz ist eine ganze Reihe von Eigenschaften notwendig, um die o. g. Anforderungen zu erfüllen:

- feinkörniges Mineralpulver ($< 1 \mu\text{m}$)
- granulometrische Eigenschaften (KG-Verteilung, Form, Oberfläche)
- festes Bindevermögen
- Dispergierverhalten
- Härte, Dichte
- Lichtbrechung, Farbe (Weißgrad)
- Löslichkeit in Wasser, Laugen, Säuren
- thermisches Verhalten
- chemische Zusammensetzung, Reinheit

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Anforderungen an feinkörnige Füllstoffe extrem komplex sind und deshalb nur wenige Minerale und Substanzen diese Bedingungen erfüllen. In Abb. 3.37 sind einige wichtige Füllstoffe zusammengestellt.

Die entsprechenden Füllstoffe können je nach Einsatzgebiet unbehandelt oder oberflächenbehandelt eingesetzt werden. Auch Füllstoffgemische und -kombinationen sind zur Eigenschaftsoptimierung möglich.

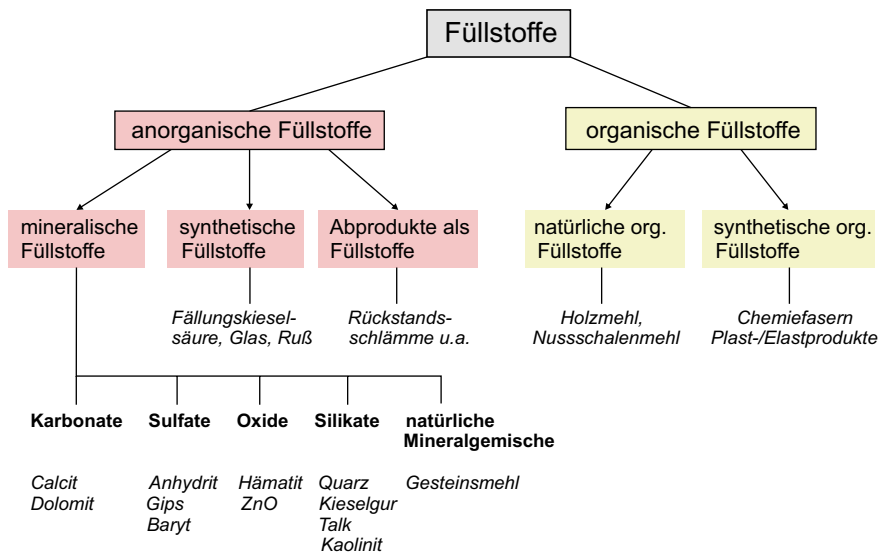


Abb. 3.37 Übersicht über wichtige Füllstoffe

Aus der Gruppe der anorganischen, mineralischen Rohstoffe sind vor allem Calcit (CaCO_3), Baryt (BaSO_4), Talk ($\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) und Kaolinit ($\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$) als wichtige Füllstoffe zu nennen. Calcit wird aufgrund der guten Polymerverträglichkeit bevorzugt in der Plast- und Elastindustrie verwendet. Daneben eignet er sich auch als Trägerstoff für Pflanzenschutzmittel. Calcit, Baryt und Talk finden ein weites Anwendungsgebiet in der Lack- und Farbenindustrie. In der Papierindustrie kommen vor allem Kaolinit, Calcit, Baryt und für Spezialpapiere auch TiO_2 (Anatas) und Zeolithe zum Einsatz. Die Palette von mineralischen Füll- und Trägerstoffen in der Pharmazie und Kosmetik umfasst neben den Schichtsilikaten Talk und Kaolinit auch Palygorskit und Kieselsäure (SiO_2).

3.11 Edelsteine

Edelsteine sind seit dem Altertum begehrte Minerale. Die spezifischen Eigenschaften, die ein Mineral zum Edelstein machen, sind vor allem eine hohe Härte und spezielle optische Eigenschaften und Effekte – aber auch die Seltenheit ist ein wichtiges Kriterium. Die Weltproduktion an Edelsteinen ist mit > 100 t vergleichsweise gering im Vergleich mit Massenrohstoffen, trotzdem bringt der Edelsteinmarkt eine enorme Wertschöpfung, Ein hochwertiger Diamant kann allein einen Preis von über 5000 \$ pro Karat (0,2 g) erzielen. Aus diesem Grund stellen die Edelsteine vor allem wertmäßig wichtige mineralische Rohstoffe dar, die hier mit vorgestellt werden sollen. Verschiedene Edelsteine besitzen aber auch ausgezeichnete physikalische und technische Eigenschaften, die für bestimmte Industriezweige unverzichtbar sind (Kap. 9).

3.11.1 Klassifikation und Bildung von Edelsteinen

Nur ca. hundert Minerale werden bei entsprechender Größe und Ausbildung zu den Edelsteinen gerechnet. Dabei dominiert der Diamant mit ca. 95 % den gesamten Edelsteinmarkt (Abb. 3.38). Die roten bzw. blauen Farbvarietäten von Korund (Al_2O_3), Rubin und Saphir, sowie der Smaragd (grüner Beryll – $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) nehmen weitere ca. 5 % ein, während der Rest des Edelsteinmarktes von < 1 % auf die restlichen hundert Minerale entfällt.

Die Edelsteine können in natürliche Substanzen und künstliche Produkte unterteilt werden:

- natürliche Substanzen
- künstliche Produkte
 - synthetische Steine
 - zusammengesetzte Steine
 - Imitationen
 - rekonstruierte Steine

Unter Berücksichtigung der Edelsteinpreise ist verständlich, dass Edelsteinbehandlungen zur Erzielung einer besseren Qualität/Farbe (z. B. Wärmebehandlung, Bestrahlung) und Kunstprodukte (insbesondere Imitationen) eine große Rolle auf dem Edelsteinsektor spielen und schon immer gespielt haben. Bei den Imitationen dominiert traditionell vor allem Glas, da faktisch jede beliebige Farbe produziert werden kann. In jüngster Zeit werden auch andere moderne Werkstoffe und Materialien als Imitate insbesondere für Diamant verwendet. Auch gezielte Namensgebungen wie z. B. „Arizona Rubin“ für roten Granat (Pyrop), „Böhmischer Diamant“ für Bergkristall oder „Brazil Smaragd“ für grünen Turmalin sollen zur Wertsteigerung der Minerale beitragen. Edelsteinsynthesen erfolgen hauptsächlich durch das Verneuil-Verfahren aus der Schmelze (z. B. Korund, Spinell, Abb. 3.39), aus schmelzflüssiger Lösung (Smaragd) und in Hochdruck-Stempelzellen (Diamant, Kap. 10).

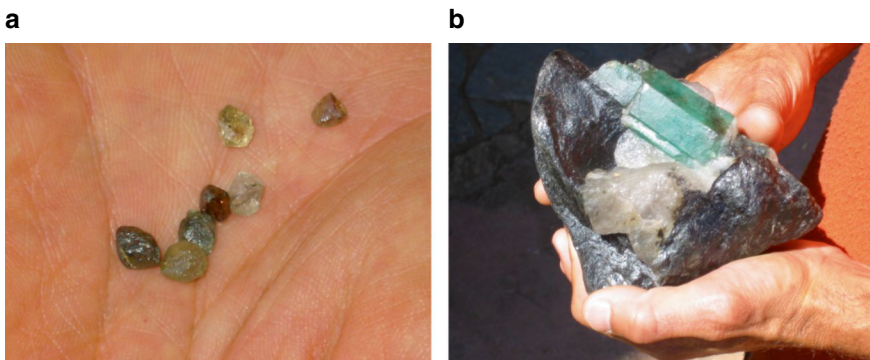


Abb. 3.38 Rohdiamanten von Diamantina, Brasilien (a) und Smaragd aus Belmont, Brasilien (b)

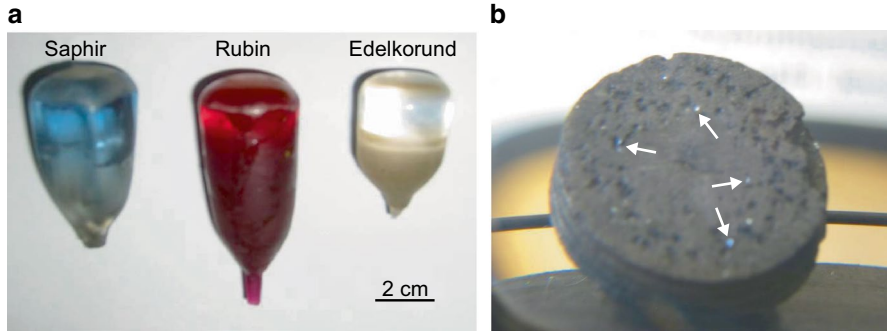


Abb. 3.39 Verneuil-Birnen von Saphir, Rubin und Edelkorund aus der Edelsteinsynthese (a) sowie kleine Diamantkristalle (*Pfeile*) in Graphitmatrix aus der Hochdruck-Stempelzelle (b)

Natürliche Minerale mit Edelsteinqualität können in allen Mineralbildungsbereichen entstehen. Interessant sind natürlich vor allem die Frühkristallisation unter hohen Drücken und Temperaturen (Diamant), Pegmatite (Beryll) sowie die Kontaktmetamorphose (Korund, Smaragd), da hier die wichtigsten Edelsteine gebildet werden. Für die Edelsteingewinnung spielen allerdings Edelsteinseifen in marinen und fluviatilen Sedimenten die wichtigste Rolle, da hier durch die natürliche Aufbereitung hochwertige Minerale angereichert wurden und relativ einfach abgebaut werden können.

Trotzdem weist die Gewinnung und Aufbereitung von Edelsteinvorkommen gewisse Besonderheiten auf:

- extrem niedrige Wertstoffgehalte
- Trennung vom Nebengestein ohne Zerstörung der Edelsteine
- hohes Wertstoffausbringen erforderlich
- analytische Gehaltsbestimmung nicht möglich

Dazu kommt, dass viele Vorkommen in schlecht erschlossenen Gebieten mit fehlender Infrastruktur liegen, sodass eine Mechanisierung schwierig ist. Prozesse mit manueller Aufbereitung sind deshalb häufig anzutreffen.

3.11.2 *Eigenschaften und Bestimmungsmethoden*

Die Bestimmung diagnostischer Eigenschaften zur Edelsteinbestimmung unterliegt in der Regel gewissen Beschränkungen, da eine Zerstörung der Minerale weitgehend vermieden werden soll/muss. Auch schon bearbeitete und gefasste Steine lassen viele konventionelle Untersuchungsmethoden nicht zu, sodass für die Analyse von Edelsteinen nur spezifische Methoden für die Charakterisierung eingesetzt werden. Eine moderne analytische Methode ist z. B. die Raman-Spektroskopie, die schwingungsspektroskopisch die zerstörungsfreie Phasenbestimmung

von Edelsteinen ermöglicht. In der Regel werden charakteristische Eigenschaften der Minerale zur Diagnose bzw. Unterscheidung genutzt.

Von den mechanischen Eigenschaften spielen die Härte und die Dichte eine große Rolle, während Spaltbarkeit und Bruch insbesondere für die Edelsteinbearbeitung zu beachten sind. Edelsteine besitzen in der Regel eine hohe Härte (Ritzhärte ≥ 7). Für die Edelsteinklassifikation wird die normale Mohs'sche Härteskala im oberen Bereich deshalb um einige Zwischengrößen erweitert, sodass eine genauere Ansprache möglich ist:

Mohs'sche Härte	Edelstein
6,5	Nephrit
6,5–7	Olivin
7–7,5	Pyrop
7,5	Beryll
8,5	Chrysoberyll
9,5	SiC

Die zerstörungsfreie Bestimmung der Dichte ist auch bei sehr kleinen Mineralaggregaten möglich. Zum Einsatz kommen hier die hydrostatische Waage, die Mohr-Westphal'sche Waage oder verschiedene Schwerelösungen. Letztere sind auch geeignet, durch gezielte Dichteschritte bestimmte Edelsteinspezies zu trennen. Da Edelsteinimitationen in der Regel niedrigere Härten und Dichten als echte Steine aufweisen, lassen sie sich in den meisten Fällen relativ einfach erkennen.

Die wichtigste optische Eigenschaft der Edelsteine ist die Lichtbrechung. Diese kann durch Immersionsflüssigkeiten oder mittels Refraktometer hinreichend genau bestimmt werden (Abb. 3.40). Vor allem ist auch eine Analyse schon bearbeiteter und gefasster Steine problemlos möglich.

Die *Farbe* ist als diagnostische Eigenschaft nur bedingt anwendbar, da unterschiedliche Minerale mit gleichen oder ähnlichen Farben auftreten können und etliche Minerale verschiedene Farben aufweisen können. Außerdem können die Farben durch nachträgliche Wärmebehandlung und/oder Bestrahlung entscheidend verändert werden. Aus diesem Grund wird z. B. versucht, Edelsteine gleicher Farbe durch FarbfILTER auseinanderzuhalten (z. B. dichromatischer Chelsea-Filter mit Durchlässigkeit bei 570 und 690 nm). Eine detailliertere Analyse ist ebenfalls durch die Auswertung von Absorptionsspektren möglich, die in Kombination mit anderen Analyseverfahren auch eine genauere Identifizierung möglicher Farbursachen gestattet. Da eine Reihe von Edelsteinen auch Pleochroismus aufweist, wird diese Eigenschaft mithilfe eines Dichroskop-Okulars untersucht, welches auch sehr geringe Farbunterschiede nachweisen kann (Abb. 3.40).

Abbildende und spektrale Untersuchungen zur Lumineszenz von Mineralen werden ebenfalls zur Diagnostik der Edelsteine herangezogen. Charakteristische Lumineszenzeigenschaften ermöglichen nicht nur die Unterscheidung verschiedener Minerale, sondern können mitunter auch Hinweise zu spezifischen Fundorten liefern oder zur Unterscheidung von natürlichen und synthetischen Edelsteinen eingesetzt werden (Abb. 3.41).

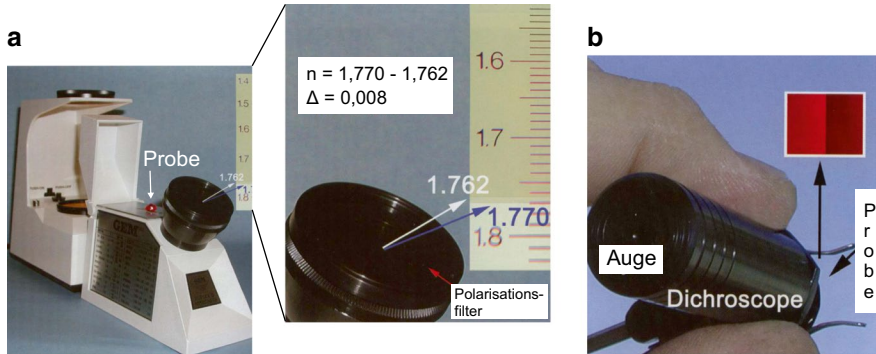


Abb. 3.40 Bestimmung von Lichtbrechung n , Doppelbrechung Δ und Pleochroismus mittels Edelsteinrefraktometer (a) bzw. Dichroskopokular (b)

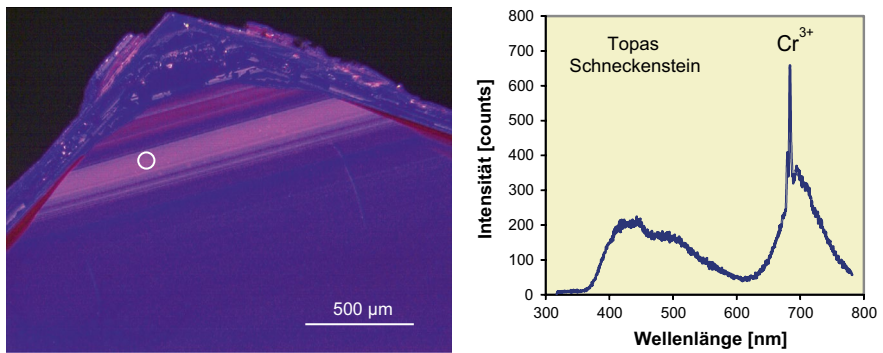


Abb. 3.41 Kathodolumineszenz-Mikrophoto eines Topas-Kristalls vom Schneckenstein (Sachsen) und zugehöriges Spektrum mit dem Nachweis von Cr^{3+} -Spurengehalten

Sehr wichtig, vor allem für die Verwendung von Edelsteinen in der Schmuckindustrie, ist die Ausbildung verschiedener besonderer Lichteffekte:

- Chatoieren (Katzenaugeneffekt)
- Asterismus
- Seidenglanz
- Adularisieren
- Aventurisieren
- Labradorisieren
- Irisieren
- Opaleszieren

Die Kenntnis und gezielte Nutzung dieser Eigenschaften ermöglicht die Erzielung auffälliger optischer Effekte, die den Wert der Schmuckgegenstände wesentlich beeinflussen.

3.11.3 Edelsteinbearbeitung

Die Edelsteinbearbeitung ist der wichtigste Prozess in der Wertschöpfungskette. Hier kann der Wert des Edelsteins durch geeignete Bearbeitung um ein Vielfaches gesteigert werden. Im Wesentlichen umfasst die Bearbeitung der Steine drei Prozessschritte:

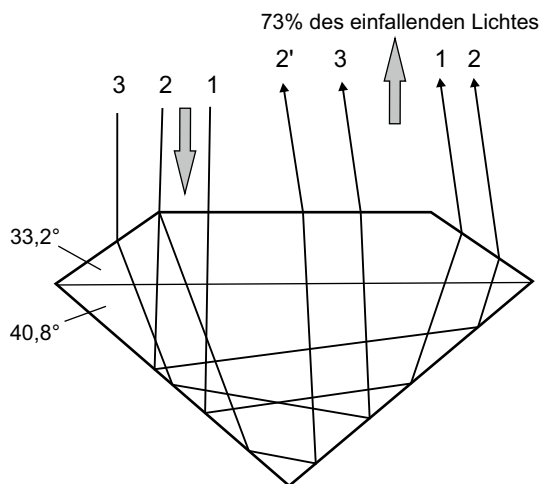
1. Abtragung überschüssigen Materials und Formgebung (Ebauchieren oder Vorschleifen)
2. Anlegen der Form (Glattschliff) oder der Flächen (Facettenschliff)
3. Glätten der Flächen (Polieren) und Erzielung optischer Effekte

Die Schliffform bestimmt den grundsätzlichen Habitus des Steins (z. B. Olive, Trapez, Kugel, Sechseck), während die Schliffart die konkrete Ausbildung festlegt (z. B. Treppenschliff, Sternschliff, Kreuzschliff). Dabei sind reine Schliffe, Mehrfachschliffe und auch gemischte Schliffe möglich. Unter Berücksichtigung der dominierenden Rolle des Diamanten ist die wichtigste Schliffart der Brillantschliff. Das Prinzip der Form und damit zusammenhängend der Strahlenverlauf des Lichtes ist bei den verschiedenen Schliffformen des Brillantschliffes sehr ähnlich. Die am weitesten verbreitete Form ist die des Feinschliffbrillanten (Abb. 3.42).

Dieser Schliff enthält 32 Facetten auf der Vorderseite und 24 Facetten auf der Rückseite und wurde durch den Venezianer Peruzzi entwickelt. Durch genaue Lage und Winkelverhältnisse der Facetten erfolgt eine maximale Lichtausbeute (73 % des einfallenden Lichtes), Lichtbrechung und Dispersion sorgen für die typische Brillanz.

Generell werden unterschiedliche Edelsteine oft mit spezifischen Schliffen bearbeitet, um optimale Lichteffekte und damit einen maximalen Wert zu erzielen. Nicht zuletzt hängen die verwendeten Schliffformen auch vom aktuell geltenden Modeverständnis ab.

Abb. 3.42 Schematischer Strahlenverlauf im Diamant-Feinschliffbrillant mit 32 Facetten auf der Vorderseite und 24 Facetten auf der Rückseite



3.12 Evaporite

Vorkommen und Lagerstätten von Evaporiten (Kali- und Steinsalz, Borate, Nitrate) können überall dort entstehen, wo die Verdunstung größer ist als die Niederschlagsmengen. Rezent sind das vor allem Gebiete in äquatorialen Hochplateaus, Wüstengebiete, Regenschattengebiete von Gebirgen oder kontinentale Regionen (z. B. Zentralasien). In der geologischen Vergangenheit haben sich sehr große phanerozoische Lagerstätten gebildet, die weltweit Lieferanten für Kali- und Steinsalz sind:

- Devon: westliches N-Amerika, Weißrussland
- Karbon: Paradox-Becken, Utah (USA)
- Karbon/Perm: Russland (Kama-Becken, Ural), New Mexico/Texas (USA)
- Zechstein: NW-Europa (z. B. Deutschland, Polen)
- Paläogen/Neogen: Italien, Spanien

Durch die sukzessive natürliche Eindampfung der salzhaltigen Lösungen entsprechend des Löslichkeitsproduktes entstehen in den Salzlagerstätten gesetzmäßige Abfolgen von Ca-Karbonat, Ca-Sulfat, Steinsalz und K-Mg-Salzen. Die natürlichen Prozesse der Salzentstehung werden heute auch zur Seesalzgewinnung (*solar evaporation*) durch Evaporation in abgetrennten Salzwasserbecken durch Sonne und Wind genutzt (Abb. 3.43).

Die Salzminerale werden je nach chemischer Zusammensetzung für unterschiedliche industrielle Anwendungen genutzt. Ca. 50–60 % der Weltproduktion von Steinsalz (Halit, NaCl) werden in der chemischen Industrie eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete finden sich in der Lebensmittelindustrie, der Frostlaugung und der Ölinindustrie. Dagegen wird Kalisalz fast ausschließlich für Dünger verwendet. Hauptproduzenten von Kali- und Steinsalz weltweit sind die USA, Kanada, Deutschland, Russland und China.

Neben den traditionellen Salzmineralen können auch Borate und Nitrate durch Evaporation entstehen und industriell interessante Vorkommen bilden. Borate werden insbesondere in Seen und Playas von Wüstengebieten gebildet, wo sie als Rohstoffe zur Borgewinnung abgebaut werden. Das wichtigste Mineral ist dabei Borax

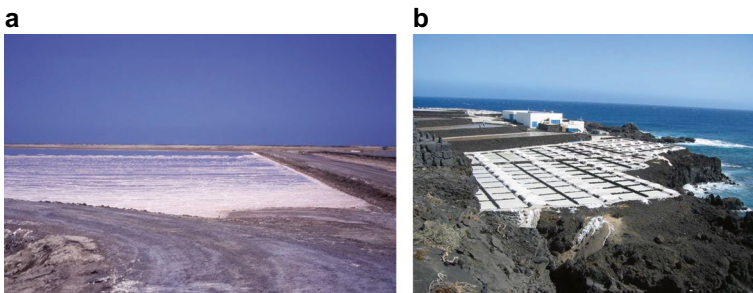


Abb. 3.43 Seesalzgewinnung an der Atlantik-Küste bei Panther Bacon, Namibia (a) sowie in Evaporationsbecken bei Fuencaliente, La Palma (b)

($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Der Einsatz erfolgt in Isolatormaterialien, textilem Faserglas, Borosilikatglas und Arzneimitteln.

Die Nutzung von Nitraten als mineralische Rohstoffe ist relativ unbedeutend. Der Weltverbrauch an Stickstoff wird nur zu Bruchteilen durch mineralische Quellen gedeckt. Seit 1830 erfolgt eine Förderung von Na- und K-Nitraten (Salpeter) in der Atacama-Wüste in Chile.

3.13 Weitere Industrieminerale

Im Folgenden sollen noch einige weitere Industrieminerale kurz aufgelistet werden, die zwar vergleichsweise niedrige Produktionszahlen aufweisen (< 1 Mio. bis mehrere Mio. t a^{-1}), aber trotzdem in verschiedenen Industriezweigen unverzichtbare Rohstoffe und Werkstoffe darstellen.

3.13.1 Fluorit

Fluorit (CaF_2) verfügt als Mineral über einen extrem breiten Bildungsbereich. Nutz-bare Vorkommen finden sich in hydrothermal-sedimentären Bildungen (*Mississippi-Valley type*), in hydrothermalen Gängen, in magmatischen Alkalikomplexen, Karbonatiten und anderen Lagerstättentypen. Je nach Qualität werden verschiedene Einsatzbereiche unterschieden.

In der optischen Industrie bestehen an optischen Flussspat für Linsen und Objektive extreme Anforderungen an Reinheit und Perfektion. Deshalb können hier nur synthetische Fluorite verwendet werden, die überwiegend im Bridgeman-Verfahren aus der Schmelze hergestellt werden (Kap. 10). Die beste Sorte natürlicher Fluorite (*acid grade*, $> 97\%$ CaF_2) wird in der chemischen Industrie für die Flusssäureproduktion und zur Synthese von Kryolith (Na_3AlF_6) und anderen Fluoriden eingesetzt. Kryolith dient als Flussmittel in der Aluminiumproduktion. *Ceramic grade* Fluorit (80–96 % CaF_2) ist Ausgangsstoff für die Herstellung von speziellen Keramiken, Emaille, Gläsern, Glasfasern, etc. Die niedrigste Qualität (*metallurgic grade*, 60 % CaF_2) findet überwiegend Verwendung als Flussmittel in der Metallurgie (Eisen- und Stahlproduktion). Hierbei ist jedoch ein extrem niedriger S-Gehalt wichtig, was den Einsatz von hydrothermale Fluorit mit sulfidischen Paragenesen stark einschränkt.

3.13.2 Baryt

Baryt (BaSO_4) entsteht vor allem in hydrothermalen Prozessen, wobei gangförmige Lagerstätten gebildet werden. Bei Baryt werden verschiedene Eigenschaften technisch genutzt. Beim Einsatz von Baryt als Schweremittel in Bohrsuspensionen wird die hohe Dichte ausgenutzt. In der Kunststoff-, Papier- und Farbenindustrie wird

Baryt als Füllstoff und zur Oberflächenveredlung eingesetzt. Dabei ist vor allem auch der hohe Weißgrad begehrt. In Messgeräten zur Messung des Weißgrades von Materialien und Rohstoffen wird Baryt-Pulver als Standard 100 gesetzt. Als Elementrohstoff dient Bariumsulfat in der chemischen Industrie.

3.13.3 Graphit

Graphit, die hexagonale Kohlenstoff-Modifikation, wird überwiegend metamorph aus kohlenstoffreichen Ausgangsgesteinen gebildet. Vereinzelt kann Graphit aber auch direkt aus Fluiden in hydrothermalen Lagerstätten entstehen. Graphit besitzt eine ganze Reihe von besonderen metallischen und nichtmetallischen Eigenschaften. Dazu zählen gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit, thermische und chemische Resistenz sowie sehr gute Gleiteigenschaften. Das führt zu einer breiten Palette von technischen Anwendungen als Feuerfestmaterial, in der Gießerei- und Stahlindustrie, als Schmiermittel, als Elektrodenmaterial und in Batterien. Traditionell ist die Verwendung in Bleistiften.

3.13.4 Wollastonit

Wollastonit ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) ist ein interessantes Mineral, von dem bis 1930 keine Förderung zu verzeichnen war. Das zunehmende Interesse als Industriemineral ist insbesondere auf den möglichen Einsatz als Asbestsubstitut sowie die Verwendung langfasriger Wollastonite in Plastik-Verbundwerkstoffen und Keramiken zurückzuführen. Eine weitere Verbrauchssteigerung in den nächsten Jahren wird prognostiziert. Die Gewinnung von Wollastonit erfolgt hauptsächlich aus kontaktmetamorphem Kalksteinen (Kalksilikatfels).

3.13.5 Zirkon/Baddeleyit

Das chemische Element Zirconium wird im Wesentlichen aus zwei Mineralen gewonnen: Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ und Baddeleyit ZrO_2 . Diese beiden Minerale sind gleichzeitig auch extreme Eigenschaftsrohstoffe. Zirconiumoxid ist eines der widerstandsfähigsten Refraktärmaterialien und wird in verschiedensten Hochtemperatur-Materialien wie Schmelztiiegeln, chemisch resistenten Ofenbausteinen, feuerfesten Formmaterialien oder Hochtemperaturzementen verwendet. Daneben erfolgt auch ein Einsatz als Abrasivmaterial.

Zirconium ist außerdem Legierungsbestandteil von hochdrehenden und hart schneidenden Stählen sowie Panzerstählen. Zr-Sn/Zr-Nb-Speziallegierungen (Zircalloy) dienen in der Kerntechnik als Umhüllungsmaterial in Kernbrennstäben

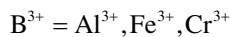
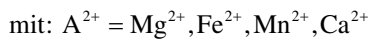
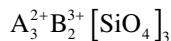
(Kap. 11). Spezialkeramiken auf ZrO_2 -Basis finden auch als Biomaterialien oder Ionenleiter Verwendung. Nicht zuletzt können entsprechende Qualitäten an Zirkon- und Baddeleyit-Kristallen auch als Schmuck verarbeitet werden.

Die Hauptmenge an Zirconium-Mineralen wird aus sedimentären Strandseifen gewonnen. Untergeordnet erfolgt eine Förderung auch aus magmatischen Vorkommen wie Alkaligesteinen oder Karbonatiten.

Das chemische Element Hafnium (Hf) verhält sich geochemisch analog wie Zirconium und ist deshalb in Zr-Mineralen enthalten, aus denen es extrahiert wird. Hafnium ist ein wichtiger Bestandteil von speziellen Materialien in der Kerntechnik, in Superlegierungen und in Hochtemperaturkeramiken.

3.13.6 Granat -Gruppe

Minerale der Granat-Gruppe sind Vertreter der Nesosilikate und bilden sich überwiegend bei der Regional- oder Kontaktmetamorphose. Sie bilden Mischkristalle der allgemeinen Formel:



Schon seit dem Mittelalter wird Granat für Schleifmittel abgebaut, und auch heute ist der Haupteinsatz als Abrasivmittel (Sandstrahlmittel, Poliermittel, Wasserstrahl schneiden) zu verzeichnen (Kap. 9). Dabei sind industriell verwendete Granate meist almandinbetonte Mischkristalle ($Fe_3^{2+}Al_2^{3+} [SiO_4]_3$). Granate geeigneter Qualität (insbesondere Pyrop $Mg_3Al_2 [SiO_4]_3$) finden auch als Schmuckstein Verwendung.

3.13.7 Olivin

Olivin $(Mg,Fe)_2 [SiO_4]$ ist ein wichtiger Mineralbestandteil von Peridotiten, das einzige monomineralische Olivin-Gestein ist Dunit. Industriell genutzter Olivin hat meist ca. 50 % MgO-Anteil. Obwohl weltweit eine ganze Reihe von Vorkommen existiert, erfolgt die Hauptmenge der einige Millionen Tonnen umfassenden Weltproduktion im Åheim-Distrikt in Norwegen, der nahezu unbegrenzte Ressourcen (ca. 30 km³) aufweist. Die industriellen Anwendungen von Olivin erfolgen als Schlackebildner in der Eisen- und Stahlindustrie, als Gießereisand mit hoher Feuerfestigkeit, als Bestandteil von Feuerfest-Steinen und als Abrasivmaterial.

3.13.8 Apatit

Apatit $\text{Ca}_5[(\text{F},\text{OH})/(\text{PO}_4)_3]$ ist zusammen mit Frankolith (Karbonat-Apatit mit ca. 2 % CO_3) die einzige mineralische Phosphorquelle. In den meisten Gesteinen tritt Phosphor nur in Konzentrationen von einigen ppm auf, in den Phosphaten dagegen können bis zu 40 Masse-% P_2O_5 enthalten sein. Die Hauptvorkommen von Apatit treten in magmatischen Alkalikomplexen (z. B. Khibine/Kola-Halbinsel, Phalaborwa/Südafrika) und als Phosphorit im marin-sedimentären Bereich (*Upwelling*-Zonen am Kontinentalrand) auf. Daneben kann es lokal zu abbauwürdigen Anreicherungen von Vogelexkrementen (sog. Guano) kommen (z. B. Christmas Islands, Pazifik). Insgesamt werden weltweit jährlich einige Hundert Millionen Tonnen gefördert.

Phosphor ist ein fundamentales Element des Lebens, deshalb findet sich die Hauptverwendung von Apatit und Phosphorit in der Düngemittelproduktion. Dabei erfolgt ein Aufschluss der Rohstoffe mit Schwefelsäure zu löslichen und pflanzenverfügbaren Phosphaten. Für den Einsatz in der chemischen Industrie wird elementarer Phosphor aus Apatit in einem elektrothermischen Prozess mit Quarz als Schlackebildner gewonnen. Weitere Verwendungen finden sich in der Waschmittel-, Lebensmittel- und Metallindustrie, in Streichhölzern, Giften und in der Dentalindustrie. Aus einigen Phosphat-Vorkommen wird auch Uran als Nebenprodukt gewonnen, welches in erhöhten Konzentrationen als Begleitelement vorkommen kann.

Weiterführende Literatur

- Auras M (2015) Der Werkstoff Gips. ICOMOS-Hefte des deutschen Nationalkomitees 50:78–84
- Baumgärtel R, Quellmalz W, Schneider H (1989) Schmuck- und Edelsteine. Monographienreihe Nutzbare Gesteine und Industriemineralien. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 300
- Blankenburg HJ, Götze J, Schulz H (1994) Quarzrohstoffe. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart, S 296
- Börner A, Bornhöft E, Häfner F, Hug-Diegel N, Kleeberg K, Mandl J, Nestler A, Poschlod K, Röhling S, Rosenberg F, Schäfer I, Stedingk K, Thum H, Werner W, Wetzel E (2012) Steine- und Erden-Rohstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. In: Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D Mineralogie, Geochemie, Lagerstättenkunde, Heft SD 10. Schweizerbart'sche, Stuttgart, S 356
- Gottardi G, Galli E (1985) Natural zeolites. Springer, Berlin, S 409. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-46518-5>
- Götze J (2009) Chemistry, textures and physical properties of quartz – geological interpretation and technical application. Mineral Mag 73(645):671. <https://doi.org/10.1180/minmag.2009.073.4.645>
- Götze J, Möckel R (2012) Quartz: deposits, mineralogy and analytics. Springer Geology, Heidelberg, S 360. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22161-3>
- Götze J, Krbetschek MR, Habermann D, Wolf D (2000) High-resolution cathodoluminescence of feldspar minerals. In: Pagel M, Barbin V, Blanc P, Ohnenstetter D (Hrsg) Cathodoluminescence in geosciences. Springer, Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo, S 245–270. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04086-7_10

- Götze J, Müller A, Pan Y (2021) Mineralogy and mineral chemistry of quartz: a review. *Mineral Mag* 85:639–664
- Guggenheim S, Adams JM, Bain DC, Bergaya F, Brigatti MF, Drits VA, Formoso MLL, Galan E, Kogure T, Stanjek H (2006) Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Clay Minerals* 54:761–772
- Howe JA (2001) *The geology of building stones*. Donhead Publishing Ltd., Dorset, S 455
- Hultsch A (1985) *Kiese und Sande*. Monographienreihe Nutzbare Gesteine und Industriemineralie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 164
- Jasmund K, Lagaly G (1993) *Tone und Tonminerale*. Steinkopff, Darmstadt, S 490
- Koensler W (1989) *Sand und Kies – Mineralogie, Vorkommen, Eigenschaften, Einsatzmöglichkeiten*, Enke, Stuttgart, S 123
- Kužvart M (1984) *Industrial minerals and rocks*. Academia, Praha, S 454
- Langbein R, Peter H, Schwahn HJ (1982) *Karbonat- und Sulfatgesteine*. Monographienreihe Nutzbare Gesteine und Industriemineralie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 335
- Leeder O (1978) *Fluorit*. Monographienreihe Nutzbare Gesteine und Industriemineralie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 266
- Lefond SJ (1983) *Industrial minerals and rocks*, Vol. I/II. Society of Mining Engineers of the American Institute Of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc, New York, S 1446
- Lorenz W, Gwosdz W (1997) *Bewertungskriterien für Industriemineralie, Steine und Erden, Teil 1: Tone*. In: *Geologisches Jahrbuch, Reihe H, Heft 2*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, S 108
- Lorenz W, Gwosdz W (1998) *Bewertungskriterien für Industriemineralie, Steine und Erden, Teil 2: Karbonat- und Sulfatgesteine*. In: *Geologisches Jahrbuch, Reihe H, Heft 4*. Schweizerbart, Stuttgart, S 98
- Lorenz W, Gwosdz W (1999) *Bewertungskriterien für Industriemineralie, Steine und Erden, Teil 3: Quarzrohstoffe*. In: *Geologisches Jahrbuch, Reihe H, Heft 6*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, S 119
- Lorenz W, Gwosdz W (2003) *Bewertungskriterien für Industriemineralie, Steine und Erden, Teil 6: Naturwerksteine und Dachschiefer*. In: *Geologisches Jahrbuch, Reihe H, Heft 9*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, S 82
- Madhukar BBL, Srivastava SNP (1995) *Mica and mica industry*. A.A. Balkema, Rotterdam, S 205
- Pentlinghaus H (1970) *Der Einbau von Al(III), Ga(III), Fe(III) und Si(IV), Ge(IV) in synthetische Feldspäte*. Dissertation, Universität Münster
- Peschel A (1983) *Natursteine*, 2. Aufl. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 448
- Reinsch D (1991) *Natursteinkunde*. Enke, Stuttgart, S 315
- Rösler HJ (1981) *Lehrbuch der Mineralogie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 834
- Rykart R (1995) *Quarz-Monografie*, 2. Aufl., Ott, Thun, S 462
- Schmidt W, Malzahn H (1980) *Industriemineral Diamant*. Monografienreihe Nutzbare Gesteine und Industriemineralie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 301
- USGS (2012) USGS National Minerals Information Center. <https://minerals.usgs.gov/minerals/>
- Wilks E, Wilks J (1991) *Properties and applications of diamond*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, S 525

Kapitel 4 Keramische Werkstoffe



Keramische Werkstoffe umfassen eine vielseitige Gruppe von Materialien, die aus der modernen Industrie und Technik nicht mehr wegzudenken sind. Neben silikatkeramischen Werkstoffen, die schon eine lange Tradition haben und seit vielen hundert Jahren im täglichen Gebrauch der Menschen eingesetzt werden, spielen oxidische und nichtoxidische Keramiken eine zunehmende Rolle als moderne Werkstoffe (Abb. 4.1).

Nach einem Vorschlag von Hennicke (1967) sind keramische Werkstoffe anorganisch, nichtmetallisch, in Wasser schwer löslich und wenigstens zu 30 % kristallin. In der Regel werden sie bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffigenschaften durch eine Brennbehandlung über 800 °C.

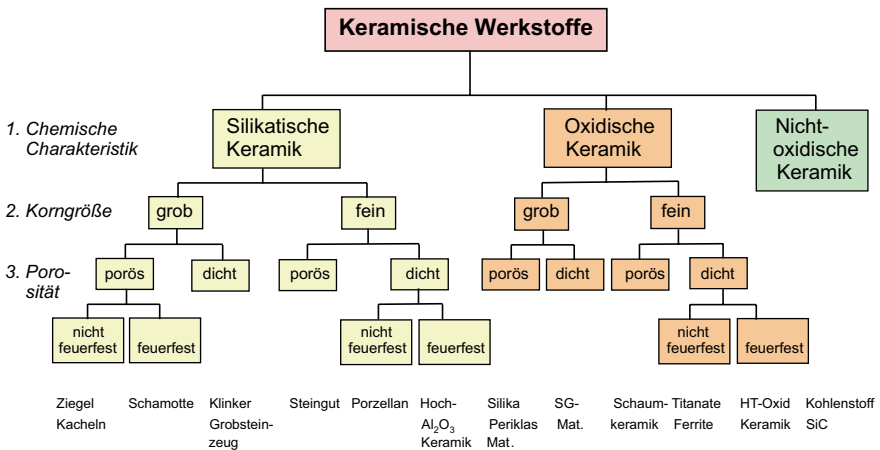


Abb. 4.1 Einteilung der keramischen Werkstoffe. (Nach Petzold 1991)

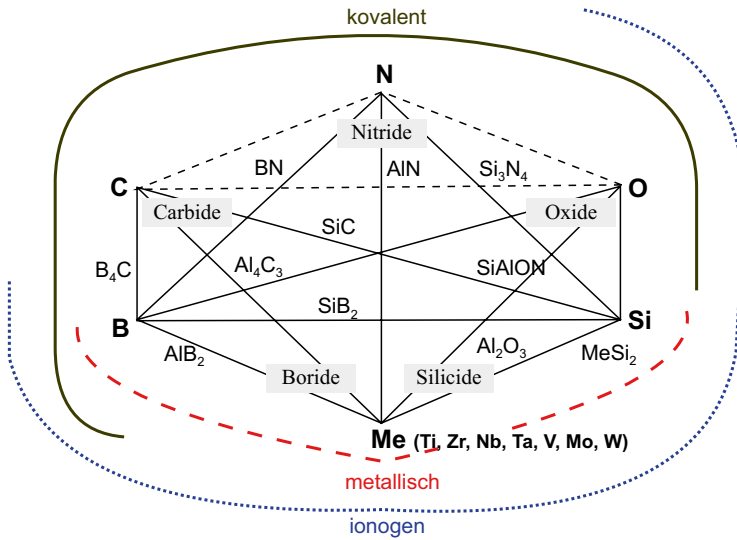


Abb. 4.2 Beziehungen und Bindungsanteile von Sonderkeramiken im System C-N-O-Si-B-Me- (Al). (Modifiziert nach Michalowsky 1994)

Völlig neue Verbindungen mit extremen Werkstoffeigenschaften werden im Bereich der Sonderkeramiken entwickelt (Abb. 4.2). Zur Gruppe dieser Hochleistungskeramiken zählen einerseits sog. Strukturkeramiken, die vor allem für Bauteile mit hoher mechanischer Belastung eingesetzt werden (z. B. Al_2O_3 , ZrO_2 , Sialone; Kap. 9 „Hartstoffe“). Andererseits gehören hierzu auch sog. Funktionskeramiken, bei denen mikrostrukturelle Effekte ausgenutzt werden, wie z. B. Ionenleitung, Pyro-, Piezo- und Ferroelektrizität oder Biokompatibilität (z. B. BaTiO_3 , SrTiO_3 , Hydroxylapatit, Kap. 8 „Werkstoffe in der Elektronik“ und Kap. 13 „Biomaterialien“).

Im Mittelpunkt der Abhandlungen in diesem Kapitel sollen die silikatkeramischen Werkstoffe stehen. Dies sind keramische Werkstoffe, die vorzugsweise aus silikatischen Rohstoffen hergestellt werden. Unterschiede in Korngröße, Porosität oder Farbe können nicht nur als Klassifikationskriterien der verschiedenen Werkstoffe verwendet werden (Abb. 4.3), sie resultieren auch in einer Reihe variierender physikalischer und chemischer Eigenschaften, die für den praktischen Einsatz entscheidend sind. Trotz dieser Unterschiede lassen sich wesentliche Gemeinsamkeiten in den Rohstoffen, dem rheologischen Verhalten und der Formgebung sowie dem Brennprozess finden. Im Folgenden sollen einige Vertreter feinkeramischer (Porzellan, Steingut) und grobkeramischer Werkstoffe (Ziegel, Klinker) vorgestellt werden.

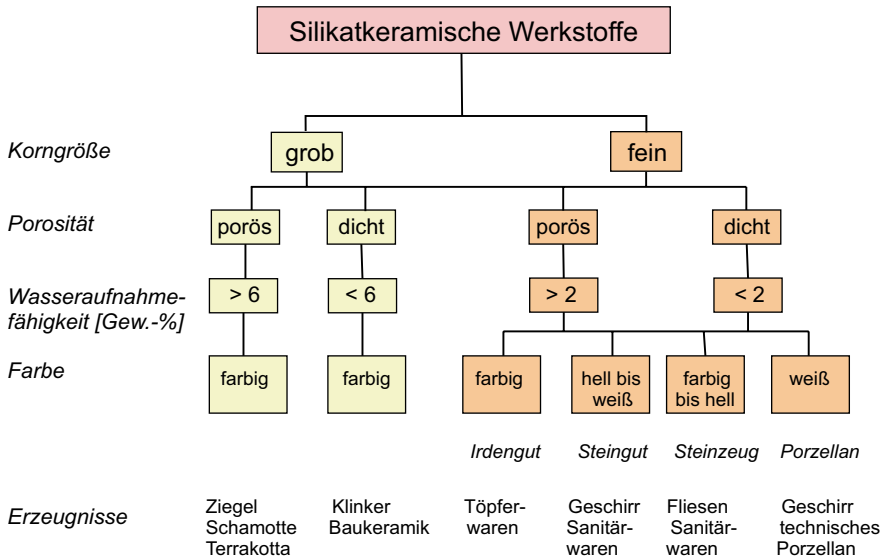


Abb. 4.3 Gliederung der silikatkeramischen Werkstoffe. (Nach Petzold 1991)

4.1 Feinkeramische Silikatwerkstoffe

4.1.1 Rohstoffe für silikatische Feinkeramik

Feinkeramische Silikatwerkstoffe werden aus silikatischen Rohstoffen (Kaolin/Ton, Quarz, Feldspat) nach Nassmahlung/Festaufbereitung durch Sintern hergestellt. Die Werkstoffe können porös oder dicht sein; im ersten Fall handelt es sich um Steingut (oder Irdengut), im zweiten um Porzellan (oder Steinzeug) (Abb. 4.3).

Bei den Rohstoffen unterscheidet man plastische und nicht plastische Rohstoffe:

- plastische Rohstoffe
 - Tonminerale (z. B. Kaolinit $Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$)
- nicht plastische Rohstoffe
 - Magerungsmittel = Quarz (SiO_2)
 - Flussmittel = K/Na-Feldspäte $((K,Na)[AlSi_3O_8])$

Die plastischen Rohstoffe (Tonminerale) sind verantwortlich für das plastische Verhalten der Rohstoffmischung, was wesentlich für den Formgebungsprozess der keramischen Massen ist. Die Plastizität bezieht sich dabei zum einen auf die mineralischen Rohstoffe direkt (Kristallplastizität) und zum anderen auch auf Ton-Wasser-Gemische, die als Rohstoffgemenge plastische (formbare) Eigenschaften aufweisen (Tonplastizität). Man spricht hier in der Technik auch von der sog. Bildsamkeit. Der Quarz als Magerungsmittel „verdünnt – magert“ die plastische Matrix

und sorgt für die mechanische Stabilität. Das Flussmittel erniedrigt die Sinter-temperatur während des Brennprozesses der Keramik, wobei die Alkalien dafür sorgen, dass ein Teil der keramischen Matrix glasig erstarrt. Rohstoffgemenge mit hohen Tonanteilen nennt man „fett“, mit deutlich niedrigeren Tonanteilen „mager“.

Ein durchschnittliches Porzellangemenge besteht aus ca. 50 Masse-% Kaolinit, 25 % Quarz und 25 % Feldspat. Wegen des hohen Anteils an Tonmineralen im Versatz werden die Hauptvertreter der feinkeramischen Silikatwerkstoffe (Porzellan, Steinzeug) oftmals auch als tonkeramische Werkstoffe bezeichnet.

4.1.2 Rheologisches Verhalten von Ton-Wasser-Gemischen

Keramische Massen nehmen durch Zusatz von Wasser Eigenschaften an, die für Formgebungsvorgänge (Drehen, Pressen, Walzen, Gießen, etc.) technisch ausgenutzt werden. Die entsprechenden Eigenschaften werden durch die Rheologie, insbesondere die rheologischen Eigenschaften der Tonminerale, beschrieben. Tonminerale weisen ein kolloidchemisches Verhalten auf, da sie eine sehr geringe Teilchengröße, eine anisometrische Form sowie eine negative Oberflächenladung besitzen (Abb. 4.4).

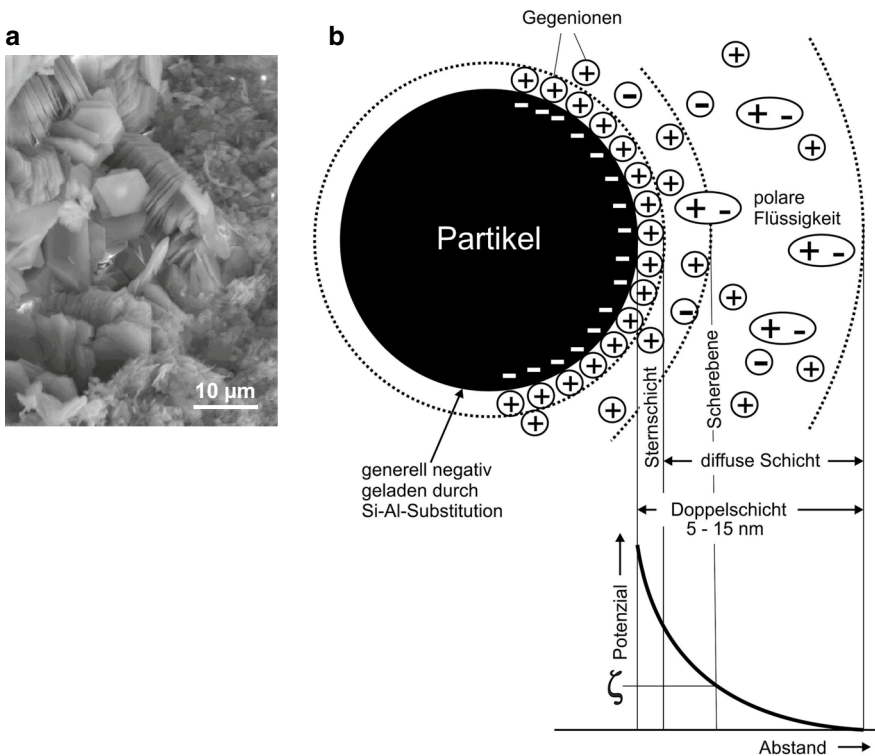


Abb. 4.4 (a) Tonminerale (Kaolinit) im rasterelektronenmikroskopischen Bild, (b) Modell der elektrischen Doppelschicht mit Potenzialverlauf um ein Partikel in Wasser (Hydrathülle)

Die generelle negative Oberflächenladung der Tonminerale resultiert aus einer nicht gesetzmäßigen und eher als Fehlbesetzung zu bezeichnenden Substitution von Ionen in den Tetraeder- und Oktaeder-Schichten. Eine Kompensation dieser negativen Oberflächenladung erfolgt durch die Anlagerung von hydratisierten Kationen und die Ausrichtung der Dipole des Wassers in der umgebenden Hydrathülle. Dadurch bildet sich um die einzelnen Tonmineralteilchen eine 5–15 nm dicke elektrische Doppelschicht (Abb. 4.4). Diese Doppelschicht besteht aus einer inneren Hülle von relativ fest gebundenen Kationen und einer zweiten Schicht, die mit zunehmender Entfernung diffuser wird. Die Dicke der Schicht wird durch Menge und Art der Kationen bestimmt. Das elektrische Potenzial, das sich in der Doppelschicht aufbaut, wird als ζ -Potenzial (Zeta-Potenzial) bezeichnet.

Setzt man einem Ton im Überschuss Wasser zu, so wird der Ton zur Suspension verflüssigt, und es kommt zur Bildung eines sog. Schlickers (strukturviskose Flüssigkeit). Das Fließverhalten von Schlickern wird in Gegenwart von löslichen Elektrolyten durch Kationenaustausch verändert und kann durch das ζ -Potenzial charakterisiert werden. Natürliche Kaoline und Tone haben vorwiegend Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen in Austauschpositionen, im sauren Milieu auch H_3O^+ -Ionen. Die Neigung zum Kationenaustausch ergibt eine Rangfolge, die sog. Hofmeister-Reihe (Abb. 4.5). Auch für Anionen existiert eine Hofmeister-Reihe, die hier aber nicht von Bedeutung ist.

Weiter links stehende Kationen werden leichter durch rechts stehende Ionen ausgetauscht als umgekehrt. Diese Reihung ist Ausdruck der Zunahme der Anziehungsenergien und der Abnahme der Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht um die Tonteilchen. Na-belegte Tonminerale besitzen demzufolge eine relativ dicke elektrische Doppelschicht, während Ca-Belegung in einer dünnen Doppelschicht resultiert (Abb. 4.5). Das kann bis zur Ausbildung von metastabilen Strukturen in Form pastöser Massen führen, die bei mechanischer Beanspruchung (Scherkräfte, z. B. Schütteln) wieder verflüssigen. Diese Erscheinung wird als Thixotropie bezeichnet (Abb. 4.5). Thixotrope Feststoff-Flüssigkeitsgemische, z. B. Bentonit-Wasser-Gemische, werden z. B. als Stabilisierung von Bohrlöchern beim Wechsel von Bohrköpfen eingesetzt. Im Ruhezustand wird dem Erddruck standgehalten, bei

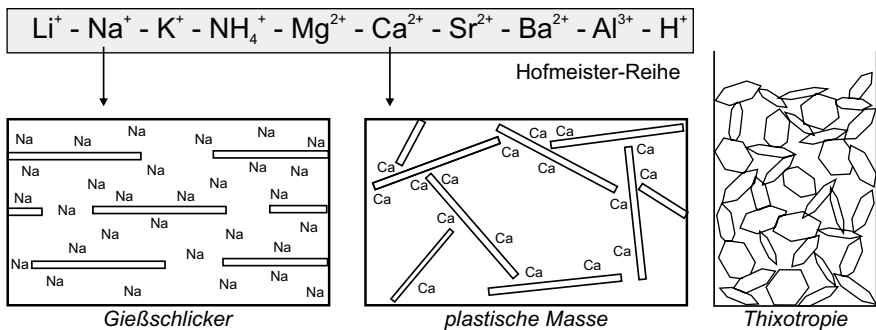


Abb. 4.5 Hofmeister-Reihe mit zunehmender Neigung zum Kationenaustausch und resultierendes rheologisches Verhalten von Ton-Wasser-Gemischen

Bewegung, z. B. Einführung des neuen Bohrgestänges, verflüssigt sich die Suspension wieder und kann herausgespült werden.

Prinzipiell ist es also möglich, die Dicke der elektrischen Doppelschicht, und damit das rheologische Verhalten von Ton-Wasser-Gemischen, durch Zugabe von Ionen mit unterschiedlich großer Hydrathülle zu beeinflussen. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) variiert strukturell bedingt für verschiedene Tonminerale.

4.1.3 Formgebung von keramischen Massen

Je nach Menge des zugesetzten Wassers und den physikochemischen Eigenschaften der Rohstoffe existieren bei keramischen Massen Übergänge zwischen krümeligen Pulvern, pastösen, bildsamen Massen und dickflüssigen Suspensionen, den Schlickern. Plastische Massen werden für die plastische Formgebung (Töpfern, Pressen, Walzen, Drehen, etc.) benötigt, während wässrige Suspensionen beim Schlickergießen mittels Hohl-guss- oder Kerngusstechnik eingesetzt werden (Abb. 4.6).

Beim Schlickergießen werden bevorzugt teilbare Gips-Formen verwendet, da diese einen günstigen Saugkoeffizienten aufweisen. Durch die Saugwirkung wird der Suspension Wasser entzogen, wodurch sich ein stabiler Festkörper (Grünkörper) bildet. Dies ist vor allem beim Hohl-guss wichtig, da sich an der Innenwand der Gipsform eine stabile, dünne Schicht des Grünkörpers bilden kann. Nach geeigneter Zeit, bei Erreichen der gewünschten Schichtdicke des Grünlings, wird der Rest des flüssigen Schlickers aus der Form herausgegossen. Nach Öffnen der Form kann der angetrocknete Grünling dann freigelegt werden.

Ein wichtiger Arbeitsschritt bei der Herstellung keramischer Produkte ist der Trocknungsprozess. Hierbei werden dem Grünkörper bis zu 30 Masse-% Wasser entzogen, ohne die Mikrostruktur zu schädigen. In der Regel umfasst der Trocknungsprozess drei Phasen (Abb. 4.7):

Plastische Formgebung Töpfern

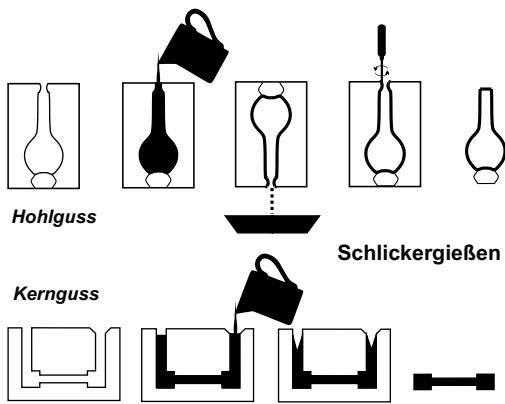


Abb. 4.6 Schematische Darstellung der Formgebung von plastischen keramischen Massen (plastische Formgebung) oder wässrigen Suspensionen (Schlickergießen)

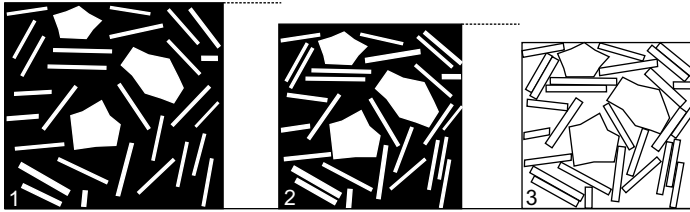


Abb. 4.7 Schematische Darstellung des Trocknungsvorgangs einer keramischen Masse, Erläuterungen siehe Text. (Modifiziert nach Salmang und Scholze 1983)

1. Trocknung durch Austritt von Feuchtigkeit, wobei die Volumenschwindung dem Wasseraustritt entspricht.
2. Trocknung verbunden mit Volumenreduktion, wobei die Schwindung durch Bildung von Luftporen kleiner ist als das Volumen des verdampften Wassers.
3. Trocknung ohne Volumenreduktion (Schwindung), da der Raum des austretenden Wassers mit Luft gefüllt wird.

Wichtig für die Weiterverarbeitung ist, dass der Grünkörper vor und während des Brennprozesses mechanisch stabil bleibt und sich nicht verformt. Diese Bruchfestigkeit wird meist als Biegefestigkeit gemessen und als Trockenbiegefestigkeit bezeichnet. Die Trockenbiegefestigkeit ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

- der Rohdichte des Grünkörpers (Dichte der Teilchenpackung)
- der Teilchengröße
- dem Kationenaustauschvermögen
- der Trocknungstemperatur
- der Trocknungsgeschwindigkeit

4.1.4 Der keramische Brennprozess

Ihre typischen Werkstoffeigenschaften erhält die Keramik erst beim Brennen der Rohstoffmischung bei hohen Temperaturen. Während des Sinterns (Erhitzen) kommt es zur Wasserabgabe, zur Volumenabnahme und auch zur Porenreduzierung. Daneben erfolgen wesentliche Phasenreaktionen der Ausgangsminerale, die zur Gefügebildung in der Keramik führen. Die Phasenbildung beim Brennprozess wird dabei von den Reaktionen der Hauptphasen bestimmt.

Der getrocknete Grünling besitzt nur eine geringe Festigkeit. Das Aufbringen einer Glasur würde in der Handhabung zu kompliziert werden. Daher wird vor dem Hauptbrand ein sog. Glühbrand (auch Schrühbrand oder Keksbrand) vorgenommen, der die keramische Masse festigt, erste Zerfallsreaktionen der Tonminerale einleitet und den nun schon als keramischen Scherben zu bezeichnenden Körper festigt. In diesem Zustand können Glasurschlicker oder Bemalungen problemlos aufgebracht werden.

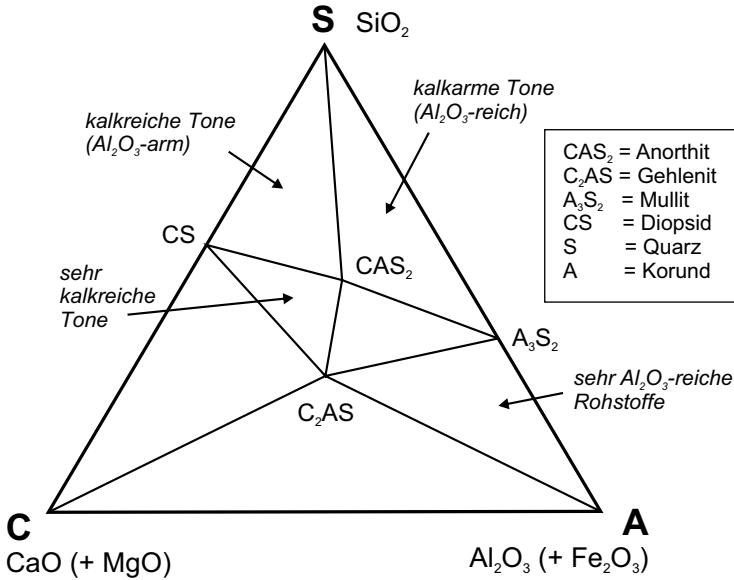


Abb. 4.8 Keramisches Dreieck (ternäres System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) mit kotektischen Dreiecken der Hauptphasen, Bezeichnung der Phasen analog der gekürzten Oxid-Schreibweise ($C = \text{CaO}$, $A = \text{Al}_2\text{O}_3$, $S = \text{SiO}_2$)

Prinzipiell lassen sich an Hand von Phasendiagrammen die Reaktionen der Hauptphasenbildung und die entstehenden Reaktionsprodukte voraussagen (Abb. 4.8). Innerhalb der Phasensysteme werden durch die stabilen Phasen sog. kotektische Dreiecke gebildet, die Felder für gemeinsame Phasenbildungen eingrenzen. Die Eckpunkte des Feldes, in dessen Bereich die chemische Zusammensetzung der Rohstoffmischung fällt, definieren damit die jeweiligen Phasen, die primär aus einer homogenen Schmelze gebildet werden. Das Problem bei der Phasenbildung im keramischen Brennprozess ist jedoch, dass man von einem heterogenen Gemisch ausgeht, welches bei Temperaturerhöhung gesintert wird (keine homogene Schmelze), und damit kein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht.

Einen wichtigen Einfluss auf die Bildung von Schmelzphasen hat neben der Rohstoffmischung auch die Brenntemperatur. Bei gleicher Rohstoffzusammensetzung kann durch eine höhere Brenntemperatur ein höherer Anteil an Schmelzphase und damit ein höherer Glasanteil in der Keramik erzeugt werden. Da die Glasphase (Schmelzphase) sich in der Regel in den Zwickelräumen zwischen den Mineralphasen anreichert und damit die Porosität verringert, kann ein allgemeiner Zusammenhang abgeleitet werden: *Eine Erhöhung der Brenntemperatur steigert den Anteil der Glasphase in der Keramik und erniedrigt damit deren Porosität.* Ein typisches Beispiel hierfür sind die grobkeramischen Werkstoffe *Klinker* und *Ziegel*, die aus analogen Rohstoffen hergestellt werden. Während Ziegelsteine durch relativ niedrige Brenntemperaturen (ca. $900\text{ }^\circ\text{C}$) eine hohe Porosität aufweisen, werden Klinker bei höheren Brenntemperaturen von ca. $1300\text{ }^\circ\text{C}$ dicht gebrannt. Eine Erhöhung des Flussmittel-Anteils resultiert in einem analogen Effekt.

4.1.5 Feinkeramische Werkstoffe

Feinkeramische Werkstoffe (Irdengut, Steingut, Steinzeug, Porzellan, Abb. 4.3) werden aus analogen Rohstoffen hergestellt und haben deshalb eine ähnliche chemische Zusammensetzung (Abb. 4.9). Die Unterschiede bestehen in der Farbe und vor allem in der Porosität. Höhere Brenntemperaturen resultieren in dichten Werkstoffen (Steinzeug, Porzellan), während poröse Keramiken (Irdengut, Steingut) bei niedrigeren Temperaturen gebrannt werden.

Steingut ist ein feinkeramischer Silikatwerkstoff, der beim keramischen Brand nicht dicht gesintert wurde. Er besitzt einen weißen Scherben und ein gleichmäßiges, feinkörniges Gefüge. Relativ niedrige Brenntemperaturen (1150–1250 °C) und ein geringer Flussmittelgehalt bedingen einen porösen Scherben mit Mullit als Hauptphase und wenig Glasanteil. Aufgrund der hohen Porosität wird der Scherben in der Regel vor der Nutzung mit einer dichten Glasur überzogen.

Im Allgemeinen werden bei den Steingut-Werkstoffen Kalksteingut, Feldspatsteingut, Mischsteingut und „Vitreous China“ unterschieden (Abb. 4.10). Die Unterteilung resultiert aus Art und Menge des Flussmittels im Rohstoffversatz.

Ein höherer Feldspatgehalt im Rohstoff führt zu einer höheren Festigkeit, während die Zugabe von Kalk eine leichte und relativ weiche Keramik erzeugt. Die Erhöhung des Flussmittel-Anteils in „Vitreous China“ bedingt höhere Glasanteile und damit einen dichten Scherben. Diese Keramik eignet sich deshalb insbesondere als Sanitärporzellan. Es ist zu beachten, dass eine Zugabe von Kalk zum Rohstoff nie in der Bildung von CaO resultiert, sondern nur die Phasengleichgewichte zu höheren Gehalten der Komponente CaO hin verschiebt.

Porzellan ist ein dichtgebrannter, weißer keramischer (alumosilikatischer) Werkstoff mit einem transparenten, verglasten Scherben. Porzellan wird aus einer Rohstoffmischung von Kaolin, Feldspat und Quarz hergestellt und lässt sich deshalb chemisch im Dreistoff-System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ darstellen. Ein klassischer

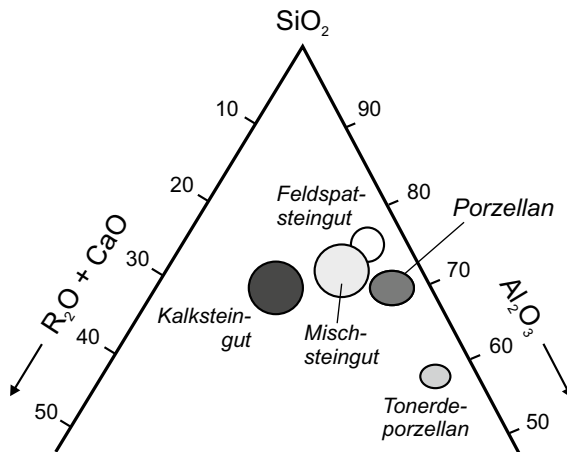


Abb. 4.9 Lage feinkeramischer Werkstoffe im System $(R_2O + CaO) - Al_2O_3 - SiO_2$ (in Masse-%)

	<i>Feldspatsteingut</i>	[Masse-%]	<i>Mischsteingut</i>	<i>Kalksteingut</i>	<i>„Vitreous China“</i>
Ton/Kaolin	40–55		45–50	40–55	Steingut mit höheren Flussmittelgehalten ↓ dichter, Wasseraufnahme < 1 %
Quarz	42–55		42–48	40	
Feldspat	3–5		1–3	–	
Kalk	–		5–7	5–20	
Eigenschaften	größere Härte und Festigkeit			leicht und relativ weich	
Anwendung	Gebrauchsgeschirr Wandfliesen			Geschirr	Halb- und Sanitärporzellan

Abb. 4.10 Verschiedene Steingut-Werkstoffe mit Rohstoffversatz, Eigenschaften und Anwendungen. (die rote Markierung verdeutlicht den wesentlichen Unterschied zwischen Feldspat- und Mischsteingut)

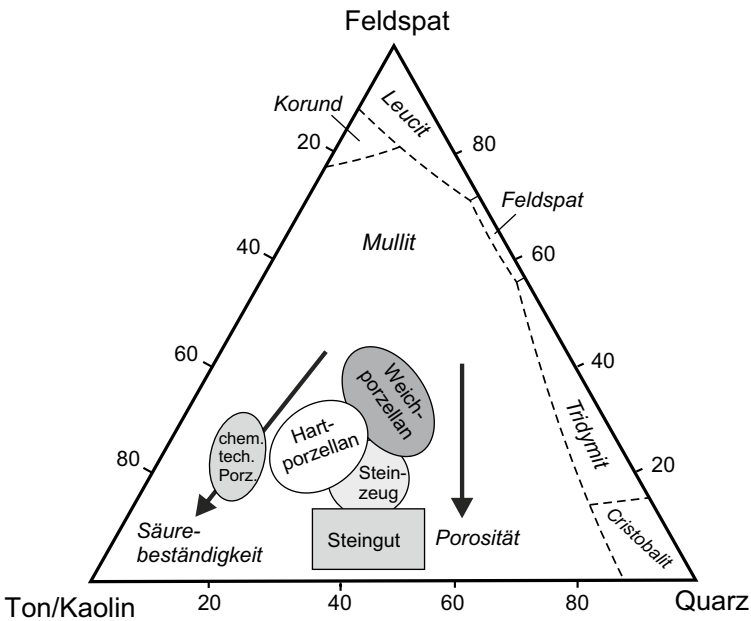


Abb. 4.11 Rohstoffversatz und Eigenschaften verschiedener feinkeramischer Werkstoffe

Porzellanversatz enthält 50 % Kaolinit, 25 % Feldspat und 25 % Quarz und wird bei 1400 °C gebrannt. Diese Keramik wird auch als Hartporzellan bezeichnet.

Das historisch erste Porzellan, welches im 7. Jahrhundert in China entwickelt wurde, ist feldspatreicher und kaolinitärmer (40 % Kaolinit, 35 % Feldspat, 25 % Quarz) und wird auch bei niedrigeren Temperaturen von ca. 1200–1300 °C gebrannt. Aufgrund der geringeren Festigkeit wird dieser keramische Werkstoff Weichporzellan genannt. Eine Folge der Variation der Rohstoffmischung sind auch veränderte Eigenschaften der keramischen Produkte (Abb. 4.11).

Eine Verringerung des Quarzanteils führt zur Verbesserung der thermischen Eigenschaften, und dieses Porzellan wird deshalb als Hochspannungsporzellan eingesetzt (besserer Thermoschock-Widerstand). Eine Erhöhung des Quarzgehaltes resultiert dagegen in besseren mechanischen Eigenschaften, wie sie beispielsweise für chemisch-technisches Hartporzellan benötigt werden. Mehr Feldspat verbessert die Transparenz und wird für die Erzeugung von transparentem Weichporzellan verwendet.

Die theoretische Zusammensetzung des Porzellan-Scherbens lässt sich aus den Phasenbeziehungen im ternären System $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ ableiten (Abb. 4.12). Die chemische Zusammensetzung des Porzellangemenges bei einer Mischung 50 % Kaolinit, 25 % Kalifeldspat, 25 % Quarz (Punkt P) fällt in das kotektische Dreieck $S - A_3S_2 - KAS_6$ (mit Kurzbezeichnungen $A - Al_2O_3$, $S - SiO_2$, $K - K_2O$) und liefert damit Tridymit, Mullit und Kalifeldspat als Mineralphasen.

Aus dieser Darstellung ließe sich auch die Kristallisationsabfolge aus einer homogenen Schmelze rekonstruieren. Da sich der Punkt P (repräsentativ für die Zusammensetzung des Rohstoffgemisches) im Stabilitätsfeld von Mullit befindet, würde zunächst bei Temperaturen unterhalb 1400 °C Mullit auskristallisieren (Punkt 1). Dadurch verarmt die Schmelze zunehmend an Al_2O_3 und die Zusam-

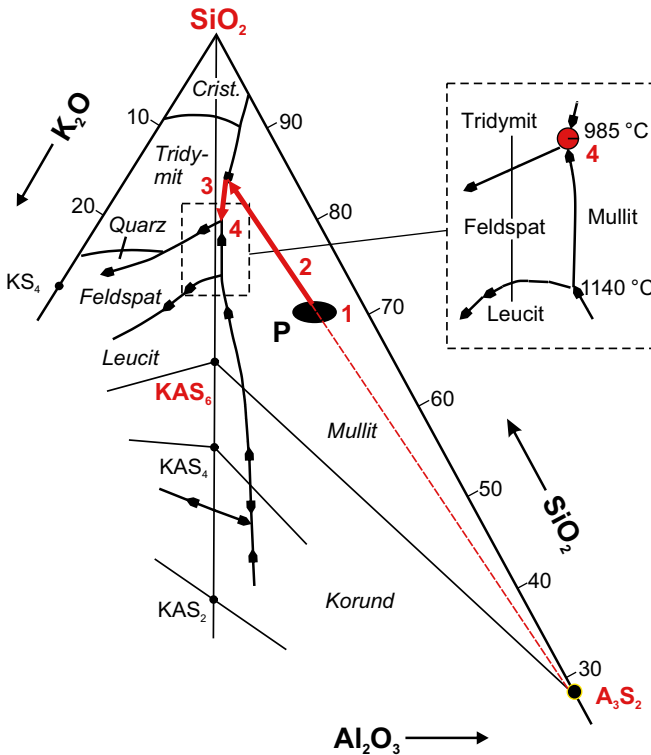


Abb. 4.12 Phasenbildung im System $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ (mit Kurzbezeichnungen $A - Al_2O_3$, $S - SiO_2$, $K - K_2O$, in Masse-%)

mensetzung der Schmelze bewegt sich entlang der Linie 2 unter weiterer Bildung von Mullit. Beim Auftreffen auf die Feldergrenze Mullit/Tridymit (Punkt 3) beginnt unterhalb 1280 °C eine gemeinsame Kristallisation von Mullit und Tridymit. Durch den Entzug von SiO₂ aufgrund der gleichzeitigen Ausscheidung von Mullit und Tridymit bewegt sich nun die Schmelzzusammensetzung entlang der Feldergrenze bis zu Punkt 4, dem ternären Eutektikum Mullit-Tridymit-Kalifeldspat. An diesem Punkt kristallisieren diese drei Mineralphasen unterhalb der eutektischen Temperatur von 985 °C aus der Restschmelze gleichberechtigt aus. Die theoretische Phasenzusammensetzung nach kompletter Kristallisation wäre dann 29,7 % Mullit, 26,6 % Kalifeldspat und 43,7 % Tridymit. In der Praxis erstarren jedoch Feldspat und SiO₂ als Glas, sodass die praktische Zusammensetzung des Porzellans bei 29,7 % Mullit und 70,3 % Glas (mit etwas Restquarz und Tridymit/Cristobalit) liegt.

Man würde bei solch einem hohen Schmelzanteil im ersten Ansatz erwarten, dass die Brennprodukte zusammenschmelzen und ihre z. T. detailreiche Form verlieren. Da die sich bildende Schmelze aber sehr hohe SiO₂-Gehalte besitzt, ist sie hochviskos und extrem formstabil.

Die praktische Reaktionsabfolge unterscheidet sich auch dadurch, dass keine Kristallisation aus einer homogenen Schmelze erfolgt, sondern dass das Rohstoffgemisch im Brennprozess allmählich erhitzt wird. Bezogen auf die Hauptphase Kaolinit lässt sich ein mehrstufiger Reaktionsablauf erkennen (Abb. 4.13).

Bei ca. 550 °C wird Kaolinit durch das Austreiben der Hydroxylgruppen zu metastabilem Metakaolinit umgewandelt. Oberhalb von 900 °C kommt es zum vollständigen Zusammenbrechen der Struktur, und es bildet sich ein stark fehlgeordneter Leerstellenspinell (Defektspinell $Si_8Al_{10^{2/3} \square_{5/3}}O_{32}$). Ab ca. 1100 °C erfolgt schließlich eine Neuordnung der Struktur mit der Bildung von Mullit. Die Morphologie des Mullits ist zunächst feinschuppig (primärer Schuppenmullit) und wandelt sich bei Kristallisation aus der Schmelze in nadlige Kristalle (sekundärer Nadelmullit) um (Abb. 4.14).

Die ablaufenden Reaktionen beim keramischen Brand lassen sich auch thermoanalytisch nachweisen (Abb. 4.15).

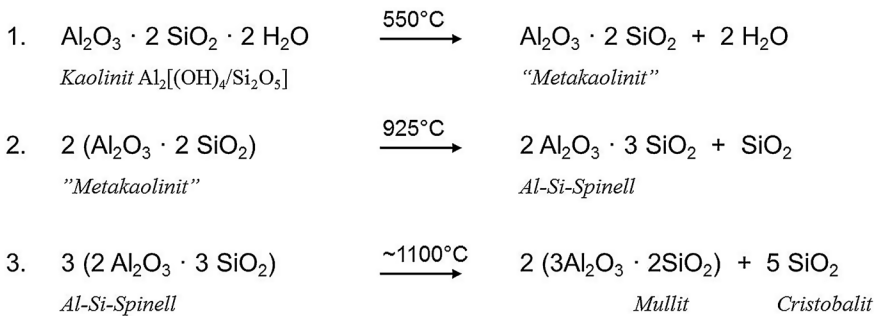


Abb. 4.13 Hauptreaktionen von Kaolinit beim keramischen Brand mit entsprechenden Temperaturen

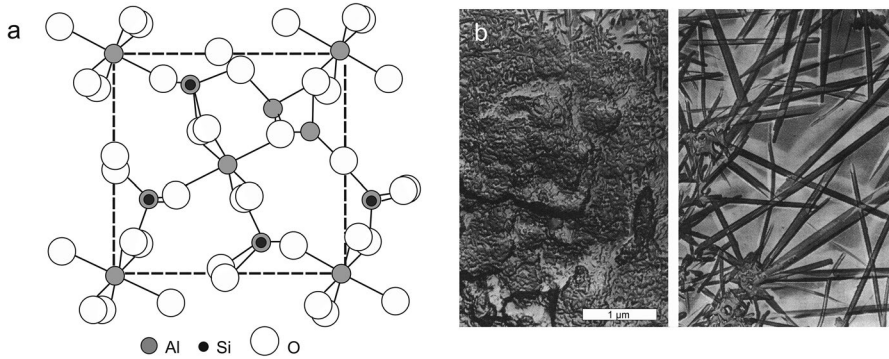
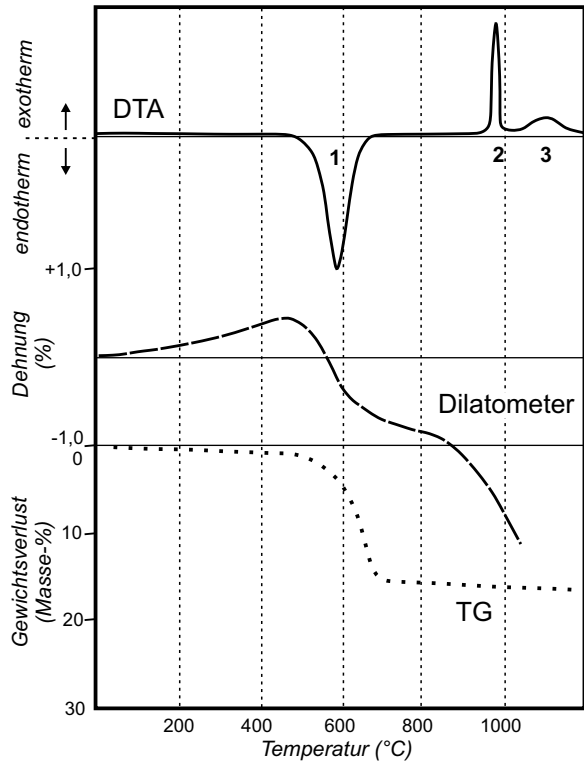


Abb. 4.14 Elementarzelle des Mullits mit (AlO₆)-Ketten und (Si, AlO₄)-Tetraedern (a) und morphologische Ausbildung von primärem „Schuppenmullit“ und sekundärem „Nadelmullit“ (b). (Modifiziert nach Petzold 1991)

Abb. 4.15 DTA-, Dilatometer- und TG-Kurven bei der thermischen Behandlung von Kaolinit. 1 Entwässerung, 2 Bildung Defektspinell, 3 Bildung Mullit



Die DTA-Kurve von Kaolinit zeigt drei Peaks, die entsprechenden Reaktionen zuzuordnen sind. Zwischen 550 und 600 °C erfolgt eine endotherme Reaktion bei der Entwässerung des Kaolinites (1). Zwei exotherme Reaktionen unterhalb und oberhalb von 1000 °C sind Ergebnis der Bildung des Defektspinells (2) bzw. der Kristallisation von Mullit (3). Alle drei Reaktionen sind in der Dilatometerkurve nach anfänglicher thermischer Dehnung durch Volumenreduktionen nachzuweisen. Die Thermogravimetriekurve zeigt schließlich den quantitativen Wasserverlust bei der Hydroxyl-Abspaltung im Kaolinit (Bildung Metakaolinit) an.

Schematisch ist der gesamte Ablauf des keramischen Brandes mit entsprechenden Temperaturen und Phasenbildungen in Abb. 4.16 zusammengefasst.

Der keramische Brand findet entweder in Kammeröfen, Herdwagenöfen oder in Tunnelöfen statt. Die Wahl des Ofentyps entscheidet sich über die Menge der Produkte. Kleine Mengen werden in Kammeröfen, größere Mengen auf Herdwagen mithilfe von Sinterhilfsmitteln (Regalkonstruktionen aus SiC) aufgestapelt in großen Kammeröfen, den sog. Herdwagenöfen, gebrannt. Die zu brennenden Produkte werden dabei in den kalten Ofen eingebracht. Der Ofen durchläuft das jeweils geeignete Temperaturprogramm von Aufheizen, Maximalbrand zum Abkühlen, bis die fertigen Produkte aus dem inzwischen wieder kalten Ofen herausgeholt werden. Dies sind diskontinuierliche Prozesse. Diese Öfen werden meist elektrisch beheizt.

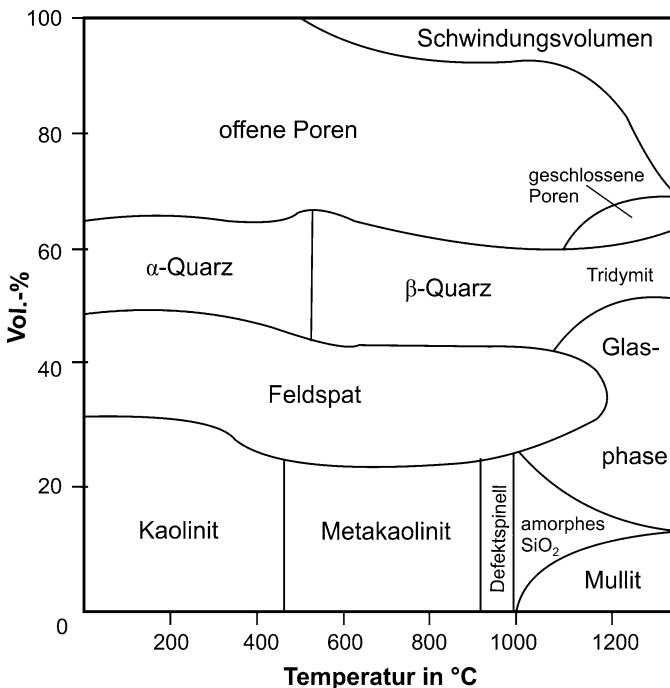


Abb. 4.16 Veränderung der Phasenzusammensetzung einer Porzellan-Rohstoffmischung aus Kaolinit, Quarz und Feldspat während des keramischen Brandes in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei großen Mengen werden Tunnelöfen von 30–150 m Länge eingesetzt. Dabei ist der lange, gasbeheizte Ofen konstant mit einer unveränderlichen Temperaturverteilung in Betrieb. Vom Eingang her erhöht sich die Temperatur kontinuierlich bis zur Maximaltemperatur, die abgestimmt auf die Bewegung der Brennprodukte eine geeignete Länge des Tunnelofens weit konstant ist. Dann verringert sich die Temperatur wieder kontinuierlich bis zum Ausgang, wo dann die Produkte letztendlich Temperaturen von 60–40 °C haben. Diese gesamte Temperaturverteilung in der Ofenlänge ist exakt auf das Produkt und die Durchfahrtsgeschwindigkeit abgestimmt. Die Brennprodukte bewegen sich entweder auf drehbaren nacheinander angeordneten Korundrohren (Prinzip des Rollenbandes) oder mittels auf Schienen laufenden Wagen. Dabei sind die Brennprodukte auf den Wagen in geeignet angeordneten „Regalen“, sogenannten Sinterhilfsmitteln aus SiC, gestapelt. Die Achsen und Räder der Wagen müssen jedoch geeignet von den hohen Temperaturen im oberen Tunnelofen (bis 1450 °C) abgeschirmt werden. Solch eine Ofenreise kann mehrere Tage dauern.

Es ist praktisch unmöglich, besonders bei Steinzeug bzw. Porzellan, wo es auf höchste Reinheit im weißen Farbton ankommt, absolut eisenfreie Rohstoffe einzusetzen. Selbst Eisenverunreinigungen im ppm-Bereich sind kritisch. Bei oxidierendem Brand (Luftüberschuss) bildet sich Fe³⁺, das dem Steinzeug bzw. Porzellan eine leichte Beigefärbung gibt. Solch gefärbte Produkte wirken eher abschreckend. Bei reduzierendem Brand (Luftunterschuss) bildet sich Fe²⁺, das leicht blaugrüne Färbung hervorruft. Dies wirkt kalt und kommt unserem Eindruck von weiß, rein und edel wesentlich näher.

Aus den Rohstoffen und während der Herstellung des Grünlings und Scherbens beim Glühbrand kann es vorkommen, dass organische Bestandteile, Öle und Fette an den Brennprodukten anhaften. Würde man nun solch mit Kohlenstoff verunreinigte Produkte reduzierend brennen, würde der Kohlenstoff zu Graphit umgewandelt, und das Produkt zeigte Grauschleier oder gar schwarze Punkte. Die Lösung ist eine gezielte Atmosphärenkontrolle. Im vorderen Bereich des Tunnelofens bzw. im Aufheizzyklus der Kammeröfen wird die Atmosphäre oxidierend eingestellt, der Kohlenstoff verbrennt, das Eisen wird zu Fe³⁺. Im hinteren Bereich des Tunnelofens bzw. beim Abkühlzyklus des Kammerofens wird die Atmosphäre reduzierend eingestellt und das Eisen wird zu Fe²⁺ reduziert.

4.2 Grobkeramische Silikatwerkstoffe

Grobkeramische Werkstoffe können je nach Brenntemperatur und dem daraus resultierenden Gehalt an Glasphase porös (Ziegel) oder dicht (Klinker) sein. Die Sinter-temperatur beim Ziegelbrand beträgt ca. 900 °C, während Klinker bei ca. 1300 °C gebrannt werden. Als Rohstoffe für Ziegel und Klinker werden relativ Al₂O₃-arme Tone verwendet (Abb. 4.17). Feuerfeste Tone mit höheren Al₂O₃-Gehalten werden für die Herstellung von Schamotte eingesetzt (Kap. 7). Ein wichtiges Kriterium für die Rohstoff-Auswahl ist die Korngrößenverteilung, anhand derer Rohstoffe für verschiedene grobkeramische Produkte klassifiziert werden (Abb. 4.17).

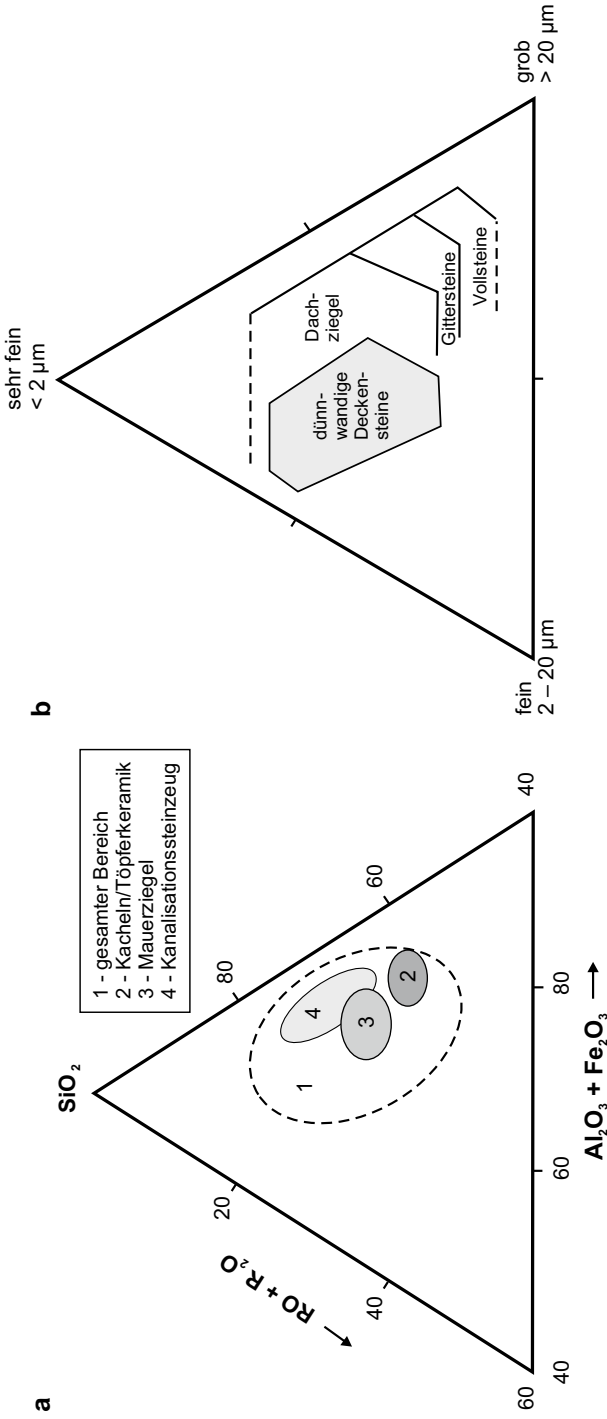


Abb. 4.17 (a) Lage der grobkeramischen Werkstoffe im System (RO + R₂O = Alkali-/Erdalkalioxide) – (Al₂O₃ + Fe₂O₃) – SiO₂ (in Masse-%), (b) Klassifizierung der Rohstoffe anhand der Korngröße (Winkler-Diagramm). (Modifiziert nach Salmang und Scholze 1983)

Eigenschaft	Werkstoffe				
	<i>porös</i> Mauer- und Dachziegel	Baukeramik und Kacheln	<i>dicht</i> Klinker	Kanalisations- steinzeug	chem.-techn. Steinzeug
Rohdichte [g/cm ³]	1,8	1,9	1,8...2,2	2,2...2,5	2,2
E-Modul [10 ³ MPa]	5...20		30...70	40 70	50...70
Druckfestigkeit [MPa]	0...25	10...25	30 50	150...500	300...600
Biegefestigkeit [MPa]	5...10	> 8	10...30	30...80	30...90
Wasseraufnahme [%]	10...20	8...15	3...10	1...8	0...3
Porosität [%]	20...50	20...30	5...10	5...10	
Wärmeleitf. [W/m · K]	0,5...0,7	0,3...0,5	0,8...1,2	1,5...2,0	1,5...2,0
Ausd.-koeff. [10 ⁻⁷ /K]	50	50	50	40...55	40...45
Säurebeständigkeit (Verlust in Masse-%)		< 1	< 2	< 1,5	< 1

Abb. 4.18 Ausgewählte Eigenschaften nicht feuerfester grobkeramischer Werkstoffe

Die Phasenzusammensetzung der grobkeramischen Werkstoffe entwickelt sich wieder in Abhängigkeit von der Rohstoffzusammensetzung (Abb. 4.8). Bei kalkarmen Rohstoffen bilden sich analog zum Porzellan Mullit, eine Glasphase und Restquarz aus. Kalkreiche Rohstoffe führen zur Kristallisation zusätzlicher Ca-haltiger Phasen wie Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$), Diopsid ($\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) und/oder Wollastonit ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$).

In Abb. 4.18 sind einige ausgewählte Eigenschaften von nicht feuerfesten keramischen Werkstoffen zusammengestellt. Neben der mechanischen Festigkeit und chemischen Beständigkeit sind vor allem die Wärmedämmung sowie Eigenschaften, die die Frostbeständigkeit beeinflussen (Porosität, Wasseraufnahme) für die Charakterisierung von Baumaterialien im Außenbereich wichtig. Hier sind deutliche Unterschiede zwischen porösen und dichten Werkstoffen erkennbar. Während Ziegel eine bessere Wärmedämmung garantieren, zeichnen sich Klinker vor allem durch eine niedrige Wasseraufnahme aus.

Der für den Einsatz im Außenbereich wichtige Frostwiderstand wird durch die Gesamtporosität sowie die Porengrößenverteilung beeinflusst. Maßzahl dafür ist der Sättigungsbeiwert S , das Verhältnis von freiwilliger zu maximaler Wasseraufnahme (Abschn. 3.1). Baukeramik wird als frostwiderstandsfähig bezeichnet, wenn $S < 0,8$ ist; bei $0,8 < S < 0,9$ ist der Werkstoff frostgefährdet und bei $S > 0,9$ nicht frostbeständig. Zur experimentellen Ermittlung der Frostbeständigkeit von Mauerziegeln wird häufig ein 25-maliger Frost-Tau-Wechselversuch herangezogen.

Schädlich können sich auf die Bausubstanz auch Salzausblühungen (Salzsprengung) auswirken, die durch lösliche Salze, insbesondere Alkali- und Erdalkalisulfate, hervorgerufen werden. Diese Stoffe können aus dem Rohstoff, dem Brennprozess, der Bodenfeuchtigkeit, dem Mörtel oder auch aus der Luft herrühren.

4.3 Glasuren

Der keramische Grundkörper wird als „Scherben“ bezeichnet. Nach dem Glühbrand wird eine Glasur als Schlicker aufgebracht. Die dünne Glasurschicht muss während des Brennprozesses komplett aufschmelzen, im Gegensatz zum Scherben, der maximal 70 % Schmelze bei der Maximaltemperatur bildet. Dieser dünne Schmelzüberzug darf sich aber nicht mit der Schmelze des Scherbens während des Hauptbrandes vermischen. Weiterhin muss die Glasur in gewünschten Bereichen eine Färbung aufweisen, die sich aber mit den daneben liegenden farblosen oder andersfarbigen Bereichen nicht vermischen darf, um ein scharfes Motivbild zu gewährleisten.

Beim Abkühlprozess muss die Glasur glasig erstarren, sie darf nicht auskristallisieren. Während dieses Prozesses durchläuft das Brennprodukt einen Schrumpfungsprozess (negative thermische Dehnung). Die Volumen- und Massemajorität stellt der Scherben dar. Gläser halten Druckspannung gut, Zugspannungen schlecht aus. Um nun ein Reißen der Glasur zu verhindern, muss die thermische Schwindung der Glasur kleiner sein als die des Scherbens, damit beim Schwindungsprozess während des Abkühlens auf die Glasur Druck ausgeübt wird. Ist dieser Druck durch große Unterschiede in der Schwindung jedoch zu groß, platzt die Glasur ab. Die Abstimmung Scherben – Glasur im Hinblick auf Schmelzverhalten, Dehnungs- und Schwindungsverhalten ist hoch komplex und setzt die exakte Kenntnis der Rohstoffe und ihrer Eigenschaften in Abstimmung aufeinander voraus. Die Färbung der Glasur folgt analogen Überlegungen und Kenntnissen zur Färbung von Gläsern.

Weiterführende Literatur

- Hennicke HW (1967) Zum Begriff Keramik und zur Einteilung keramischer Werkstoffe. *Ber Dtsch Keram Ges* 44:209
- Kingery WD, Bowen HK, Uhlmann DR (1960) *Introduction to ceramics*. Wiley, New York
- Michalowsky L (1994) *Neue keramische Werkstoffe*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. <https://doi.org/10.1002/9783527625925>
- Petzold A (1991) *Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 212
- Salmang H, Scholze H (1982) *Keramik. Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, 6. Aufl. Springer, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-47491-0>
- Salmang H, Scholze H (1983) *Keramik. Teil 2: Keramische Werkstoffe*, 6. Aufl. Springer, Berlin

Kapitel 5

Glas



Glas ist ein Werkstoff, der schon auf eine sehr lange Tradition zurückblicken kann. Schon vor ca. 5000 Jahren wurden in Babylonien Gläser gefertigt. Interessant ist auch, dass alte ägyptische Gläser (Natrongläser) schon eine ähnliche chemische Zusammensetzung aufwiesen wie modernes Fensterglas (CNS-Glas = Kalknatronsilikatglas). In der modernen Technik gibt es aber eine breite Palette von Glaswerkstoffen, die vor allem nach ihrem chemischen Charakter systematisiert werden:

- oxidische Ein- und Mehrkomponentengläser: Kieselglas, Boratglas, Phosphatglas
- Silikatgläser: Alkali-Erdalkali-Silikatglas, Borosilikatglas, Bleisilikatglas
- nichtoxidische und nichtsilikatische Gläser: Halogenid-, Sulfid-, Selenid-, Telluridglas
- metallische und kohlenstoffhaltige Gläser

Mengenmäßig dominieren dabei im industriellen Einsatz die Silikatgläser, obwohl die anderen Werkstoffgruppen z. T. sehr interessante Eigenschaften aufweisen.

Gläser können aber auch im natürlichen geologischen Umfeld auftreten, insbesondere beim schnellen Abkühlen vulkanischer Schmelzen. Aus basischen Schmelzen (45–50 % SiO_2) entsteht dabei Sideromelan, aus sauren Schmelzen (> 65 % SiO_2) Perlit oder Obsidian. Natürliche Gläser anderer Genese treten auch bei Impaktereignissen (Meteoriteneinschlag) auf, wo sie Impaktgläser im Bereich der Einschlagskrater (z. B. Ries-Krater) bilden oder als unterkühlte Schmelztropfen glasige Tektite formen. Auch das Aufschmelzen sandiger Sedimente bei Blitzeinschlägen (Fulgurite = glasige Blitzeinschlagsröhre) oder von Gesteinen bei tektonischen Vorgängen (Frikzionite) führen zur Bildung natürlicher Gläser.

Im Folgenden soll ein Überblick über Struktur, Eigenschaften und Anwendungen der Gläser gegeben werden.

5.1 Der Glaszustand

Der glasig-amorphe Zustand unterscheidet sich vom kristallinen Zustand durch einen ungeordneten Aufbau sowie die regellose Anordnung der Bausteine (Abb. 5.1). Durch das Fehlen von Symmetrie und Periodizität fehlen die typischen Merkmale einer kristallinen Struktur, und es herrscht Isotropie.

Der Glaszustand stellt auch einen thermodynamisch metastabilen Zustand dar, der eine höhere innere Energie als der kristalline Zustand aufweist. Eine Bedingung, die dazu führen kann, ist das Einfrieren ungeordneter Strukturen durch rasche Abkühlung. Das bedeutet, dass die Glasbildung ein weitgehend kinetisch gesteuerter Prozess ist. Einem Vorschlag von Scholze (1988) folgend werden nur aus der Schmelze erzeugte nichtkristalline Körper mit mittlerer innerer Energie als Gläser bezeichnet. Damit lässt sich eine Abgrenzung zu anderen amorphen, nichtkristallinen Körpern erzielen (Abb. 5.2). Nach dieser Vorstellung ist Glas also ein anorganisches Schmelzprodukt, welches beim Abkühlen ohne zu kristallisieren allmählich erstarrt.

Charakteristisch für den glasigen Zustand ist, dass sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften beim Übergang eines Zustandes in einen anderen nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich ändern. In Abb. 5.3 ist diese Tatsache durch die Temperatur-Enthalpie-Beziehung im Vergleich mit einem kristallinen Festkörper dargestellt.

Eine kristallisierende Schmelze geht unterhalb der Schmelztemperatur T_s idealerweise unter sprunghafter Änderung der Eigenschaften (und der Enthalpie) in den kristallinen Zustand über. Bei weiterer Abkühlung ändert sich die Eigenschaft des Kristalls weiter, nur mit einer geringeren Steigung als die Kristall-Schmelze.

Die Glasschmelze (rot) ändert ihre Eigenschaft zunächst, vergleichbar der Kristallschmelze, mit abnehmender Temperatur. Da sie aber keinen Schmelzpunkt

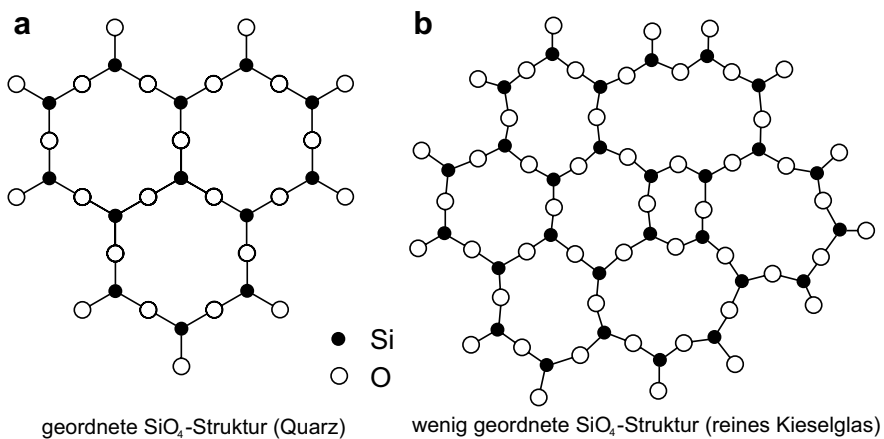


Abb. 5.1 Schematische Darstellung der Feinstruktur der SiO_2 -Verbindungen Quarz (a) und Kieselglas (b); Quarz besitzt eine Nah- und Fernordnung, während Kieselglas nur eine Nahordnung und keine Fernordnung aufweist

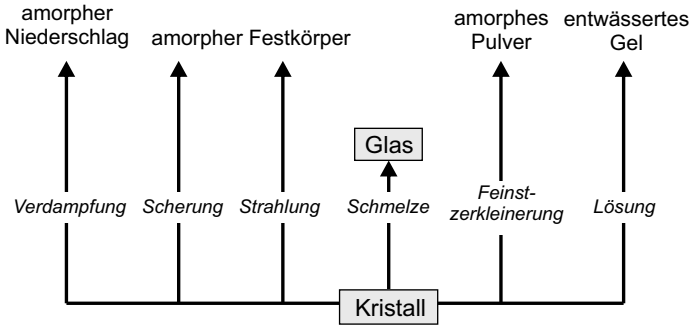


Abb. 5.2 Schematische Klassifizierung der nichtkristallinen (glasigen und amorphen) Festkörper. (Modifiziert nach Scholze 1988)

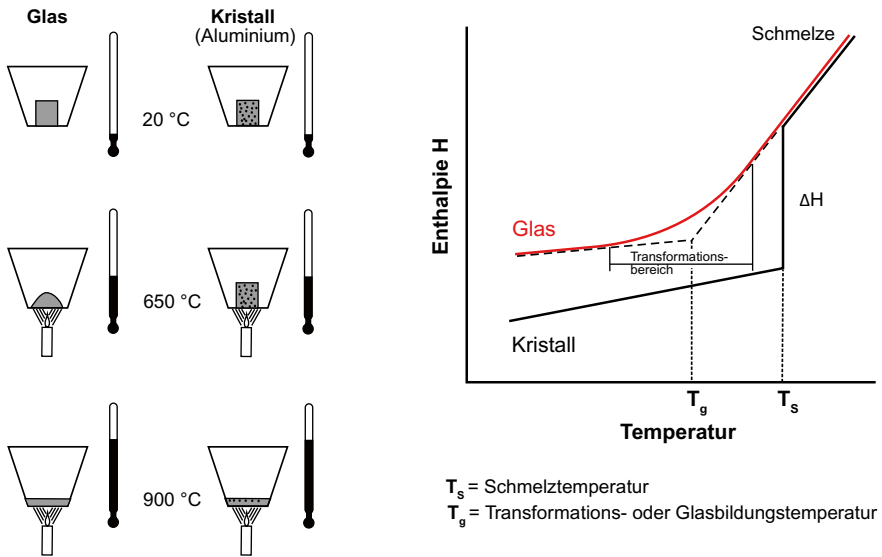


Abb. 5.3 Zustandsbereiche von Gläsern und Kristallen im Temperatur-Enthalpie-Diagramm

besitzt, tritt auch kein drastischer Sprung der Eigenschaftsänderung ein. Die Steigung der Eigenschaftsänderung schwingt langsam ein und folgt dann im kälteren Temperaturbereich der eines kristallinen Festkörpers. Die Glasschmelze wird beim Ausbleiben (oder Unterbinden) der Kristallisation zunächst unterkühlt und dann eingefroren. Dieser Glasbildungsvorgang ist reversibel. Glas ist demzufolge im physikochemischen Sinne eine eingefrorene, unterkühlte Schmelze/Flüssigkeit. Der Temperaturbereich der Änderung der Eigenschaft, an dem die Glasschmelze beim Schmelzpunkt T_s nicht mehr vergleichbar mit der einer Kristallschmelze ist und an dem das mittlerweile erstarrte Glas wieder der Änderung der Eigenschaft des Kristalls folgt, nennt man Transformationsbereich. Ein Glas besitzt also keinen Schmelzpunkt, sondern einen Transformationsbereich, und unterliegt nicht den

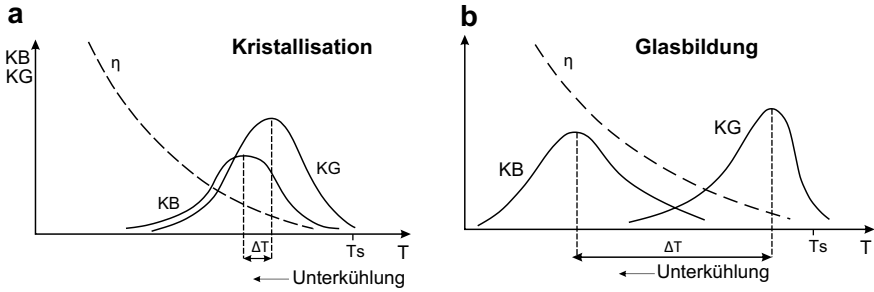


Abb. 5.4 Keimbildung (KB) und Kristallisationsgeschwindigkeit (KG) bei kristallisierenden (a) und glasig erstarrenden (b) Silikatschmelzen (η = Viskosität; T_S = theoretische Schmelztemperatur)

Bedingungen thermodynamischer Phasengleichgewichte. Legt man nun eine Tangente an die lineare Steigung der Eigenschafts-Änderungskurve bei hohen und bei niedrigen Temperaturen (schwarz gestrichelt), so ergibt der Schnittpunkt der Tangenten den Transformationspunkt T_G dieses Glases (Transformations- oder Glasbildungstemperatur T_g – im Allgemeinen ca. $2/3 T_S$). Mathematisch lässt sich dieser Punkt auch als der Wendepunkt in der ersten Ableitung beschreiben.

Da die Glasbildung in erster Linie ein kinetisch gesteuerter Prozess ist, tritt sie vorrangig bei extrem schneller Abkühlung auf. Dabei wird die Glasbildung im Wesentlichen durch zwei Faktoren gesteuert: Faktor 1 ist die Zahl der sich pro Volumen und Zeiteinheit bildenden Kristallisationszentren oder Keime (Keimbildung KB), Faktor 2 ist die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (KG). Je nach chemischer Zusammensetzung der Schmelze existieren für diese beiden Faktoren temperaturabhängige Maxima (Abb. 5.4). Eine Glasbildung ist zu erwarten, wenn die beiden Maxima von KB und KZ weit auseinander liegen. Überlappen sich beide Maxima, wird die Schmelze beim Abkühlen kristallisieren. Die Kristallisation einer glasig erstarrten Schmelze kann durch nochmaliges Aufheizen bis zur Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit oder durch die Zugabe von Keimen (heterogene Keimbildung) gefördert werden. Technisch wird dies z. B. bei glaskeramischen Werkstoffen (Vitrokeramik) ausgenutzt.

Die Glasbildung wird auch durch die Art und Anzahl der in der Schmelze vorhandenen Kationen, deren Ionenradius (Koordination) und Bindungsart beeinflusst. In Mehrstoffsystemen ist bevorzugte Glasbildung im Bereich von Eutektika zu beobachten, während im Bereich stabiler Verbindungen Kristallisation dominiert. Auch niedrige Schmelztemperaturen können die Glasbildung fördern.

5.2 Struktur von Gläsern

Obwohl Gläser keine regelmäßigen Strukturen aufbauen, erfolgt die Anordnung der Bausteine nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten. Für die Bildung von Oxidgläsern gibt es die folgenden Bedingungen:

1. Die Koordinationszahl des Kations muss klein sein ($KZ = 3$ oder 4). Die Koordinationsverhältnisse ergeben sich dabei aus den Ionenradien-Verhältnissen der beteiligten Kationen und Anionen (Abb. 5.5).
2. Ein Sauerstoffion darf nicht mehr als zwei Kationen als Partner haben.
3. Sauerstoffpolyeder dürfen nur gemeinsame Ecken, aber keine gemeinsamen Kanten oder Flächen haben.

Diese Bedingungen sind erfüllt durch Oxide vom Typ:

- R_2O_3 : B_2O_3 , As_2O_3
- RO_2 : SiO_2 , GeO_2
- R_2O_5 : P_2O_5 , As_2O_5

Eine weitere Besonderheit von Glasstrukturen ist das Auftreten von gemischten Bindungen. So kommt es zum Nebeneinander von gerichteten und ungerichteten Bindungsformen, z. B. zur Kombination von kovalenter und Ionenbindung in Oxidgläsern (sog. Resonanzstrukturen).

Für technische Glas systeme ist die Struktur der Silikatgläser am interessantesten. Das Verhältnis der Ionenradien von Si^{4+} in tetraedrischer Koordination ($r_{Si^{4+}} = 0,41\text{Å}$) und O^{2-} ($r_{O^{2-}} = 1,32\text{Å}$) beträgt 0,3, was einen Tetraeder als Kationen-Anionen-Polyeder zur Folge hat (Abb. 5.5). Reines Kieselglas (SiO_2) kann demzufolge als unregelmäßige, dreidimensionale Verknüpfung von SiO_4 - Tetraedern dargestellt werden (Abb. 5.1).

Nach Zachariasen und Warren lässt sich die Struktur von Gläsern als räumliches, zufallsbedingtes, unsymmetrisches Netzwerk eines Glasbildners beschreiben. Dieses Netzwerk kann durch sog. Netzwerkwandler aufgebrochen (gewandelt) werden (Abb. 5.6). Glas besitzt demzufolge keine Fernordnung.

Nach dieser Theorie sind Netzwerkbildner Ionen, bei denen eine Glasbildung ohne andere Komponenten möglich ist (Koordinationszahl 3 oder 4). Dies trifft auf die Elemente Si, B, P, Ge, As, Be zu. Netzwerkwandler sind dagegen Kationen mit relativ großem Ionenradius wie Na, K, Ca oder Ba (Koordinationszahl > 6), die diese Ketten sprengen. Im Allgemeinen beträgt der Gehalt an Netzwerkbildnern bei der Glasbildung maximal 50 Mol-%. Bei höheren Anteilen ist keine hinreichende dreidimensionale Vernetzung mehr möglich. Eine Ausnahme stellen sog. Invertgläser dar, bei denen sich starke mehrwertige Kationen am Zusammenhalt der Struktur beteiligen.

Eine dritte Gruppe umfasst sog. Zwischenoxide (KZ 4–6), die sowohl als Netzwerkbildner oder als Netzwerkwandler fungieren können. Als Netzwerkbildner können sie jedoch nicht alleine auftreten. Vertreter dafür sind z. B. Al, Mg, Zn, Pb. Am Beispiel des Aluminiums lässt sich die Rolle der Zwischenoxide erläutern. Durch den größeren Ionenradius in tetraedrischer Koordination ($r_{Al^{3+}} = 0,51\text{Å}$) ergibt sich für Al in Verbindung mit Sauerstoff eine mögliche Tetraeder- oder Oktaeder-Koordination, wie sie ja auch in Silikatmineralen realisiert werden. Des-



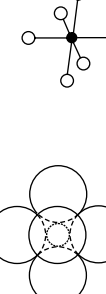


Koordinationszahl	Koordinationsformen	Radienverhältnis $r_z : r_o$	Gittertyp (Beispiel)	Beispiel der Sauerstoffkoordination
[3]		0,155...0,255	BN-Typ	$[\text{NO}_3]^{1-}$ $[\text{CO}_3]^{2-}$ $[\text{BO}_3]^{3-}$
[4]		0,255...0,414	BeO-Typ	$[\text{SO}_4]^{2-}$ $[\text{CrO}_4]^{2-}$ $[\text{WO}_4]^{2-}$ $[\text{PO}_4]^{3-}$ $[\text{AsO}_4]^{3-}$ $[\text{VO}_4]^{3-}$ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ $[\text{AlO}_4]^{5-}$
[6]		0,414...0,732	NaCl-Typ	MgO_6 AlO_6 SbO_6 LiO_6 TiO_6 NbO_6
[8]		0,732...<1	CsCl-Typ	NaO_8 CaO_8 CeO_8 PbO_8
[12]		~1	Cu-Typ	KO_{12} RbO_{12} CsO_{12}

Abb. 5.5 Zusammenhang zwischen Ionenradius und Koordinationsverhältnissen ausgewählter Ionen. (Modifiziert nach Rösler 1981)

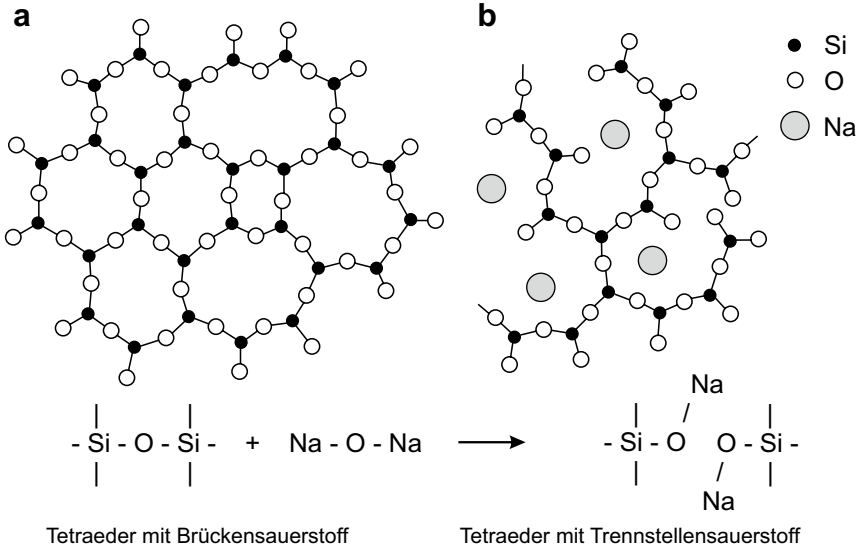


Abb. 5.6 Schematische Darstellung des Aufbaus von Glas-Strukturen durch Netzwerkbildner (z. B. Si) und Netzwerkwandler (z. B. Na)

halb kann Al als Netzwerkbildner auch Si substituieren oder als Netzwerkwandler fungieren, jedoch existieren keine reinen Al_2O_3 -Gläser.

Eine Weiterentwicklung der Netzwerktheorie erfolgte durch Dietzel mit Einführung der Feldstärke F :

$$F = Z_K / a^2$$

mit:

- F Feldstärke
- Z_K Wertigkeit des Kations
- a $r_{\text{Kation}} + r_{\text{Anion}}$

Netzwerkbildner haben Feldstärken von $F = 1,4-2,0$, Netzwerkwandler von $0,1-0,4$ und Zwischenoxide von $0,5-1,0$.

Wichtige Erkenntnisse lassen sich auch über Erscheinungen der Mikrophasentrennung in unterkühlten Silikatschmelzen ziehen:

1. Glasschmelzen, die nur aus einer Komponente (z. B. SiO_2 , P_2O_5 , oder B_2O_3), d. h. nur aus sog. Netzwerkbildnern bestehen, erstarren bei Unterkühlung homogen glasig.
2. Glasschmelzen, die der Zusammensetzung einer definierten stabilen chemischen Verbindung entsprechen, d. h. nur eine Art von Bauelementen enthalten, erstar-

ren ebenfalls bei rascher Unterkühlung homogen glasig; sie kristallisieren aber leicht (z. B. Li-Silikate).

3. Alle Glasschmelzen, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen zwei stabilen chemischen Verbindungen liegen, neigen zur Entmischung.
4. Je nach dem Gesamtvolumen kann jede Phase als Tröpfchen oder als Matrix auftreten. Im Entmischungsmaximum werden Durchdringungen beobachtet.
5. In Abhängigkeit von der Unterkühlung wird eine Zusatzkomponente geringer Konzentration nahezu 100 %ig in der Mikrophase angereichert, die die besten Koordinationsmöglichkeiten bietet.

Damit können Entmischungserscheinungen in Gläsern erklärt und vorausgesagt werden. So neigen z. B. Natriumborosilikatgläser leicht zur Mikrophasentrennung. Eine besonders starke Entmischungsneigung tritt im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ entlang der sog. Anomaliengerade (Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 16:84$) auf (Borsäureanomalie). Dies wird technisch genutzt, um gezielt Gläser mit Mikrophasentrennung zu erzeugen.

5.3 Glaswerkstoffe und Glasherstellung

Wie eingangs schon erwähnt, erfolgt die Systematisierung der Glaswerkstoffe im Wesentlichen anhand des chemischen Charakters. Da silikatische Gläser den Hauptanteil der industriellen Produktion ausmachen, soll auf diese Gruppe etwas näher eingegangen werden. In Abb. 5.7 ist dargestellt, wie durch Verwendung verschiedener Komponenten unterschiedliche Gläser mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugt werden können. Ausgangspunkt ist dabei SiO_2 , welches mit 50–80 Masse-% die Hauptkomponente in silikatischen Gläsern darstellt.

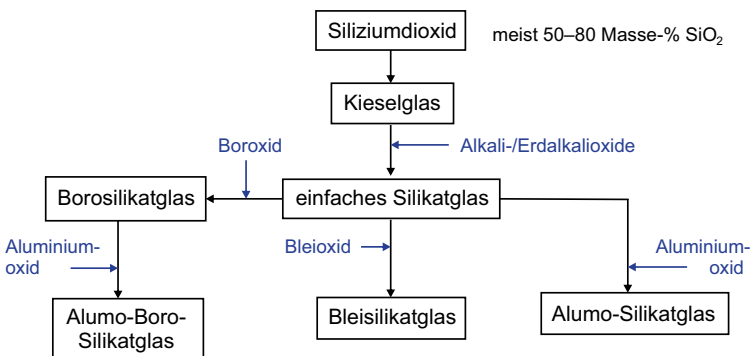


Abb. 5.7 Chemische Variation von Silikatgläsern

Aus der Darstellung ist ersichtlich, welche Hauptkomponenten und damit welche Glasrohstoffe zur Herstellung silikatischer Gläser verwendet werden:

- **Netzwerkbildner**
 - SiO_2 Quarzsand (SiO_2)
 - B_2O_3 Borax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Borsäure (H_3BO_3)
 - P_2O_5 verschiedene Phosphate
- **Netzwerk wandler**
 - Na_2O Soda (Na_2CO_3)
 - K_2O Pottasche (K_2CO_3)
 - CaO Kalkstein (CaCO_3), Dolomit ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$)
 - BaO Witherit (BaCO_3)
- **Zwischenoxide**
 - Al_2O_3 Kalifeldspat ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)
 - PbO Mennige (Pb_3O_4)
 - ZnO Zinkoxid (ZnO)

Daneben gibt es noch eine breite Palette an Rohstoffen, die als Läuterrohstoffe (z. B. As_2O_3), Schmelzbeschleuniger (z. B. Scherben, Fluoride), Farboxide (verschiedene Metalloxide), Entfärbungsrohstoffe (z. B. Salpeter) oder Trübungsmittel zur Erniedrigung der Transparenz (z. B. Fluorit, Kryolith) zugesetzt werden. In Abb. 5.8 ist schematisch die Rohstoffzusammensetzung für verschiedene Glastypen dargestellt.

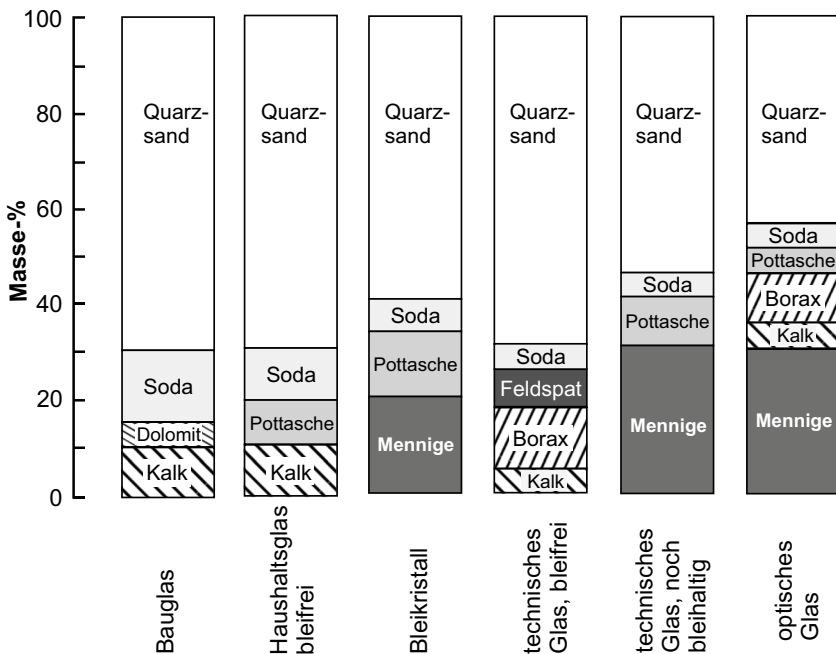


Abb. 5.8 Schematische Rohstoffmischungen für unterschiedliche Gläser

Der Prozess der Glasherstellung beginnt mit der Mischung der Ausgangsrohstoffe. Da Quarzsand den Hauptbestandteil der Rohstoff-Mischung ausmacht, wird die Korngröße der anderen Rohstoffe der des Sandes (ca. 0,1–0,5 mm) angepasst. Diese Rohstoffe werden in „Bruchglas“ gleicher Qualität des zu erzeugenden Glases eingeschmolzen und durch die Unterschiede in Dichte und Oberflächenspannung der noch nicht homogenen Schmelztropfen durchmischt. Ein zusätzlicher Homogenisierungseffekt wird durch Einleitung von Ar-Gas über einen Blasenstein am Boden der Schmelzwanne erzeugt. Durch die Zugabe von sog. Läuterstoffen werden Heterogenitäten und Blasen dabei zusätzlich entfernt. Das „Bruchglas“ wird zum größten Teil in vorherigen Schmelzprozessen extra für dieses Einschmelzen der Rohstoffe erschmolzen.

Der Schmelzprozess erfolgt in der Regel in kontinuierlich arbeitenden Glaswannen bei Temperaturen, die je nach Gemenge zwischen 1400–1800 °C liegen. Für Spezialgläser werden mitunter Hafenoöfen für einmalige oder periodische Schmelzprozesse verwendet.

Danach erfolgt bei Temperaturen von 1200–900 °C der eigentliche Formgebungsprozess durch Ziehen, Walzen, Pressen oder Hohlformgebung. Ein spezielles Verfahren ist das sog. Floatglass-Verfahren (Abb. 5.9), bei dem die Glasschmelze über ein Metallbad (Sn) gezogen wird, um großflächige Gläser (z. B. für Fensterscheiben) mit sehr guten Oberflächeneigenschaften zu fertigen.

Beim Floatglass-Prozess wird der Effekt ausgenutzt, dass sich eine absolut plane Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte bildet. Die Ziehgeschwindigkeit kontrolliert dabei die Dicke (Stärke) der Glasschicht. Der Bereich des Ofens, in dem das Floatglass-Verfahren abläuft, muss einerseits absolut frei von Sauerstoff sein, also reduzierende Atmosphärenbedingungen aufweisen. Zusätzlich herrscht in ihm ein Temperaturgradient, der am Eingang oberhalb von T_G liegen muss, damit sich die plane Grenzschicht zwischen Glas und flüssigem Zinn ausbilden kann, und im Endbereich unter T_G liegen muss, damit das erstarrte Glas von der Zinnschmelze abgehoben und aus den Ofen herausgeführt werden kann.

Die Endprodukte werden ggf. formatiert und abgekühlt. Wegen der oftmals vorhandenen Spannungen aufgrund ungleichmäßiger Abkühlung müssen viele Glasprodukte nachträglich bei 500–600 °C entspannt werden.

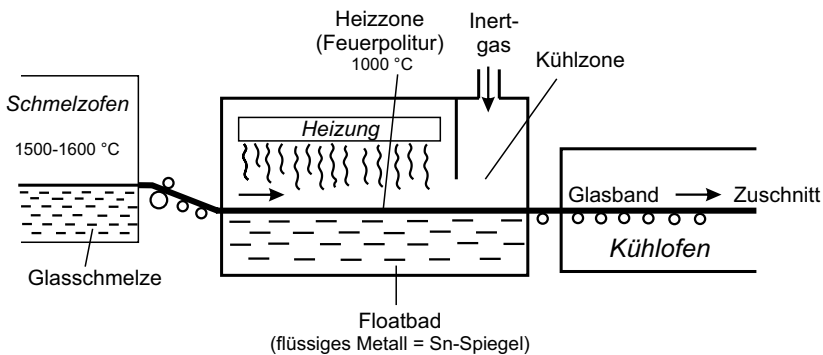


Abb. 5.9 Schema des Floatglass-Verfahrens

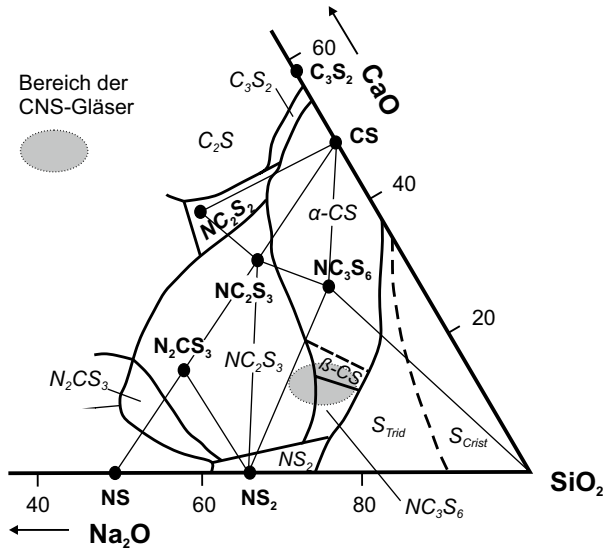


Abb. 5.10 Phasenbeziehungen (kotektische Dreiecke und Stabilitätsfelder) in Kalknatronsilikatgläsern (CNS-Gläser) mit möglichen Entglasungskristallen

Glasfehler, die die Qualität der Gläser beeinträchtigen, können durch verschiedene Faktoren entstehen. Sie können aus dem Rohstoff resultieren (z. B. nicht schmelzende Mineralpartikel), durch technologische Fehler erzeugt werden (z. B. falsches Temperaturregime) oder durch Reaktionen mit dem feuerfesten Wannenmaterial hervorgerufen werden. Prinzipiell unterscheidet man:

- gasförmige Inhomogenitäten (CO_n , O_2 , N_2)
- glasige Inhomogenitäten (Schlieren mit abweichender Zusammensetzung)
- kristalline Inhomogenitäten (Fremdkörper oder kristallisierte Schmelzrelikte)

Kristallisierte Schmelzrelikte lassen sich anhand der Zusammensetzung identifizieren, da sie im Phasendiagramm im angrenzenden Bereich der Schmelzzusammensetzung liegen (Abb. 5.10).

5.4 Eigenschaften von Gläsern

Die Eigenschaften kristalliner Festkörper werden durch zwei wesentliche Komponenten beeinflusst: die chemische Komponente und die Strukturkomponente. Dabei kann die Strukturkomponente einen sehr starken Einfluss auf die Eigenschaften haben, was am Beispiel polymorpher Verbindungen ersichtlich ist (z. B. Graphit und Diamant).

In Gläsern entfällt die Strukturkomponente, sodass die chemische Zusammensetzung dominierenden Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften hat. Durch diesen direkten Zusammenhang ist es möglich, bestimmte Glaseigenschaften über die chemische Zusammensetzung (Rohstoffmenge) gezielt

einzustellen. Umgekehrt ist die Abschätzung von Eigenschaftsparametern aus der Chemie der Gläser realisierbar. Dieser Zusammenhang wird über die folgende Formel dargestellt:

$$y = \sum f_i \cdot C_i$$

mit:

y bestimmte Eigenschaft

f_i Eigenschaftsfaktor (Abb. 5.11)

c_i Konzentrationsmaß der Eigenschaftskomponente i

Die Ableitung von Eigenschaftsparametern aus der chemischen Zusammensetzung von Gläsern ist anwendbar für:

- Festigkeit
- Dichte
- Oberflächenspannung
- spezifische Wärme
- Wärmeleitung/Wärmedehnung
- Elastizitätsmodul
- Dielektrizitätskonstante
- Brechungsindex

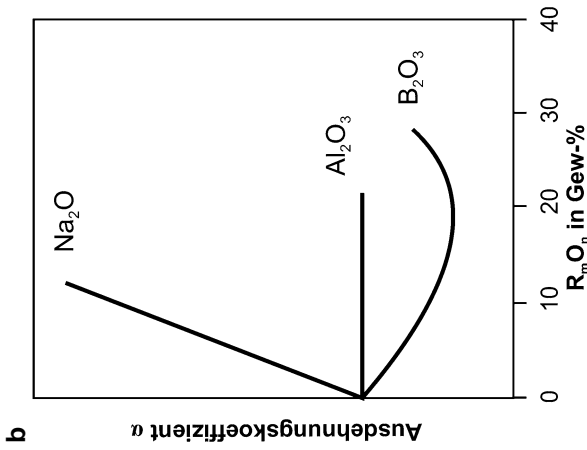
Allerdings existieren auch Eigenschaften, bei denen diese direkte Abhängigkeit nicht besteht, wie z. B. für die Viskosität, Kristallisationsfestigkeit, elektrische Leitfähigkeit oder chemische Beständigkeit.

In Abb. 5.12 ist am Beispiel eines Bleisilikatglases demonstriert, wie der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient α aus der chemischen Zusammensetzung abgeleitet werden kann. Aus den bekannten Eigenschaftsfaktoren ist es nun möglich, die Eigenschaft durch Änderung der chemischen Zusammensetzung gezielt zu modifizieren (Abb. 5.12b).

Der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient von Gläsern hat auch direkten Einfluss auf deren Temperaturwechselbeständigkeit. Gläser mit geringem Ausdehnungskoeffizienten (Kieselglas, Borosilikatgläser) haben die höchste Temperatur-

Oxid	Dichte ρ cm^3/Mol	E-Modul E 10^{10} N/m^2	lin. Ausd.- koeff. α 10^{-7} K^{-1}	Brechungs- index n	Mittlere Dispersion	Druck- festigkeit σ_D N/mm^2
SiO ₂	26,1...27,3	6,4...7,0	5...38	1,458...1,475	0,00675	1230
K ₂ O	34,1	-	465	1,575	0,0130	50
Na ₂ O	20,2	5,83	395	1,590	0,0142	20
CaO	14,4	10,93	130	1,730	0,0148	200
MgO	12,5	9,0	60	1,610	0,0111	1100
BaO	22,0	6,13	200	1,880	0,0189	50
PbO	20,0...23,5	4,2	130...190	2,15...2,35	0,0528...0,0744	480
ZnO	14,5	5,9	50	1,710	0,0165	600
Al ₂ O ₃	40,4	11,2	-30	1,520	0,0085	1000
B ₂ O ₃	18,5...34,0	1...18	-50...0	1,460...1,710	0,0066...0,0090	900

Abb. 5.11 Ausgewählte Eigenschaftsfaktoren zur Abschätzung der Oxidwirkung im Glas



b

a

Oxid	C _i Masse-%	Relative Molmasse	C _i Mol-%	f _i = α _i 10 ⁻⁷ K ⁻¹	f _i · c _{Mol, %} / 100 10 ⁻⁷ K ⁻¹
SiO ₂	56,2	60,0	74,86	30,1	22,53
K ₂ O	8,8	94,2	7,47	465,0	34,74
Na ₂ O	4,1	62,0	5,29	395,0	20,90
CaO	0,6	56,0	0,86	130,0	1,12
MgO	0,2	40,3	0,40	60,0	0,24
Al ₂ O ₃	0,7	102,0	0,55	-30,0	-0,17
PbO	29,4	223,2	10,57	178,8	18,90
	100,0		100,0		$\alpha = \sum f_i \cdot c_i = 98,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$

Abb. 5.12 (a) Berechnung des linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \Delta l / l \cdot \Delta T$ für ein Bleisilikatglas, (b) Einfluss verschiedener Oxide auf die thermische Ausdehnung bei Substitution von SiO₂ in Kieselglas

wechselbeständigkeit und sind deshalb für die Verwendung bei starken Temperaturschwankungen geeignet.

Für viele Einsatzgebiete sind die optischen Eigenschaften von Gläsern (z. B. Lichtbrechung, Dispersion, Transmission, Farbe) sehr wichtig. Auch hier spielt die chemische Zusammensetzung eine dominierende Rolle, sodass der Brechungsindex für Gläser verschiedener Zusammensetzung sehr stark schwanken kann:

Lichtbrechung (n_D bei 589 nm)

Kieselglas	1,45843
Fensterglas	1,52
Brillenkronglas	1,5230
hoch bleihaltiges Flintglas	1,75–1,90

Der Brechungsindex kann insbesondere durch die Zugabe von Schwermetallen (z. B. PbO, BaO, La₂O₃, Ta₂O₃, TiO₂, ThO₂) deutlich erhöht werden.

Auf verschiedene optische Effekte haben auch die Dispersion (Lichtstreuung) sowie die spektrale Durchlässigkeit (Transmission) einen großen Einfluss. Als Kenngröße zur Charakterisierung der Dispersion wird die Abbe'sche Zahl ν_e (= reziproke Dispersion) verwendet:

$\nu_e > 55$	Krongläser
$\nu_e < 50$	Flintgläser
$\nu_e 50\text{--}55$	Kronflinte

Gläser mit hoher Abbe'scher Zahl (niedriger Dispersion) verwendet man z. B. in der Optik oder für Brillen, während eine hohe Lichtstreuung z. B. in Bleigläsern für auffällige Effekte des Glitzerns verantwortlich ist.

Die spektrale Durchlässigkeit (Transmission) variiert für Gläser unterschiedlicher Zusammensetzung sehr stark (Abb. 5.13). Normales Fensterglas (Flachglas) zeigt einen starken Abfall der Transmissionskurve im ultravioletten Spektralbereich (< 380 nm), sodass ein großer Teil der UV-Strahlung absorbiert wird. Kieselglas dagegen weist eine hohe spektrale Durchlässigkeit für den UV-Bereich auf und kann deshalb z. B. für Linsen und optische Bauteile in Messgeräten verwendet werden.

Nicht nur für Kunstgegenstände spielt die Färbung von Gläsern eine wichtige Rolle. Schon im Altertum wurde versucht, durch Verwendung von Beimengungen bestimmte Farben zu erreichen. Durch Zugabe verschiedener Oxide können durch Ionenfärbung Silikatgläser nahezu jeder beliebigen Farbe erzeugt werden (Tab. 5.1).

Eine letzte Eigenschaft, die hier kurz angesprochen werden soll, ist die Viskosität. Die temperaturabhängige Viskosität ist vor allem für den Formgebungsprozess sehr wichtig. Während bei der Kristallisation von Festkörpern am Schmelzpunkt eine sprunghafte Änderung der Viskosität eintritt, verändert sich die Viskosität von Glasschmelzen kontinuierlich (Abb. 5.14). Die Viskositätskurve eines Glases hat ihren Wendepunkt in der Nähe des Transformationspunktes T_g , der in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung zwischen 400 und 850 °C liegt. Qualitativ wirken Oxide, die die Netzwerkbildung fördern (SiO₂, Al₂O₃) viskositäts erhöhend, während netzwerkspaltende Oxide (Na₂O, K₂O) die Viskosität erniedrigen.

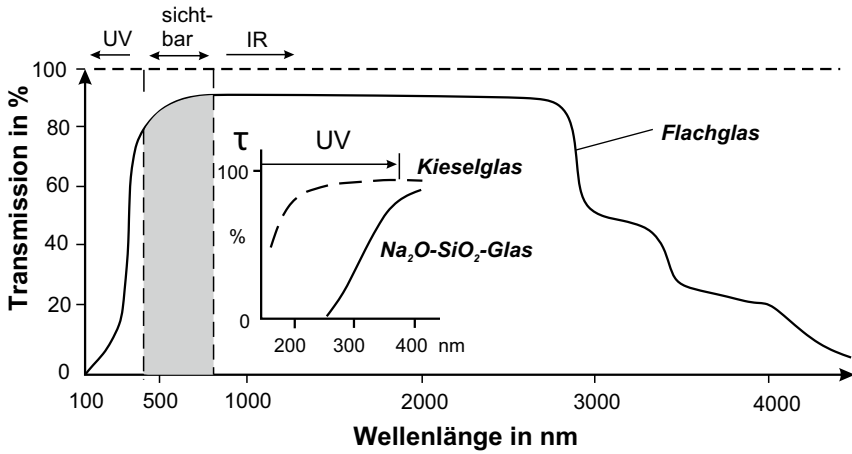
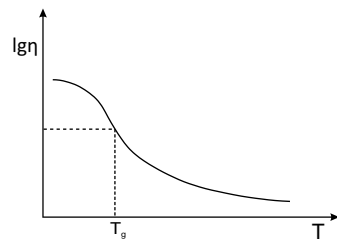


Abb. 5.13 Spektrale Durchlässigkeiten von Flachglas sowie Kieselglas und Natriumsilikatglas (Inset). (Modifiziert nach Blankenburg et al. 1994)

Tab. 5.1 Ausgewählte Oxide für Ionenfärbung von Glas

Oxid	Ion	Farbe
Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	Gelbbraun
Fe ₂ O ₃ + FeO	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Grün
FeO	Fe ²⁺	Blaugrün
Mn ₂ O ₃	Mn ³⁺	Violett
UO ₃	U ⁶⁺	Gelb
Cr ₂ O ₃	Cr ³⁺	Grün
Cu ₂ O	Cu ⁺	Rot
CuO	Cu ²⁺	Blau
CoO	Co ²⁺	Blau
Nd ₂ O ₃	Nd ³⁺	Purpur
TiO ₂	Ti ⁴⁺	Verstärkt Färbung anderer Ionen

Abb. 5.14 Schematische Viskositäts-Temperatur-Kurve für Glas



5.5 Glaskeramik

Glaskeramik oder Vitrokeramik ist ein spezielles keramisches Produkt, das durch bewusste, gesteuerte Kristallisation aus einem Glas hergestellt wird.

Der Begriff Glaskeramik ist eigentlich ein Widerspruch in sich: Glas ist ein amorpher Festkörper, Keramik besteht aus einem Gefüge kristalliner Festkörper. Eine Glaskeramik besitzt beides: Ein Gefüge aus glasig erstarrten amorphen Anteilen und Kristalliten. Grundsätzlich ist das Mengenverhältnis der jeweiligen Anteile beliebig, häufig finden sich aber Kristalle in einer glasig amorphen Matrix.

Zur Herstellung von Glaskeramiken können keine Rohstoffe großtechnischer Art und damit auch mit geringen Anteilen von Verunreinigungen verwendet werden. Es werden hochreine Chemikalien eingesetzt.

Wenn bei der Glasherstellung keimbildende Anteile vermieden werden sollen, müssen bei der Glaskeramik gerade diese kontrolliert und gezielt eingebracht werden. Bestimmte Ionen wirken dabei keimbildend, wie z. B. Ti^{4+} , Sn^{2+} , Zr^{4+} , Ba^{2+} , aber auch Fluoride und Phosphate.

Bei hoher Keimbildungsrate werden gleichmäßig Kristallite einheitlicher Korngröße und sehr kleiner Kristalldimensionen (Mikrometerbereich) erzeugt.

Auch wenn Glas sich als amorphe Phase von kristallinen Festkörpern unterscheidet, so sind doch einige Eigenschaften der Schmelze in beiden Fällen gültig. Dies gilt auch für den Ostwald-Miers-Bereich. Bei geringer Unterkühlung unter den Schmelzpunkt bzw. deutlicher Überhitzung über den Transformationspunkt ist die Keimbildung gehemmt, vorliegende Keime können aber wachsen. Bei stärkerer Unterkühlung unter den Schmelzpunkt bzw. geringer Überhitzung über den Transformationspunkt ist die Keimbildung beschleunigt, Keime können sich rasch bilden.

Schematisch ist die technologische Abfolge zur Produktion von Vitrokeramik in Abb. 5.15 dargestellt. Im ersten Teilabschnitt (1) wird eine Glasschmelze abgekühlt und ein glasiges Produkt erzeugt. Durch zweistufige Temperbehandlung oberhalb von T_G zuerst in den Temperaturbereich T_1 der maximalen Keimbildung wird die Zahl der Kristallite über die Zeit bestimmt (2) und die nachfolgende Temperung bei T_2 definiert die Größe der Kristallite wiederum über die Verweilzeit (3). Nach Abkühlung (4) erhält man die fertige Vitrokeramik.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass eine Formgebung von Glas erfolgt, bei der komplizierte Formen (z. B. Hohlformen) möglich sind. Durch die Auskristallisation bei konstanter Form und Dimension werden spezifische Eigenschaften generiert, wie z. B. hohe Festigkeit, hohe Dichte gegen Gase, Säurebeständigkeit oder Isolation.

Eine weitere sehr wichtige Möglichkeit ist die Herstellung von Materialien mit extrem niedriger Wärmeausdehnung. Derartige Vitrokeramiken werden insbesondere in den Systemen $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS-Keramiken mit Hauptphase Cordierit $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ und $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, LAS-Keramiken mit Hauptphase Eukryptit $\text{LiAl}[\text{SiO}_4]$) erreicht. Im System LAS existieren mehrere Phasen mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, wobei die Zusammensetzungen LAS und $\text{LAS}_{3,5}$ einen Koeffizienten von 0 aufweisen (Abb. 5.16).

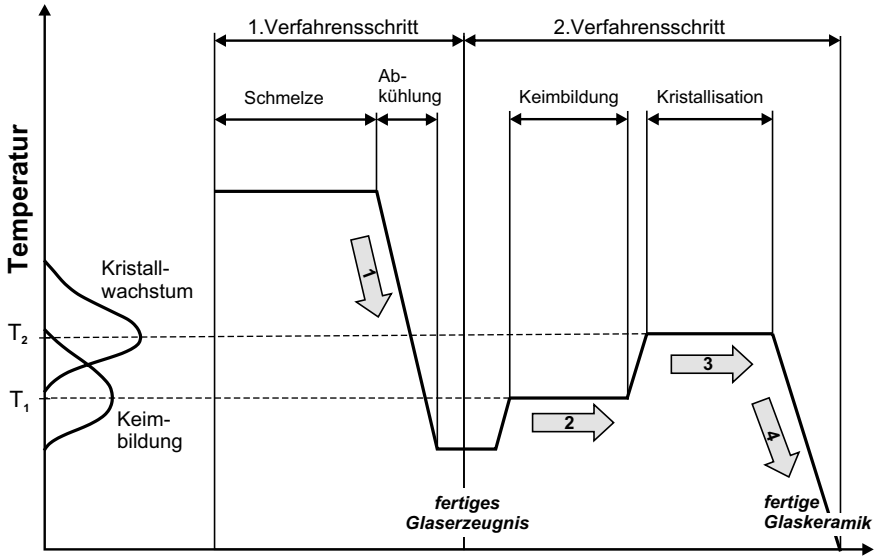


Abb. 5.15 Schema des Pyrocetam-Verfahrens zur Herstellung von Glaskeramik (Vitrakeramik)

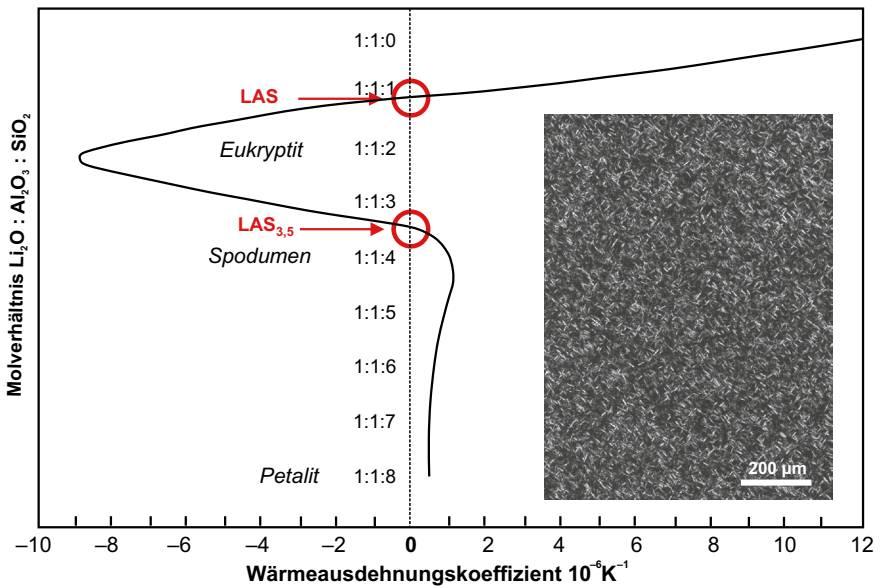


Abb. 5.16 Wärmedehnung verschiedener LAS-Keramiken und Mikrofoto (polarisiertes Licht) des Gefüges einer Vitrakeramik (Inset)

Derartige Materialien sind prädestiniert für den Einsatz bei extremen Temperaturschwankungen. Bekannte Beispiel sind die Verwendung von Vitrakeramik in Ceran-Kochfeldern oder als Katalysatorträger in Kraftfahrzeugen.

WeiterführendeLiteratur

- Baumgart W, Dunham AC, Amstutz GC (1984) Process mineralogy of ceramic materials. Enke-Verlag, Stuttgart, S 229
- Blankenburg HJ, Götze J, Schulz H (1994) Quarzrohstoffe. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 296
- Lange J (1993) Rohstoffe der Glasindustrie, 3. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 327
- Petzold A (1991) Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 212
- Rösler HJ (1981) Lehrbuch der Mineralogie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 834
- Scholze H (1988) Natur. Springer Verlag, Berlin, Struktur und Eigenschaften, S 342
- Vogel W (1992) Glaschemie, 3. Aufl. Springer-Verlag, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07499-2>
- Zachariasen WH (1932) The atomic arrangement in glass. J Amer Chem Soc 54:3841. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>

Kapitel 6

Baustoffe und Bindemittel



Bindemittel und Baustoffe beschäftigen die Menschheit, seit der Weg zu Lehm-, Ziegel- und Natursteinbauten besritten wurde. Die ersten Ansätze zu festeren Unterkünften sind von Holz ausgehend mit Lehm als Baustoff und Lehmziegeln als Baumaterial zu finden. Dabei findet sich Lehm mit organischen Materialien wie Dung, Gülle, Eiweiß oder Blut als „Bindemittel“ und Stroh oder Reisig als dreidimensional wirkendes Netzwerkgeflecht. Lehm alleine fehlen die Binde- und Vernetzungseigenschaften. Fachwerkhäuser, die wir heute noch in unseren Breiten finden, beweisen, dass diese Materialien zwischen dem Holzfachwerk auch in nicht-ariden Gebieten ein funktionierendes Baumaterial darstellen.

6.1 Baustoffe

Die ersten Baustoffe, die der Mensch nutzte um Behausungen herzustellen, waren Holz, Lehm und dann später Natursteine. Die Wahl der Natursteine unterlag in erster Linie den räumlichen und zivilisatorischen Rahmenbedingungen wie lokales Vorkommen und Stand des Handwerks (Abschn. 3.1). Später kamen dann Ziegel, Klinker, Betonsteine, etc. dazu. Zur Erhöhung der Stabilität und des „Zusammenhaltes“ von Bauwerken, besonders bei kleineren Steinen, waren dann Bindemittel notwendig, die den Gesteinsverband dauerhafter verfestigen.

6.2 Bindemittel

Gips, Kalk und Zement sind die Basis der wichtigsten anorganischen Bindemittel. Diese sollen im Folgenden näher betrachtet werden. Bindemittel, die unter Wasser abbinden, nennt man „hydraulisch“. Zuschlagstoffe, die nur durch basische Anregung hydraulisch reagieren, werden als „latent hydraulisch“ bezeichnet. Dazu gehören Ziegelsplitt, vulkanische Aschen, Trass, Flugaschen, Hüttensande etc. In der chemischen Zusammensetzung können sich die verschiedenen Bindemittel z. T. extrem unterscheiden (Abb. 6.1).

6.2.1 Bindemittel auf der Basis von Gips

Als Rohstoffe werden Gips, Anhydrit oder REA-Gips (**R**auchgas-**E**ntschwefelungs-**A**nlagen-Gips) verwendet (Abschn. 3.8). Wird Gips einem thermischen Prozess bei einem Druck von 1 bar unterworfen, also gebrannt, laufen vereinfacht folgende Entwässerungsreaktionen ab:

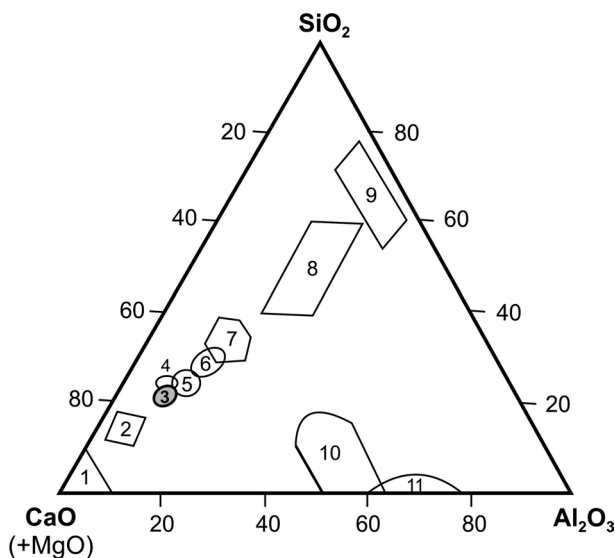
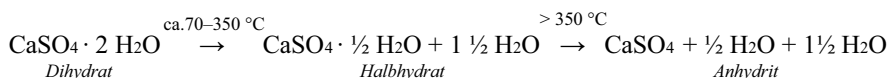
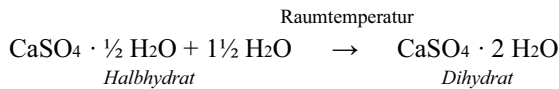


Abb. 6.1 Lage der Bindemittel und hydraulischen Zusatzstoffe im System CaO-Al₂O₃-SiO₂ (Angaben in Masse-%). 1 Weißkalk; 2 Wasserkalk; 3 Portlandzement; 4 hydraulischer Kalk; 5 Eisen-Portlandzement; 6 Hochofenzement; 7 Hochofenschlacke; 8 Steinkohlenfilterasche; 9 Trass; 10 Tonerdezement; 11 Hochtonerdezement. (Modifiziert nach Petzold 1991)

Streng wissenschaftlich existieren unterschiedliche Modifikationen des Halbhydrats und des Anhydrits. Die Umwandlungen laufen jeweils über Temperaturbereiche ab und sind vom Aufmahlgrad etc. abhängig. Daher können hier bei der vereinfachten Betrachtung nur grobe Temperaturbereiche gegeben werden.

Als Bindemittel werden Anhydrit und Halbhydrat eingesetzt, wobei das Halbhydrat eine höhere Reaktivität aufweist. Das Halbhydrat wird auch als Stuck-Gips bezeichnet. Der Abbindeprozess geschieht dann einfach unter Zugabe von Wasser:



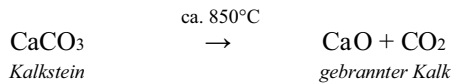
Dieses Bindemittel lässt sich hervorragend verarbeiten, reagiert recht schnell und das überschüssige Wasser verdunstet. Es zeigt aber einen großen Nachteil: Gips ist wasserlöslich, bindet nicht unter Wasser ab und besitzt eine recht geringe Härte. Daher eignet es sich nur für den trockenen Innenbereich.

6.2.2 Bindemittel auf der Basis von Kalkstein

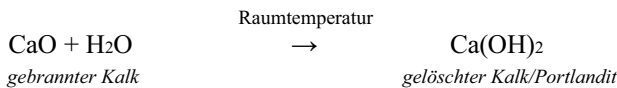
Gebrannter Kalk und Zement sind die zwei wichtigsten Bindemittel, die auf der Basis von Kalkstein (Calcit, CaCO_3) hergestellt werden. Dolomit, Magnesit oder Marmor werden im Bindemittelbereich nicht als Rohstoff eingesetzt (Abschn. 3.7).

Gebrannter Kalk

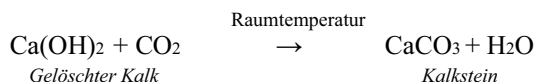
Wird reiner Kalk einem thermischen Prozess unterworfen, so läuft folgende Dekalzinationsreaktion ab:



Fügt man Wasser hinzu, man nennt dies auch „Löschen“, bildet sich Portlandit:



Diese Reaktion ist recht heftig und exotherm. Der gelöschte Kalk kann nun zusammen mit Gesteinskörnungen verwendet werden. Im Laufe der Zeit härtet das Bindemittel unter Aufnahme von CO_2 aus der Luft und einhergehend mit der Verdunstung des frei werdenden Wassers aus:



Dieses Bindemittel lässt sich recht gut verarbeiten, besitzt eine etwas höhere Härte als Gipsbaustoffe und ist geringer wasserlöslich. Es eignet sich bedingt für den Einsatz im Außenbereich. Zum Abbinden benötigt es aber Kohlendioxid aus der Luft. Es ist nicht „hydraulisch“.

Zement

Zement ist ein Bindemittel, welches historisch gesehen auf eine Entwicklung der Römer zurückzuführen ist, die unter dem Begriff *opus caementicium* ein Gemisch aus Vulkanasche, Kalk und Wasser mit Zugabe von Kies oder Ziegelsplitt herstellten. Dieses Material eröffnete erstmals die Möglichkeit des Baus großer, frei tragender Bögen und Kuppeln ohne den Einsatz von Stützsäulen (z. B. Pantheon in Rom, 114–118 n. Chr.). Nachdem diese Entwicklung im Mittelalter in Vergessenheit geriet, wurde sie im 18./19. Jahrhundert in England wiederentdeckt.

In der heutigen Zeit ist Zement aus der modernen Bauindustrie nicht wegzudenken. Vor allem die hohe Festigkeit, niedrige Rohstoffkosten und der im Vergleich zu anderen Werkstoffen (z. B. Glas, Kunststoffe, Stahl, Aluminium) relativ niedrige Energieverbrauch bei der Zementproduktion haben dazu geführt, dass sich Zement mit einem jährlichen Weltverbrauch von ca. vier Mrd. Tonnen zu einem echten Massenwerkstoff entwickelt hat.

Unter dem Begriff Zement versteht man an der Luft und unter Wasser erhärtende und nach der Erhärtung wasserbeständige Bindemittel, die im Wesentlichen aus Verbindungen von CaO mit SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ bestehen.

Zement wird in der Regel aus einem Gemisch von Kalkstein und Ton hergestellt, wobei die hydraulischen Klinkerminerale oder Zementklinker (vor allem Calciumsilikate/-aluminat) durch einen Brennprozess bei ca. 1500 °C aus den Rohstoffen entstehen. Die Hydratisierung und Verfestigung des Bindemittels erfolgt durch Zugabe von Wasser unter Bildung von Calciumsilikathydraten und -aluminaten. Bei Zugabe von Sand/Kies als Zuschlagstoffe entsteht dabei Beton.

In der modernen Bautechnik können für unterschiedliche Einsatzgebiete und Anforderungen Zemente verschiedener Konstitution eingesetzt werden, wobei der Portlandzement am häufigsten Verwendung findet. Die mittlere chemische Zusammensetzung von Portlandzement (in Masse-%) ist:

CaO	60–67
SiO ₂	17–25
Al ₂ O ₃	3–8
Fe ₂ O ₃	0,5–6
MgO	0,1–4
SO ₃	1–3
Na ₂ O + K ₂ O	0,5–1,3

Aus der chemischen Zusammensetzung ist abzuleiten, dass die Hauptrohstoffe für Zement Kalkstein (ca. 85 Masse-%) und Ton sind. Kalksteine in der Natur sind nur selten rein. Häufig finden sich deutliche Verunreinigungen von Tonmineralen,

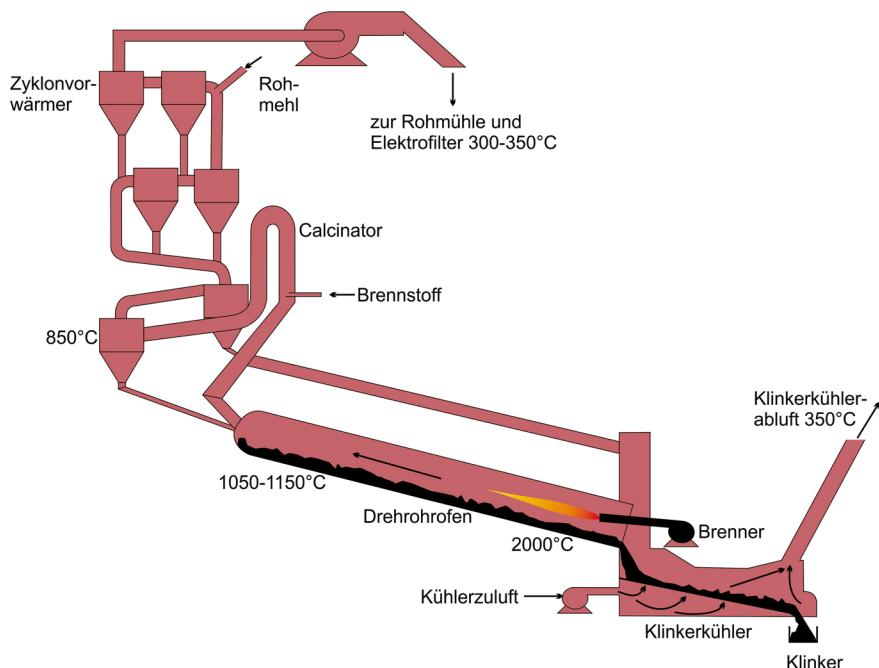


Abb. 6.3 Schematischer Ablauf des Brennvorganges im Drehrohrföfen bei der Zementherstellung

Komponenten werden häufig in abgekürzter Schreibweise verwendet: C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, H = H₂O.

Die Umwandlung der Zementrohstoffe in die Zementklinkerphasen erfolgt in einem Hochtemperaturprozess im Drehrohrföfen. Der entsprechende Trocknungs- und Brennprozess ist in Abb. 6.3 prinzipiell dargestellt.

Der Brennvorgang läuft nach dem Gegenstromprinzip ab. Der Drehrohrföfen besteht aus einem hohlen Stahlzylinder (Länge 70 m, Durchmesser 4 m), der mit Feuerfeststeinen ausgemauert ist. Das aufgemahlene und chemisch geeignet eingestellte Rohmehl wird über Vorwärmer und Kalzinator in den Drehrohrföfen geführt und dort Richtung Brenner geleitet. Dieses Gegenstromprinzip ermöglicht es, die Wärmeenergie des Abgases zur Trocknung und Dekalzinierung des Rohmeles zu nutzen und damit den Energieeinsatz zu optimieren. Die Dekalzinierung ist am Eingang zum Drehrohrföfen weitgehend abgeschlossen.

Neben fossilen Brennstoffen können im Drehrohrföfen viele Sekundärbrennstoffe und auch beispielsweise Kraftfahrzeugreifen verwendet werden. Die Substitutionsgrade liegen in Deutschland über 50 %. Aufgrund der hohen Temperaturen im Drehrohrföfen entstehen keine Dioxine, und das SiO₂ bzw. die Stahleinlagen der Autoreifen sind bei der Einstellung der chemischen Zusammensetzung des Zementes mit berücksichtigt.

Im Drehrohrföfen wird das Brenngut granuliert (1–10 cm). Aufgrund der Neigung und Drehung des Ofens wird das Brenngut Richtung Brenner befördert. Der

Brenner befindet sich am niedrigeren Ende des Drehrohrofens. Die Füllung des Drehrohres mit Granalien wird so gewählt, dass die Verweilzeit im Ofen zur Umsetzung des Materiales ausreicht. Am Ende des Drehrohrofens fällt das Brenngut in einen Kühler, um eine schnelle Abkühlung zu erzwingen. Die abgekühlten Granalien werden als Zementklinker bezeichnet.

Im Produkt „Zement“ treten die Phasen C_3S (ca. 50 Masse-%), C_2S (ca. 25 Masse-%), C_3A (ca. 13 Masse-%) und C_4AF auf (Tab. 6.1).

Zur Erläuterung der Phasenbeziehungen ist in Abb. 6.4 ein Ausschnitt des ternären Phasendiagramms C-A-S vergrößert dargestellt.

Dabei müsste eigentlich das quaternäre System $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ betrachtet werden. In der Praxis reicht aber die Berücksichtigung des ternären Randsystems aus. Um sicherzustellen, dass die Bildung von freiem CaO vermieden wird, darf der CaO -Gehalt der Gesamtzusammensetzung des Zementes die Feldergrenze CaO

Tab. 6.1 Zementphasen

Chemischer Name	Bezeichnung	Formel in Oxidschreibweise	Chemische Formel
Tricalciumsilikat	Alit	C_3S	Ca_3SiO_5
β -Dicalciumsilikat	Belit	C_2S	$\beta-Ca_2SiO_4$
Tricalciumaluminat	Aluminat	C_3A	$Ca_3Al_2O_6$
Tetracalciumaluminatferrit	Ferrat/Celit Brownmillerit	C_4AF $C_2A \cdot C_2F$	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$

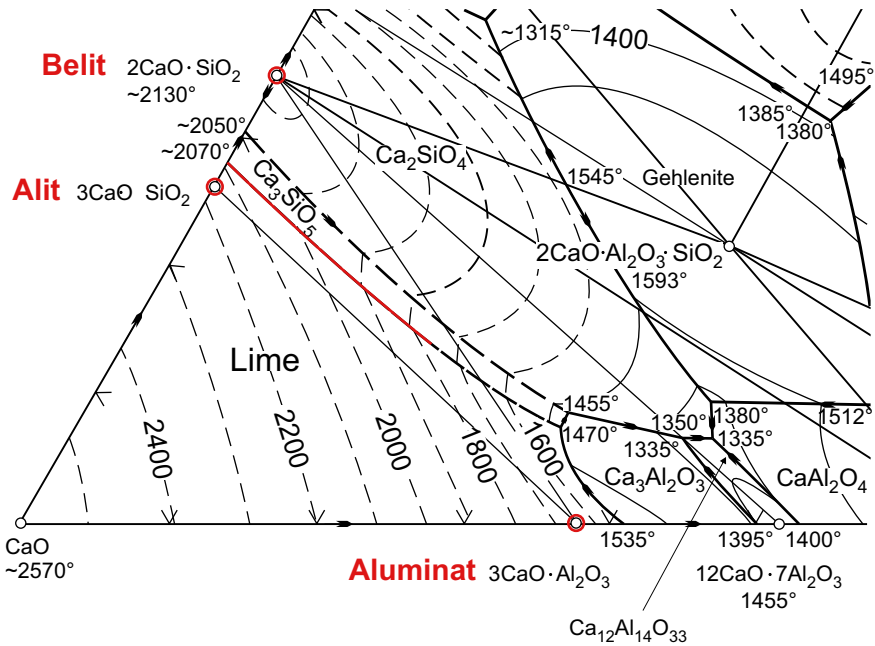


Abb. 6.4 Für die Zementherstellung relevanter Ausschnitt aus dem ternären System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. (Modifiziert nach American Ceramic Society: Phase diagrams for ceramists)

(Freikalk, Lime) und Alit (Ca_3SiO_5) nicht überschreiten. In Abb. 6.4 ist diese Feldergrenze rot markiert. Der Kalkstandard wird dabei als Zahl angegeben, und für den Wert 100 repräsentiert er die mathematische Beschreibung dieser Feldergrenze. CaO als Phase im Zement würde bei der Hydratation zu einer lokal unkontrollierbaren Volumendehnung führen, die bei der Erhärtung und Gefügeentwicklung zu Rissen bzw. zu einer zu starken lokalen Aufheizung führen würde.

Die Umsetzung bzw. Bildung der einzelnen Phasen mit der jeweiligen Verweildauer und der Temperaturentwicklung des Brenngutes im Produktionsprozess ist in Abb. 6.5 dargestellt.

Zur Herstellung von Zement werden Kalk, Tonminerale, Quarz in geeignetem Verhältnis aufgemahlen und in den Brennprozess eingebracht (I). Eisenoxid wird als Verunreinigung über die Rohstoffe eingetragen und ist erwünscht, da es das Sinterverhalten verbessert.

Bis zum Eingang in den Drehrohrofenzylinder (II) läuft ein Trocknungsprozess des Rohmehles ab, der Kalk dekalziniert bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ zum größten Teil zu CaO , das CO_2 entweicht. Bei $573\text{ }^\circ\text{C}$ wandelt sich Tiefquarz in Hochquarz um. Ab ca. $550\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzen sich die Tonminerale und beginnen mit Teilen des Hochquarzes und Eisenoxides die Phase $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ und die Zementphase Belit (C_2S) zu bilden.

Vom Eingang in den Drehrohrofenzylinder bis direkt in den Drehrohrofen (III) haben sich alle Tonminerale chemisch umgesetzt, und auch das gesamte CaCO_3 ist dekalziniert.

Im vorderen Bereich des Drehrohrofens (IV) verringern sich CaO und SiO_2 unter Bildung von Dicalciumsilikat (Belit). Der restliche Hochquarz wandelt sich in

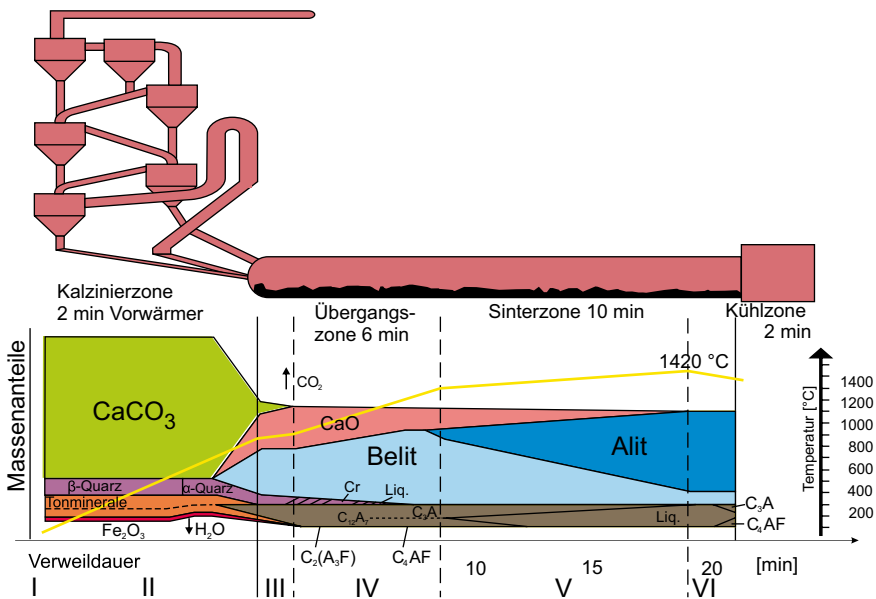


Abb. 6.5 Trocknungs- und Brennprozess von Zement und die zeitliche Phasenbildung

Cristobalit um, reagiert weiter zu Belit und die letzten Reste bilden mit den anderen Komponenten eine erste Al,Fe-reiche Schmelze (Liq.). Aufgrund von Resten an H_2O im Prozess tritt zwischenzeitlich Mayenit ($C_{12}A_7-Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) auf, der sich mit dieser Schmelze und dem $C_2(A,F)$ ($Ca_2(Al,Fe)O_5$) in Aluminat (C_3A) und Tetracalciumaluminatferrit (C_4AF) umsetzt.

Vor dem Übergang in den Hauptbereich des Drehrohrofens (V) beginnt sich das Tricalciumsilikat Alit (C_3S) aus Belit und CaO zu bilden. Gleichzeitig entwickelt sich eine deutliche Schmelzmenge (Liq.) unter Auflösung von Aluminat (C_3A) und C_4AF .

In der Kühlzone (VI) wird der gesamte Klinker schnell abgekühlt. Dabei rekristallisiert die Schmelze zu Tricalciumaluminat (C_3A) und Tetracalciumaluminatferrit (C_4AF), ein deutlicher Teil erstarrt glasig. Als Hauptphasen finden sich daneben metastabiler Alit (untere Stabilität bei $1250\text{ }^\circ\text{C}$) und Belit. Die Maximaltemperatur des Brenngutes im Drehrohrofen am Klinker beträgt ca. $1420\text{ }^\circ\text{C}$.

Die ablaufenden Reaktionen spiegeln sich im Gefüge der Zementklinker wider. Abb. 6.6 zeigt ein typisches Gefügebild mit entsprechender Ausbildung und quantitativen Anteilen der Zementklinker-Phasen.

Bei der Zementherstellung fallen große Mengen an CO_2 an, einerseits aus der Dekalzinierung des Kalkes, andererseits durch den Einsatz der Brennstoffe. Insgesamt werden pro 1000 kg Klinker ca. 870 kg CO_2 freigesetzt.

Der Klinker wird nachfolgend fein aufgemahlen und mit Calciumsulfat (ca. 3 Masse-%) versetzt. Nun liegt das Endprodukt, der Zement, vor. Bei dem Sulfat handelt es sich um eine Mischung aus Gips, Anhydrit und Halbhydrat, je nach Rezeptur und Verarbeitungsablauf der Aufmahlung. Die Zugabe von Sulfat ermöglicht eine Regulierung der Abbindereaktion von Zement mit Wasser bei der späteren Verarbeitung.

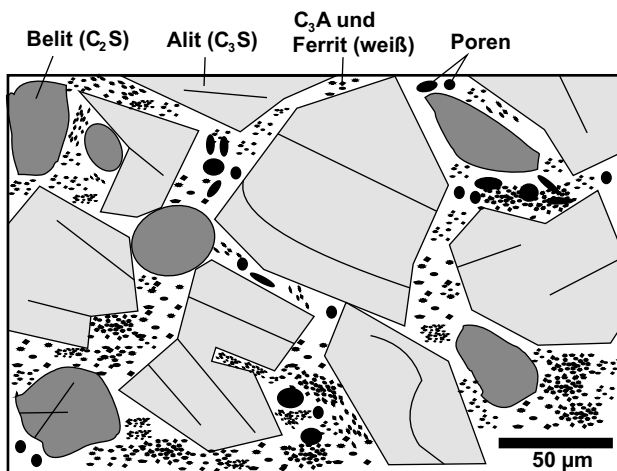


Abb. 6.6 Schematische Darstellung der Gefügeausbildung von Zementklinker-Phasen. (Modifiziert nach Campbell 1986)

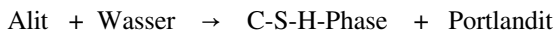
6.2.3 Hydratation von Zement

Der Zement wird im Zementwerk oder auf der Baustelle mit Zuschlagstoffen wie Sand und/oder Kies und Wasser vermischt. Diese Mischung kann nun zum Gießen von Bauteilen, Wänden, Decken etc. verwendet werden. Mörtel und Beton bestehen aus Zement mit verschiedenen Zuschlagstoffen unterschiedlicher Körnung und Wasser. Beim Mörtel ist der Hauptzuschlagstoff eher Sand (max. 4 mm), beim Beton Sand und Kies. Mörtel wird hauptsächlich zur Verbindung von Ziegeln oder Werksteinen als Fugenmaterial verwendet. Aus Beton werden meist große Bauteile angefertigt.

Sobald Zement mit Wasser in Kontakt kommt, setzt die Hydratation ein. Bei der Hydratation bilden sich Calciumsilikathydrate (C-S-H) und Calciumaluminathydrate (C-A-H), die die Verfestigung herbeiführen (Abb. 6.7). Die genauen Abläufe sind recht komplex und können daher an dieser Stelle nur schematisch betrachtet werden. Neben den C-S-H- und C-A-H-Phasen bildet sich auch Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), der für den recht hohen pH-Wert im Beton von etwa 12,5 verantwortlich ist, zusätzliche Alkalien erhöhen ihn noch auf 13,2.

Die Ca-Silikate Alit und Belit reagieren mit Wasser in einer exothermen Reaktion unter Bildung von C-S-H-Phasen und Portlandit. Dabei ist der Reaktionsumsatz von Alit wesentlich schneller und bewegt sich im Zeitrahmen von Stunden bis ca. einem Monat, im Falle von Belit liegt der Zeitrahmen von Monaten bis Jahren.

Folgende Silikatreaktionen sind bei der Hydratation wichtig:



(Reaktionsumsatz von Stunden bis einem Monat)

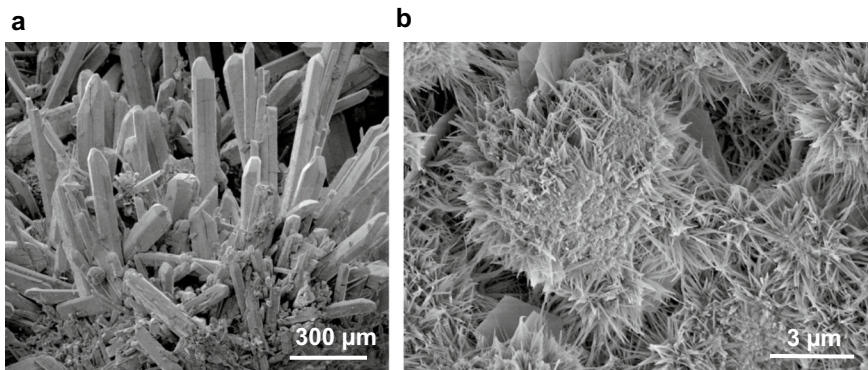
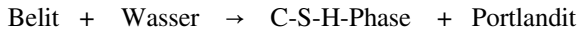
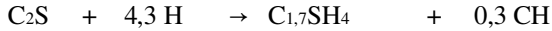
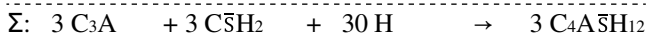
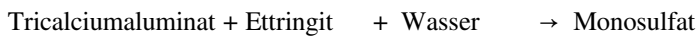
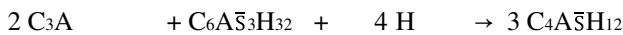
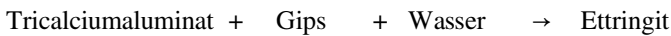
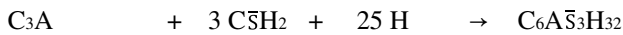


Abb. 6.7 REM-Aufnahmen von Ettringit (a) und CSH-Phasen (b). (Fotos: B. Möser, mit freundlicher Genehmigung)



(Reaktionsumsatz von Monaten bis Jahren)

Die Hydratation des Tricalciumaluminats ist ebenfalls eine exotherme Reaktion, die nur bei Vorhandensein von Wasser sehr heftig und schnell abläuft. Um das Abbinden des Zementes praktikabel zu gestalten, wird der Reaktionsmischung Gips als Abbindeverzögerer zugegeben. Somit bildet sich als Zwischenphase zunächst Ettringit (Abb. 6.7), der später dann in einer weiteren Reaktion allmählich in Monosulfat umgesetzt wird.



Zu erwähnen ist noch, dass sich die Eigenschaften von Zement und Beton durch Zumischung verschiedenster mineralischer und chemischer Agentien modifizieren lassen. Neben Beschleunigern und Verzögerern der Abbindereaktionen können das z. B. feste und flüssige Plastifizierer, Luftporenbildner, Viskositätsveränderer, Wasser reduzierende Agentien oder Farbstoffe sein. Damit lassen sich die Herstellungsparameter und Werkstoffeigenschaften gezielt an die spezifischen Anforderungen anpassen.

Weiterführende Literatur

- American Ceramic Society (1964) Phase diagrams for ceramists. Diverse Bände, ständig erweitert, Westerville
- Campbell DH (1986) Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clinker. Portland Cement Association, Skokie, S 128
- Gani MSJ (1997) Cement and concrete. Chapman & Hall, London
- Locher FW (2000) Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau & Technik, Düsseldorf
- Petzold A (1991) Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 212

Kapitel 7

Feuerfest-Materialien



Keramische Feuerfest-Materialien werden vielfältig im Alltag und in der Industrie eingesetzt. Schamottesteine finden sich im offenen Kamin oder im Holzofen als Ausmauerung in vielen Wohnungen, praktisch alle Hochtemperaturprozesse der Industrie laufen in Reaktionsbehältnissen ab, die mit keramischen Materialien ausgekleidet sind.

In der Feuerfestkunde existieren zwei Stämme der Materialien: Die sauren und die basischen Feuerfest-Materialien. Für die sauren Feuerfest-Materialien ist das binäre Phasendiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ relevant, für die basischen Feuerfest-Materialien das binäre Phasendiagramm CaO-MgO . Auch wenn in den letzten Jahren diese deutliche Trennung etwas moderater betrachtet wird, hat sie doch für das grundlegende Verständnis eine hohe Bedeutung. Wie in der Nasschemie reagiert Säure mit einer Base heftig. Auch bei keramischen Materialien gilt die Regel, nie direkt sauer mit basisch zu kombinieren, sonst laufen Reaktionen ab, im schlimmsten Fall bilden sich Schmelzen.

Es existiert eine Vielzahl von Komponenten, aus denen Feuerfest-Materialien aufgebaut sind. In Abb. 7.1 ist diese Grundstoffpyramide mit den Materialbezeichnungen dargestellt.

Es ist nicht möglich und auch nicht beabsichtigt, hier die gesamte Feuerfestkunde vorzustellen und zu diskutieren. Nur anhand ausgewählter Beispiele sollen die Grundlagen ausgewählter Aspekte vor dem mineralogischen Hintergrund vorgestellt werden.

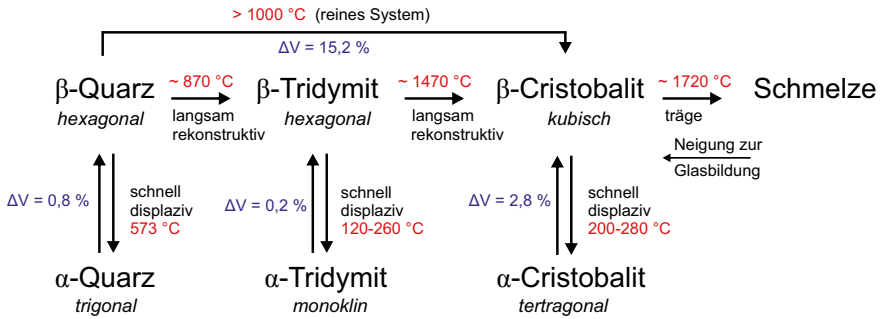


Abb. 7.2 Die kristallinen Modifikationen des SiO₂ bei Normaldruck. α Tieftemperaturmodifikation, β Hochtemperaturmodifikation

Das unäre System SiO₂ ist in vielerlei Hinsicht besonders. Kühlt man eine SiO₂-Schmelze ab, so bilden sich keine Kristalle, sie erstarrt zu Kieselglas. Heizt man Tief-Quarz auf, so bildet sich bei 573 °C Hoch-Quarz, der sich bei weiterem Aufheizen in Hoch-Tridymit und dieser sich dann zu Hoch-Cristobalite umwandelt, der dann bei 1725 °C aufschmilzt. In der Praxis bildet sich aber häufig nach dem Hoch-Quarz schon Hoch-Cristobalite, der sich beim Verbleiben im thermischen Stabilitätsfeld des Hoch-Tridymits dann sukzessive in den stabilen Hoch-Tridymit umwandelt. Dies ist auf die Anwesenheit von Spuren von K bzw. Na zurückzuführen.

Kühlt man schnell Hoch-Cristobalite ab, so bildet sich metastabiler Tief-Cristobalite, Gleiches gilt für Hoch-Tridymit, der sich in Tief-Tridymit umwandelt.

7.1.2 Das binäre System SiO₂-Al₂O₃

Das binäre System SiO₂-Al₂O₃ weist eines der grundlegenden Phasendiagramme im Feuerfestbereich, aber auch in vielen anderen Bereichen der Angewandten Mineralogie auf (Abb. 7.3).

Im Phasendiagramm treten drei stabile, kongruent schmelzende Phasen auf: SiO₂ in seinen jeweiligen Temperaturmodifikationen, Mullit und Korund. Die in der Natur existierenden Phasen Disthen, Andalusit und Sillimanit treten im reinen System SiO₂-Al₂O₃ nicht auf, da sie nur bei erhöhtem Druck oder bei Anwesenheit von Wasser kristallisieren.

Korund schmilzt bei ca. 2020 °C, Mullit schmilzt bei ca. 1850 °C und SiO₂ als Cristobalite bei 1725 °C. Man trifft immer wieder auf Diskussionen bezüglich des kongruenten oder inkongruenten Schmelzverhaltens von Mullit. Diese Diskussion ist komplex, aber eindeutig mit der Aussage zu beantworten: Mullit schmilzt kongruent. Mullit zeigt eine deutliche Phasenbreite. Die Al-reiche Zusammensetzung wird als Schmelzmullit 2Al₂O₃ · SiO₂ bezeichnet (2:1-Mullit). Diese Grenzmischkristalle treten in schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen zwischen

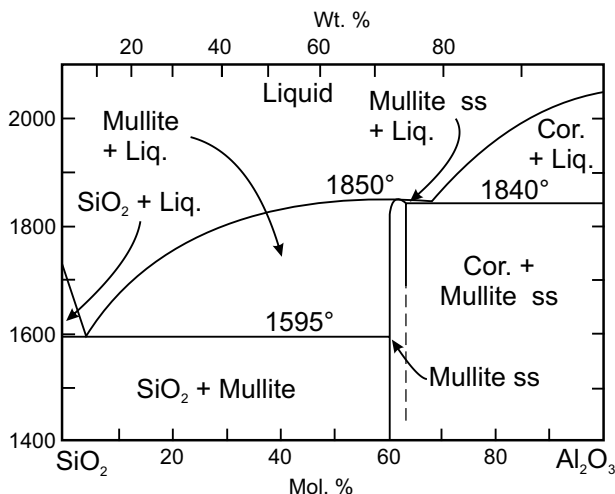


Abb. 7.3 Das binäre System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Normaldruck an Luft. (Nach Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, Vol. I, Fig. 314, Abdruck mit Genehmigung der American Ceramic Society)

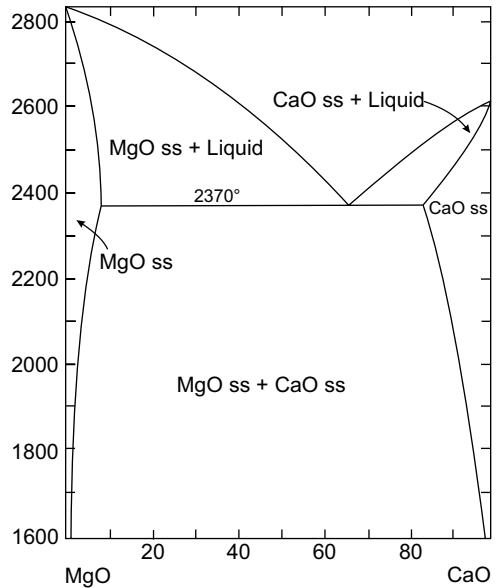
Korund und Mullit auf, daher der Name Schmelzmullit. Die Al-arme Zusammensetzung wird als Sintermullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ bezeichnet (3:2-Mullit). Diese Grenzmischkristalle treten in Steinen auf, die aus Tonen über Sinterprozesse hergestellt werden, daher der Name Sintermullit. Die Solidus-Temperatur zwischen Korund und Mullit liegt etwa bei 1840°C , das zugehörige Eutektikum nahe dem Mullit. Die Solidus-Temperatur zwischen Mullit und Cristobalit findet sich bei 1590°C , hier ist das Eutektikum bei ca. 95 Masse-% SiO_2 . Für Mullit findet sich nur selten eine exakt ausformulierte Strukturformel, fast immer werden die Bezeichnungen 2:1- bzw. 3:2-Mullit verwendet. Dies liegt daran, dass die Kristallstruktur des Mullits von der des Sillimanits über eine geeignete Fehlstellenbildung abgeleitet wird. Dies ist nicht trivial und führt zu unübersichtlichen Formeln.

7.1.3 Das binäre System CaO-MgO

Das binäre System CaO-MgO ist ein eutektisches System mit deutlichen Mischbarkeiten der Phasen für die jeweils andere Komponente (Abb. 7.4).

CaO und MgO bilden deutliche Phasenbreiten, die mit steigender Temperatur zunehmen, bis sie am Solidus ihr Maximum erreichen. Das Kristallgitter von CaO kann das kleinere Mg^{2+} in größerer Menge einbauen als das Kristallgitter von MgO das größere Ca^{2+} . Der Solidus liegt bei 2370°C .

Abb. 7.4 Das binäre System CaO-MgO bei Normaldruck an Luft. (American Ceramic Society, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I, Fig. 229, Abdruck mit Genehmigung der American Ceramic Society)



7.2 Klassifikation von Feuerfest-Materialien

7.2.1 Begrifflichkeiten

Die Bezeichnungen von Feuerfest-Materialien sind vielfältig. Einerseits haben sich traditionelle Bezeichnungen wie Schamotte eingebürgert, andererseits werden sie nach dem Rohstoff benannt, wie z. B. Dolomit -Steine, obwohl sie nach dem Brennprozess nur noch aus CaO und MgO bestehen. Gleiches gilt für Sillimanit -Steine, die aus dem Rohstoff einer Modifikation des Al_2SiO_5 , meist Andalusit oder Sillimanit, hergestellt werden, aber dann im Stein aus Mullit, einer SiO_2 -Modifikation und ggf. einer glasig erstarrten Schmelze bestehen.

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung unterscheidet man geformte und ungeformte Erzeugnisse. Geformte Erzeugnisse sind vorgefertigte Steine unterschiedlichster Größe, die bei der Herstellung durch einen Brennprozess in gesinterte Produkte überführt wurden. Ungeformte Produkte sind Massen, Mörtel oder Zemente, die beim Versatz vor Ort als Verfüllmaterial gestampft in Bereichen eingesetzt werden, bei denen Steinformen zu komplex oder zu teuer wären. Wie Zemente und Mörtel versintern und verfestigen sie sich beim Anfahren des Ofens. Die Brennschwindung muss dabei kompensiert werden. Dies geschieht über die Fugen des Mauerwerks aus Mörtel und Zementen, ggf. müssen zusätzliche verbrennende Distanzmaterialien mit eingebracht werden, um die im Vergleich zur Schwindung des dünnen Fugenmaterials größere Dehnung der Steine beim Aufheizprozess optimal aufzufangen. Daneben gibt es noch besondere Funktionalprodukte wie Gas-spülsteine, Schieber, keramische Filter etc.

Zwei wichtige Begriffe sind *feuerfest* und *hochfeuerfest*. Sie bezeichnen Materialien nach der Eigenschaft des Auftretens der ersten Schmelze. Bei feuerfesten Materialien darf laut Definition die erste Schmelze im Stein selbst, ohne äußeren chemischen Eintrag, erst oberhalb von 1450 °C auftreten. Bei hochfeuerfesten Materialien liegt diese Temperatur bei 1840 °C. Dies ist auch aus dem binären System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ abzulesen (Abb. 7.3). Feuerfeste Materialien haben eine Zusammensetzung zwischen der von Mullit und einer Modifikation des SiO_2 . Hier liegt die Solidustemperatur bei 1590 °C. Da die Rohstoffe aber nie rein sind, sondern immer Verunreinigungen von u. U. einigen Masse-% an Fe, Mn, K, Na etc. besitzen, wird dadurch der Solidus in dem sich ergebenden polynären System gesenkt. 1450 °C ist da der praktische Wert. Hochfeuerfeste Materialien zeigen Zusammensetzungen zwischen Korund und Mullit. Hier ist die Solidus-Temperatur 1840 °C. Die Rohstoffe hierfür sind meist sehr rein, daher entsprechen diese 1840 °C auch dem praktischen Wert für hochfeuerfest. Basische Feuerfest-Materialien aus dem System CaO-MgO erfüllen diese Anforderung mit der Solidus-Temperatur von 2370 °C problemlos.

7.2.2 Schamottesteine

Schamotte ist wohl das älteste und in der Menge am meisten hergestellte Feuerfest-Material. Im einfachsten Fall stellt es einfach nur gebrannten Ton dar, der entweder zu Steinen oder Massen verarbeitet wird. In Abb. 7.5 sind die Zusammensetzungen

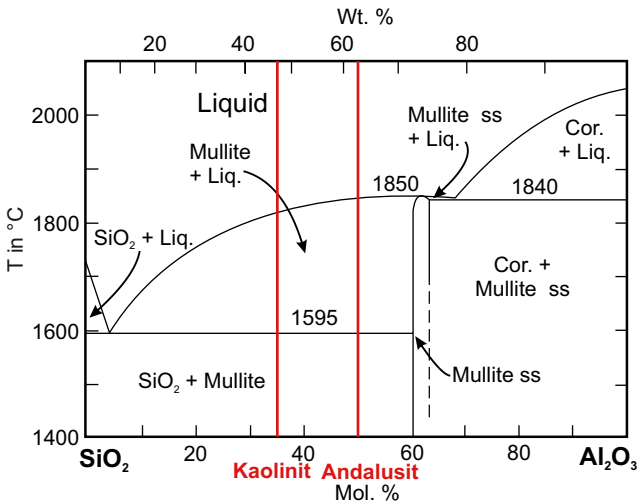


Abb. 7.5 Das binäre System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit eingetragener Lage verschiedener Rohstoffe. (Modifiziert nach American Ceramic Society, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I, Fig. 314, Abdruck mit Genehmigung der American Ceramic Society)

für verschiedene Rohstoffe im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ eingetragen. Potenzielle Rohstoffe wie Kaolin einerseits und Andalusit (resp. Sillimanit und Disthen) liegen im Bereich zwischen Mullit und den Modifikationen des SiO_2 .

Mit den Rohstoffen Kaolin oder anderen Tonen und Andalusit lässt sich die Zusammensetzung für den gewünschten Einsatz optimieren. Der Unterschied in der Schamottequalität liegt dabei nicht in der Solidus-Temperatur, sondern in der Menge der ersten auftretenden Schmelze (Anwendung des Hebelgesetzes zur Bestimmung der Mengen von Schmelze und Mullit). Je höher der Al_2O_3 -Gehalt, umso geringer die Schmelzmenge. Weiterhin ist diese Schmelze auch hoch SiO_2 -haltig, was sie sehr viskos macht. Die unterschiedlichen sauren Feuerfest-Materialien werden nach ihrem Al_2O_3 -Gehalt klassifiziert. Hochtonerdehaltige Steine werden aus Bauxit als Rohstoff hergestellt.

Verwendet man Andalusit, Sillimanit oder Disthen als Rohstoff, werden diese Steine Sillimanit-Steine genannt, obwohl sie aus Mullit und einer SiO_2 -Phase bestehen. In seltenen Fällen findet sich in geringsten Mengen eine glasig erstarrte Schmelze, in der sich Verunreinigungen von Alkalien/Erdalkalien gesammelt haben.

Die Qualität eines Steines zeigt sich im Auftreten einer Schmelze, der sich bildenden Schmelzmenge und dem Gefüge. Ein Prüfverfahren zeigt dies besonders anschaulich, die Druckerweichungskurve. Die Feuerfeststeine stehen im Mauerverband unter dem Auflastdruck der über ihnen stehenden Mauer. Im Versuch wird daher ein genormter zylindrischer Prüfkörper mit definierter Auflast in einem Ofen stetig aufgeheizt. In Abb. 7.6 sind die Prüfkurven eines Schamottesteines, Sillimanitsteines und Silikasteines vergleichend dargestellt.

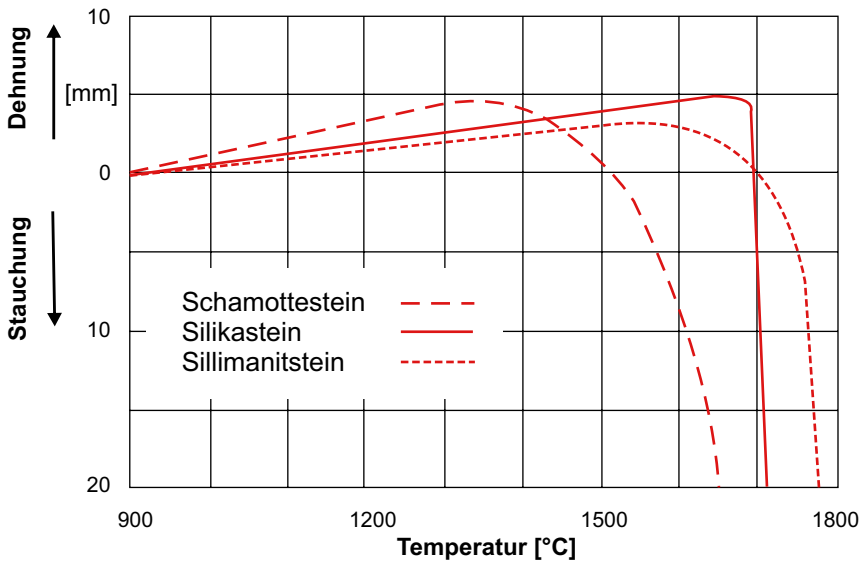


Abb. 7.6 Idealisierte Druckerweichungskurven von Schamotte-, Silika- und Sillimanitsteinen (Druck $0,2 \text{ N mm}^{-2}$, Höhe der Probekörper 50 mm)

Die Kurven zeigen unterschiedliches Verhalten: Der Schamottestein dehnt sich bis ca. 1330 °C aus und beginnt dann langsam zunehmend zu stauchen, bis er schließlich ab 1500 °C versagt. Schamottesteine werden aus Tonen hergestellt. Sie sind gute, aber keine hochwertigen Materialien. Aufgrund der Verunreinigungen, u. a. auch durch Belegung zwischen den Schichten, werden vom Rohstoff in erster Linie Alkali-/Erdalkali- und untergeordnet Eisen-Verunreinigungen eingebracht, die zu einer ersten geringen Schmelzbildung bei ca. 1330 °C führen. Dadurch wird der Kornverbund im Gefüge gelockert und durch die Auflast verschoben. Mit weiterer Temperaturerhöhung nehmen die Menge der Schmelze und damit die Verschiebung im Gefüge weiter zu, bis der Stein keine Stabilität zeigt, unabhängig davon, dass er nur teilweise aufgeschmolzen ist. Die Prüfkurve des Sillimanitsteines zeigt ein vergleichbares Bild, die erste Schmelzbildung und damit die Stauchung beginnen erst bei ca. 1520 °C. Hier ist Eisen als Hauptverunreinigung anzusehen, welche zu dieser vom Phasendiagramm abweichenden Temperatur der Schmelzbildung führt, während Alkalien eher untergeordnet auftreten. Obwohl diese erste Schmelze SiO₂-reich ist und damit eigentlich hochviskos sein sollte, muss aber noch der Eisengehalt berücksichtigt werden. Durch das Eisen in der Schmelze wird diese deutlich geringer viskos und der Abfall der Stabilität ist dann dramatischer. Vorgehend soll an dieser Stelle der Silikastein diskutiert werden. Diese Steine bestehen aus SiO₂ mit geringen Mengen an Calcium zur Bindung. Alkalien und Eisen sind auch hier als geringe Verunreinigungen vorhanden. Der Stein zeigt bis 1660 °C eine hervorragende Standfestigkeit, da wir hier aber nahe einer kongruent schmelzenden Verbindung sind, ist die Zunahme an Schmelze schnell sehr hoch und der dramatische Abfall ab 1690 °C zeigt ein komplettes Aufschmelzen.

Anhand dieser Prüfkurven lassen sich Aussagen über das Verhalten im Grenzbereich treffen. Unabhängig von der Temperatur, bei der die erste Schmelze auftritt, versagt der Silikastein sehr schnell, wogegen Sillimanit- und Schamottestein geringe Mengen sich bildender Schmelze im Gefüge noch auffangen können und nicht so dramatisch schnell versagen.

Schamottesteine werden als Ausmauerung in offenen Kaminen, Holzöfen, Drehrohröfen der Kalk- und Zementindustrie, in Brennöfen für grob- und feinkeramische Materialien etc. eingesetzt.

7.2.3 Silikasteine

Silikasteine bestehen zu mehr als 93 Masse-% aus SiO₂, bevorzugt Felsquarzit. Um eine keramische Bindung zu unterstützen werden ca. 3–4 Masse-% CaO hinzugegeben (Abb. 7.7).

Durch die Zugabe von CaO werden oberhalb vom Solidus bei 1436 °C geringe Schmelzmengen gebildet. Aufgrund der geringen Menge sind diese beim Einsatz unkritisch. Daher erscheinen die Steine auch leicht gelblich. Eisenverunreinigungen würden zu braunen Färbungen führen. Verunreinigungen der Rohstoffe mit Alkalien sind zu vermeiden.

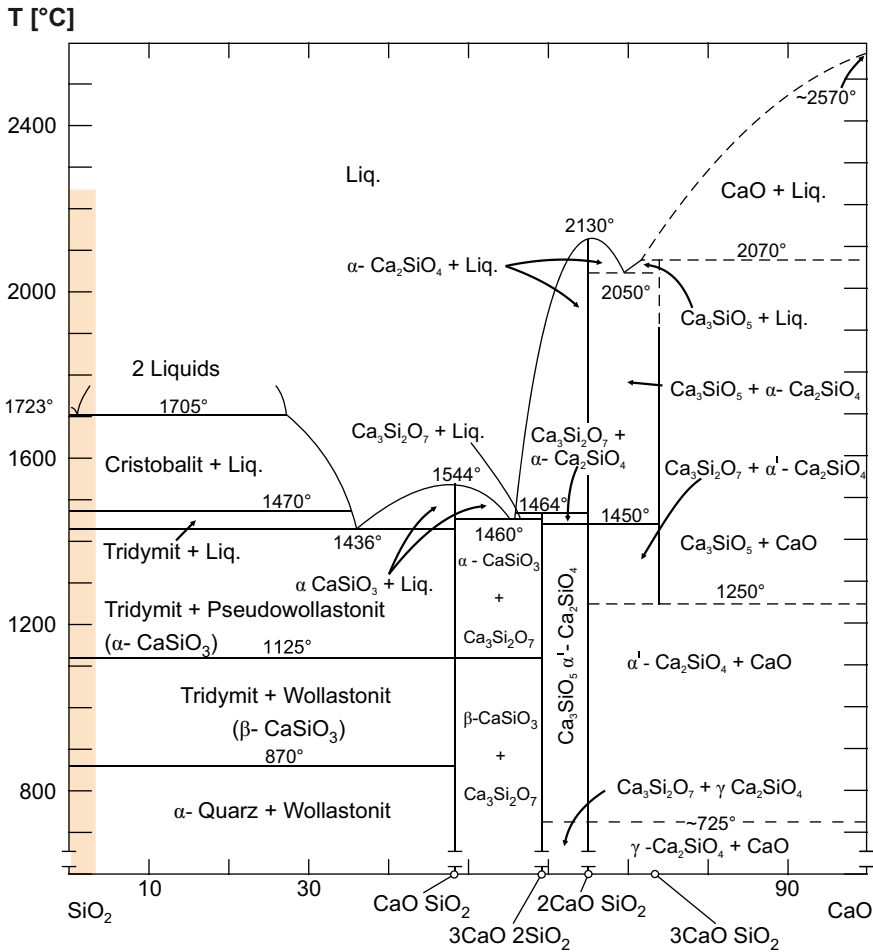


Abb. 7.7 Das binäre System SiO₂-CaO in Masse-% an Luft mit Markierung des Zusammensetzungsbereiches von Silikasteinen. (Modifiziert American Ceramic Society, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I, Fig. 237, Abdruck mit Genehmigung der American Ceramic Society)

Silikasteine besitzen hervorragende Eigenschaften im Hinblick auf die Temperaturwechselbeständigkeit (TWB). In Abb. 7.8 sind die Volumensprünge bei den Phasenumwandlungen verschiedener SiO₂-Modifikationen dargestellt.

Quarz zeigt bei 573 °C den Volumensprung von 0,8 % von Tief-Quarz zu Hoch-Quarz. Tief-Quarz zeigt eine deutliche Volumendehnung, Hoch-Quarz sogar eine Volumenschwindung mit zunehmender Temperatur. Der Volumensprung von Tief-Cristobalit zu Hoch-Cristobalit beträgt 2,8 % bei 270 °C, Tridymit zeigt zwei Volumensprünge von der Tief- zur Hoch-Modifikation bei 117 °C und 163 °C von je 0,2 %. Wie diese zwei Sprünge zu erklären sind, ist recht komplex und noch nicht befriedigend geklärt, beeinflusst aber das Einsatzverhalten der Silikasteine nicht.

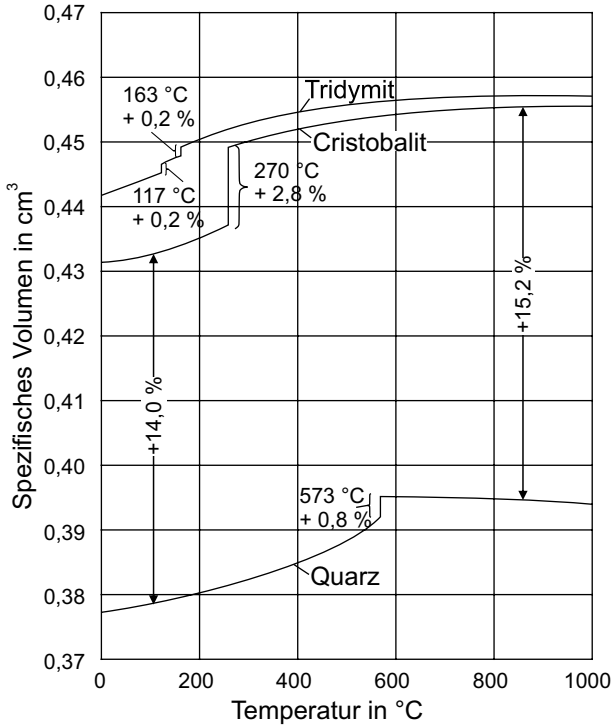


Abb. 7.8 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens von Quarz, Tridymit und Cristobalit. (Abbildung 100, S. 187 aus Salmang und Scholze 1982, mit freundlicher Genehmigung)

Der größte Volumensprung vollzieht sich von Hoch-Quarz zu Hoch-Cristobalit bzw. Hoch-Tridymit mit 15,2 % bzw. 15,6 % (aus Diagramm abgeschätzt). Die zerstörerische Wirkung der Phasenumwandlung von Hoch-Quarz zu Hoch-Cristobalit wird in Abb. 7.9 deutlich.

In Abb. 7.10 ist die Phasenentwicklung bei der Herstellung von Silikasteinen dargestellt. Das Diagramm wurde experimentell für unterschiedliche Brennzyklen erstellt. Die Phasen wurden nach Abkühlung qualitativ mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestimmt. Es wurden jeweils die Tieftemperaturmodifikationen gefunden. Im Einsatz liegen im Stein die jeweiligen Hochtemperaturmodifikationen vor. Die Glasphase wurde mikroskopisch mittels Bildanalyse bestimmt und mit den Diffraktometriedaten verrechnet. Sie liegt beim Einsatz als Schmelze vor. Aufgrund der Komplexität dieser Bestimmung sind die Werte nur als qualitativ anzusehen.

Die Rohstoffe für die Silikasteine werden keramisch aufbereitet und geformt, gefolgt vom Brennprozess bei ca. 1450 °C an Luft. Zu Beginn bildet sich ca. 10 % Schmelze, die im Diagramm als Glas bezeichnet wird. Der Quarz wandelt sich in Hochquarz um und danach sukzessive erst in Hoch-Cristobalit (metastabil), dann in Hoch-Tridymit. Beim Aufheizprozess findet bei 800–1000 °C der größte

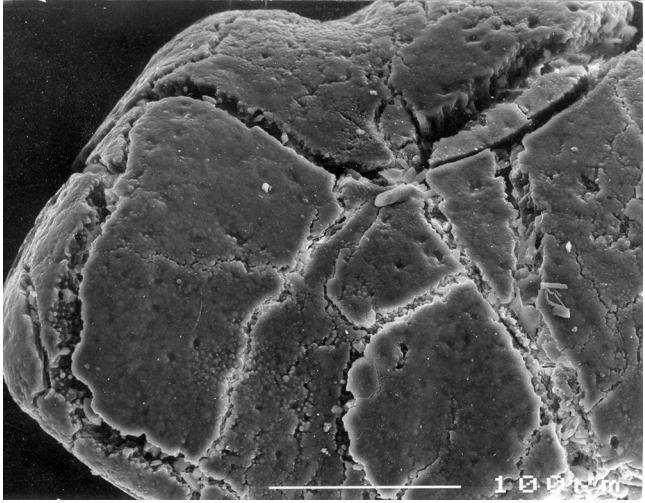


Abb. 7.9 „Aufplatzens“ eines Quarzkornes bei der Umwandlung zu Hoch-Cristobalite

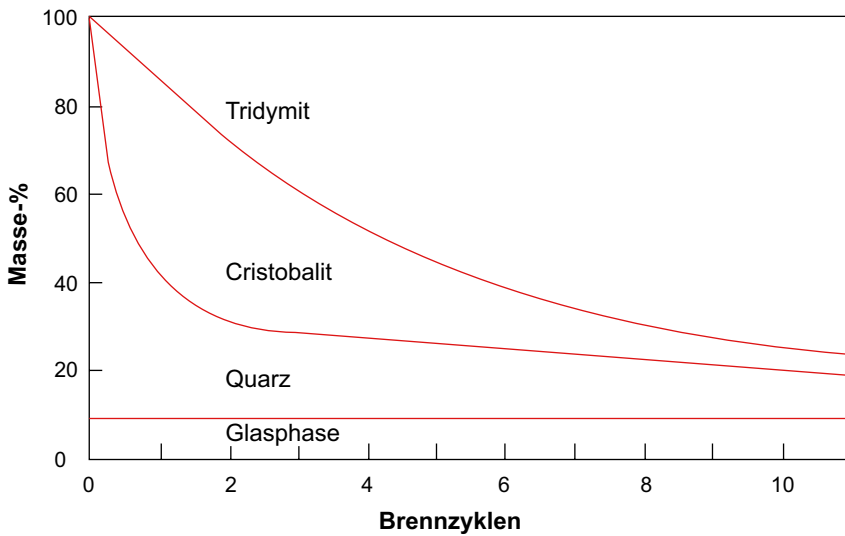


Abb. 7.10 Idealierte Phasenentwicklung in Silikasteinen in Abhängigkeit der Brennzyklen bei 1450 °C in Luft für jeweils sechs Stunden in Masse-%

Volumensprung der Steine statt, da hier die Umwandlungen zu Hoch-Cristobalite bzw. Hoch-Tridymite ablaufen. Der Schmelz- resp. Glasanteil wird während der Einsatzdauer der Steine immer etwa 10 % betragen. Die Hoch-Quarz- bzw. Hoch-Cristobalite-Anteile verringern sich im Einsatz, der Stein nähert sich immer mehr dem Gleichgewichtszustand. Rest-Quarz und teilweise Rest-Cristobalite bleiben aber immer vorhanden. Der Grund dafür liegt darin, dass einige Körner im Gefüge

durch die Phasenumwandlungen und Gefügedehnungen lokal unter deutlichen Druck gesetzt werden. Hoch-Tridymit und Hoch-Cristobalit sind aber nicht druckstabil, und so erhalten sich Kerne aus Hoch-Quarz. Der Rest-Cristobalit wird durch geringe Mengen an Na und/oder K stabilisiert. Beim Abkühlen des vorgebrannten Silikasteines treten keine großen Volumensprünge mehr auf, da die Phasen Hoch-Tridymit, Hoch-Cristobalit und Hoch-Quarz aufgrund der Art der Phasenumwandlungen dem Weg der displaziven Umwandlung folgen (Abb. 7.2) und sich in die jeweilige Tief-Form umwandeln. Die Volumensprünge dahin sind recht gering, und die Schmelze hilft auch dem Gefüge dies aufzufangen. In Abb. 7.11 ist die thermische Ausdehnung von Silikasteinen dargestellt.

Beim Einsatz von Silikasteinen werden diese nur einmalig von Normaltemperatur aufgeheizt, und dabei muss die Dehnung von ca. 1,3 % bis ca. 600 °C durch die Fugen aufgefangen werden. Ab 600 °C bis zur Einsatzgrenze von 1400 °C existiert praktisch keine thermische Ausdehnung. Das macht diese Steine ideal für den Einsatz in Bereichen, in denen häufige Temperaturwechsel unumgänglich sind, z. B. in Koksbrandöfen, wo zwischen Befüllung mit „kalter“ Kohle und dem Herausdrücken des „heißen“ Koks aus dem Ofen ständig Temperaturschwankungen zwischen 700 und 1400 °C auftreten. Nur erhöhte Gehalte an Restquarz können für die Qualität der Silikasteine kritisch sein, da sich Quarz beim Einsatz unter hohen Temperaturen nachträglich in Cristobalit umwandelt und die damit verbundene Volumenexpansion zum „Nachwachsen“ der Steine führt.

Der Einsatz von Silikasteinen erfolgt in Koksbrandöfen, in Glaswannen (Wanne wie Decke), an Deckeln von Elektroöfen etc.

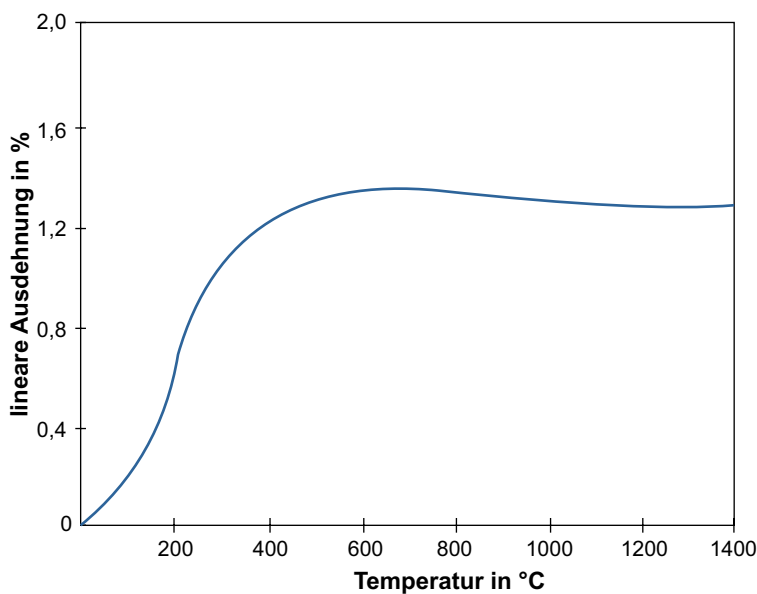


Abb. 7.11 Idealisierte thermische Ausdehnungskurve eines Silikasteines

7.2.4 *Basische Feuerfest-Materialien*

Die basischen Feuerfest-Materialien werden aus den Rohstoffen Kalk-, Dolomit- oder Magnesitstein hergestellt. Eine Sonderstellung nimmt der sog. Seewasser-Magnesit (oder *Dead Sea Periclase*) ein, bei dem das Magnesium über ein spezielles Verfahren aus Salzlauge gewonnen wird. Nach dem Brennprozess haben sich in den Steinen Gefüge ausgebildet, die den binären Phasengleichgewichten des Systems CaO-MgO entsprechen. Die basische Seite der Feuerfest-Materialien wird auch als die „schwarze Seite“ der Feuerfestkunde bezeichnet.

Beim Brennen von Kalk-, Dolomit- oder Magnesitstein wird neben CaO auch MgO gebildet. MgO ist kaum hygroskopisch, CaO dagegen sehr. Dies ist ein großes Problem bei der Lagerung und dem Transport. Die aufbereiteten vorgebrannten Rohstoffe werden mit Kohlenstoffpech oder Epoxidharz gebunden. Dadurch wird eine Hydratation während der Lagerung und dem Transport verhindert. Nach dem Einbau der Steine werden während des Aufheizens das Pech, der Kohlenstoff und das Epoxidharz ausgebrannt, und dieser Volumenverlust kompensiert sich durch die Wärmedehnung des Mauerwerks.

Neben den genannten Produkten sind als basische Feuerfest-Materialien auch Chrom-Magnesit-Steine (CM-Steine) oder Olivin und Chromit als direkte Rohstoffe (Forsterit- und Spinellsteine) im Einsatz.

Die Verwendung von basischen Feuerfest-Materialien erfolgt in Transportgefäßen für die Eisen- und Stahlindustrie, in Stahlkonvertern, etc.

7.3 Prüfverfahren von Feuerfest-Materialien

Es gibt unzählige Prüfverfahren im Bereich der Feuerfestkunde. Oft sind diese Verfahren empirisch entwickelt bzw. haben sich in ihrer Aussagefähigkeit bezüglich der Einsatzbedingungen bewährt, obwohl sie in ihrer Art manchmal wenig mit der Realität zu tun haben. An dieser Stelle sollen einige wenige ausgewählte Prüfverfahren kurz vorgestellt werden.

7.3.1 *Abriebbeständigkeit*

Bei diesem Verfahren werden die Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen (20 °C, 1000 °C und 1400 °C) mittels Strahlabrieb oder Schleifabrieb auf ihre Haltbarkeit getestet. Dabei spielen Eigenschaften wie Porosität, Kalt-/Heißdruckverhalten und Kalt-/Heißbiegefestigkeit als Teilaspekte eine große Rolle. Die Abriebfestigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur ab, Korrosion des Steines und Atmosphäre sind weitere kritische Parameter.

Tab. 7.1 Mineralneubildungen bei Alkalioxidangriff auf Alumina-Silika-Werkstoffe. SP Schmelzpunkt; ZP Zersetzungspunkt. (Daten aus Routschka 2001)

Saure Schamottesteine (unter 30 % Al₂O₃)			
Feldspäte	Kalifeldspat	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$	ZP 1150 °C
	Albit	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$	SP 1118 °C
Schamotte und aluminareiche Steine (30–80 % Al₂O₃)			
Feldspatartige Minerale	Kaliophililit	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$	SP 1785 °C
	Nephelin	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$	SP 1626 °C (Dichte ~ 2,6 g cm ⁻³)
	Leucit	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$	SP 1693 °C
	Kalsilit	$K_2O (Na_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$	
	Nosean	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot Na_2SO_4$	
(bei gleichzeitigem SO ₃ -Angriff z. B. in Glaswannengitterungen)			
Korundstein (über 80 % Al₂O₃)			
	$\beta - Al_2O_3 K_2O (Na_2O) \cdot 11 Al_2O_3$		(Dichte ~ 3,3 g cm ⁻³)
	Alkalialuminat $K_2O (Na_2O) \cdot Al_2O_3$		(Hygroskopisch)

7.3.2 Alkalioxid-Bursting

Die Reaktion von Alkalioxiden und -dämpfen oberhalb von 800 °C mit Feuerfeststeinen führt oftmals zu einer Korrosionsschicht von verschiedenen Phasen, die aufgrund der unterschiedlichen Volumina zu großflächigen Abplatzungen und damit zu einer dramatischen Korrosion führen können (Tab. 7.1). Die Bildung von glasartigen schmelzflüssigen Oberflächenschichten ist eine weitere Art dieser Korrosion.

7.3.3 Druckerweichen – Druckfeuerbeständigkeit

Bei diesem Prüfverfahren wird ein Prüfkörper bei konstanter Auflast einer stetig steigenden Temperatur unterworfen und dabei die Dehnung bzw. Schwindung registriert (vgl. Abb. 7.6). Je nach Art und Menge der sich bildenden Schmelze ändert sich die Standfestigkeit des Steines, bis es zu einem Komplettversagen durch Zerstörung/Aufschmelzung kommt. Hiermit kann man Aussagen über Einsatztemperaturen und über das Verhalten im Grenzbereich machen.

Diese Eigenschaften werden durch Gefüge sowie Art, Menge und Eigenschaften sich bildender Schmelzen und die Porosität bestimmt.

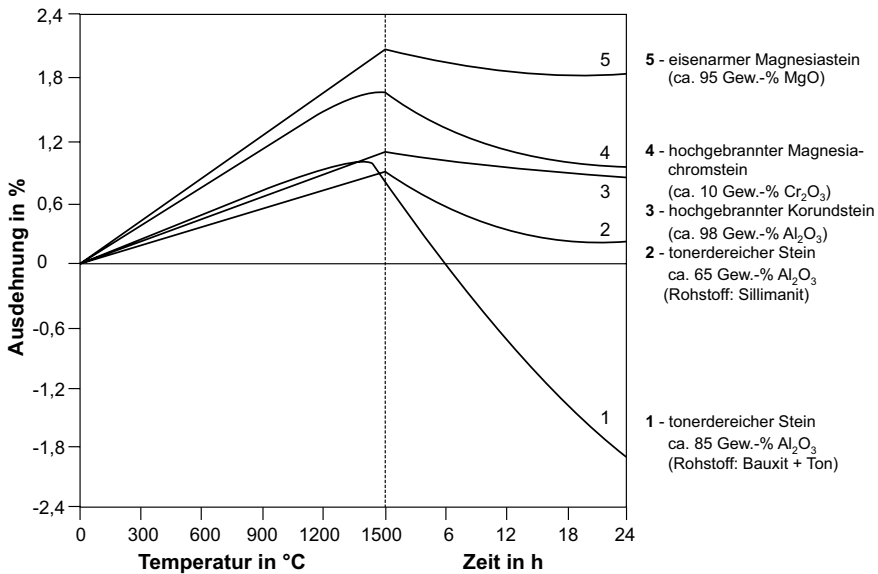


Abb. 7.12 Druckfließverhalten von feuerfesten Steinen bei 1550 °C und 0,2 N mm⁻² Druck an Luft. (Modifiziert nach Didier-Werke 1990)

7.3.4 Druckfließen

Die Prüfung des Druckfließens wird mit einem Probekörper bei konstanter Auflast geprüft. Die Temperatur wird kontinuierlich bis 1550 °C erhöht und dann die zeitliche Entwicklung der Schwindung detektiert. Damit wird die zeitliche Verformung bei konstantem Druck und gleichbleibender Temperatur beurteilt (Abb. 7.12).

Bis 1500 °C dehnt sich der Stein aus. Nach Erreichen der Prüftemperatur zeigt sich bei den Steinen eine Schwindung unterschiedlicher Art. Diese Schwindung kann unterschiedliche Ursachen haben. Einerseits sind Umkristallisationseffekte zu beobachten, bei denen sich die Kristallite im Gefüge in ihrer Dimension ändern. Dies kann über Festkörperdiffusion oder beschleunigt über die Anwesenheit einer Schmelze ablaufen. Andererseits können sich mit der Zeit größere Schmelzmengen kumulieren, die ein „Setzen“ des Gefüges bewirken. Die Schmelze wird zur Seite bzw. in den Porenraum gedrückt, bis das nicht geschmolzene Stützkorn die Stabilität des Gefüges wieder gewährleistet. Bei diesen Effekten sind Verunreinigungen und die Liquidus-Temperaturen der Oxid-Systeme ausschlaggebend für das Schwindungsverhalten. Meist fängt sich dieser Schwindungsprozess nach einiger Zeit wieder, das Gefüge hat sich trotz Schmelzanteil stabilisiert. Die Schmelzmengen, die für diese Effekte verantwortlich sind, bewegen sich im einstelligen Prozentbereich.

7.3.5 Elastizitätsmodul

Die Bestimmung des Elastizitätsmodules dient zur Abschätzung der mechanischen und thermomechanischen Beanspruchung. Dabei führen verschiedene Methoden zu unterschiedlichen Werten. Der Elastizitätsmodul beschreibt das Verhältnis zwischen Spannung und reversibler Verformung.

7.3.6 Gasdurchlässigkeit

Die Gasdurchlässigkeit beschreibt die Eigenschaft, Gase bei Druckunterschied strömen zu lassen. Sie wird im Wesentlichen durch durchströmbare Poren mit Durchmessern $> 10 \mu\text{m}$ bestimmt (Abb. 2.10 in Kap. 2). Es besteht eine statistische Abhängigkeit zwischen offener Porosität und Gasdurchlässigkeit. Feinstporige Steine mit hoher Porosität können praktisch gasundurchlässig sein. Risse im Stein können das Verhalten im Einsatz stark verändern.

7.3.7 Heißbiegefestigkeit/Heißdruckfestigkeit

Die Heißbiegefestigkeit/Heißdruckfestigkeit wird unter konstanter Temperatur an länglichen, balkenförmigen Prüfkörpern durchgeführt, die an zwei Stellen aufliegen. Dazwischen drückt von oben ein Stempel mit steigendem Druck auf diesen Prüfkörper und die Verformung wird gemessen.

7.3.8 Porosität und Porengrößenverteilung

Die Porosität ist eine wichtige Kenngröße zur Beurteilung von Infiltrations- sowie Dämmverhalten und Stabilität feuerfester Materialien. Nur die offene Porosität kann über unterschiedliche Messverfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der geschlossenen Porosität ist nicht trivial, sie kann entweder mikroskopischbildanalytisch im Schliiff grob abgeschätzt oder, wie in Abb. 7.13 dargestellt, eingegrenzt werden. Das Quecksilber-Einpressverfahren gibt Informationen zu Poren zwischen $0,001\text{--}500 \mu\text{m}$, das Wasser-Luft-Verdrängungsverfahren zu Poren zwischen $0,5\text{--}100 \mu\text{m}$. Dicht gebrannte Steine zeigen typischerweise Porengrößen von $0,1\text{--}250 \mu\text{m}$, mit einem Hauptbereich von $1\text{--}50 \mu\text{m}$. Bei Feuerbetonen findet sich ein hoher Porenanteil unter $1 \mu\text{m}$. Werte von $10\text{--}20 \%$ Gesamtporosität für nicht schmelzgegossene Steine sind typisch. In Abb. 7.13 sind verschiedene Arten der Porosität mit Möglichkeiten der Bestimmung dargestellt.

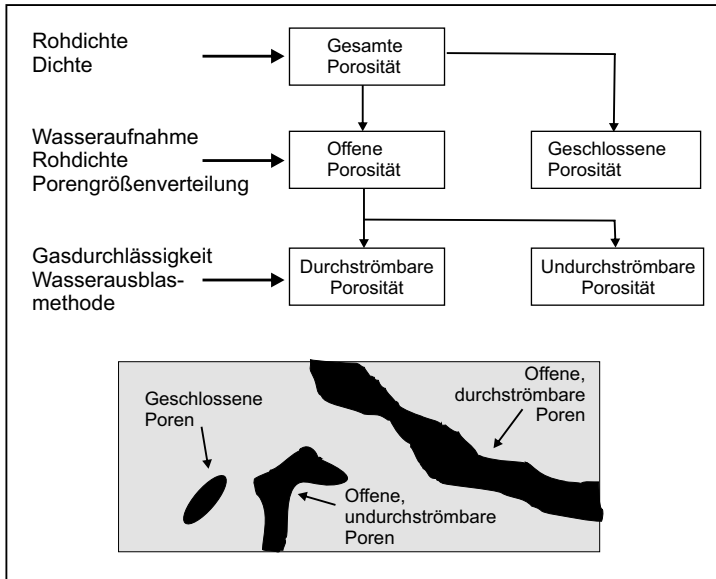


Abb. 7.13 Darstellung der verschiedenen Arten der Porosität mit Möglichkeiten der Bestimmung. (Modifiziert nach Routschka 2001)

7.3.9 Temperaturwechselbeständigkeit (TWB)

Die Temperaturwechselbeständigkeit ist wohl die wichtigste Eigenschaft feuerfester Materialien. Feuerfest-Materialien unterliegen oft großen Temperaturschwankungen. Dies resultiert aufgrund der thermischen Ausdehnung letztendlich in einer Zerrüttung und damit der Zerstörung des Gefüges. Die meisten Feuerfest-Materialien bleiben ununterbrochen über ihre ganze Lebensdauer bei möglichst gleichbleibender Temperatur, um den Verschleiß aufgrund der Beanspruchung durch die Temperaturwechsel möglichst gering zu halten.

Ein Prüfverfahren zur TWB ist die *Wasserabschreckmethode*. Dabei wird die Probe auf 950 °C erhitzt und in Wasser abgeschreckt. Nach einer definierten Zahl dieser Zyklen wird der Prüfkörper zu Art und Stärke von Rissbildung beurteilt. Bei der *Luftabschreckmethode* besteht der Prüfzyklus aus Erhitzen auf 950 °C gefolgt von einem Anblasen mit Pressluft für eine definierte Zeit. Der *Ribbon-Test* besteht aus einem Prüfzyklus, bei dem der Probekörper in Form einer Platte einseitig mit einem Gasbrenner erhitzt wird und dann mit Pressluft abgeschreckt wird. Nach einer definierten Zahl der jeweiligen Zyklen wird der Prüfkörper visuell auf Art und Stärke von Rissbildung beurteilt. Das Schadensbild ist bei all diesen Tests stark vom Steinformat aufgrund der davon abhängigen Möglichkeit der Wärmeleitung abhängig.

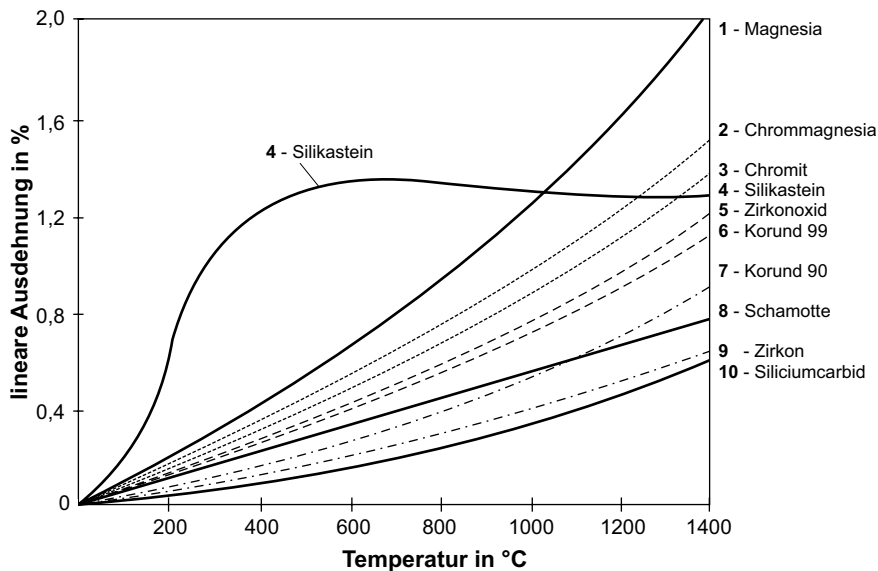


Abb. 7.14 Thermische Ausdehnung feuerfester Steine. (Modifiziert nach Didier-Werke 1990)

7.3.10 Thermische (Aus-)Dehnung

Bei der thermischen Dehnung wird die geometrische Ausdehnung eines länglichen Prüfkörpers bei steigender Temperatur gemessen (Abb. 7.14).

7.3.11 Wärmeleitfähigkeit (WL)

Die Wärmeleitfähigkeit ist eine Größe, die über verschiedene Verfahren geprüft wird.

Bei der Heißdrahtmethode werden kreuzförmig auf dem Probestein angelegte Drähte beheizt und die Temperatur des Steines in definierten Abständen dazu gemessen. Kalorimeterverfahren sind recht aufwendig durchzuführen und weisen recht hohe Fehler bezüglich Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von $\pm 15\text{--}20\%$ auf.

Folgende allgemeine Aussagen lassen sich treffen:

- Mit steigender Porosität und verringernder Porengröße sinkt die WL.
- Bei wärmedämmenden Werkstoffen findet sich für jede Temperatur eine bestimmte optimale Rohdichte (Porosität).
- Mikroporöse Wärmedämmstoffe können eine niedrigere WL als Luft besitzen.

- Bei keramischen Faserwerkstoffen (Porosität $> 90 \%$) nimmt die WL mit zunehmender Packungsdichte ab.
- Atmosphäre und Druck beeinflussen die WL.

Weiterführende Literatur

American Ceramic Society (1964) Phase diagrams for ceramists. Diverse Bände, ständig erweitert, Westerville

Didier-Werke AG (1990) Feuerfeste Werkstoffe und ihre Merkmale. Didier-Werke AG, Wiesbaden, S 104

Routschka G (2001) Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, 3. Aufl. Vulkan-Verlag, Essen

Salmang H, Scholze H (1982) Keramik Teil 1, 6. Aufl. Springer, Berlin

Kapitel 8

Mineralische Werkstoffe in der Elektrotechnik/Elektronik



Obwohl metallische Werkstoffe in der Elektrotechnik und Elektronik eine dominierende Rolle spielen, sind nichtmetallische Materialien in verschiedenen Einsatzgebieten unersetzbar (Hofmann und Spindler 2013). Nichtmetallische mineralische Werkstoffe werden beispielsweise als Dielektrika bzw. Ferroelektrika, Piezoelektrika, Halbleiter oder Isolatoren verwendet. Im Folgenden soll auf einige Charakteristika dieser Materialien eingegangen werden.

8.1 Dielektrika und Ferroelektrika

Bei keramischen Materialien sind, im Gegensatz zu Metallen, die Elektronen wegen ionischer oder kovalenter Bindung relativ fest an den Kern gebunden. Daher haben solche Materialien eine geringe Elektronenleitfähigkeit ($< 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) bzw. einen hohen spezifischen Widerstand ($> 10^{10} \Omega \text{ cm}$). Im elektrischen Feld tritt nicht wie bei Metallen ein Ladungstransport durch Elektronenwanderung ein, sondern es erfolgt lediglich eine Ladungsverschiebung (= dielektrische Verschiebung), die zu einer *Polarisation* und damit zur Entstehung eines elektrischen Dipolmomentes führt. Die Dielektrizität beschreibt also die Entstehung elektrischer Dipole durch Elektronen- und/oder Ionenpolarisation im elektrischen Feld.

Entsprechend ihres Auftretens können vier Arten der Polarisation unterschieden werden (Abb. 8.1).

Das dielektrische Verhalten von Materialien wird durch die Dielektrizitätskonstante ϵ (oder Permittivitätszahl) gekennzeichnet, die das Verhalten eines Nichtleiters im elektrischen Feld beschreibt. Diese Eigenschaft wird in der Elektrotechnik in Kondensatoren oder Kapazitäten ausgenutzt, indem durch Verschiebung einer elektrischen Ladung eine Polarisation auftritt. Die Polarisierbarkeit α eines Stoffes ist mit der Dielektrizitätskonstante ϵ über die Beziehung $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$ verknüpft. Dabei spielt die Ionenpolarisation bei anorganisch-nichtmetallischen Werkstoffen die größte Rolle.

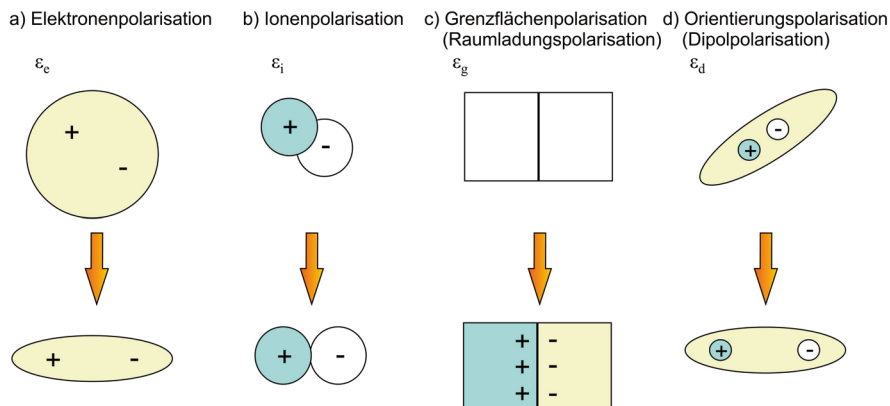


Abb. 8.1 Arten der Polarisierung im elektrischen Feld

Tab. 8.1 Dielektrizitätskonstante ϵ ausgewählter anorganisch-nichtmetallischer Werkstoffe

Verbindung		ϵ (25 °C, 10 ⁶ Hz)
Bariumtitanat		> 3000
TiO ₂	c-Achse	89
	⊥ c-Achse	173
Al ₂ O ₃	c-Achse	8,6
	⊥ c-Achse	10,5
Bleisilikatglas		19
MgO		9,6
CNS-Glas		7
Mullit		6,5
Quarz		4,7
Kieselglas		4

Die Dielektrizitätskonstante kann in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen eine große Schwankungsbreite erreichen (Tab. 8.1). Dabei weisen Materialien mit symmetrischem, unpolarem Aufbau (z. B. Kieselglas) die niedrigsten Werte auf, während eine Reihe von Verbindungen starke Richtungsabhängigkeiten zeigen (z. B. TiO₂). Auch Gefügebildung und Porosität von keramischen Werkstoffen beeinflussen ϵ .

Da die Ladungen an Massen gebunden sind, folgen die Ladungsverschiebungen den Gesetzen einer erzwungenen Schwingung. Zwischen erregender und erzeugter Schwingung treten Phasenverschiebungen auf, und ein Teil der elektrischen Energie wird in Wärme umgesetzt. Man spricht hier von dielektrischem Verlust, gemessen durch die Verschiebung δ des Phasenwinkels zwischen Strom und Spannung. Der dielektrische Verlust wird charakterisiert durch den Verlustwinkel $\tan \delta$

(Verlustfaktor). Auch hier treten in Abhängigkeit von den Werkstoffeigenschaften starke Schwankungen auf (Tab. 8.2).

Der Verlustwinkel $\tan \delta$ nimmt mit steigender Temperatur zu, aber mit steigender Frequenz ab. So kann $\tan \delta$ von Hartporzellan beispielsweise von $200 \cdot 10^{-4}$ bei 50 Hz auf $80 \cdot 10^{-4}$ bei 1 MHz abgesenkt werden. Die besten dielektrischen Eigenschaften sind also bei tiefen Temperaturen und hohen Frequenzen zu erreichen (Baumgart et al. 1984).

Die historische Entwicklung seit den 30iger-Jahren des 20. Jahrhunderts zeigt, dass dielektrische keramische Werkstoffe vor allem auf der Basis von Titanoxid (TiO_2 und Erdalkali-Titanate) entwickelt wurden und werden (Abb. 8.2). Derartige Materialien besitzen spezifische Eigenschaften für dielektrische, ferroelektrische und piezoelektrische Anwendungen. Ein großer Vorteil dieser Verbindungen liegt vor allem in der umgekehrten Proportionalität von dielektrischer Konstante ϵ und geometrischer Größe. Dadurch sind sie insbesondere als Kondensatorwerkstoffe für die Miniaturisierung von Bauteilen geeignet.

Tab. 8.2 Dielektrischer Verlust für ausgewählte Werkstoffe

Werkstoff	Verlustwinkel $\tan \delta$ (in 10^{-4})
Gläser	4–15
Korundkeramik	5–10
Titanatkeramik	5–300
Silikatkeramik	200–1000

Abb. 8.2 Historische Entwicklung dielektrischer Werkstoffe



Neben der reinen sogenannten Rutil-Keramik sind vor allem Erdalkali-Titanate von Interesse. In dieser Gruppe nimmt die dielektrische Konstante mit zunehmender Atommasse der Kationen zu: von ca. 20 für MgTiO_3 über ~ 150 (CaTiO_3) und 250–300 (SrTiO_3) bis 1500 für BaTiO_3 . Damit übertreffen die Erdalkalititanate in vielen Eigenschaften die konventionellen TiO_2 -Keramiken.

Im System BaO-TiO_2 hat das kongruent schmelzende BaTiO_3 die größte Bedeutung als technischer Werkstoff. Im Phasensystem ist zwischen Schmelztemperatur und etwa 1460°C das hexagonale $\alpha\text{-BaTiO}_3$ stabil, welches unterhalb von 1460°C in das kubische $\beta\text{-BaTiO}_3$ (Perowskit-Struktur) und schließlich bei 120°C in das tetragonale $\gamma\text{-BaTiO}_3$ übergeht (Abb. 8.3). Die Temperatur von 120°C wird auch als Curie-Temperatur (T_c) bezeichnet. Das ist die Temperatur, oberhalb derer ein Verlust der spontanen Polarisation (und damit der Ferroelektrizität) auftritt. Unterhalb von 120°C ist Bariumtitanat also ferroelektrisch, während es bei Temperaturen $> 120^\circ\text{C}$ dielektrische Eigenschaften aufweist. Die β -/ γ -Umwandlung ist außerdem von besonderem Interesse, da hier die Dielektrizitätskonstante einen maximalen Wert aufweist.

Grundlage für die Ferroelektrizität von Bariumtitanat ist die Perowskit-Struktur (Abb. 8.3). Durch das große Barium-Ion werden bei Temperaturen unterhalb 120°C sterische Effekte hervorgerufen, die eine tetragonale Verzerrung bewirken. Das Titan-Ion kann in Richtung der z -Achse zwei gleichwertige Positionen einnehmen, sodass es bei der Verschiebung geladener Ionen zur Ausbildung von Dipolen kommt. Die Dipolmomente mehrerer Zellen können im Mikrobereich gekoppelt sein und es

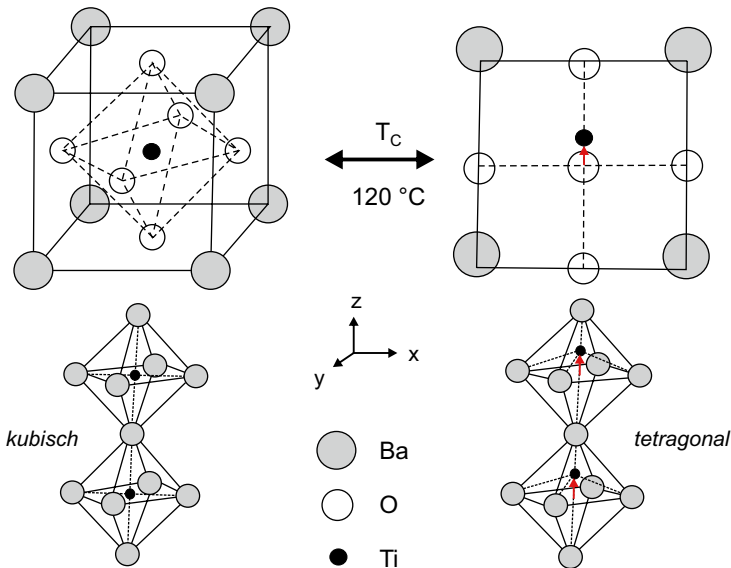


Abb. 8.3 Elementarzelle von Ba-Titanat (BaTiO_3); oberhalb der Curie-Temperatur von 120°C liegt ein Symmetriezentrum vor (kubisch), während unterhalb 120°C die Ti-O Kette spontan in z -Richtung polarisiert (tetragonal ohne Symmetriezentrum)

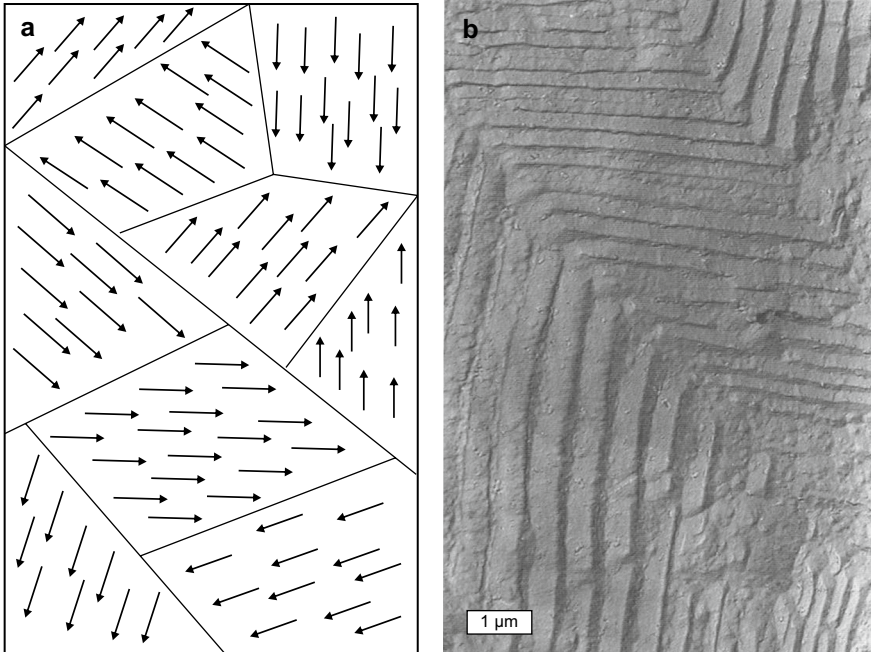


Abb. 8.4 (a) Generelles Schema der Mikrodomänen gleicher Polarisation (Weiss-Dömanen); (b) elektronenmikroskopische Aufnahme einer Domänenstruktur in ferroelektrischem Material. (Modifiziert nach Baumgart et al. 1984)

kommt zur spontanen Polarisation und damit zur Ausbildung der Ferroelektrizität. Mikrodomänen gleicher Polarisation werden auch als Weiss-Domänen bezeichnet (Abb. 8.4). Ferroelektrizität kommt also nur in Kristallen vor, in denen die Struktur eine polare Achse zulässt. Durch Anlegen einer Spannung kann die elektrische Polarisation in Ferroelektrika auch umgepolt werden.

Die dielektrischen Eigenschaften des Bariumtitanats lassen sich durch Kombination mit anderen Erdalkali-Titanaten verändern. So lässt sich z. B. die Curie-Temperatur von 120 °C auf Raumtemperatur verschieben und damit das Maximum der dielektrischen Werte in einen günstigeren Anwendungsbereich verlegen (Abb. 8.5).

Neben den Titanaten sind auch verschiedene Zirkonate, Niobate, Tantalate und Stannate mit Perowskit-Struktur potenzielle ferroelektrische Materialien, die gleichzeitig piezo- und pyroelektrisch sind. Ausgehend von der allgemeinen Formel



mit:

A $K^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, La^{3+}$

B $Ga^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Sn^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}$

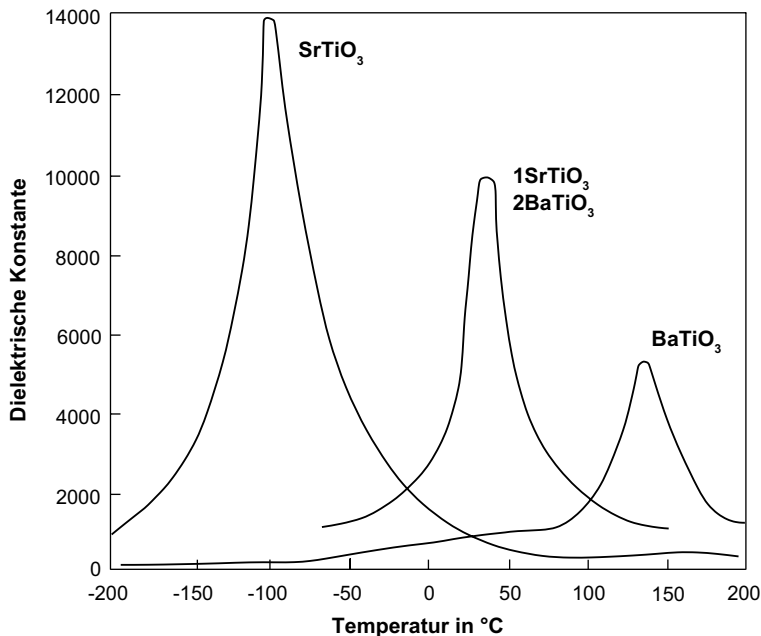


Abb. 8.5 Dielektrische Konstanten von SrTiO_3 , BaTiO_3 und einer Mischung als Funktion der Temperatur. (Modifiziert nach Hecht 1976)

sind verschiedene Kombinationen möglich. Durch gekoppelte Substitution können auch „komplexe Perowskite“ verschiedener Zusammensetzung mit optimierten Eigenschaften hergestellt werden. So existiert zum Beispiel im System PbTiO_3 - PbZrO_3 eine lückenlose Reihe fester Lösungen, die noch bessere Eigenschaften besitzen als BaTiO_3 . Diese Werkstoffe werden als PZT-Keramiken bezeichnet. Sie sind stärker ferroelektrisch, haben eine höhere Curie-Temperatur und eine größere remanente Polarisation.

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften finden di- und ferroelektrische keramische Werkstoffe viele Anwendungen in der modernen Industrie und Technik. Sie stellen die Grundlage für Sensorwerkstoffe für Temperaturmessungen und Schalter dar oder werden als dielektrische Resonatoren in Mikrowellenschwingkreisen der Kommunikationstechnik eingesetzt. Weitere Anwendungen finden sich im militärischen Bereich (Radar, Waffensysteme), in Mobiltelefonen oder Satellitenanlagen.

Hervorzuheben sind auch sog. keramische Kaltleiterwerkstoffe auf Bariumtitanat-Basis. Es handelt sich hier um ferroelektrische keramische Widerstände mit Halbleitereigenschaften. Charakteristisch für diese Werkstoffe ist der starke Anstieg des Widerstands bei der Curie-Temperatur. Unterhalb der sog. Sprungtemperatur T_{Spr} liegt normales Halbleiterverhalten vor. Oberhalb von T_{Spr} steigt der Widerstand stark an und fällt dann bei T_{max} wieder ab, was einem normalen Halbleiterverhalten entspricht.

8.2 Piezoelektrische Werkstoffe

Die Piezoelektrizität (auch piezoelektrischer Effekt oder Piezoeffekt) beschreibt die Änderung der elektrischen Polarisierung und das damit verbundene Auftreten einer elektrischen Spannung an Festkörpern bei der gerichteten elastischen Verformung. Der Piezoeffekt wurde erstmals 1880 von den Gebrütern Curie an Turmalin-Kristallen beobachtet.

Piezoelektrizität ist gebunden an Kristalle ohne Symmetriezentrum (z. B. Quarz, BaTiO_3 , LiNbO_3). Durch mechanischen Druck oder Zug in Richtung der polaren kristallografischen Achse bilden sich durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte (Kationen, Anionen) Dipole innerhalb der Elementarzelle, die in der Summe zu entgegengesetzten Ladungen an den Kristallenden führen (Abb. 8.6). Umgekehrt bewirkt das Anlegen einer elektrischen Spannung die mechanische Deformation des Kristalls. Dieser Effekt wird als Elektrostriktion oder inverser Piezoeffekt bezeichnet.

Lange Zeit war Quarz mit seinen hervorragenden piezoelektrischen Eigenschaften bevorzugtes Kristallmaterial auf vielen Gebieten, insbesondere zur Frequenzstabilisierung in Schwingkreisen (sog. Schwingquarz). Zum Einsatz kamen hierbei sowohl hochreine natürliche Kristalle aus Pegmatiten und hydrothermalen Lagerstätten als auch synthetische Kristalle, die im Hydrothermalverfahren gezüchtet wurden. Wichtig für die Funktion ist die kristallografische Orientierung der Schwingplatte, die senkrecht zur polaren a -Achse aus dem Quarzkristall präpariert werden muss (Abb. 8.7).

Bei geeigneter Befestigung werden die Eigenfrequenzen des piezoelektrischen Kristalls kaum von Umgebungseinflüssen verändert, weshalb sich dieses Material optimal für den Einsatz in präzisen Oszillatoren eignet. Die wohl bekannteste Verwendung ist die Stabilisierung von Schwingungsfrequenzen in Quarzuhren.

Allerdings sind piezoelektrische Anwendungen von Quarz bei hohen Temperaturen nicht möglich. Die displazive Phasenumwandlung bei 573 °C von trigonalem Tieftemperaturquarz in den hexagonalen Hochtemperaturquarz ist mit einem Verlust der polaren Achse und damit der Piezoelektrizität verbunden. Diese Limitierung

Abb. 8.6 Schematische Darstellung des Piezoeffektes in Quarz; die gleichmäßig verteilten Ladungen (a) werden durch gerichteten Druck verschoben (b), was zum Aufbau einer Spannung führt. (Modifiziert nach Kleber et al. 1998)

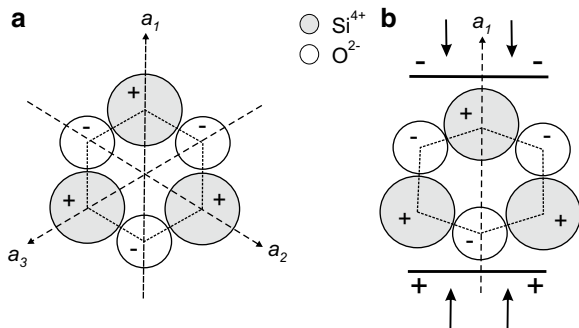
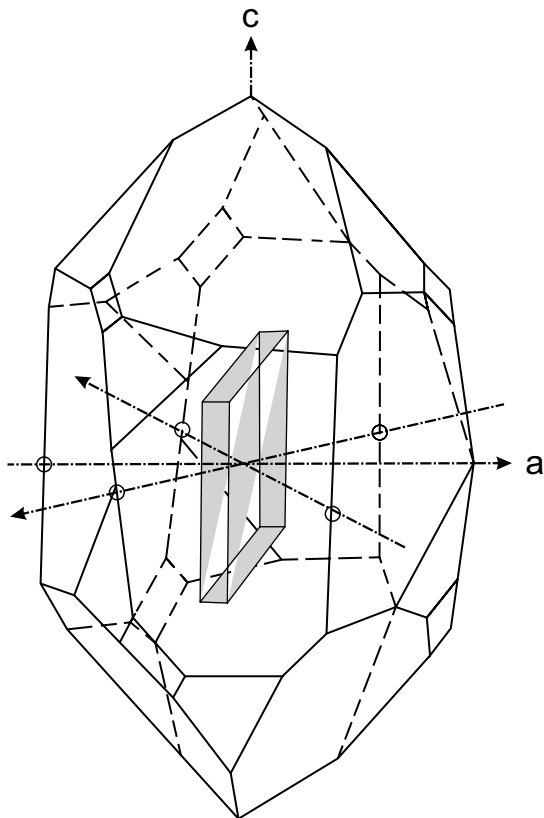
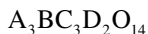


Abb. 8.7 Lage einer „Schwingplatte“ in einem Quarzkristall. (Modifiziert nach Blankenburg et al. 1994)



fürte zur Suche nach neuen piezoelektrischen Werkstoffen vor allem für den Einsatz im Hochtemperaturbereich (Abb. 8.8).

Die Abbildung zeigt, dass die Vertreter der Langasit-Familie (CGG-Kristalle) generell als neue potenzielle Materialien in der Akustoelektronik und Mikroakustik angesehen werden können. Zur Familie der Kristalle mit Calcium-Gallium-Germanat- (CGG-)Struktur gehören mehr als 60 Verbindungen, die sich durch komplexe Ionensubstitution aus der allgemeinen Formel



mit:

- A Ca, Sr, La
- B Ga, Nb, Ta
- C Ga
- D Si, Ga

ergeben.

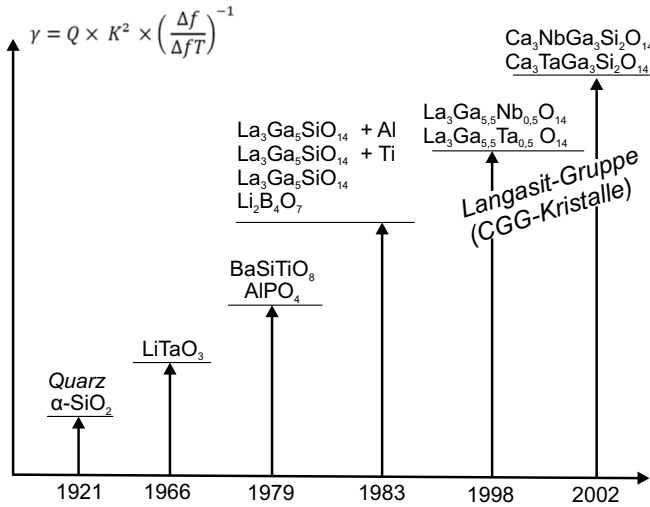


Abb. 8.8 Entwicklung der Leistungsfähigkeit piezoelektrischer Materialien. Q mechanischer Qualitätsfaktor; K elektromagnetischer Koppelkoeffizient; f Frequenz. (Modifiziert nach Andreev 2004)



Abb. 8.9 Synthetischer piezoelektrischer Einkristall von SNGS ($\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$), gezüchtet aus der Schmelze mittels Czochralski-Verfahren

Aus dieser strukturellen Gruppe werden z. B. ternäre Oxide wie der Langasit (LGS, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), die homologen Verbindungen mit Niob (Langanit, LGN) bzw. Tantal (Langatait, LGT) oder auch quaternäre Oxide mit Sr-Nb-Ga-Si (SNGS) und Sr-Ta-Ga-Si (STGS) synthetisiert. Die Züchtung der Einkristalle erfolgt überwiegend aus der Schmelze mittels Czochralski-Verfahren (Abb. 8.9).

Durch eine fehlende Phasenumwandlung können diese Materialien auch bei hohen Temperaturen $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ für piezoelektrische Anwendungen eingesetzt werden. Die Langasite eignen sich hervorragend als funktionelle Oxidkeramiken für Druck-, Beschleunigungs- und Kraftsensoren sowie Oberflächenwellenfilter (SAW) in vielen Gebieten der Telekommunikation. Weitere Anwendungen sind Frequenzstabilisatoren, Band-Pass-Filter oder optische Speicher und Displays in elektrooptischen Geräten.

Die Suche nach weiteren alternativen Werkstoffen mit noch besseren Eigenschaften bzw. breiteren Einsatzparametern (p , T) führt ständig zur Entwicklung neuer Materialien. Auf dem Gebiet der Piezoelektrika sind das z. B. CaREE-Oxoborate, die vielversprechendes Potenzial für die Zukunft beinhalten.

8.3 Halbleiter

Halbleiter sind elektronenleitende Festkörper, deren spezifischer elektrischer Widerstand über dem der Metalle und unter dem der Isolatoren liegt ($\sim 10^{-4}$ – $10^{10} \Omega\text{cm}$). Die Zuordnung von Isolatoren, Halbleitern und Leitern lässt sich schematisch anhand des Fermi'schen Bändermodells erklären (Abb. 8.10).

Nach dem Bändermodell haben Halbleiter ein voll besetztes Valenzband und ein fast leeres Leitungsband. Die Breite der verbotenen Zone beträgt etwa 1 eV, höchstens aber 2–3 eV. Dadurch können Elektronen durch Energieanregung (z. B. thermisch, optisch) vom Valenz- in das Leitungsband gehoben werden, sodass auf diese Weise positive Löcher (Defektelektronen) im Valenzband entstehen. Die elektrische Leitfähigkeit beruht auf der Wanderung von Ladungsträgern (Elektronen oder Ionen bzw. Defektstellen).

Werden Elektronen und Defektelektronen vom Grundgitter allein geliefert, dann handelt es sich um Eigenleitung (Anzahl der Elektronen = Anzahl der Defektelektronen; Abb. 8.11). Störstellenleitung liegt vor, wenn aufgrund von Dotierungen und Fehlstellen Störzentren erzeugt werden, die Elektronen an das Leitungsband abgeben (= Donatoren) oder aus dem Valenzband aufnehmen (= Akzeptoren). Bei Überschuss von Elektronen als Ladungsträgern spricht man von sogenannter n-Leitung (negativer Überschussleitung), bei Überschuss an Defektelektronen von p-Leitung (positive Überschussleitung oder elektronische Mangelleitung). In Silicium- oder Germanium-Halbleitern erreicht man eine Erhöhung der Leitfähigkeit z. B. durch Dotierung mit P ($P^{5+} = n$ -Typ) oder B ($B^{3+} = p$ -Typ).

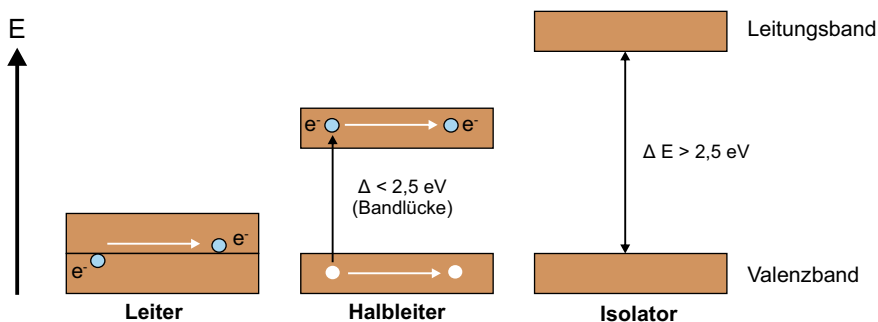


Abb. 8.10 Fermi'sches Bändermodell für elektrische Leiter, Halbleiter und Isolatoren

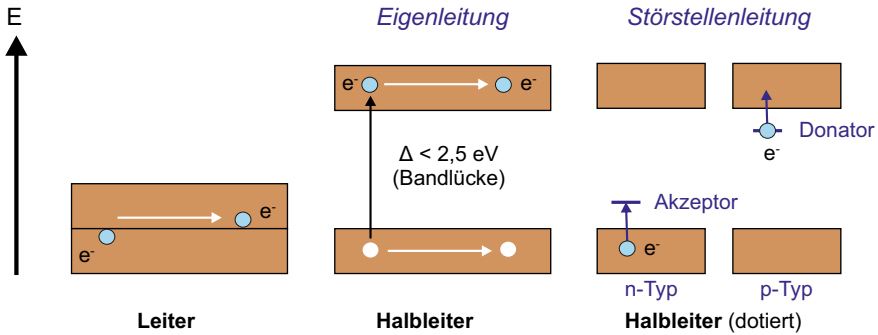


Abb. 8.11 Schematische Darstellung verschiedener Leitungszustände in Halbleitern

Die Gesamtleitfähigkeit setzt sich zusammen aus:

$$\sigma_{ges} = \sigma_n + \sigma_p (+\sigma_{ion})$$

mit:

- n Anzahl der Überschusselektronen
- p Anzahl der Defektelektronen (Elektronenlöcher)
- ion Anzahl der Ionen.

Ionenleitfähigkeit σ_{ion} ist für ionenleitende Keramik von Bedeutung, z. B. Zirkoniumoxid ZrO_2 , welches eine hohe Sauerstoffionendiffusion (Anionenleiter) aufweist. Durch Zugabe von CaO oder Y_2O_3 als stabilisierende Ionen entstehen Sauerstoffleerstellen in der Struktur. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes bewegen sich die Leerstellen, wodurch ein Ladungstransport erzeugt wird.

Der wichtigste Halbleiter ist das Silicium, wovon gegenwärtig mehrere Mio t/a für die Mikroelektronik und die Solarindustrie produziert werden. Für die Herstellung von hochreinem Silicium ist ein aufwendiger und mehrstufiger Prozess notwendig (Abb. 8.12).

Primärer Ausgangsstoff für die Silicium-Produktion sind natürliche Quarzrohstoffe wie Quarzkiese und Quarzite, die in einem thermischen Prozess bei 1700 bis 1800 °C zu metallurgischem Silicium reduziert werden. Dieses Silicium-Rohmetall mit $\geq 98\%$ Si und verschiedenen Verunreinigungen (Al, Ca, Fe, etc.) wird auf eine Korngröße von ca. 0,2 mm aufgemahlen und zur Gewinnung von Trichlorsilan $SiHCl_3$ in einem Wirbelschichtreaktor bei 300–400 °C mit HCl behandelt. Hierbei kommt es zu einer merklichen Verringerung der Fremdbestandteile auf ca. 0,2 %.

In einem weiteren Prozess wird Trichlorsilan verdampft und zusammen mit Wasserstoff in einen Reaktor geleitet, in dem dünne, polykristalline Si-Stäbe angebracht sind. Bei Temperaturen von 1100–1300 °C kommt es zu chemischen Reaktionen und zur thermischen Zersetzung von $SiHCl_3$, und Si scheidet sich auf den Stäben ab. Dieses polykristalline Silicium ist wiederum Ausgangsprodukt für die Züchtung von hochreinem, einkristallinem Silicium durch Czochralski-Verfahren oder Zonenschmelz- (oder Floating-Zone-)Verfahren. Den endgültigen Gebrauchs-

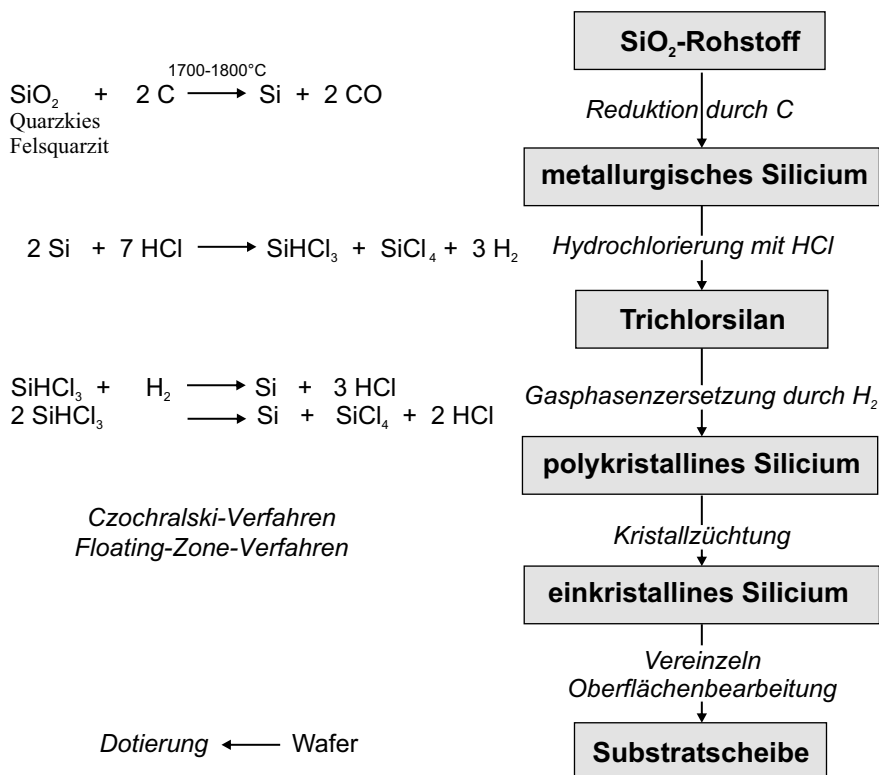


Abb. 8.12 Prozesskette zur Herstellung von hochreinem Halbleiter-Silicium. (Modifiziert nach Blankenburg et al. 1994)

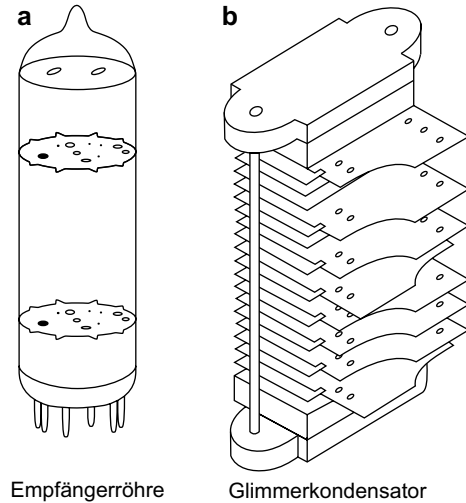
wert erhält das Material durch Herstellung von Halbleiter-Wafern und ggf. entsprechende Dotierungen (z. B. B, P).

Der Gesamtprozess der Herstellung von Halbleiter-Si ist extrem aufwendig und energieintensiv. Die Wertschöpfung von Rohquarz zum fertigen Si-Wafer wird auf einen Faktor von ca. 80.000 angesetzt (Blankenburg et al. 1994).

8.4 Isolator-Materialien

Der weltweit am häufigsten genutzte mineralische Isolator-Werkstoff ist der Muskovit $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Realisierung von Glimmer-Synthesen werden in der Industrie im Wesentlichen natürliche Rohstoffe verwendet (Abschn. 3.7 „Glimmer“). Dabei unterscheidet man zwischen sogenanntem Blockglimmer einerseits und Splittings bzw. Glimmerabfall andererseits. Erstere und die daraus hergestellten Spalterzeugnisse wurden traditionell vor allem in Elektronenröhren, Glimmerkondensatoren oder Halbleiterbauelementen

Abb. 8.13 Verwendung von formatiertem Blockglimmer als Isolator in Empfängerröhren (a) und Glimmerkondensatoren (b)



eingesetzt (Abb. 8.13). Feinkörnige Glimmerprodukte werden zu Isolierwerkstoffen verarbeitet und in Heizkörpern, Elektromotoren und Generatoren als Isoliermaterial benötigt.

Neben der hervorragenden Bearbeitbarkeit von Glimmerplatten sind es vor allem die extrem gute Isolationswirkung (hohe Dielektrizitätskonstante) sowie die hohe chemische und thermische Beständigkeit, die den Einsatz von Muskovit in verschiedensten elektronischen Bauteilen bedingen. Trotz des starken Rückgangs der Nutzung in der Elektrotechnik/Elektronik durch die Entwicklung moderner Werkstoffe ist der Muskovit als Isolatormaterial auch in modernen technischen Geräten nicht wegzudenken. Verschiedene Kunststoffe, Gläser und Keramiken können in der Summe die hervorragende Eigenschaftspalette von Muskovit nicht erreichen.

In der modernen Mikroelektronik ist Siliciumdioxid SiO_2 neben einigen Gläsern der dominierende Isolator. Die hervorragenden Isolatoreigenschaften erklären sich aus der breiten Bandlücke zwischen dem Valenz- und Leitungsband (Abb. 8.10). Dadurch kann selbst bei höheren Temperaturen die Energie der Bandlücke nicht überwunden werden. Voraussetzung ist allerdings eine hohe Reinheit und Defektfreiheit des SiO_2 , da ansonsten zusätzliche Energieniveaus für Elektronenübergänge entstehen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Anwendung von SiO_2 in der Mikroelektronik ist die gute Kombinationsfähigkeit mit Halbleiter-Silicium. SiO_2 -Isolatorschichten können durch Aufwachs- oder Abscheidungsverfahren auf die Halbleiterbauelemente aufgebracht werden, wobei Metall-Oxid-Strukturen (MOS-Technik) entstehen (Hübner 1984).

Das wichtigste Aufwachsverfahren ist die thermische Oxidation der Si-Substratoberfläche. Durch Reaktion von Si mit trockenem oder feuchtem Sauerstoff unter HCl-Zusatz entsteht dabei zwischen 900 und 1200 °C eine amorphe SiO_2 -Schicht. Die Schichtdicke kann dabei durch die Reaktionsbedingungen und Reaktionszeiten beeinflusst werden.

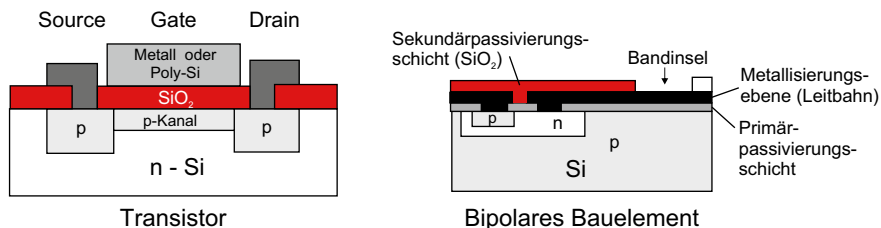
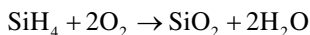


Abb. 8.14 Schematische Darstellung von SiO₂-Isolationsschichten und SiO₂-Passivierungsschichten. (Modifiziert nach Blankenburg et al. 1994)

Abscheidungsverfahren aus der Gasphase werden durch chemische Abscheidung, Bedampfen oder Kathodenzerstäubung realisiert. Der Vorteil der Verfahren liegt in der niedrigeren Temperatur und der Unabhängigkeit vom Substrat. Weit verbreitet sind CVD-Verfahren (*chemical vapour deposition*), bei denen amorphe SiO₂-Schichten durch Oxidation von Monosilan SiH₄ bei Temperaturen ≤1000 °C gebildet werden:



Bei dieser Reaktion werden durchschnittliche Abscheideraten von 30–300 nm min⁻¹ erreicht. Andere Ausgangsstoffe für CVD-Verfahren sind organische Si-Verbindungen (z. B. Tetraethoxysilan), Si-Halogenide oder Gemische mit Phosphin PH₃.

SiO₂-Schichten werden in vielen Bereichen der Mikroelektronik eingesetzt (Hübner 1984). Sie dienen zur Primär- und Sekundärpassivierung, zur Gate- und Leitbahnisolation oder als Diffusions- und Implantationsmasken (Abb. 8.14).

Weiterführende Literatur

- Andreev IA (2004) Two decades following the discovery of thermally stable elastic properties of La₃Ga₅SiO₁₄ crystal and coining of the term „langasite“ (a review). *Tech Phys* 49(1101):1103. <https://doi.org/10.1134/1.1800228>
- Baumgart W, Dunham AC, Amstutz GC (1984) *Process mineralogy of ceramic materials*. Enke, Stuttgart, S 229
- Blankenburg HJ, Götze J, Schulz H (1994) *Quarzrohstoffe*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 296
- Hecht A (1976) *Elektrokeramik*. Springer, Berlin, S 334. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-80949-1>
- Hofmann H, Spindler J (2013) *Werkstoffe in der Elektrotechnik*, Bd 384, 7. Aufl. Hanser Fachbuchverlag, Leipzig. <https://doi.org/10.3139/9783446437487>
- Hübner K (1984) *Isolatorphysik des SiO₂*. Akademie, Berlin, S 130
- Kleber W, Bausch HJ, Böhm J (1998) *Einführung in die Kristallografie*, 18. Aufl. Verlag Technik, Berlin. <https://doi.org/10.1515/9783486598858>

Kapitel 9

Natürliche und synthetische Hartstoffe



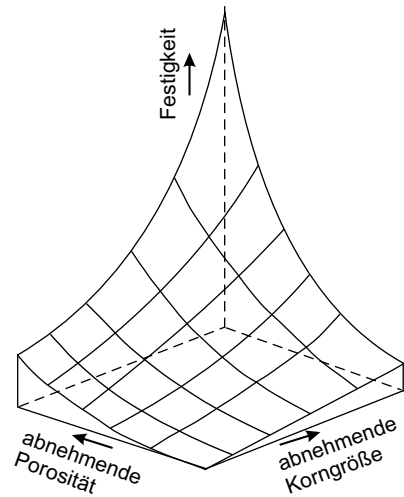
Hartstoffe sind Materialien, die sich durch eine sehr hohe Härte und Verschleißfestigkeit auszeichnen. Die Klassifizierung der Hartstoffe hat im Laufe der Geschichte mehrfach gewechselt, was vor allem auf die veränderten Eigenschaften und technischen Anwendungen zurückzuführen ist. Allgemein kann eine Unterteilung in natürliche und synthetische, aber auch in metallische und nichtmetallische Hartstoffe erfolgen. Diese Zuordnung ist nicht immer eindeutig möglich, da z. B. reine Carbide, Boride, Nitride und Silicide teilweise Eigenschaften wie keramische Materialien, aber auch wie Metalle aufweisen.

Zu den metallischen Hartstoffen zählt man die Verbindungen von Kohlenstoff, Stickstoff, Bor und Silicium mit den Übergangsmetallen der IV. bis VI. Hauptgruppe des Periodensystems. Zur Gruppe der nichtmetallischen Hartstoffe gehören neben den natürlich auftretenden Mineralen Diamant, Korund und Granat vor allem Carbide und Nitride von Silicium, Bor und Aluminium.

Verbundwerkstoffe aus keramischen Werkstoffen in einer metallischen Matrix werden als Cermets (aus engl. *ceramics + metals*) bezeichnet. Dabei verwendet man als keramische Komponenten oftmals Al_2O_3 und ZrO_2 , während Nb, Ti, Mo, Co, Cr oder Zr als metallische Komponenten fungieren. Die Vorzüge dieser Verbundwerkstoffe sind eine hohe Härte und Verschleißfestigkeit.

Da Hartstoffe im technischen Einsatz eine hohe Resistenz gegenüber verschiedenen Einwirkmechanismen aufweisen müssen, erfolgt eine Charakterisierung vor allem über Härte- und Verschleißtests. Dazu zählen beispielsweise Ritztests, diverse Schleiftests, Aufprall-Abrasions-/Erosions-Tests oder die Messung der Eindruckhärte. Mittels dieser Untersuchungsverfahren soll der mechanische Verschleiß von Werkstoffen qualitativ und quantitativ erfasst werden, welcher in Form von adhäsivem, abrasivem oder Diffusions-/Lösungsverleiß erfolgen kann. Unter den verschiedenen Faktoren, die Festigkeit und Verschleiß von Materialien beeinflussen, spielt die Mikrostruktur eine herausragende Rolle. Der Verschleiß nimmt exponentiell mit zunehmender Porosität zu, und auch eine zunehmende Korngröße resultiert in wachsendem Verschleiß (sog. Hall-Petch-Beziehung, Abb. 9.1). Somit ist eine

Abb. 9.1 Grundlegende Abhängigkeit der Werkstofffestigkeit von Korngröße und Porosität



Erhöhung der Festigkeit von Werkstoffen allgemein durch Kornverfeinerung und Erniedrigung der Porosität möglich.

Im Folgenden soll schwerpunktmäßig auf die Gruppe der nichtmetallischen Hartstoffe eingegangen werden. Zu Beginn werden die metallischen Hartstoffe in einer kurzen Übersicht dargestellt.

9.1 Metallische Hartstoffe

Metallische Hartstoffe umfassen die Verbindungen der Carbide, Nitride und Boride von Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Cr, U und Th. Viele der Carbide, Nitride und einige Boride werden aufgrund ihrer metallisch-nichtmetallischen Wechselwirkung Zwischenverbindungen genannt.

9.1.1 Struktur und Eigenschaften

Die Struktur metallischer Hartstoffe ist charakterisiert durch dicht gepackte Metallatome mit kleinen N- oder C-Atomen in den Zwischenräumen, wobei es keine N-N- oder C-C-Wechselwirkungen gibt. Kohlenstoff- oder Stickstoffatome liegen also auf einer Zwischenposition in einem Oktaeder oder einem trigonalen Prisma, wobei die Zwischenatome und das nächste Metallatom eine Einheit bilden.

Die Werkstoffe dieser Gruppe sind durch metallische Eigenschaften charakterisiert (z. B. elektrische Leitfähigkeit), zeigen oft aber auch gute thermische Leitfähigkeit. Die meisten Carbide und Nitride haben extrem hohe Schmelzpunkte, weshalb man diese Materialien auch feuerfeste Carbide und Nitride nennt.

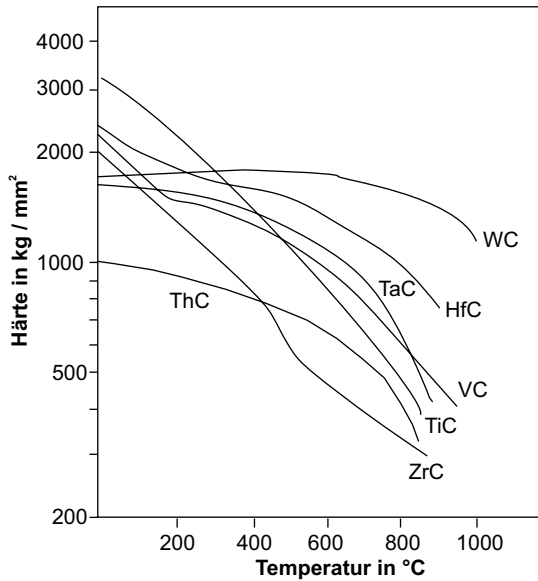


Abb. 9.2 Temperaturabhängigkeit der Mikrohärtigkeit von verschiedenen Carbiden. (Modifiziert nach Campbell und Sherwood 1967)

Festigkeit und Härte zeigen z. T. starke Temperaturabhängigkeiten (Abb. 9.2). Die höchste Härte bei Raumtemperatur hat Titancarbid (TiC, ca. 3000 kg mm⁻²), während oberhalb 400 °C Wolframcarbide (WC) das härteste Material ist. Metallische Hartstoffe sind bei tiefen Temperaturen oftmals spröde, bei hohen Temperaturen wird eine hohe Festigkeit vor allem durch dichte, feinkristalline Materialkörper erreicht.

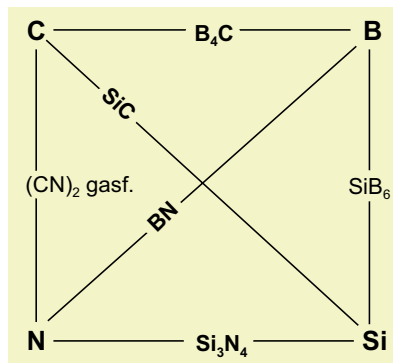
9.1.2 Herstellung

Die Herstellung metallischer Hartstoffe kann je nach Anforderungen und Einsatzziel auf unterschiedlichen Wegen realisiert werden. Carbide und Nitride werden vor allem durch Schmelz- oder Sinterreaktionen der jeweiligen Metalle oder Metalloxide mit Kohlenstoff bzw. Stickstoff in Schutzgasatmosphäre oder Vakuum synthetisiert. Daneben ist auch eine Abscheidung mittels CVD-Verfahren (*chemical vapour deposition*) mit verschiedenen Ausgangsstoffen möglich.

9.2 Nichtmetallische Hartstoffe

Die Gruppe der nichtmetallischen Hartstoffe lässt sich überwiegend im System C-N-B-Si darstellen (Abb. 9.3). Neben der reinen, kubischen Kohlenstoff-Modifikation Diamant, der auch natürlich auftritt, sind es vor allem synthetische

Abb. 9.3 Auftreten nichtmetallischer Hartstoffe im System C-N-B-Si. (Modifiziert nach Kiefer und Benesovsky 1963)



Phasen wie Borcarbid, Bornitrid, Siliciumcarbid und Siliciumnitrid. Außerdem sind als nichtmetallische Hartstoffe noch Al_2O_3 (Korund) und ZrO_2 von Bedeutung.

9.2.1 Synthetische nichtmetallische Hartstoffe

Borcarbid B_4C

Das hexagonale Borcarbid B_4C ist die einzige Verbindung im System Bor-Kohlenstoff. Borcarbid ist ein Isolator und besitzt einen hohen Schmelzpunkt (2450 °C). Nach Diamant ist B_4C das zweithärteste Material.

Die Synthese erfolgt bei 2600 °C mit einer Mixtur aus geschmolzener Borsäure und Graphit. Dabei muss beachtet werden, dass nicht in einer Metallmatrix gemischt werden kann, da es ansonsten zur Bildung von Metallboriden kommt. Die Herstellung fester und dichter Formen erfolgt durch Heißpressen oder Sintern von kaltgepressten Formen. Dabei ist der enorme Volumenschwund (ca. 20 %) zu beachten.

Borcarbid kommt vor allem als Abrasivum in Körnern und Pasten zum Schleifen von harten Werkstoffen zum Einsatz. Interessant ist daneben auch die Verwendung als Neutronenfluss-Regulierer und Schutzmaterial gegen thermische Neutronen in nuklearen Reaktoren.

Bornitrid BN

Bornitrid kann in zwei unterschiedlichen strukturellen Modifikationen auftreten. Kubisches BN hat Sphalerit-Struktur, wobei jedes B-Atom mit vier N-Atomen verbunden ist und umgekehrt. Im Gegensatz dazu existiert auch eine graphitähnliche hexagonale Schichtstruktur des Bornitrids mit wechselnden C- und N-Lagen. Im Gegensatz zur Metallbindung in Graphit tritt hier jedoch Ionen- und Atombindung auf.

Hexagonales Bornitrid wird durch die Reaktion von Boroxid B_2O_3 mit Stickstoff oder Ammoniak bei hohen Temperaturen und unter Einsatz von Tricalciumphosphat als Katalysator synthetisiert. Eine Umsetzung in kubisches Bornitrid (kBN) erfolgt bei hohen Temperaturen (1500–2200 °C) und Drücken (50–90 kbar) mit Alkalinitriden als Katalysatoren.

Aufgrund der ähnlichen Struktur kommen die Härte und Abrasionseigenschaften von kubischem Bornitrid an die des Diamanten heran, wobei die Temperaturbeständigkeit sogar höher ist. Der Einsatz erfolgt überwiegend als Schleif- und Abrasionsmittel.

Siliciumcarbid SiC

Im System Si-C gibt es nur eine Verbindung der Formel SiC (70,2 Masse-% Si, 29,8 Masse-% C), die theoretisch bei 2700 °C inkongruent schmelzen sollte. Der Schmelzpunkt ist allerdings nur ein theoretischer Wert, da SiC bereits ab 2300 °C beginnt, sich in Si_g und C_f zu zersetzen bzw. zu sublimieren (Petzold 1991).

Siliciumcarbid tritt in zwei Modifikationen auf, einem hexagonalen α -SiC mit Wurtzit-Struktur sowie einem kubischen β -SiC mit Sphalerit-Struktur. Im kubischen SiC liegen zwei um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschobene kubisch-flächenzentrierte Si- bzw. C-Gitter sowie tetraedrische Koordination [Si-C] mit sp^3 -hybridisierten Atomorbitalen und hohem Anteil an kovalenter Bindung vor (Abb. 9.4). Für SiC ist charakteristisch, dass es außer den beiden genannten Modifikationen noch weitere Stapelfolgen gibt, die zu zahl-

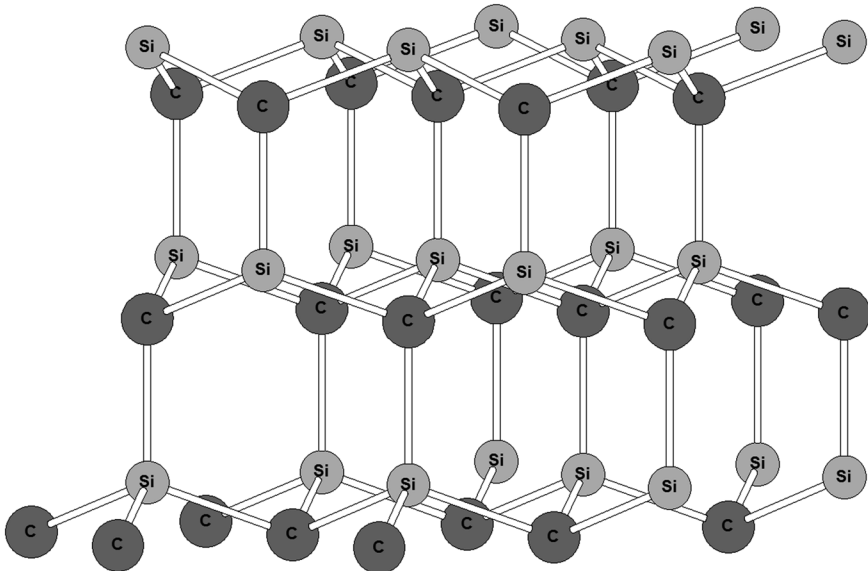
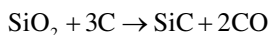


Abb. 9.4 Schematische Struktur von α -SiC

losen Polytypen führen, welche auch vom Al-Gehalt (bis 0,2 %) beeinflusst werden. In Abhängigkeit vom Einbau von Bereichen mit hohem C-Gehalt oder verschiedener Fremdionen im Gitter (z. B. Al, B, N) kann SiC verschiedene Färbungen aufweisen.

Siliciumcarbid (auch Carborundum) tritt als natürliches Mineral (Moissanit) äußerst selten auf und wird deshalb für technische Zwecke synthetisiert. Traditionell erfolgt die technische Herstellung nach dem *Acheson-Verfahren* aus Petrolkoks und Quarzsand im Elektroofen bei 2000–2300 °C:



Der Nachteil des Verfahrens liegt in der sehr hohen Temperatur (> 2000 °C), die zum vollständigen Reaktionsumsatz nötig ist. Außerdem fällt das Material in großen Blöcken an und erfordert somit aufwendige Mahl- und Reinigungsschritte zur Herstellung von SiC-Körnungen.

Aus den genannten Gründen wurden alternative Verfahren zur Siliciumcarbid-Synthese entwickelt. Bekannt sind die Direktsynthese von β -SiC aus Si und C bei 1800 °C oder die Bildung von β -SiC durch Wärmebehandlung eines Kieselsäuregels in einer Zuckerlösung bei 1800 °C in inerter Atmosphäre.

Eine weitere elegante Lösung wurde durch die thermische Behandlung von Reisschalen entwickelt, welche bis zu 20 % SiO₂ und Zellulose enthalten. Beim Verbrennen bei 1200–1600 °C entsteht ein feinstes Pulver (~0,1 µm) von vorwiegend β -SiC. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt nicht nur in der Verwertung von in großen Mengen als Abfall anfallenden Reisschalen aus der Reisverarbeitung, sondern auch in der extrem günstigen Korngrößenverteilung des entstehenden SiC-Pulvers, welches vor allem in der keramischen Industrie eingesetzt werden kann.

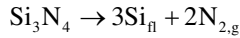
Nicht zuletzt lassen sich auch Oberflächenschichten aus SiC durch Gasphasensynthese erzeugen. Dabei sind sowohl die Reaktion von SiH₄ oder SiCl₄ mit CH₄, C₂H₄, und CCl₄ möglich, als auch die thermische Zersetzung (CVD) von CH₃SiCl₃ oder CH₃SiH₃ bei ~1000 °C.

Siliciumcarbid wird in unterschiedlichster Form technisch angewendet, wobei die Grundeigenschaften des reinen SiC durch Herstellungsverfahren, Verdichtungsgrad, Sinterbedingungen, Zusätze, etc. modifiziert werden können. Neben der hohen Härte (richtungsabhängige Härte bis $45 \cdot 10^3$ MPa) sind als interessante Eigenschaften für den technischen Einsatz vor allem die Wärmeleitfähigkeit ($60 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur bis $15 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 1400 °C) sowie die Halbleitereigenschaften zu nennen.

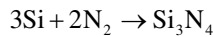
Hauptsächlich wird SiC als Schleif- und Abrasivmittel in loser Körnung oder in durch Bindemittel gebundener Form (Schleifkörper) verwendet. Daneben sind aber auch zahlreiche Werkstoffe in gesinterter Form als Feuerfestmaterial, Konstruktionskeramik oder Elektroleiter im Einsatz. Nicht zuletzt bildet SiC auch eine wichtige Beschichtungskomponente in Hochtemperaturschutzschichten.

Siliciumnitrid Si_3N_4

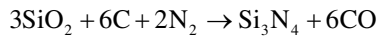
Im System Si-N existiert offenbar nur eine Verbindung der Formel Si_3N_4 , die bei $1900\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt bzw. sich zersetzt:



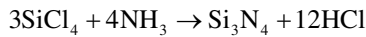
Siliciumnitrid wurde bisher in der Natur nicht beobachtet und tritt nur als synthetisches Produkt auf. Die Herstellung erfolgt hauptsächlich bei hohen Temperaturen durch die Nitridierung von Silicium (reaktionsgesintert):



oder durch eine carbothermische Reaktion mit Quarz:



Eine Oberflächenbeschichtung ist durch CVD-Verfahren (*chemical vapour deposition*) möglich (Petzold 1991):



Die Struktur des Siliciumnitrids leitet sich von der des Phenakits (Be_2SiO_4) ab, wobei die Be-Atome durch Si sowie die O-Atome durch N ersetzt sind. Dabei sind verzerrte $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder jeweils über die Tetraeder-Ecken verbunden, sodass jedes N-Atom zu drei Tetraedern gehört (Abb. 9.5). Die beiden auftretenden hexagonalen α/β -Modifikationen entstehen durch unterschiedliche Stapelfolgen der Tetraeder-Schichten. Bei der Synthese von Siliciumnitrid entstehen beide Modifikationen, wobei sich oberhalb $1300\text{ }^\circ\text{C}$ eine irreversible Umwandlung in die thermodynamisch stabile Hochtemperaturmodifikation ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) vollzieht.

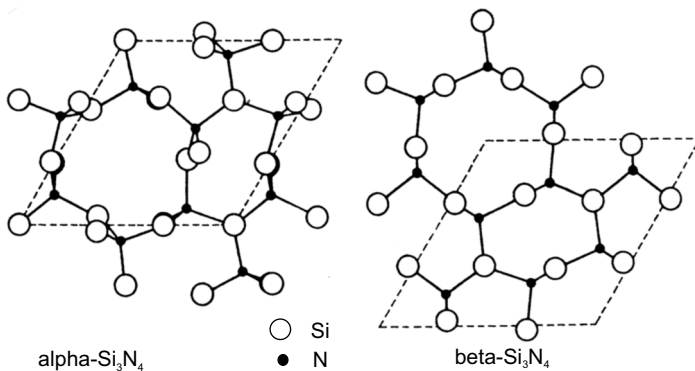


Abb. 9.5 Schematische Struktur von α - (Tief-) Si_3N_4 und β - (Hoch-) Si_3N_4 . (Modifiziert nach Petzold 1991)

Neben einer hohen Härte weist Si_3N_4 auch eine gute Heißfestigkeit und chemische Resistenz auf. Diese Eigenschaftskombination ermöglicht den Einsatz als hochwertige Keramik in der Metallurgie und Hochtechnologie.

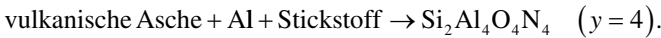
Sialone (Silicium-Oxynitrid-Verbindungen)

Durch den Einbau verschiedener Verbindungen in die Struktur kann Si_3N_4 eine Reihe fester Lösungen (*solid solutions*, Mischkristalle) mit ausgezeichneten Eigenschaften bilden. Hervorzuheben ist vor allem die Kombination mit Al_2O_3 , was zur Bildung der Sialone im System Si-Al-O-N führt (Abb. 9.6).

Die Substitution von $\text{Si}^{4+}\text{N}^{3-}$ durch $\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-}$ resultiert in einer komplexen chemischen Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen, sodass es schwierig ist, eine konkrete stöchiometrische Zusammensetzung für die Sialone anzugeben. Ausgehend von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ kann als allgemeine Formel für die β' -Sialone $\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}$ angegeben werden, mit $y = 0$ bis 4,2. Für $y = 0$ ergibt sich dann $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und z. B. für $y = 4$ ein $\beta' - \text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4 = \beta' - \text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_2$ („SiAlON“).

Die Struktur der Verbindungen im System Si-Al-O-N lässt sich aus der Struktur von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ableiten, weshalb sie auch β' -Sialone genannt werden. Grundbausteine sind $[(\text{Si},\text{Al})(\text{O},\text{N})]$ -Tetraeder, die über gemeinsame Ecken dreidimensional miteinander verknüpft sind (Abb. 9.7).

Sialone werden in der Regel aus häufigen und in großen Mengen vorkommenden Rohstoffen hergestellt. Bekannte Synthesen sind beispielsweise:



Die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Sialon-Werkstoffe sind ähnlich denen des Siliciumnitrids bzw. des Al_2O_3 . Die hohe Härte ist gekoppelt mit

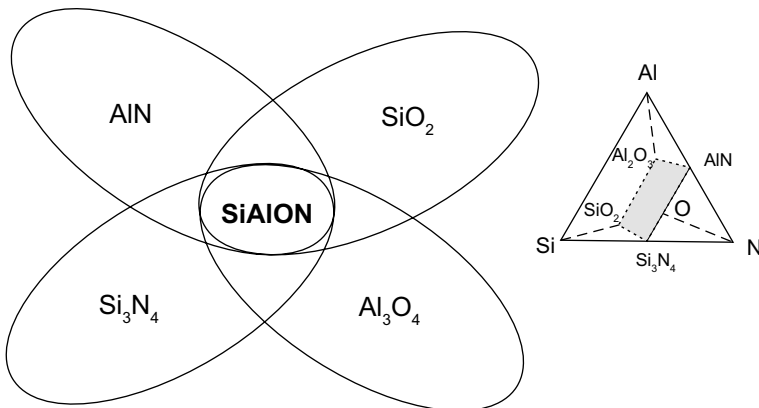
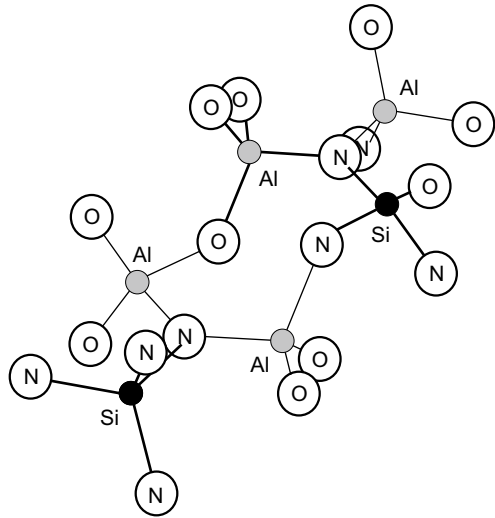


Abb. 9.6 Darstellung der Sialone im System Si-Al-O-N

Abb. 9.7 Schematische Struktur der Sialone β' - $(\text{Si,Al})_3(\text{O,N})_4$ mit über Ecken verknüpften $[(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4]$ -Tetraedern



einer vergleichsweise höheren Resistenz gegenüber aggressiven Medien wie oxidierenden Säuren, Laugen oder Schlacken. Bei Temperaturen oberhalb 1100 °C führt die Oxidation der Sialone zur Ausbildung einer Schutzschicht aus resistenstem Mullit.

In der Praxis können die Eigenschaften der β' -Sialone durch die Zugabe von Y_2O_3 noch verbessert werden. Entsprechende kommerzielle Sialon-Keramiken zeigen höhere Bruchzähigkeiten und Verschleißfestigkeiten sowie ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit, die eine Nutzung bei extremen Einsatzparametern ermöglichen. Die außerordentlich hohen Hochtemperaturfestigkeiten können beispielsweise für spezielle Hochtemperaturschneidwerkzeuge oder Nadelventile in Vergasern und Einspritzdüsen genutzt werden.

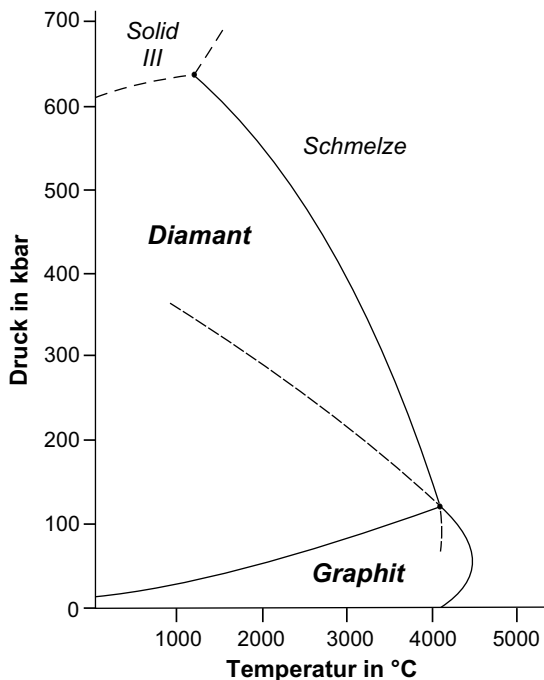
9.2.2 Natürliche nichtmetallische Hartstoffe

Diamant β -C

In kaum einem anderen System lassen sich die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen eindrucksvoller demonstrieren als im System Kohlenstoff (Abb. 9.8). Zwei Kohlenstoff-Modifikationen sind schon seit langer Zeit bekannt: der kubische Diamant (β -C) und der hexagonale Graphit. Der unter Normalbedingungen stabile Graphit kann nur bei extrem hohen Drücken ($> 10^3$ MPa) und Temperaturen (> 2000 °C) thermodynamisch stabil in Diamant umgewandelt werden.

Eine relativ neue Verbindung, mit anderer Struktur und anderem Bindungstyp, ist das hexagonale Carbin. Neben natürlichem Vorkommen in Graphitgneisen des Ries-Kraters und in Meteoriten wurde Carbin durch Sublimation aus Graphit und

Abb. 9.8 Temperatur-Druck-Diagramm des Einphasensystems Kohlenstoff. (Modifiziert nach Bergeron und Risbud 1984)



amorphem Kohlenstoff hergestellt. Daneben wurde in Syntheseexperimenten der „hexagonale Diamant“, der Lonsdaleit entdeckt, der mittlerweile auch in Einschlagskratern von Meteoriten nachgewiesen werden konnte.

Der kubische Diamant ist aufgrund seiner extremen Härteeigenschaften der wichtigste natürliche Hartstoff. Die Struktur des Diamanten ergibt sich aus der Ineinandersetzung zweier kubisch-flächenzentrierter Elementarzellen, die um jeweils ein Viertel in den drei Raumrichtungen gegeneinander verschoben sind (kubisch-holoedrische Kristallklasse $m\bar{3}m$). Jedes Kohlenstoffatom ist in tetraedrischer Anordnung in einem Abstand von $1,54 \text{ \AA}$ von vier weiteren umgeben (Abb. 9.9). Die außerordentliche Härte von Diamant ist auf die kovalente Bindung (sp^3 -Hybridorbitale) zurückzuführen.

Aus der Anordnung der Kohlenstoffatome auf den wichtigsten kristallografischen Flächen (Abb. 9.9) können eine Reihe anisotroper Eigenschaften abgeleitet werden (z. B. Härte, Spaltbarkeit, optische Eigenschaften), die auch für den technischen Einsatz von großer Bedeutung sind. Eine der wichtigsten mechanischen Eigenschaften von Diamant ist seine extreme Härte. In Abb. 9.10 ist zu erkennen, dass er sowohl die höchste Ritzhärte als auch Vickers-Härte aller natürlichen Minerale besitzt.

Die Vickers-Härte variiert für verschiedene Verfahren beträchtlich und es treten deutliche Anisotropieeffekte auf (Tab. 9.1). Auch die Schleifhärte zeigt deutliche Anisotropie, sowohl zwischen einzelnen Flächen als auch richtungs- und winkelabhängig innerhalb der Flächen, was neben der Spaltbarkeit vor allem für Schleif- und Bearbeitungsprozesse zu beachten ist.

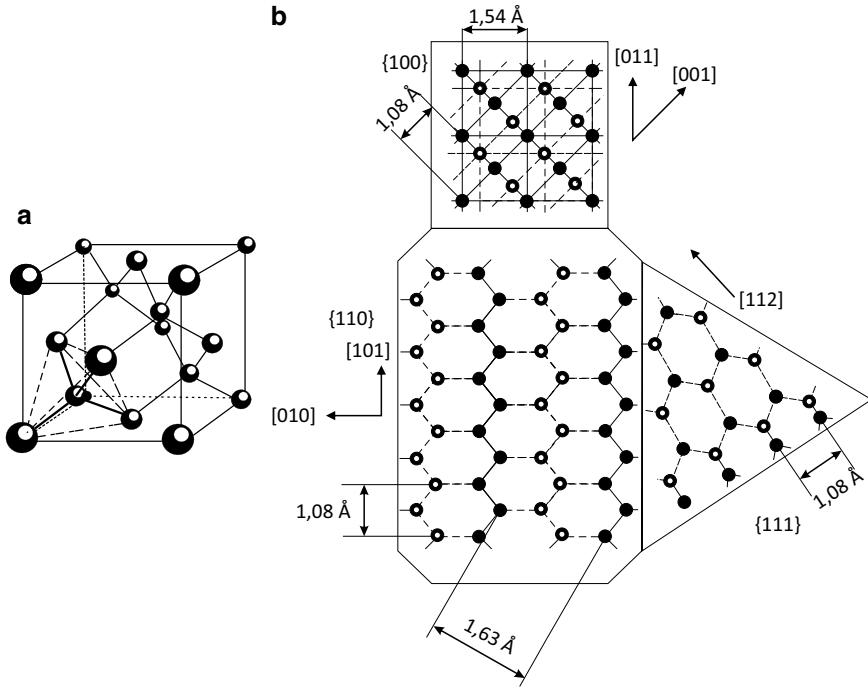


Abb. 9.9 (a) Kubisch flächenzentrierte Elementarzelle von Diamant (Sphalerit-Gitter); (b) Anordnung der Kohlenstoffatome auf verschiedenen kristallografischen Schnittflächen. (Modifiziert nach Schmidt und Malzahn 1979)

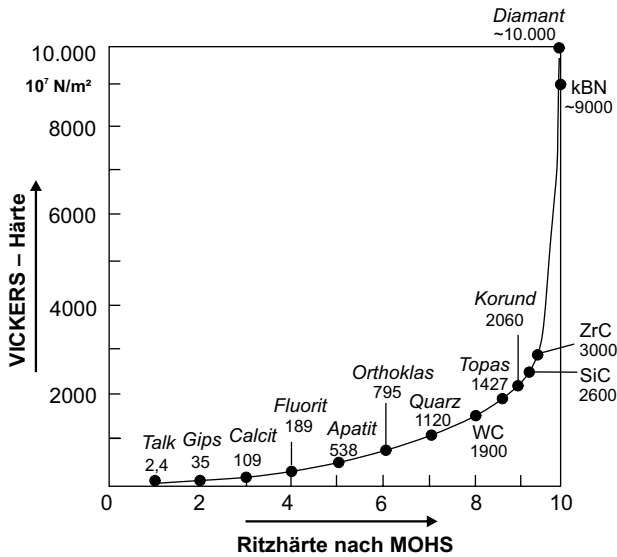


Abb. 9.10 Beziehung zwischen Ritzhärte nach Mohs und Eindruck-Härte nach Vickers für ausgewählte Minerale und synthetische Hartstoffe. (Modifiziert nach Rösler 1981)

Tab. 9.1 Vergleich der Mikrohärtة verschiedener Hartstoffe. (Daten aus Schmidt und Malzahn 1979)

Hartstoff	Fläche	Mikrohärtة in kp mm^{-2} nach Knoop	Nach Berkovič	Nach Vickers
Diamant	(111)	7500–9000	11.000	10.000
	(100)	6900–9600	15.000	–
kBN	(111)	4500	5000	4780
Saphir	(0110)	1400–1800	1950–2100	2200
	(0001)	1350	1800–2050	2200

Auch eine deutliche Temperaturabhängigkeit ist für die Mikrohärtة bei Diamant festzustellen. Die Härte nimmt bis ca. 1500 K linear und danach bis zu einer hypothetischen Schmelztemperatur von 4000 K exponentiell ab. Bei 1500 K ist auch ein Übergang von sprödem zum plastischem Verhalten zu beobachten, sodass oberhalb dieser Temperatur keine Risse mehr auftreten.

Diamant besitzt neben seiner hohen Härte eine Reihe weiterer extremer Eigenschaften wie eine hohe Wärmeleitfähigkeit, einen hohen elektrischen Widerstand und eine sehr geringe thermische Ausdehnung. Er wird bei hohen Temperaturen nur von stark oxidierenden Stoffen angegriffen und verbrennt an Luft oberhalb 800 °C.

Die technische Nutzung von Diamant ist sehr weit in die Geschichte zurückzuverfolgen. Schon vor ca. 2000 Jahren berichtet Plinius d. Ä. über die Verwendung von Diamant als Gravierwerkzeug. Am Ende des 18. Jahrhunderts begann der industrielle Einsatz, als Präzisionsschrauben mit einem Diamantwerkzeug gedreht wurden. Seit der ersten erfolgreichen Diamantsynthese mittels Hochdruckstempel-*press*e im Jahr 1954 ist eine deutliche Steigerung der technischen Nutzung von Diamant zu verzeichnen. Heute werden etwa 10 t synthetische Diamanten pro Jahr hergestellt, die zu 100 % als Industriediamanten eingesetzt werden. Dazu kommen ca. 80 % der natürlich geförderten Diamanten.

Diamantwerkzeuge werden in der modernen Industrie in vielen Bereichen zur Bearbeitung nahezu aller Materialien eingesetzt. Je nach Verwendungszweck und den daraus resultierenden Beanspruchungsmechanismen müssen verschiedene Festigkeitskriterien zur Charakterisierung herangezogen werden. Der größte Teil der Industriediamanten (ca. 90 %) wird als Werkzeuge mit nicht definierter Schneide, d. h. mit Diamantkörnung in metallischer, keramischer oder organischer Bindung, auf Trägerwerkstoffen eingesetzt (z. B. auf Bohrkronen). Da bei diesen Vielkornwerkzeugen das gesamte Volumen der Kristalle beansprucht wird, wird eine hohe Volumenfestigkeit gefordert. Bei sogenannten Einkornwerkzeugen mit definierter Schneide (z. B. Dreh-, Fräs-, Profilier- oder Ritzdiamanten zur Formgebung) ist dagegen vor allem die Härteanisotropie zu beachten.

Korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Im System Al_2O_3 tritt bis zur Schmelztemperatur von 2050 °C nur eine thermodynamisch stabile Form auf, der trigonale Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Die Struktur wird durch Ebenen aus Sauerstoffatomen senkrecht zur c-Achse aufgebaut, in deren Zwickel



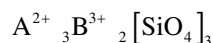
Abb. 9.12 Hauptarbeitsschritte für die Herstellung von synthetischen Korund-Körnungen: (a) Schmelzen der Al_2O_3 -Rohstoffe in Lichtbogenöfen bei 2000–2100 °C; (b) Abgießen in Blöcken und Abkühlung; (c) Grobzerkleinerung mit Hydraulikhämmern. (Quelle: Imerys Fused Minerals, Zschornowitz GmbH, mit freundlicher Genehmigung)

wird in großen Blöcken abgegossen und abgekühlt (Abb. 9.12b). Durch unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten kann das Korund-Gefüge beeinflusst werden. Schnelles Abkühlen führt zu mikrokristalliner Ausbildung, während langsames Abkühlen zu makrokristallinem Korund mit stengligem Bruch führt. Nach einer Grobzerkleinerung mit Hydraulikhämmern (Abb. 9.12c) erfolgt schließlich die Feinzerkleinerung auf die entsprechenden Korngrößen. Auch der Zerkleinerungsprozess kann für die gezielte Herstellung bestimmter Eigenschaften der Korund-Körnungen genutzt werden. Schlagende Zerkleinerung in Walzenmühlen bewirkt eine stenglige, scharfe Körnung, während die Aufbereitung in Siebkugelmühlen vor allem eine isometrische Körnung erzeugt. Durch Klassierung in der abschließenden mehrstufigen Siebung werden spezifischen Körnungen für die Verbraucher hergestellt.

Korund-Pulver werden für unterschiedlichste Schleif- und Poliermassen sowie zur Herstellung von Schleifscheiben, -papier und -leinen verwendet. Diese Abrasivmittel finden Verwendung für die Oberflächenbearbeitung verschiedenster Materialien durch Strahlen, Läppen und Schleifen. Dabei können die Eigenschaften des Korund-Materials durch unterschiedliche Rohstoffe, Variation von Abkühlgeschwindigkeit und Art der Zerkleinerung oder durch die Zugabe von Mineralisatoren (z. B. Ti, Cr) gezielt verändert werden. Daneben werden feine Korund-Pulver auch zur Erhöhung der Oberflächenresistenz in widerstandsfähigen Industriefußböden, Estrich und Kunststoffbeschichtungen verwendet.

Granat-Gruppe

Minerale der Granat-Gruppe kristallisieren kubisch und lassen sich durch die allgemeine Formel



mit:

- $\text{A}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$
- $\text{B}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$

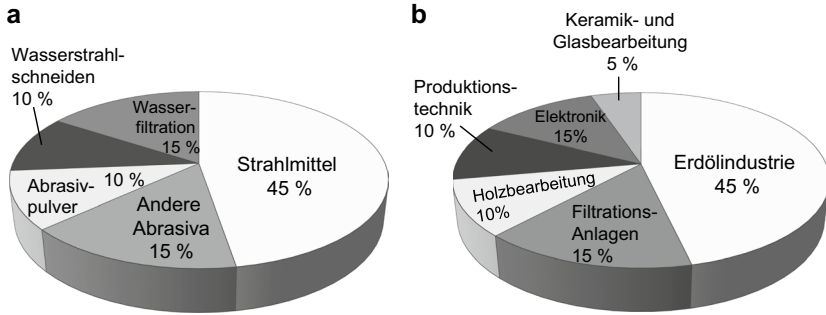


Abb. 9.13 Hauptanwendungsgebiete (a) und Industriesektoren (b) für Minerale der Granat-Gruppe

darstellen. Granat als Industriemineral ist meist ein Almandin-betonter Mischkristall (Almandin: $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) mit einer Dichte von $3,6\text{--}4,3 \text{ g cm}^{-3}$ und einer Mohs'schen Härte von 7,5. Granat entsteht vorwiegend bei Prozessen der Kontakt- und Regionalmetamorphose, kann aber durch sekundäre Prozesse in Seifenlagerstätten angereichert werden. Gegenwärtig werden ca. 200.000 t pro Jahr weltweit gefördert.

Der Vorteil von Granat gegenüber anderen Abrasiv- und Strahlmitteln besteht vor allem darin, dass durch den muschligen Bruch während der Anwendung ständig neue, scharfe Kanten entstehen und damit kein Verlust der Schleifwirkung auftritt. Wegen der höheren Dichte und der nicht auftretenden Silikosegefahr wird Granat als Strahlmittel dem traditionellen Quarzsand vorgezogen.

In Abb. 9.13 sind einige Hauptanwendungsgebiete und Industriesektoren zusammengefasst. Granat wird als Strahlmittel zur Oberflächensäuberung und Oberflächenpräparation (z. B. Aufräuhung, Gravieren) im Schiffsbau, Flugzeugbau, in der Erdölindustrie oder bei der Glas- und Natursteinbearbeitung eingesetzt. Ein weiteres breites Einsatzgebiet findet sich im Wasserstrahlschneiden, bei dem Granat-Pulver (0,06–1,0 mm) einem Hochdruckwasserstrahl zugemischt wird. Die Vorzüge dieser Methode liegen in einer dreidimensionalen Handhabbarkeit sowie dem Fehlen von Hitzeentwicklung, Spänen und Staub. Gebundene Abrasiva und Poliermittel auf Granat-Basis werden heutzutage für fast alle Materialien (Holz, Leder, Kunststoff, Keramik, Metall, Glas) mit sehr guten Ergebnissen eingesetzt.

Alternativ zu Granat werden als mineralische Rohstoffe auch Staurolith und Olivin verwendet.

Weiterführende Literatur

- Baumgart W, Dunham AC, Amstutz GC (1984) Process mineralogy of ceramic materials. Enke, Stuttgart, S 229
- Bergeron CG, Risbud SH (1984) Introduction to phase equilibria in ceramics. The American ceramic society, Westerville

- Campbell IE, Sherwood EM (1967) High-temperature materials and technology, The electrochemical society series. Wiley, New York, S 1022
- Kiefer R, Benesovsky F (1963) Hartstoffe. Springer, Wien, S 717
- Petzold A (1991) Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 212
- Rösler HJ (1981) Lehrbuch der Mineralogie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 834
- Schmidt W, Malzahn H (1979) Industriemineral Diamant. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 301

Kapitel 10

Kristallzüchtung



Ist ein Mineral bzw. Material in der Natur entstanden, nennt man es natürlich. Wird ein natürliches Material im Labor synthetisiert, nennt man es synthetisch. Materialien hingegen, die kein Vorbild in der Natur besitzen, werden als künstlich bezeichnet.

Bei der Kristallzüchtung ist es das Ziel, Materialien in einkristalliner Form kontrolliert in gewünschter Größe, Zusammensetzung und Qualität im Labor herzustellen. Oft sind die natürlichen Kristalle zu klein, zu stark verunreinigt oder nicht in gleichbleibender Qualität verfügbar, da z. B. bei natürlichen Bildungsprozessen viele chemische Komponenten vorliegen und dies auch von Ort zu Ort variieren kann.

Betrachten wir den Rubin als Beispiel. Die rote Farbe des Rubins begründet sich auf den Einbau von Cr^{3+} im Kristallgitter des Korundes. Die Farbtiefe oder Intensität hängt dabei empfindlich vom Cr^{3+} -Gehalt ab. Steigt dieser über etwa 10 Masse-%, wird der Kristall grün. Sind geringste Mengen von Fe^{3+} enthalten, verschiebt sich die Farbe ins Orange. Da der Rubin ein häufig verwendetes Lasermaterial ist, eignen sich natürliche Kristalle nicht für die technische Anwendung, da sie einerseits in ihrer Zusammensetzung zu „unkontrolliert“, andererseits Kristalle in entsprechender Größe (bis zu 10 cm) nicht verfügbar sind.

Schwingquarze finden vielseitige Anwendung als Taktgeber in der Elektronik. Natürliche Kristalle sind in hoher Reinheit verfügbar, aber die strukturelle Qualität ist oft nicht ausreichend. Hoch-Quarz wandelt sich bei 573 °C displaziv in Tief-Quarz um (und umgekehrt). Diese Phasenumwandlung ist nicht abschreckbar. Nur die Tief-Quarz-Modifikation ist piezoelektrisch. Einem reinen natürlichen Kristall ist aber vom äußeren Erscheinungsbild nicht unbedingt anzusehen, bei welcher Temperatur er gewachsen ist. Liegt der Beginn des Wachstums oberhalb der Temperatur der Phasenumwandlung, wird sich der Kristall bei Unterschreitung dieser Temperatur in die Tief-Quarz-Modifikation umwandeln. Da dies sehr schnell geht, geschieht diese Umwandlung an verschiedenen Stellen im Kristallgitter gleichzeitig. Nun existieren von Tief-Quarz sowohl eine Links- als auch eine Rechts-Form.

Bei der spontanen Hoch-Tief-Umwandlung bilden sich sowohl Rechts- als auch Links-Quarzbereiche, die somit zu einer Verzwilligung der Kristalle führen. Der gewachsene Einkristall wird dadurch nicht zerstört, er baut Gitterspannungen auf. Für die Piezoanwendung ist eine solche räumlich unkontrollierte Verzwilligung schädlich, da die Eigenschaft beeinträchtigt bzw. ausgelöscht wird. Die physikalische Untersuchung von präparierten Piezobauteilen einzeln zur Auswahl strukturell geeigneter Teile ist aber wirtschaftlich nicht sinnvoll.

Diese beiden Beispiele zeigen, dass ein großer Bedarf an der Züchtung synthetischer Kristalle besteht. Auch bei der Erforschung neuer Materialien mit optimierten Eigenschaften ist die Kristallzüchtung der einzige gangbare Weg, geeignet große und qualitativ hochwertige Kristalle zu erhalten.

Kristalle, die in der Natur wachsen, unterliegen oft vielen äußeren Einflüssen, den sog. Millieufaktoren. Dazu gehören z. B. komplexe Schmelzzusammensetzungen, geometrische Behinderungen beim Materialantransport und Wärmeabtransport, räumliche und chemische Konkurrenz durch Nebenkristalle gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung. Bei den im Labor entwickelten Verfahren werden diese hinderlichen Rahmenbedingungen nach Möglichkeit ausgeschlossen oder minimiert. Im Vordergrund steht aber die Frage, welche Züchtungsmethoden und experimentellen Parameter geeignet sind. Dies ist nicht trivial, meist kann die Natur Vorbild sein, oft ist ein langer empirischer Weg zur Ermittlung der Rahmenbedingungen notwendig.

Hier soll nur die Züchtung von Einkristallen vorgestellt werden. Die Synthese von fein- oder grobkristallinen ein- oder mehrphasigen Aggregaten wird nicht näher betrachtet.

Die Kristallzüchtung baut auf die Zusammenhänge auf, die in Kap. 2 diskutiert wurden. Ein sehr umfassender Überblick der Grundlagen der Kristallzüchtung und die unterschiedlichen Verfahren mit ihren Variationen sind in dem Buch „Kristallzüchtung“ von Wilke und Bohm (1988) gegeben.

Die Züchtung qualitativ hochwertiger Kristalle mit kontrollierter chemischer Zusammensetzung kann nach unterschiedlichen Prinzipien ablaufen:

- Kristallisation aus der Lösung/Schmelze
- Sublimation aus der Gasphase
- Umkristallisation aus festen Phasen ohne Gegenwart einer Schmelze
- Hochdruck-Hochtemperaturverfahren

Der Weg der Bildung aus festen Phasen führt kaum zu hochwertigen Kristallen und soll hier nicht weiter betrachtet werden. Auch die Kondensation aus der Gasphase ist eher von akademischem denn wirtschaftlich umsetzbarem Interesse.

In unserem Sprachgebrauch unterscheiden wir intuitiv zwischen Lösungen und Schmelzen. Bei Lösungen denkt man eher an wässrige Lösungen, bei Schmelzen eher an höhere Temperaturen, z. B. Metallschmelzen. Dabei sind wässrige Lösungen auch Schmelzen. Wasser ist die Schmelze von Eis, Salzwasser ist eine Schmelzlösung, aus der der Festkörper Salz unter geeigneten Bedingungen auskristallisieren kann. Bei der Kristallisation aus der Schmelze müssen wir zwei Fälle unterscheiden:

- Materialien mit kongruentem Schmelzpunkt: Hierbei findet ein Aufschmelzen und Auskristallisieren über die Temperaturänderung und thermische Gradienten im Bereich des Schmelzpunktes statt. Schmelze und Kristall haben die identische chemische Zusammensetzung.
- Materialien mit inkongruentem Schmelzpunkt: Hierbei werden Flussmittel bzw. Lösungsmittel eingesetzt, um die Möglichkeit zu erhalten, eine indirekte Kristallisation zu erwirken. Schmelze und Kristall unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung.

Weiterhin muss man unterscheiden, ob die Kristallzüchtung mit oder ohne Keimvorgabe durchgeführt werden soll. Eine Keimvorgabe ist immer hilfreich, da man die Orientierung des wachsenden Kristalls vorbestimmen kann. Eine Kristallzüchtung ohne Keimvorgabe ist schlechter kontrollierbar und undefinierter. Sie wird nur in Ausnahmefällen angewendet.

Vier Kristallzüchtmethoden sollen im Folgenden näher vorgestellt werden:

- das Verneuil-Verfahren
- das Czochralski-Verfahren
- das Zonenschmelz-Verfahren
- das Hydrothermal-Verfahren

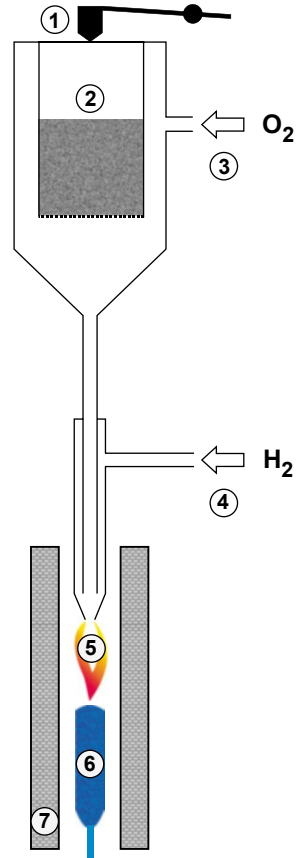
10.1 Das Verneuil-Verfahren

Das Verneuil-Verfahren ist ein tiegelfreies Verfahren, bei dem in einer Knallgasflamme das zu züchtende Material aufschmilzt und durch den Flammdruck die Schmelztropfen auf einen wachsenden Kristall befördert (Abb. 10.1). Es wurde um 1900 vom französischen Chemiker Auguste Verneuil zur Herstellung synthetischer Edelsteine entwickelt.

Das Verneuil-Verfahren nutzt eine Knallgasflamme, die entsteht, wenn Sauerstoff und Wasserstoff bei über 2500 °C zu H₂O verbrennen. Das Prinzip ist es, diese Temperatur zum Aufschmelzen von Materialien zu verwenden. Über ein Hammerwerk werden kontinuierlich kleine Pulvermengen zugeführt, die in der Knallgasflamme aufgeschmolzen werden. Durch den Flammendruck werden die Schmelztropfen auf einen kühleren wachsenden Kristall (in Abb. 10.1 blau dargestellt) „gesprüht“. Dort kristallisieren sie aus, und der Kristall wächst. Mit diesem Verfahren können nur kongruent schmelzende Materialien, meist oxidischer Zusammensetzung, gezüchtet werden.

Aufgrund der hohen Temperaturen ist es weiterhin unabdingbar, dass der Schmelzpunkt nicht zu niedrig ist, damit der Siedepunkt der Schmelze oberhalb der Flammentemperatur liegt, um ein komplettes Verdampfen des Materials zu verhindern. Das Materialpulver muss sehr feinkörnig sein und darf nicht agglomerieren, damit eine gleichmäßige Aufschmelzung und Abscheidung gewährleistet ist. Das Materialpulver wird in den Sauerstoffgasstrom eingebracht, da ein Einbringen in den Wasserstoffstrom u. U. zu vorzeitiger Entflammung bzw. zu unerwünschter

Abb. 10.1 Das Prinzip des Verneuil-Verfahrens. 1 Hammerwerk; 2 Materialpulver; 3 O₂-Zufuhr; 4 H₂-Zufuhr; 5 Knallgasflamme; 6 wachsende Schmelzbirne; 7 thermische Abschirmung



Reduktion der Materialien führen könnte. Die Zufuhr des Pulvers in den Gasstrom erfolgt durch ein Sieb über einen mechanischen Rüttler oder schlagenden Hammer. Dies ist simpel, robust, zuverlässig und löst eventuelle Agglomerationen auf. Mittels Keimvorgabe wird die Orientierung und Einkristallinität sichergestellt. Das Verfahren erzeugt Einkristalle der Form einer langgestreckten Schmelzbirne (Abb. 10.2).

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist sehr hoch, bis zu 1 cm h^{-1} . Daher sind die Kristalle von geringerer Qualität und z. B. für Laseranwendungen nicht geeignet. Sie besitzen eine hohe mechanische Verspannung, die dazu führt, dass beim Anritzen der Oberfläche die Schmelzbirne in zwei Teile zerspringt. In den Kristallen finden sich im Kern deutliche Gaseinschlüsse angesammelt.

Das Verneuil Verfahren ist ein robustes und schnelles Kristallzuchtverfahren. Typische Materialien sind Korunde und Spinelle unterschiedlicher Färbungen. Die Kristalle werden als Lagersteine für Uhrwerke, Schmucksteine oder im Fall von farblosem Korund (Edelkorund, Leukosaphir) zu Uhrgläsern verarbeitet.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind, dass es tiegelfrei arbeitet, hohe Temperaturen erreichbar sind, eine Keimvorgabe möglich ist, es „einfach“, d. h. gut auto-

Abb. 10.2 Verneuil-Schmelzbirnen von Rubin (*links*) und Edelkorund (*rechts*) mit Resten der Keime im unteren Bereich der Aggregate



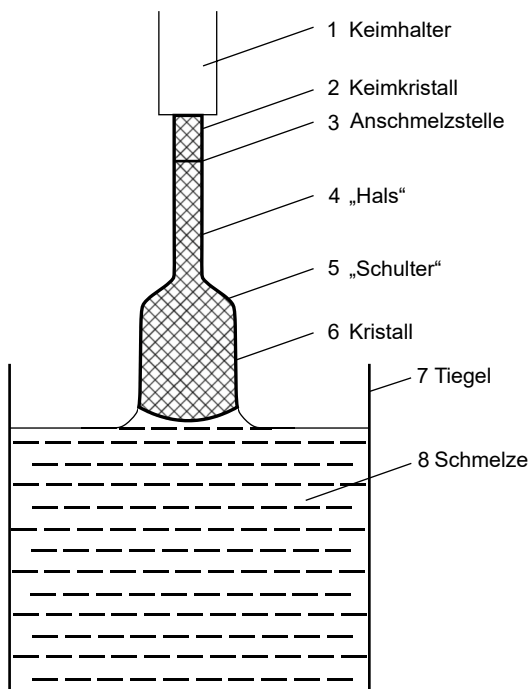
matisierbar, und schnell ist. Als Nachteile wären die Tatsachen zu nennen, dass nur eine hohe Temperatur vorhanden ist, die Kristalle von relativ schlechter Qualität sind, hohe Spannungen wegen des schnellen Wachstums und der Abkühlung aufweisen und dass nur kongruente Materialien gezüchtet werden können.

10.2 Das Czochralski-Verfahren

Das Czochralski-Verfahren ist ein sehr weit verbreitetes Kristallzuchtverfahren, bei dem Kristalle von mehr als 20 cm Durchmesser und 50 cm Länge synthetisiert werden können (Abb. 10.3).

Die Kristalle werden aus einer Schmelze, die sich in einem Tiegel befindet, gezüchtet. Der Keim, später dann der daraus wachsende Kristall, kühlt die Schmelze, die an ihm kristallisiert. Durch Bewegung von Keim/Kristall nach oben wächst der Kristall in die Länge. Er wird praktisch aus der Schmelze gezogen. Die Schmelze

Abb. 10.3 Das Kristallzuchtverfahren nach Czochralski



ist ständig mit dem wachsenden Kristall in Kontakt und bildet dort einen sog. Meniskus. Das Wachstum des Kristalls bewirkt, dass die Schmelzmenge sich verringert. Dadurch würde das Schmelzniveau aufgrund der Kristallisation absinken, was zu einem Abreißen des Schmelzkontaktes zum Kristall führen würde. Da dies verhindert werden muss, ist es unabdingbar, die absolute Position von Schmelze und Kristall zueinander immer exakt gleich zu halten. Daher muss der Tiegel entsprechend der Verringerung der Schmelze nachgeführt werden. Diese notwendige zusätzliche Nachführbewegung des Tiegels wird über den Masseverlust im Tiegel, der mit einer Waage gemessen wird, exakt gesteuert.

Zum Ausgleich geringer thermischer Heterogenitäten und zur Durchmischung der Schmelze werden zusätzlich Kristall und Tiegel gegenläufig rotiert. All dies bedeutet einen hohen Steuerungsaufwand, der mittels komplexer Regelelektronik zuverlässig ausgeführt wird. In Abhängigkeit von Schmelzpunkt und dem zu züchtenden Material müssen geeignete Tiegelmaterialien ausgewählt werden. Dabei handelt es sich meist um Platin- oder Iridium-Tiegel. Die gesamte Kristallzucht findet unter geeigneter Atmosphärenkontrolle statt, oxidierend, neutral oder reduzierend, je nach Material.

Die Form des Meniskus entscheidet über den Durchmesser des Kristalls (Abb. 10.4).

Die kritischsten Momente sind der Zuchtbeginn und das Beenden der Züchtung. Bei Zuchtbeginn muss der Keim die Schmelze leicht kühlen, damit Material auskristallisiert, um die Züchtung in Gang zu bringen. Dieses Stadium führt zu

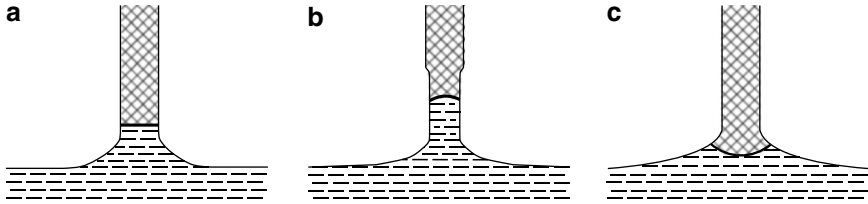


Abb. 10.4 Abhängigkeit des Kristalldurchmessers von der Form des Meniskus. (a) gleichbleibender Durchmesser; (b) Verringerung des Durchmessers; (c) Vergrößerung des Durchmessers

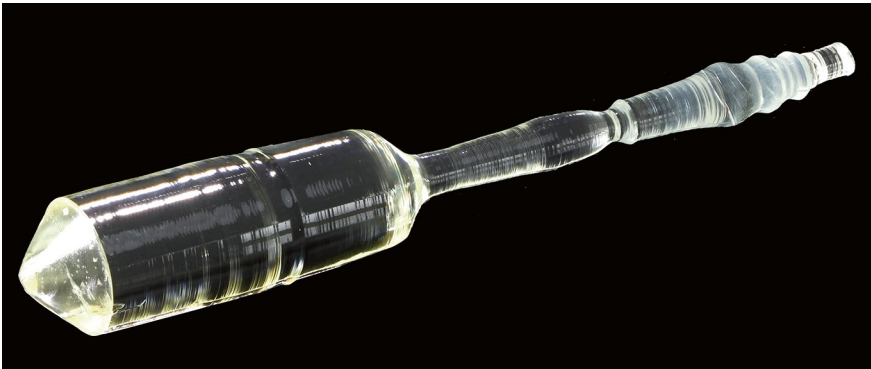


Abb. 10.5 Mittels Czochralski-Verfahren gezüchteter Einkristall von Strontium-Gadolinium-Borat $\text{Sr}_2\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ mit Resten des Kristallkeims (Größe ca. 10 cm)

Anwachsfehlern, die die Kristallqualität stark beeinflussen. Nach der Kristallisation einer gewissen Länge des neuen Kristalls wird der Durchmesser verringert, um diese Anwachsfehler (Versetzungen etc.) zu verringern. Sie wachsen zur Seite hin aus. Man bildet einen sog. Nacken (*neck/necking*). Nach geeigneter Länge/Zeit wird nun der Durchmesser langsam auf das gewünschte Maß vergrößert, es bildet sich die sog. Schulter. Geringste Parameterschwankungen können einerseits zu geringen Durchmesserschwankungen führen oder im Fall von dotierten Kristallen zu Dotierungsschwankungen. Es bilden sich sog. Streifungen aus (*striations*), die die Kristallqualität senken. Mittels nachfolgender Temperbehandlungen können diese in begrenztem Umfang wieder ausgeheilt werden. Dies erfolgt über Festkörperdiffusion. Ist die kristalline Qualität aber sehr hoch, fehlen die notwendigen Fehlstellen, die diese Festkörperdiffusion zulassen.

Die Vorteile des Czochralski-Verfahrens sind, dass große Kristalle gezüchtet werden können, hohe Temperaturen erreichbar sind, eine Keimvorgabe möglich ist und das Verfahren automatisierbar ist. Deshalb wird eine ganze Reihe von Materialien mittels dieses Verfahrens synthetisiert wie z. B. Metalle, Halbleiter-Werkstoffe (Si, GaAs) oder Oxide (Korund, Spinell, Granate, Niobate; Abb. 10.5). Mit mehreren Mio t^{-1} Züchtungsmenge ist das Czochralski-Verfahren weltweit die dominierende Methode der Einkristallzüchtung.

Nachteile sind die Notwendigkeit eines hochwertigen Tiegels, ein recht hoher Regelungsaufwand und der Fakt, dass nur kongruente Materialien gezüchtet werden können.

10.3 Das Zonenschmelz-Verfahren

Das Zonenschmelzverfahren wurde in seinen Ursprüngen zur Materialreinigung verwendet. Grundlage dieses Reinigungsprinzips ist, dass sich ein materialspezifischer Verteilungskoeffizient von Verunreinigungen (chemischen Komponenten, Dotierungen) zwischen Kristall und Schmelze einstellt (Abb. 10.6).

Üblicherweise ist der Gehalt von Fremdkomponenten in der Schmelze höher als im erstarrenden Kristall. Bei der Reinigung wird in einem Schiffchen, oder einem ähnlich geeigneten Tiegel, am einen Ende eine Schmelze mittels Heizringen erzeugt. Dieser Schmelzbereich reichert sich an der Verunreinigung an, da der daraus erstarrende Kristall eine höhere Reinheit hat. Die Bewegung der Schmelzzone durch den Kristall erzeugt damit einen Reinigungseffekt.

Dieses Prinzip kann man aber auch zur Kristallzüchtung nutzen, wenn man den Aufbau vertikal stellt (Abb. 10.7) und in einer Ampulle durchführt.

Dabei wird an der unteren Spitze der Ampulle mit dem Aufschmelzen begonnen und die Schmelzzone langsam nach oben bewegt. Mittels der Auskristallisation „hinter“ der Schmelzzone wächst der Kristall. Durch geeignete Form der unteren Spitze der Ampulle lässt sich ohne Keimvorgabe aus wenigen sich bildenden Keimen dann letztendlich ein Einkristall erzeugen. Bei Keimvorgabe wird diese recht willkürliche Auswahl umgangen, und es können gezielt Einkristalle definierter Orientierung gezüchtet werden (Abb. 10.8).

Dies ist auch ohne Tiegel/Ampulle möglich, da die Schmelze zwischen Rohmaterial (keramischer Rohling) und wachsendem Kristall/orientiertem Keim über ihre eigene Oberflächenspannung gehalten wird. Somit können hoch schmelzende Materialien kostengünstig gezüchtet werden, da der teure Tiegel nicht nötig ist. Neben der Verwendung eines Heizrings werden in modernen Apparaturen auch optische Konstruktionen zur Erzeugung einer lokalen Schmelze eingesetzt (sog. Spiegelöfen).

Abb. 10.6 Das Prinzip der Zonenreinigung eines Materials in einem flachen Tiegel mit Heizring

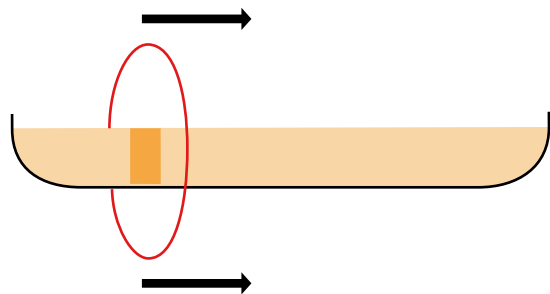


Abb. 10.7 Das Prinzip des Zonenschmelzens in einer Ampulle mit Heizring (5). Die Bewegungsrichtung des Heizringes ist mit dem Pfeil (6) angezeigt; 1 Ausgangsmaterial, 2 Schmelzzone, 3 wachsender Kristall, 4 Beginn der Aufschmelzung

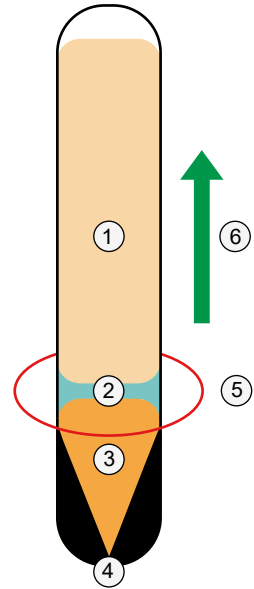
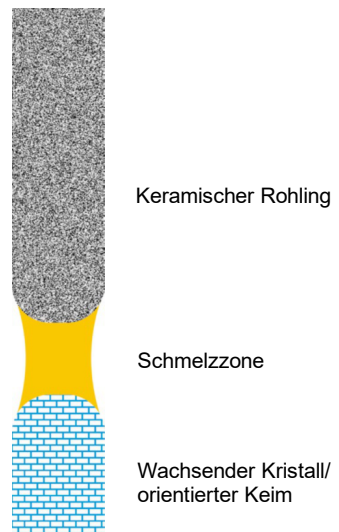


Abb. 10.8 Das Prinzip des Zonenschmelzens mit Keimvorgabe



Analog wird das Verfahren des Zonenschmelzens auch eingesetzt, um aus polykristallinem Ausgangsmaterial einen Einkristall zu erzeugen und gleichzeitig eine Verringerung von Defekten und Verunreinigungen zu erzielen. Das bekannteste Beispiel dafür ist die Züchtung von hochreinem, einkristallinem Halbleiter-Silicium. Durch die Bewegung eines Heizrings entlang eines polykristallinen Si-Stabes wird in einem räumlich begrenzten Teil eine Schmelze erzeugt, die entlang des Stabes „wandert“ und dabei zur allmählichen Bildung eines Einkristalls führt.

10.4 Das Hydrothermal-Verfahren

Kristallzüchtungen aus der Lösung gehören zu den ältesten Verfahren der Einkristallsynthese. Das Grundprinzip beruht auf der Kristallisation einer gelösten Komponente aus einem Lösungsmittel durch Erhöhung der Konzentration. Die Konzentrationserhöhung kann dabei durch Abkühlen, Verdampfen des Lösungsmittels oder eine Temperaturänderung erreicht werden. Um schwer lösliche Verbindungen in Lösung zu bringen muss oftmals unter erhöhten Temperaturen und/oder Drücken gearbeitet werden.

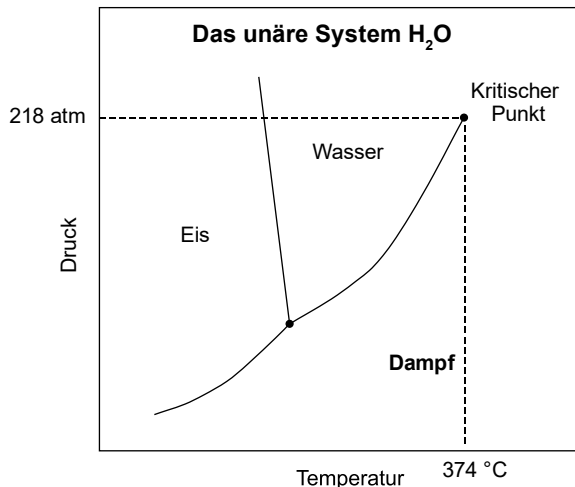
Das Hydrothermal-Verfahren ist ein Kristallzuchtverfahren unter Druck. Es findet in sog. Autoklaven statt. Mit dem Lösungsmittel H_2O wird Material in einem heißen Bereich des Autoklaven aufgelöst, das sich in einem kälteren Bereich an vorgegebenen Keimkristallen abscheidet. Hier soll die Quarzkristallzüchtung als Beispiel vorgestellt werden. Grundlage ist das unäre Phasendiagramm von H_2O (Abb. 10.9).

Die Kristallzüchtung beim Hydrothermal-Verfahren findet jenseits des kritischen Punktes von H_2O oberhalb von 374 °C und 218 atm statt, bei dem H_2O als überkritisches Fluid vorliegt. Ein überkritisches Fluid zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, dass am kritischen Punkt die Dichte des flüssigen Zustandes gleich der des gasförmigen Zustandes ist.

Grundlage zur Kenntnis der Zuchtparameter wie Temperatur, Löslichkeit etc. sind die Arbeiten von Kennedy (1950). Der Druck im Autoklaven kann durch den Füllgrad korreliert mit der Temperatur eingestellt werden (Abb. 10.10).

Da das Prinzip der Züchtung erst über Auflösung und dann aufgrund niedrigerer Temperatur über Ausscheidung mit dem zirkulierenden Fluid zwischen den thermisch unterschiedlichen Bereichen funktioniert, ist die Löslichkeit des SiO_2 eine kritische Größe. In Abb. 10.11 wird die relative Löslichkeit unterschiedlicher SiO_2 -Quellen in H_2O verglichen.

Abb. 10.9 Das unäre System H_2O



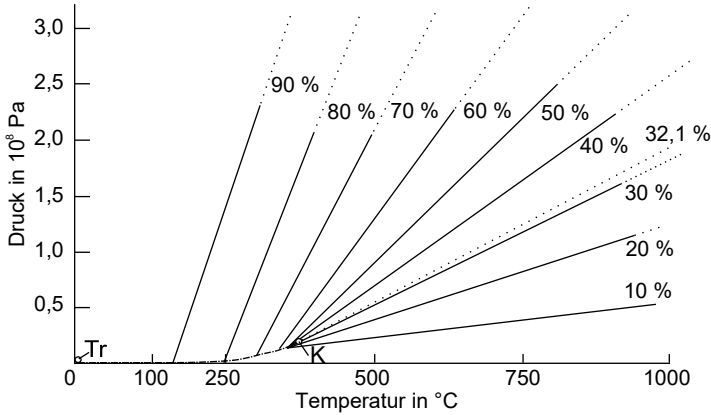


Abb. 10.10 p - T -Diagramm von H_2O mit Isochoren korreliert mit dem Füllgrad des Autoklaven; K kritischer Punkt, Tr Tripelpunkt. (Modifiziert nach Wilke und Bohm 1988)

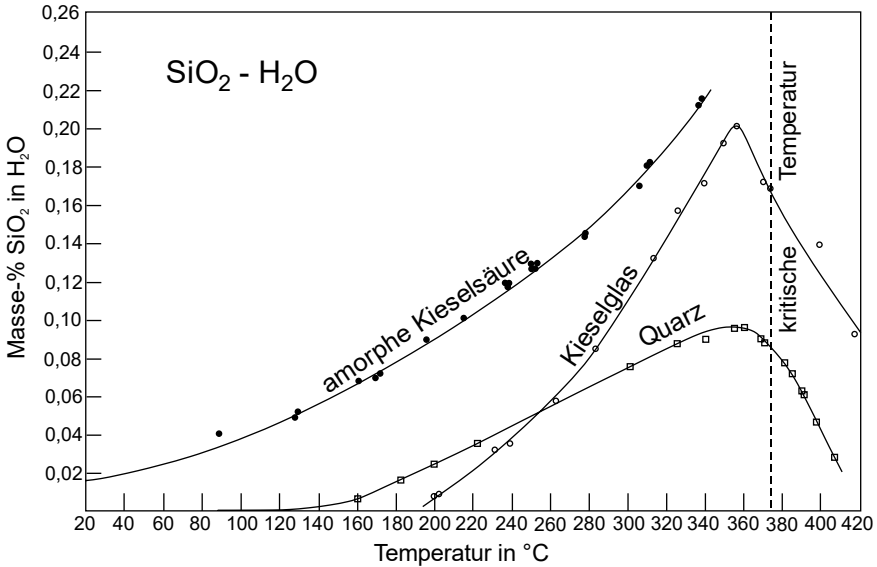


Abb. 10.11 Vergleich der relativen Löslichkeit unterschiedlicher SiO_2 -Quellen in H_2O . (Nach Daten aus Kennedy 1950)

Es zeigt sich, dass z. B. bei knapp 360°C die höchsten Löslichkeiten vorliegen. Kieselglas zeigt die doppelte Löslichkeit (ca. 0,20 Masse-%) wie Tiefquarz (knapp 0,10 Masse-%). Amorphes SiO_2 besitzt sogar extrapoliert einen noch etwas höheren Wert (ca. 0,24 Masse-%), wobei amorphes SiO_2 experimentell nur schwer handhabbar ist. Weiterhin benötigt der Einsatz von Kieselglas ein vorheriges Aufschmelzen von SiO_2 , was einen zusätzlichen Verfahrensschritt bedeutet. Der Einfluss von Druck als Parameter wird in Abb. 10.12 dargestellt.

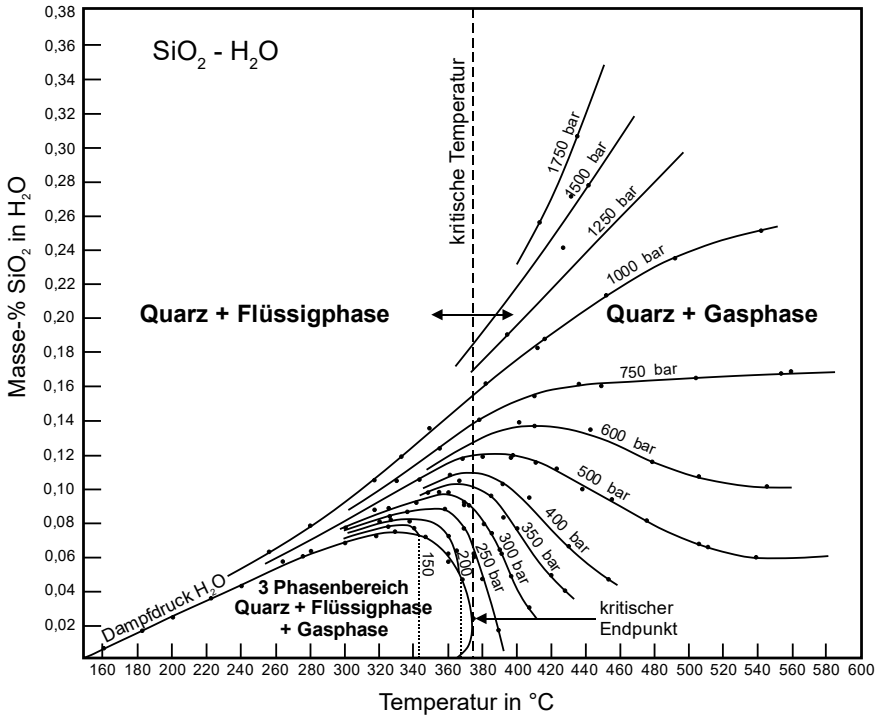


Abb. 10.12 Isobare Löslichkeitskurven von Quarz. (Nach Daten aus Kennedy 1950)

Setzt man hier zum Vergleich die Werte für 360 °C an, so würden sich bei 1000 bar ca. 0,14 Masse-% SiO_2 lösen, bei 1500 bar extrapoliert ca. 0,16 Masse-%. Wichtiger als diese Zahlen ist aber die Tatsache, dass unter Druck die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur weiter steigt. Die Kristallzuchtung von Quarz findet meist bei etwa 400–440 °C im Auflösungsbereich statt. Dies würde Löslichkeiten bei 1500 bar von ca. 0,195–0,275 Masse-%, bei 1750 bar von ca. 0,23–0,32 Masse-% entsprechen. All diese Werte sind aber doch recht gering und würden eine niedrige Effizienz der Zuchtung bedeuten. Fügt man aber dem System NaOH zu, wird die Löslichkeit durch die Änderung des pH-Wertes dramatisch erhöht (Abb. 10.13).

Durch Zugabe von 0,5 n NaOH erhöht sich die Löslichkeit bei 400–420 °C auf ca. 2,38–2,47 g/100 g, was in etwa einem Faktor von 9–10 entspricht. Aus all diesen Daten lässt sich bei dieser Temperatur von 400–420 °C und 80 %igem Füllgrad ein Druck von ca. 3000 atm ableiten. NaOH erhöht somit die Löslichkeit von SiO_2 etwa um den Faktor 10.

Der prinzipielle Aufbau eines Autoklaven ist in Abb. 10.14 dargestellt. Im unteren Teil des Autoklaven befindet sich das Nährmaterial. Dabei kann es sich um Bruchstücke hochreiner Quarzkristalle (sog. lascas) oder Kieselglas handeln. Im oberen Teil befinden sich die vorgegebenen Keimplatten aus einkristallinem Tiefquarz, durch die die kristallografische Orientierung vorgegeben wird. Diese

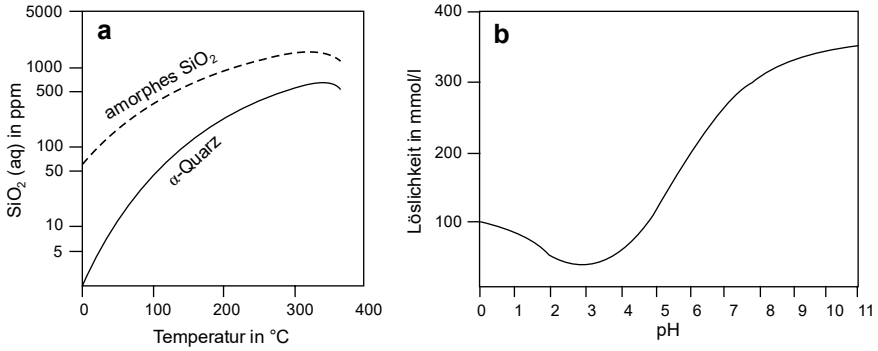


Abb. 10.13 Löslichkeit von α -Quarz im Vergleich zu amorphem SiO_2 in Abhängigkeit von Temperatur (a) und pH-Wert (b)

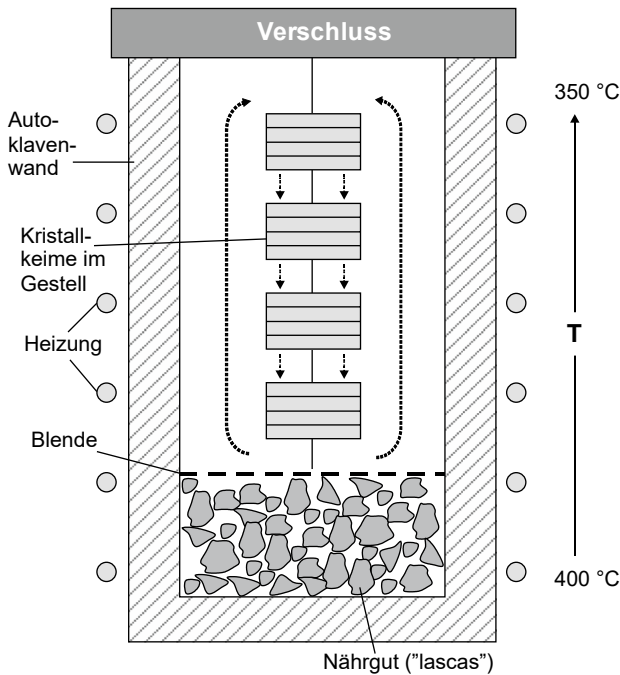


Abb. 10.14 Prinzipieller Aufbau eines Autoklaven zur Hydrothermalsynthese. (Modifiziert nach Götze 2012)

Bereiche sind durch eine Siebsperre (Blende) voneinander getrennt, um ein Hochwirbeln des Nährmaterials zu verhindern. Zur Einstellung des Kreislaufes des überkritischen Lösungsmittels wird ein Temperaturgradient eingestellt: im heißen Auflösungsbereich ca. 400–440 $^{\circ}\text{C}$, im kälteren Ausscheidungsbereich 350–380 $^{\circ}\text{C}$. Über den Füllgrad von 80–85 % stellt sich der Druck ein, da aber ein thermischer Gra-

dient vorliegt, treffen die Werte aus Abb. 10.10 nicht direkt zu. Insgesamt liegt der Druck zwischen 1500–2000 bar.

Beide Temperaturbereiche müssen deutlich unter 573 °C liegen, um eine kontrollierte Züchtung von Tief-Quarz sicher zu stellen. Die durchschnittliche Zuchtdauer beträgt etwa drei Monate, um Tiefquarzkristalle von ca. 20 cm Länge zu erhalten (Abb. 3.24). Die Morphologie der gezüchteten synthetischen Quarzkristalle weicht deutlich von natürlichen Kristallen ab. Dies liegt an der Keimvorgabe, die so gewählt wird, dass die Präparation von Schwingquarzen optimiert wird. Diese erzwungene Morphologie führt zur Ausbildung von Ungleichgewichtsflächen, die nicht eben, sondern strukturiert sind (sog. Vizinalflächen).

Mit dem Hydrothermalverfahren lassen sich auch andere Materialien züchten wie z. B. Smaragd. Prinzipiell vergleichbar mit Quarz sind die experimentellen Parameter wie Lösungsmittelzusammensetzung, Temperatur und Druck angepasst an das jeweilige Material.

Weiterführende Literatur

- Götze J (2012) Classification, mineralogy and industrial potential of SiO₂ minerals and rocks. In: Götze J, Möckel R (Hrsg) Quartz: deposits, mineralogy and analytics. Springer Geology, Berlin, S 1–27. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22161-3_1
- Kennedy GC (1950) A portion of the system silica-water. *Econ Geol* 45:629–653. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.45.7.629>
- Wilke KT, Bohm J (1988) Kristallzüchtung. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M

Kapitel 11

Mineralogische Aspekte in der Energietechnik



Eine sichere Energieversorgung ist die Grundlage jeder modernen Industriegesellschaft. Als primäre Energieträger haben sich dabei in den letzten Jahren drei Hauptformen herauskristallisiert: fossile Energieträger (Erdöl, Erdgas, Kohle), Kernbrennstoffe sowie regenerative (erneuerbare) Energieträger. Die Anteile der einzelnen Bereiche haben sich im Laufe der Zeit deutlich verschoben und werden sich auch weiter verändern. Während gegenwärtig noch fossile und nukleare Energieträger weltweit dominieren, wird sich das Verhältnis in Zukunft deutlich in Richtung der erneuerbaren Energien wie Wind, Wasser, Solarenergie, Biomasse und Geothermie verschieben. Auch völlig neue Verfahren, wie Brennstoffzellen oder Kernfusion, werden künftig eine zunehmende Rolle spielen. Dieser Trend wird vor allem durch zwei Faktoren gesteuert: die begrenzten Vorräte an fossilen Energieträgern und die angestrebte Absenkung der Umweltbelastung durch die Energiegewinnung.

Allen Energiequellen ist gemein, dass im gesamten Zyklus von den Rohstoffquellen, über Förderung und Nutzung, bis hin zur Reststoff-Verwertung eine ganze Reihe geologisch-mineralogischer und werkstofftechnischer Probleme anfallen, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Dabei gibt es auch viele Überschneidungen mit Umweltaspekten, die in Kap. 12 angesprochen werden.

11.1 Mineralogische Aspekte der Kohle-Energiegewinnung

Trotz der zunehmenden Verwendung alternativer Energiequellen wird weltweit ein großer Teil der Energieversorgung durch konventionelle Verfahren abgesichert. Dabei spielt nach wie vor die Kohle eine entscheidende Rolle. Neben der Aufgabe

der Rohstofferkundung umfasst die Tätigkeit von Mineralogen in Kraftwerken im Wesentlichen drei Aufgabengebiete:

- die Beurteilung der Brennstoffe,
- die Untersuchung und Kontrolle von Ablagerungen, Korrosion, Erosion, etc. in Kesseln und Stahlrohren sowie Dampfturbinen sowie
- die Bewertung und Deponierung von Kraftwerksreststoffen (Schlacken, Aschen).

Abb. 11.1 zeigt das Schema eines Kohlekraftwerkes. Die feinkörnigen Brennstoffe werden in den Verbrennungsraum eingebracht, wo sie nur sehr kurze Zeit verweilen. Die freiwerdende Energie wird zur Erhitzung von Wasserdampf genutzt, der die Turbinen zur Energiegewinnung antreibt.

Der Gasstrom innerhalb der Kraftwerksanlage verursacht durch ein aggressives Milieu und die hohe kinetische Energie mitgerissener Teilchen eine Erosion und Korrosion der Stahlrohre durch schwefelhaltige Gase, Aschepartikel und Magnetit, der bei der Oxidation der Rohroberflächen entsteht. Zur Reduzierung bzw. Verhinderung dieser Verschleißerscheinungen sind verschiedene materialtechnische Lösungen möglich. Durch das Auftragen von Chrom-Diffusionsschichten auf der Innenseite der Kesselrohre kann die Bildung von Magnetit-Partikeln minimiert werden. Auch die Beschichtung der Stahlrohre mit Hartstoffen wie Cermet-Materialien (z. B. Chromcarbid Cr_3C_2) oder Eisenboriden erhöht die Erosions- und Korrosionsbeständigkeit der verwendeten Materialien.

Neben dem Materialverschleiß fallen beim Betrieb des Kraftwerkes verschiedene Reststoffe an wie Bodenasche, Flugasche und Rauchgas. Ein 1000-MW-Kohlekraftwerk erzeugt als Abfallstoffe pro Tag ca. 230 t CO_2 , 48 t NO_x , 15 t Flugasche und 10 kg toxische Schwermetalle wie Hg, As, Cd und Se. Zur Verminderung der Emission von Kraftwerksreststoffen werden verschiedene Rauchgasreinigungsverfahren angewendet (Abb. 11.2).

Die festen Partikel in diesen Verbrennungsreststoffen lassen sich vor allem auf die nichtbrennbaren anorganischen Bestandteile in der Kohle zurückführen

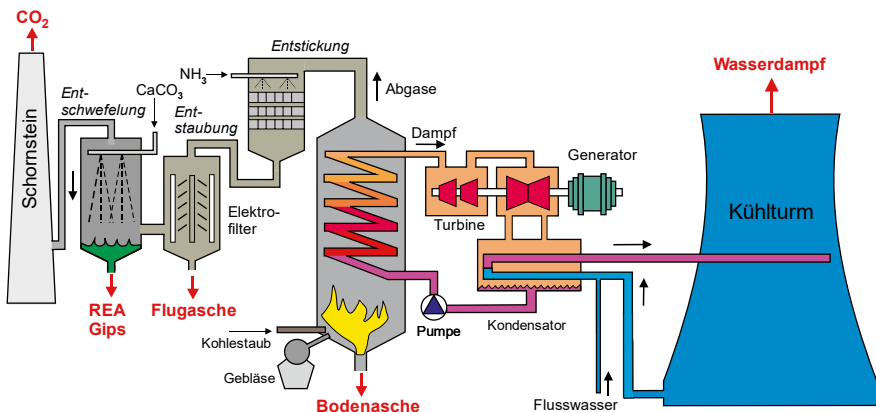


Abb. 11.1 Schematische Darstellung eines Kohlekraftwerkes

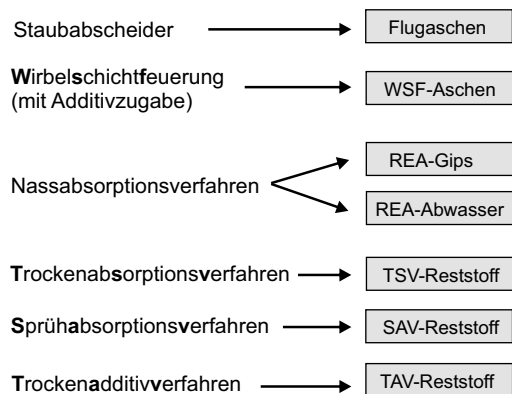


Abb. 11.2 Typen von Kraftwerksreststoffen in Abhängigkeit vom Rauchgasreinigungsverfahren (Emissionsminderungsmaßnahme)

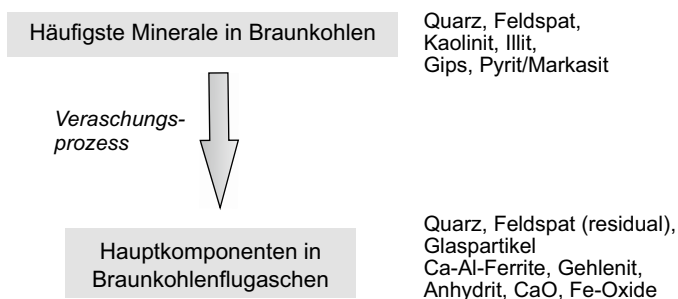


Abb. 11.3 Wichtigste anorganische Bestandteile in Braunkohlen und die resultierenden Phasen des Verbrennungsprozesses

(Abb. 11.3). Die häufigsten Minerale in der Braunkohle sind klastische Bestandteile wie Quarz und Feldspat, Tonminerale (Kaolinit, Illit) sowie Schwefelverbindungen wie Gips und Pyrit/Markasit. Im Verbrennungsprozess werden der relativ grobkörnige Quarz und Feldspat aufgrund der kurzen Verweilzeit im Hochtemperaturbereich kaum umgewandelt, während Gips zu Anhydrit entwässert und die Fe-Sulfide hauptsächlich in Fe-Oxide umgewandelt werden. Es können auch Ca-Al-Ferrite und/oder Gehlenit $\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$ gebildet werden. Der Hauptteil der feinkörnigen Tonminerale wird in Glasphase umgewandelt, die als kleine Kügelchen mit variabler chemischer Zusammensetzung die Braunkohlenflugaschen dominiert (Abb. 11.4).

Die komplexe chemische und Phasenzusammensetzung der Kohleaschen bestimmt wesentlich mögliche technische Nutzungen der Aschen bzw. deren chemisches Verhalten bei der Deponierung. Die chemische Zusammensetzung im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rankin-Diagramm) zeigt Nähe zu Zementphasen (Abb. 11.5). Insbesondere die Glaspartikel beeinflussen die Reaktivität der Aschen im wässrigen Milieu. Gläser mit niedrigen CaO-Gehalten (sog. Inertgläser) sind relativ stabil,

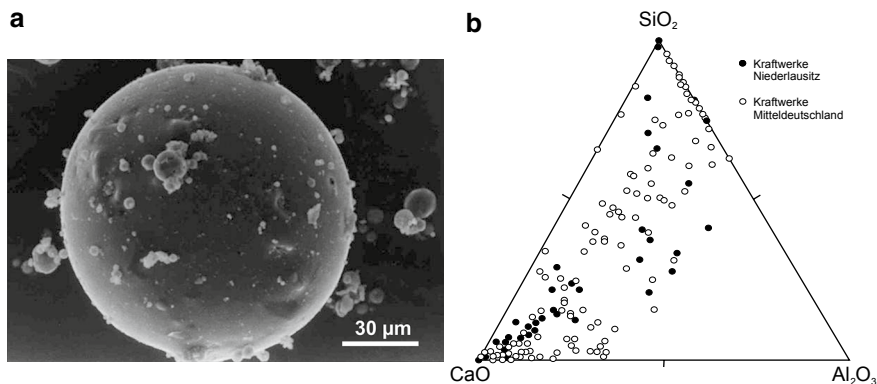


Abb. 11.4 (a) REM-Aufnahme von Glaskügelchen aus Braunkohlenflugaschen; (b) chemische Zusammensetzung von Glaspartikeln aus verschiedenen Kraftwerken. (Daten aus Münch und Götze 1994)

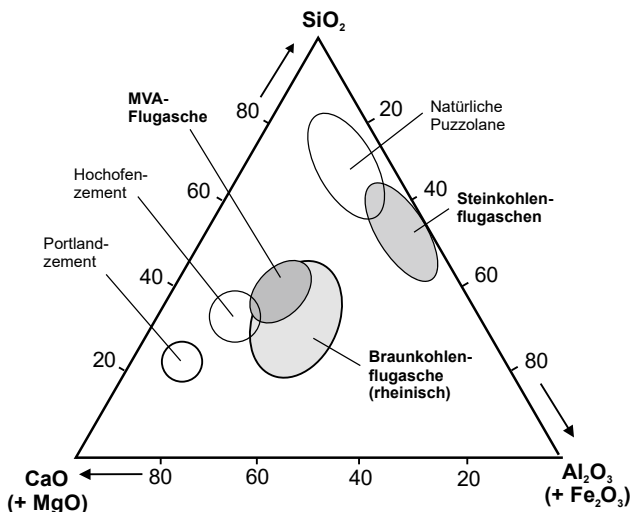


Abb. 11.5 Chemische Zusammensetzung von verschiedenen Verbrennungsrückständen im Vergleich zu Bindemitteln

während Gläser mit hohen CaO-Gehalten (sog. Aktivgläser mit > 35–40 Masse-% CaO) ähnliche chemische Zusammensetzungen und analoge latent-hydraulische Reaktionen wie Zementklinker-Phasen aufweisen. Damit können derartige Aschen bei der Deponierung Abbindereaktionen zeigen, die eine Selbstverfestigung und damit Stabilisierung erzeugen. Eine Zumischung zu konventionellen Zementen als hydraulische Phasen ist somit auch bei der Verwendung in Baustoffen möglich

Tab. 11.1 Mineralogische Zusammensetzung von Kraftwerksreststoffen (in Gew.-%)

	Steinkohlen- flugasche	Wirbelschichtfeuerung		Schmelzfeuerung Flugasche	TAV-Flugasche CaCO ₃ -Absorber
		Bettasche	Flugasche		
Amorph					
Glas	50–80	–	–	70–95	–
Röntgenamorph	0–5	20–30	20–30	–	–
Kristallin					
Mullit	2–15	–	–	1–6	–
Quarz	2–8	5–10	2–10	1–4	–
Anhydrit	1–2	15–38	15–35	0,1–0,4	20–25
Magnetit	2–10	–	–	1–5	–
Hämatit	1–9	1–5	1–3	1–7	–
Calcit	Spuren	5–7	Spuren	Spuren	10–20
CaO	Spuren	3–25	3–25	Spuren	25–35
Tone/Glimmer	Spuren	40–80	40–60	–	–
Akzessorien	Spuren	Spuren	0,5–3	Spuren	Spuren

Tab. 11.2 Anreicherung von Schwermetallen in Kraftwerksreststoffen

Inhaltsstoffe	Kesselasche	Filterstaub	Sorptionsschlamm
	Mittelwert (mg kg ⁻¹)	Mittelwert (mg kg ⁻¹)	Mittelwert (mg kg ⁻¹)
Cl ⁻	22.100	38.000	166.000
F ⁻	53	105	40
Pb	2440	4900	2785
Zn	6200	16.600	6400
Cd	60	300	170
Cr	275	450	186
Cu	690	1050	385
Ni	168	145	835
Hg	1,4	8	1900
Tl	2,1	-	0,45

(Kap. 6). Aufgrund der möglichen Schadstoffprobleme sind allerdings sehr strenge Richtlinien bei Betonzusatzstoffen einzuhalten.

In Tab. 11.1 ist die mineralogische Zusammensetzung von Kraftwerksreststoffen beispielhaft wiedergegeben.

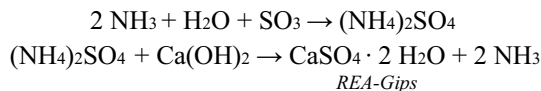
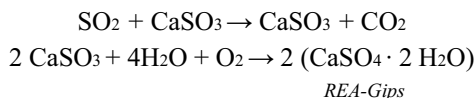
Probleme bei der Weiterbehandlung von Reststoffen aus der Kohleverbrennung können durch die Anreicherung verschiedener toxischer Schwermetalle (z. B. Cd, Hg, As, Pb, Zn) während der thermischen Prozesse auftreten (Tab. 11.2). Vor allem leichtflüchtige Bestandteile werden im Verbrennungsprozess volatilisiert und setzen sich an der Oberfläche der Feststoffpartikel ab. Die Schwermetalle stellen damit ein Gefährdungspotenzial bei der Weiterverwendung oder Deponierung der Reststoffe

dar und müssen fest gebunden werden. Eluationsversuche der Aschen sind deshalb im Vorfeld notwendig, um die Löslichkeit der Bestandteile zu testen.

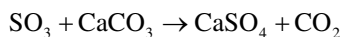
Ein großes Problem bei der Energiegewinnung aus Kohlekraftwerken ist neben dem hohen CO_2 -Ausstoß auch der hohe S-Gehalt der fossilen Brennstoffe, der zur Emission von Schwefelverbindungen (SO_2 und SO_3) führt. Aus diesem Grund wurden Verfahren entwickelt, die den S-Gehalt der Abgase deutlich verringern. Als weiterer Reststoff der Kohleverbrennung entsteht dabei der REA-Gips (Rauchgas-Entschwefelungs-Anlagen Gips), der in großen Mengen bei der Rauch- und Abgasentschwefelung anfällt (Abb. 11.2).

Bei der Rauchgasentschwefelung lassen sich verschiedene Verfahren unterscheiden, wobei die Nassverfahren am häufigsten eingesetzt werden:

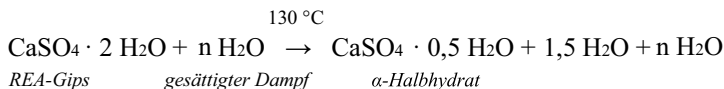
- Nassverfahren: Rauchgase werden mit dem in wässriger Lösung enthaltenen Absorptionsmittel abgekühlt und mit Wasserdampf gesättigt. Dies geschieht meist in einem Gegenstromwäscher, dem Absorber. Als Absorptionsstoffe kommen verschiedene Stoffe wie Kalk bzw. Kalksteinsuspension (sog. Kalkwäsche) oder Ammoniak (nasses Ammoniakverfahren) zur Anwendung.



- Trockenverfahren: Rauchgasinhaltsstoffe reagieren in einem Sprühabsorber mit Kalkmilchsuspension, es entsteht ein trockenes, feinkörniges Endprodukt von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).
- Additivverfahren: Rauchgasentschwefelung durch Kalksteinmehl als Neutralisationsmittel, das dem fossilen Brennstoff zugemischt wird. Ein Teil des SO_2 reagiert mit dem Kalkstein und wird in Calciumsulfat umgewandelt.



Ein Großteil des in immensen Mengen anfallenden REA-Gipses wird aufgrund der hohen Restfeuchte in Deponien verbracht oder kann nur als Verfüllmaterial (z. B. Landschafts- und Straßenbau, Bergbaumörtel) verwendet werden. Ein Einsatz von REA-Gips ist vor allem in der Bauindustrie möglich, wo er als Baugips, als Abbinderegulierer in Zementen oder für Gipsbauplatten verwendet wird. Potenziell neue Anwendungen wurden durch die Autoklavierung von REA-Gips geschaffen. Das entstehende reaktive Halbhydrat besitzt Schnellbindeigenschaften und kann als Stuck- oder Modellgips eingesetzt werden.

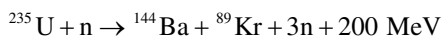


Auch die Verfahren der Rauchgasentschwefelung können nicht alle Umweltprobleme der Energiegewinnung aus Kohle lösen. Bei den Nassverfahren zur Rauchgasentschwefelung fallen z. B. Abwässer an, die verschiedene lösliche Bestandteile aus der Kohle und dem Absorptionsmittel anreichern, wie Schwermetalle und Halogenverbindungen (Tab. 11.1). Diese Abwässer müssen deshalb vor der Einleitung in den Wasserkreislauf gereinigt werden.

11.2 Kernenergie

Die Energiegewinnung aus radioaktiven Kernbrennstoffen ist eine komplexe Thematik, die wie wohl kaum eine andere Energiequelle polarisiert. Die hocheffiziente Technologie ist gekoppelt mit einer ganzen Reihe von Risikofaktoren und Gefahrenpotenzialen, die in Deutschland zu einer Abkehr von der Kernenergie geführt haben. Insbesondere die Problematik der Endlagerung radioaktiver Reststoffe wird trotz der Schließung der Kernkraftwerke noch über Jahrzehnte hinaus Wissenschaftler und Techniker beschäftigen. Im Folgenden soll ein Überblick über die komplexen Aspekte der Kernenergiegewinnung gegeben werden.

Physikalische und technische Grundlage der Energiegewinnung aus radioaktiven Rohstoffen ist die Kernspaltung. Im Jahr 1938 entdeckten die deutschen Physiker Otto Hahn und Fritz Strassmann am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin, dass Uran durch Bestrahlung mit langsamen Neutronen in zwei mittelschwere Elemente gespalten wird (Abb. 11.6).



Bei der vollständigen Spaltung von 1 kg ^{235}U wird eine Energie von ca. 24 GWh freigesetzt, das entspricht der Energiemenge bei der Verbrennung von 3000 t Steinkohle. Dieser Vergleich zeigt das enorme Potenzial radioaktiver Brennstoffe für die Energiegewinnung.

Hauptrohstoffe für die Kernenergie sind vor allem Uran- und Thorium-Mineralen. Von den ca. 70 bekannten Uran-Mineralen spielen dabei kristalliner Uraninit (UO_2) und kolloidale Pechblende (U_3O_8) die größte Rolle. Daneben sind auch Coffinit (USiO_4), Brannerit (UTi_2O_6), verschiedene Uran-Glimmer, Thorit (ThSiO_4) und Monazit ($(\text{Ce,Th})\text{PO}_4$) von Interesse. Uranlagerstätten sind vor allem an saure Magmatite (Granite), hydrothermale Gänge sowie sedimentäre Ablagerungen (Seifen, Red-bed-Typ, Schwarzschiefer oder in Phosphorit- und Kohlevorkommen) gebunden. Obwohl das Uran in Graniten meist diffus verteilt und in relativ geringen Kon-

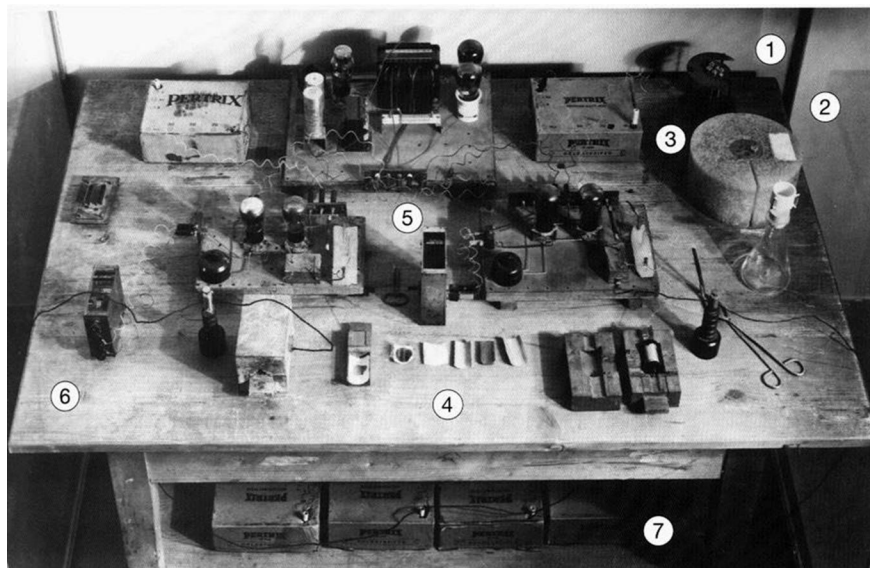


Abb. 11.6 Originalaufbau des ersten Kernspaltungsversuchs von 1938. 1 Neutronenquelle; 2 Uran; 3 Paraffinblock zur Verlangsamung der Neutronen; 4 Geiger-Müller-Zählrohr; 5–7 elektrische Zusatzgeräte. (Quelle: Deutsches Museum München)

zentrationen vorkommt, werden heute diese Vorkommen durch den Einsatz moderner Abbau- und Aufbereitungstechnologien im großen Maßstab abgebaut.

Als Beispiel für die Gewinnung und Aufbereitung von Uran-Erzen soll die Rössing-Mine (Namibia) angeführt werden, eine der größten Uran-Lagerstätten der Welt. Die primäre Uranmineralisation besteht hier im Wesentlichen aus Uraninit, wobei die Gehalte im Gestein nur bei ca. 10–50 ppm liegen. Das Uran wird durch einen komplexen und mehrstufigen Laugungsprozess aus Alaskiten (Alkali-Leuko-Granit) gewonnen:

1. Sprengung im Großtagebau und Abbau mit Schaufelradbaggern
2. Transport und Grobzerkleinerung in Brecher-Anlagen
3. mehrstufige Nassmahlung
4. kombinierter Oxidations- und Laugungsprozess durch Eisensulfat und Schwefelsäure
5. Trennung in Sand- und Schlammfraktion im Hydrozyklon
6. Trennung der uranhaltigen Lauge vom Schlamm
7. Abtrennung des Urans aus der Lösung durch Ionenaustausch an Austauschharz; anschließende Lösung des Urans vom Harz durch starke Säure
8. Flüssigextraktion durch Mischung der uranhaltigen mit organischer Lösung und Ammoniumsulfat-Lösung
9. Ausfällung von Ammoniumdiuranat (*yellow slurry*, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$) durch Zugabe von Ammoniak (pH-Erhöhung)
10. Eindickung und Entwässerung in Trommelfiltern (Filterkuchen = *yellow cake*)
11. Trocknung und Oxidation zu Uranoxid U_3O_8

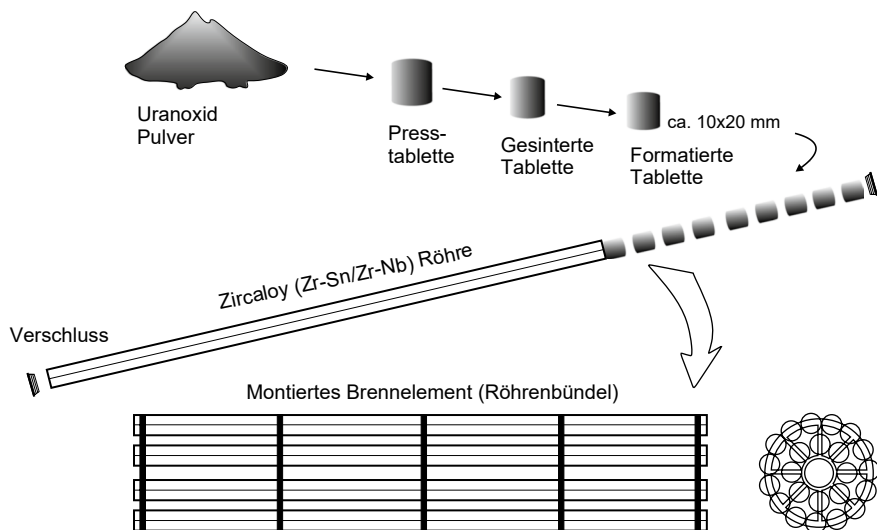


Abb. 11.7 Schematische Darstellung der Fertigung von Uranbrennstäben

Das fertige Uranoxid-Pulver wird schließlich zu Brennstäben für die Reaktoren weiterverarbeitet (Abb. 11.7). Das Pulver wird gepresst, gesintert und zu formatierten Pellets von ca. 10×20 mm Größe verarbeitet. Diese Pellets werden in Röhren aus einer Speziallegierung (Zircaloy) gepackt und verschlossen. Mehrere Röhren werden zu Bündeln montiert, die als fertige Brennstäbe eingesetzt werden.

Die Gruppe von nuklearen Materialien umfasst eine breite Palette von Werkstoffen in den Kernkraftwerken. Neben den Kernbrennstoffen existieren als weitere wichtige Materialgruppe im nuklearen Bereich verschiedene Konstruktionskeramiken, die als Hüllrohre (Zr-Sn/Zr-Nb-Legierung Zircaloy) oder Deckelmaterial (z. B. Graphit) direkt im Reaktor eingesetzt werden. Dazu kommen Absorberwerkstoffe (Be, Cd, B_4C) und Moderatorwerkstoffe (z. B. Graphit), die zur Regelung des Neutronenflusses bzw. Verlangsamung der Neutronengeschwindigkeit dienen. Nicht zu vergessen sind spezielle Zemente/Betone, die als Baumaterialien in den Kraftwerksanlagen verwendet werden.

Eines der Hauptprobleme der Kernenergienutzung ist die Verwertung und Entsorgung der entstehenden Abfälle und Reststoffe. Vor allem der nicht wieder aufzuarbeitende hoch radioaktive Abfall muss in eine Form gebracht werden, die das Gefahrenpotenzial minimiert. Eine mögliche Variante ist die Verglasung von hoch radioaktivem Abfall aus der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen. In einem mehrstufigen Prozess werden die Brennelemente aufgeschlossen, das frei werdende Uran und Plutonium angereichert und in einer Schmelze von Spezialglas (Borosilikatglas) eingebunden (Abb. 11.8).

Die Endlagerung von abgebrannten Kernbrennstoffen und verglastem hoch radioaktivem Abfall (HAW-Glas) ist an eine Reihe von Voraussetzungen gebunden.

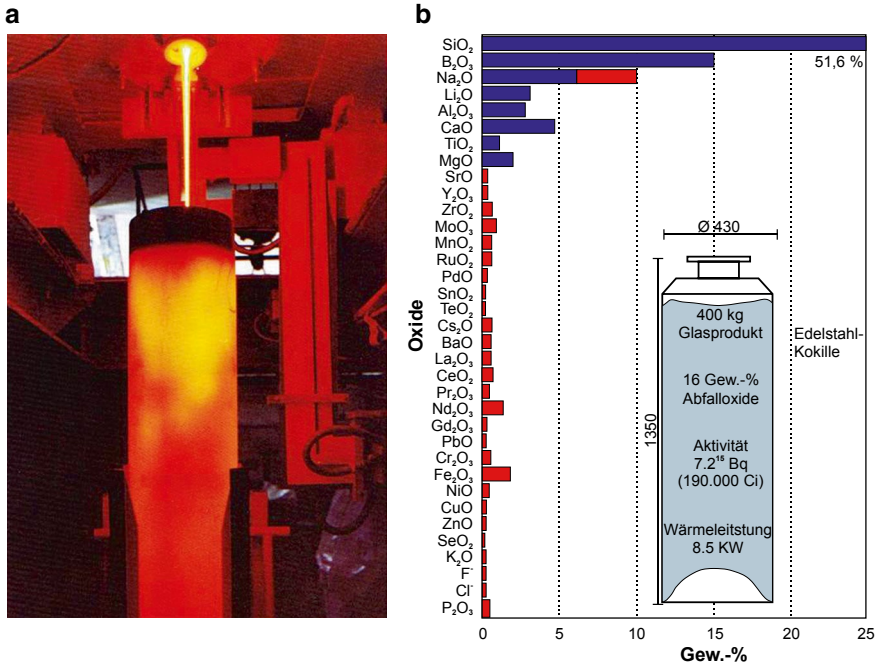


Abb. 11.8 Abfüllung einer Uran- und Plutonium-haltigen Glasschmelze in eine Edelstahlkokille (a) und Zusammensetzung des Spezialglases (HAW-Glas, (b)); blau charakterisiert die Zusammensetzung des Grundglases, rot die Erweiterung zum HAW-Glas). (Quelle: H. Pentinghaus mit freundlicher Genehmigung)

Die Einbringung muss in tiefe geologische Formationen erfolgen, wo ein langfristiger (mindestens 10.000 Jahre) sicherer Einschluss mit einer Isolation von der Biosphäre gewährleistet ist. Auch unter den Bedingungen von evtl. Störfällen darf keine unzulässige Strahlenbelastung auftreten.

Als potenzielle Gesteine für die radioaktive Endlagerung sind Salzstöcke, aber auch Kristallingesteine (z. B. Granite) oder massive Tonformationen in der Diskussion. Vor allem Salzstöcke haben den Vorteil, dass sie über geologische Zeiträume stabil bleiben, eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, keine fluide Phasen auftreten und das thermoplastische Verhalten des Salzes zu einem schnellen Einschluss der eingelagerten Abfälle führt.

Für die Endlagerung radioaktiver Abfälle wurde ein Multibarrieresystem für die Langzeitsicherung entwickelt (Abb. 11.9). Dieses System beinhaltet eine technische, geotechnische und geologische Barriere, die im Verbund eine hohe Sicherheit des Endlagers gewährleisten soll. Die mehrstufige Anordnung der einzelnen Schutzkomponenten soll den Austritt der mobilen Spezies verhindern.

Bei der Suche nach alternativen Speichermedien für radioaktive Abfälle rücken auch natürliche Minerale immer mehr in den Vordergrund. Zirkon (ZrSiO₄) ist z. B. ein Mineral, das in der Natur teilweise hohe Gehalte an Uran und Thorium auf-

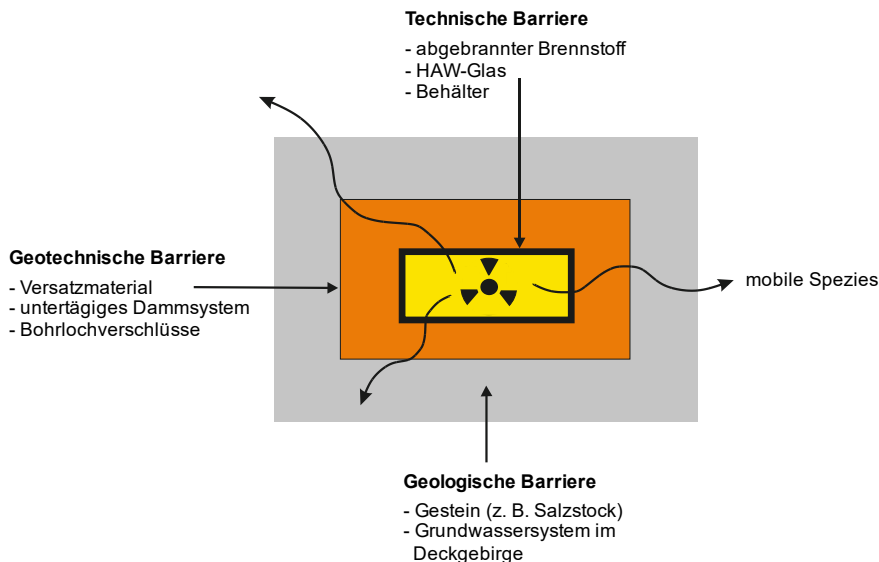


Abb. 11.9 Schema des Multibarrierensystems zur Endlagerung radioaktiver Abfallstoffe

weist, die über Hunderte von Millionen Jahren sicher im Kristall eingebaut sind. Als stabiles Speichermineral für Uran, Thorium oder Plutonium bieten sich synthetische Phasen von Zirkon also potenziell an.

11.3 Alternative Energien

Probleme mit der Verfügbarkeit von konventionellen Energierohstoffen sowie wachsende Umweltprobleme haben dazu geführt, dass die Entwicklung und Anwendung alternativer und erneuerbarer Energien immer größere Bedeutung gewinnen. Vor allem die direkte und indirekte Nutzung der Sonnenenergie hat großes Potenzial, da diese Energiequelle riesige Mengen an Energie liefert und nahezu unerschöpflich ist (Abb. 11.10). In 20 min liefert die Sonne eine Energiemenge, die dem gesamten Weltjahresverbrauch entspricht. Dabei kann die Energie in Form von Wärme (Kollektor – Solarheizung), elektrischer Energie (Solarzelle – Solarstrom) oder indirekt gespeichert als chemische Energie in Biomasse genutzt werden.

Unter Photovoltaik versteht man die direkte Umwandlung der Sonnenenergie in elektrische Energie. Im Jahr 1954 entdeckte ein amerikanischer Wissenschaftler, dass an elektronischen Halbleiterbauelementen elektrische Spannung auftritt, sobald sie Licht ausgesetzt sind (photoelektrischer Effekt). Eine große Rolle spielt dabei das „Solar“-Silicium, das als synthetisches Halbleitermaterial in der Photovoltaik genutzt wird (Kap. 8). Das Silicium wird über einen mehrstufigen Prozess

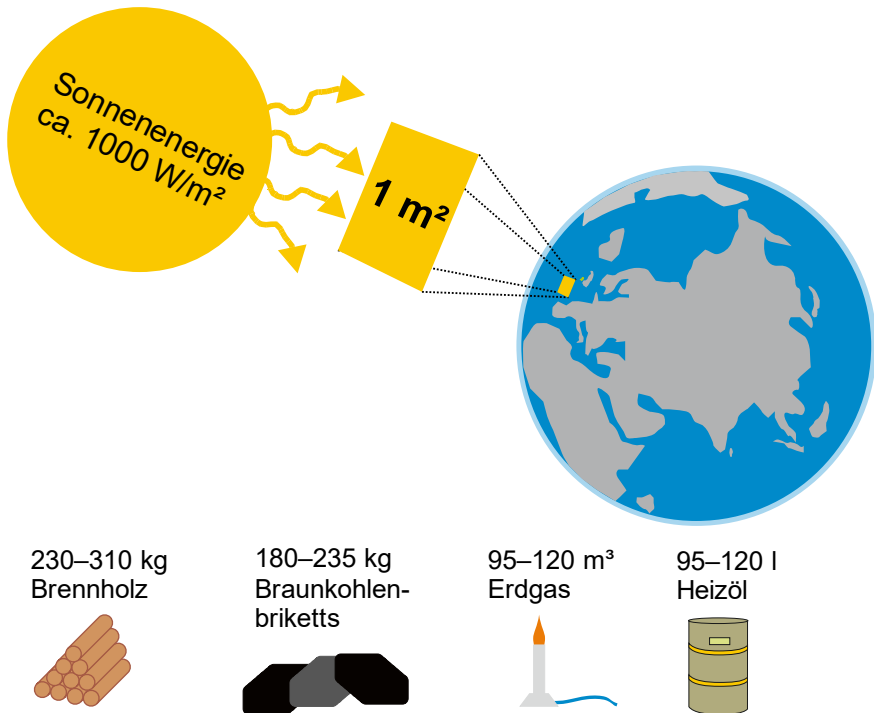


Abb. 11.10 Sonnenenergie auf einen Quadratmeter mit vergleichbaren Energiemengen fossiler Energieträger

synthetisiert (Abb. 8.12) und als Basismaterial in Solarzellen eingebaut (Abb. 11.11). Die Solarzellen bestehen aus zwei Schichten, in denen durch Einbringen von Fremdionen (in Silicium P^{5+} und B^{3+}) jeweils negative bzw. positive Ladungsträger überwiegen. In den dotierten Halbleitermaterialien wird die Sonnenenergie durch Anregung von Elektronenübergängen direkt in elektrische Energie umgewandelt. Ein Nachteil der Photovoltaik ist der niedrige Wirkungsgrad der Energiewandlung, der gegenwärtig bei ca. 13–15 % liegt.

Eine moderne Material- und Technologieentwicklung stellen Festelektrolytbrennstoffzellen (*solid oxide fuel cell*, SOFC) dar (Abb. 11.12). Hier wird an der Anode Sauerstoff mittels Elektronen ionisiert. Die Sauerstoffionen werden durch einen Ionenleiter zur Anode transportiert, wo bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoffionen Wasser unter Freisetzung von Elektronen gebildet wird. Durch diese Reaktionen wird elektrischer Strom erzeugt.

Die verwendeten Werkstoffe für Brennstoffzellen sind für die Funktion optimiert. Zum Einsatz kommt als Material für die Kathode z. B. Sr-dotiertes $LaMnO_3$ (Perowskit-Struktur), für die Anode Li-dotiertes Co_3O_4 (Spinell-Struktur) sowie als ionenleitender Elektrolyt Y-stabilisiertes Zirkoniumoxid (Abb. 11.13). Die

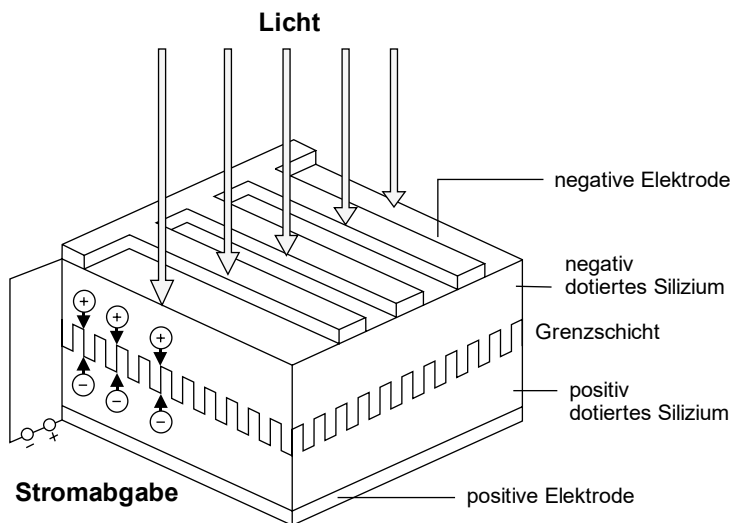


Abb. 11.11 Schematischer Aufbau einer Solarzelle aus Halbleiter-Silizium

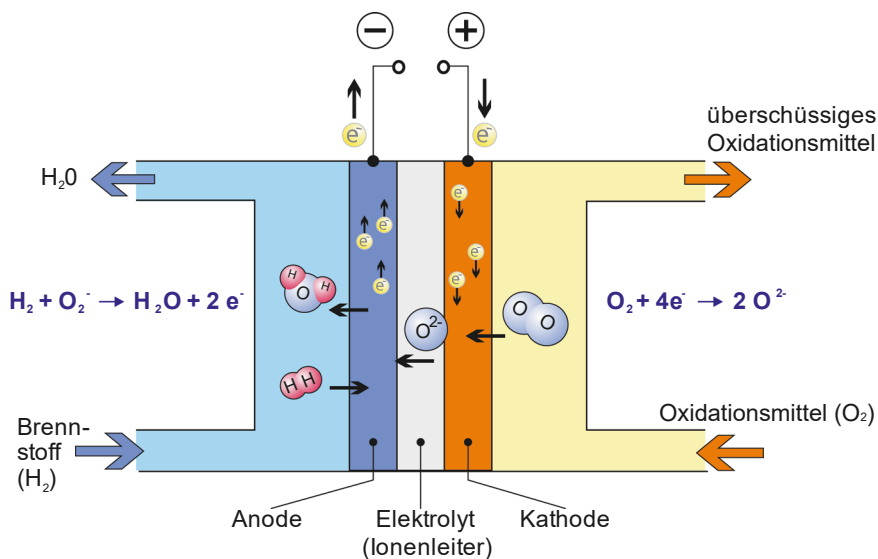


Abb. 11.12 Schematischer Aufbau und Wirkungsweise einer Festelektrolytbrennstoffzelle

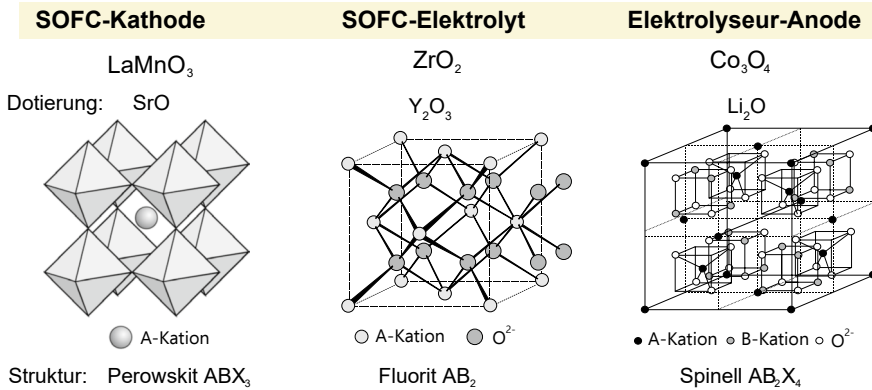


Abb. 11.13 Chemische Zusammensetzung und Struktur von Werkstoffen für Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC)

Dotierungen erfolgen zur Erhöhung der Leitfähigkeit und katalytischen Wirkung der Bauteile bzw. zur Phasenstabilisierung. Festelektrolytbrennstoffzellen sind eine elegante Lösung zur Energiegewinnung. Problematisch ist derzeit noch die Speicherung des Brennstoffs Wasserstoff in ausreichenden Mengen. Dafür werden geeignete Materialien gesucht.

Weiterführende Literatur

- Hofmann J, Kuczera B (2001) Radioaktivität und Kernenergie. Forschungszentrum Karlsruhe, Stabsabteilung Öffentlichkeitsarbeit, S 203
- IPPNW (1995) Die Endlagerung radioaktiver Abfälle: Risiken und Probleme. Hirzel, Stuttgart, S 206
- Münch U, Götze J (1994) Phasencharakterisierung von Braunkohlenflugaschen – Einsatz der Kathodolumineszenz (KL) insbesondere zur Charakterisierung der Glasphasen als wichtige Träger der hydraulischen Reaktion. Abfallwirtsch J 6:772–781
- Wokaun A (1999) Erneuerbare Energien. Teubner, Stuttgart, S 235. <https://doi.org/10.1007/978-3-322-92182-6>

Kapitel 12

Umweltmineralogie



Die Entwicklung der modernen Zivilisation bringt eine Reihe von Umweltproblemen mit sich, da durch den Verbrauch von Unmengen an Energie und Rohstoffen auch gleichzeitig entsprechende Mengen an Abfall, Reststoffen und Umweltverschmutzung erzeugt werden (Abb. 12.1). Diese Thematik ist in ihrer Gesamtheit nur zu lösen, wenn die Zusammenhänge und der Charakter der Stoffkreisläufe im Detail erkannt werden.

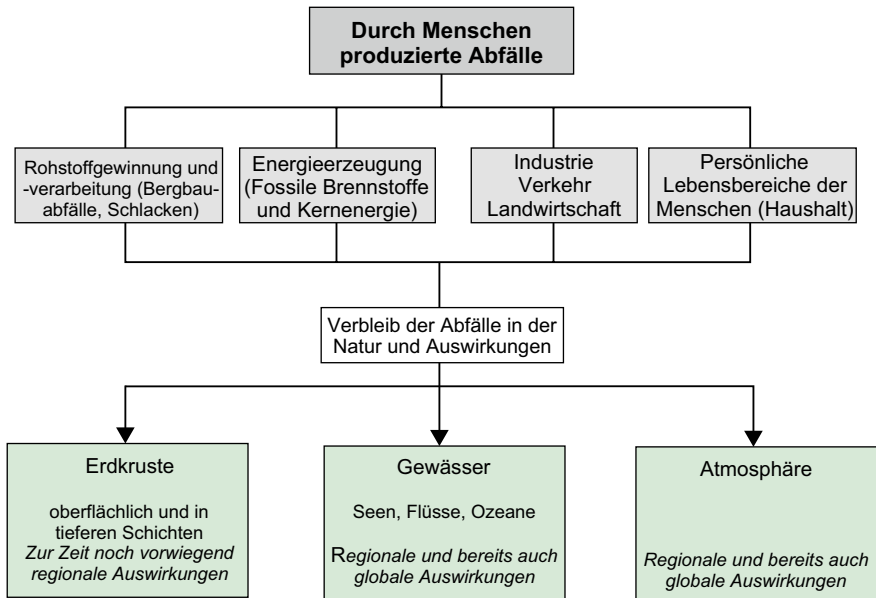


Abb. 12.1 Erzeugung und Verbleib anthropogener Abfall- und Reststoffe

- ▶ Charakterisierung und Verwertung von Abfall- und Reststoffen
- ▶ Mineralogische Aspekte der Hochtemperatur-Verbrennung (Schlacken und Aschen aus Kohle- und Müllverbrennung)
- ▶ Speicherminerale
- ▶ Umweltrelevante Anwendung von Tonmineralen
- ▶ Radioaktiver Abfall
- ▶ Minerale in der Atmosphäre (Aerosole)
- ▶ Mineralogie und Gesundheit (Asbest, Silikose)
- ▶ Natursteinverwitterung und -konservierung

Abb. 12.2 Themenbereiche der Umweltmineralogie

Aufgrund der Tatsache, dass Minerale wichtige Bestandteile der Geosphäre, Atmosphäre und Technosphäre sind, spielen mineralogische Aspekte in vielen Bereichen der Umweltproblematik eine große Rolle. Auf dieser Grundlage hat sich das Teilgebiet der Umweltmineralogie entwickelt, das sich mit komplexen Themen der Mineralogie im Umweltbereich befasst (Abb. 12.2).

Einige dieser umweltrelevanten mineralogischen Aspekte, die im Zusammenhang mit der Energietechnik auftreten (Reststoffe der Kohleverbrennung, radioaktiver Abfall), sind im vorangegangenen Kap. 11 schon diskutiert worden.

12.1 Charakterisierung von Reststoffen und Abfallentsorgung

Eine dominierende Rolle in der Umweltproblematik spielen Abfall- und Reststoffe sowie Zwischenprodukte der Rohstoffgewinnung und -verarbeitung, da sie ständig in großen Mengen anfallen und z. T. ein enormes Schadstoffpotenzial beinhalten können. Vor allem die Löslichkeit toxischer Elemente und deren mögliches Einbringen in den Wasserkreislauf sind bei der Verwertung und Deponierung dieser Reststoffe zu beachten. Charakteristische Elemente solcher anthropogenen Kontaminationen sind z. B. Hg, Pb, Cd, Al oder As.

Ein typisches Beispiel ist die Eisen- und Nichteisenmetallurgie, wo jährlich hunderte Millionen Tonnen Schlacken weltweit anfallen. Voraussetzung für die Entscheidung, ob diese Reststoffe wiederverwertet (z. B. Bauindustrie) oder deponiert werden oder ob eine sekundäre Metallgewinnung sinnvoll ist, ist eine möglichst genaue Kenntnis der mineralogischen und chemischen Eigenschaften (Tab. 12.1).

Tab. 12.1 Charakteristika von Schlacken verschiedener pyrometallurgischer Prozesse der Grundstoffindustrie. (Daten aus Piatak et al. 2015)

	Eisen-/Stahlschlacken	Nichteisen-Schlacken
Hauptelemente	Ca, Si, (Al, Mg, Fe)	Fe, Si, (Al, Ca)
Hauptphasen	Ca-reiches Glas	Glas
	Ca-haltiger Olivin	Olivin-Gruppe
	Melilith-Gruppe (Al, Mg)	Pyroxene
	Verschiedene Oxide	Melilith-Gruppe
	(CaO, Sulfide, Metalle)	Spinell- und SiO ₂ -Phasen
		(Sulfide, Metalle)
Eluat	Alkalisches	Sauer
	(Ca-Verbindungen)	(Sulfidoxidation)

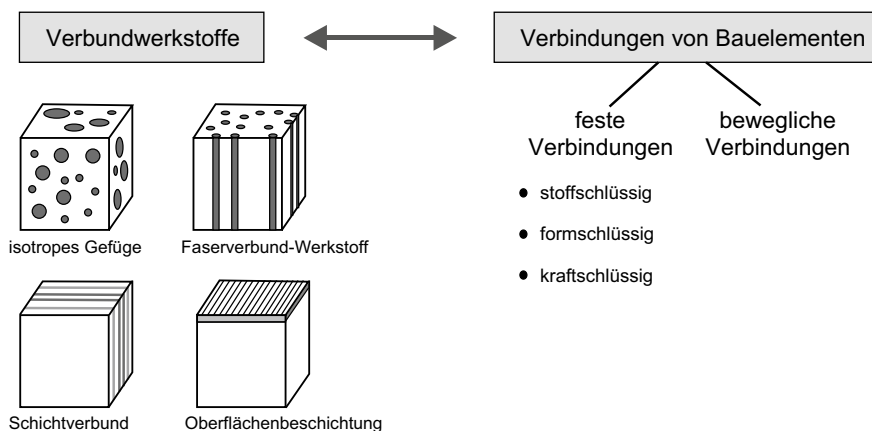


Abb. 12.3 Zustandserfassung bei Verbundwerkstoffen

Generell entstehen in fast jedem Produktions- und Konsumtionsprozess Rückstände, die in Abhängigkeit von ihrer Verwertbarkeit in Sekundärrohstoffe und Abfälle unterschieden werden. Die Charakterisierung dieser Materialien hinsichtlich stofflicher Zusammensetzung (Stoffart, Struktur, Aufschlussgrad, etc.) und granulometrischem Zustand (Stück- bzw. Teilchengröße) ist Voraussetzung für die Einschätzung der technologischen Eigenschaften und eines evtl. Gefährdungspotenzials. Insbesondere bei modernen Verbundwerkstoffen ist die detaillierte Zustandserfassung in Analogie zu natürlichen mineralischen Rohstoffen Voraussetzung für eine optimale Aufbereitung bzw. Verwertung (Abb. 12.3 und 12.4).

So treten in modernen technischen Geräten eine Vielzahl verschiedener Verbindungen aus unterschiedlichen Materialien auf, deren Trennung für die Fragen der Abfallentsorgung bzw. Wiederverwertung von entscheidender Bedeutung ist. Aus dieser Prämisse heraus hat sich in Analogie zur Rohstoffaufbereitung ein eigenständiger Bereich der Umweltaufbereitung entwickelt und etabliert. Ziel dieser Verfahren ist es vor allem, wiederverwertbare Bestandteile als Sekundärrohstoffe zu gewinnen.

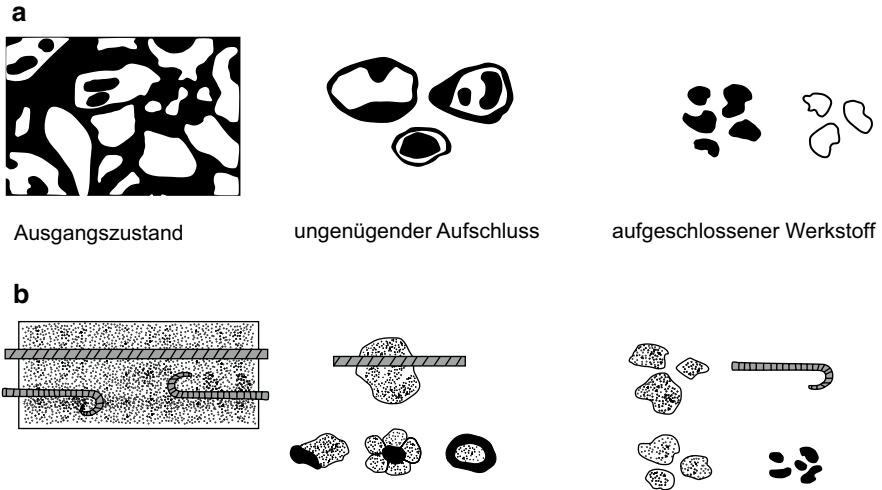


Abb. 12.4 Schematische Darstellung von Verwachsungs- (a) bzw. Verbindungs- (b) und Aufschlussverhältnissen in Abfall- und Sekundärrohstoffen

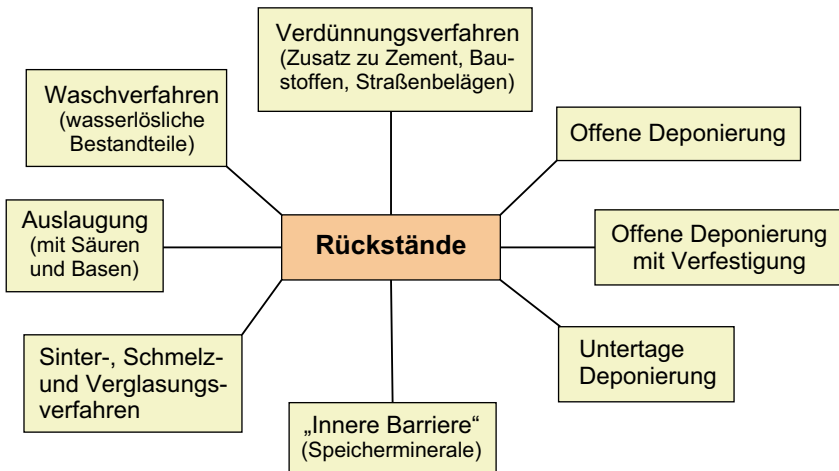


Abb. 12.5 Prinzipielle Entsorgungswege für schadstoffbelastete industrielle Reststoffe

Nicht verwertbare Reststoffe können auf verschiedenen Wegen entsorgt werden (Abb. 12.5). Die größte Menge an Abfallstoffen wird dabei auf Deponien verbracht, wobei in vielen Fällen eine vorherige chemische oder thermische Behandlung durchgeführt wird. Diese Vorbehandlung dient vor allem der Volumenreduktion und der Bindung von möglichen Schadstoffen. So besteht in der normalen Hausmüllentsorgung seit 1. Juni 2005 ein Verbot der Deponierung von unbehandeltem Restmüll. Nur ein hochkalorischer Rest, der nach einigen Aufbereitungsstufen wie mechani-

scher Behandlung (Trennung Eisen/Nichteisen), Zerkleinerung, Trocknung und Abseibung der mineralischen Bestandteile verbleibt, wird thermisch behandelt und als Reststoff deponiert.

Ein großes Problem ist die sichere Verwahrung von schadstoffbelasteten industriellen Reststoffen, wie Galvanikschlamm, Klärschlamm oder Rauchgasreinigungsrückständen. Wegen fehlender Anwendungsmöglichkeiten werden diese toxischen und/oder schwermetallbelasteten Problemabfälle in vielen Fällen mittels thermischer Verfahren behandelt. Ziel ist es auch hier, die Schadstoffe in einer möglichst stabilen Matrix zu binden, d. h. zu inertisieren.

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung der thermischen Produkte ist in der Regel sehr komplex, und auch die Gefüge sind extrem heterogen. Deshalb ist eine Charakterisierung der Schlacken nur durch eine Kombination von chemischen, optischen und phasenanalytischen Untersuchungsmethoden erfolgreich. Neben einer überwiegenden röntgenamorphen Glasphase (SiO_2 44–51, Al_2O_3 14–16, CaO 12–15, Na_2O 4–6, Fe_2O_3 4–14, MgO ~3, K_2O ~1,5 Gew-%) können in derartigen Schlacken je nach thermisch behandeltem Ausgangsmaterial verschiedene kristalline Mineralphasen auftreten wie z. B. Anhydrit, Ca-Phosphate, Fe-Oxide, Melilith oder verschiedene Spinell-Phasen (Tab. 12.2). Damit ist die Phasenzusammensetzung sehr ähnlich der Konsistenz von Braunkohlenflugaschen (Abb. 11.4 sowie Tab. 11.1).

Eine große Rolle in der modernen Umwelt- und Deponietechnik spielen verschiedene Tonminerale. Aufgrund der extrem geringen Durchlässigkeit für Flüssigkeiten sowie dem hohen Adsorptionsvermögen für verschiedene Schadstoffe werden Tone und Bentonite zur mineralischen Abdichtung von Deponien verwendet (Abb. 12.6). Auch für die Einkapselung und Sicherung von Altlasten oder zur Stabilisierung von flüssigen und pastösen Abfällen werden Tone bevorzugt eingesetzt.

Eine Weiterentwicklung der Schadstoffimmobilisierung stellt das „Innere-Barriere-System“ dar, das auf der kristallchemischen Fixierung von Schadstoff-

Tab. 12.2 Phasenzusammensetzung von Schlacken aus Müllverbrennungsanlagen

Sehr häufig	Häufig	Vorhanden
Glasphase	Feldspat	Chromit FeCr_2O_4
Magnetit Fe_3O_4	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	Eskolait Cr_2O_3
Quarz SiO_2	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	Fayalit $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$
Melilith $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	Monticellit $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$
		Maghemit Fe_2O_3
		Korund Al_2O_3
		Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$
		Talk $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
		Klinochlor $\text{Mg}_6\text{FeAl}[(\text{OH})_8/\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$
		Anhydrit CaSO_4
		Hedenbergit $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$
		Augit $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$

HDPE Folie			
mineralische Basisabdichtung	25 cm	(1)	Kaolinitisch-illitische Schicht Kationenaustauschkapazität ≤ 25 mmol (eq)/100 g Feinstanteil ($< 2 \mu\text{m}$) ≥ 20 %; Tonmineralanteil 10 %, davon maximal 5 % quellfähig, Kaolinitanteil, Illitanteil $k_f \leq 5 \cdot 10^{-10}$ m/s, Vergütung evtl. mit Hydrosilikatgel
	+	25 cm	
	25 cm	(3)	montmorillonitische (bentonitische) Schicht Feinstanteil ≥ 20 %, Tonmineralanteil ≥ 10 %, überwiegend quellfähige Tonminerale $k_f \leq 5 \cdot 10^{-10}$ m/s
	+	25 cm	

Abb. 12.6 Beispiel für die multiminerale Basisabdichtung einer Mülldeponie. (HDPE = high-density polyethylene)

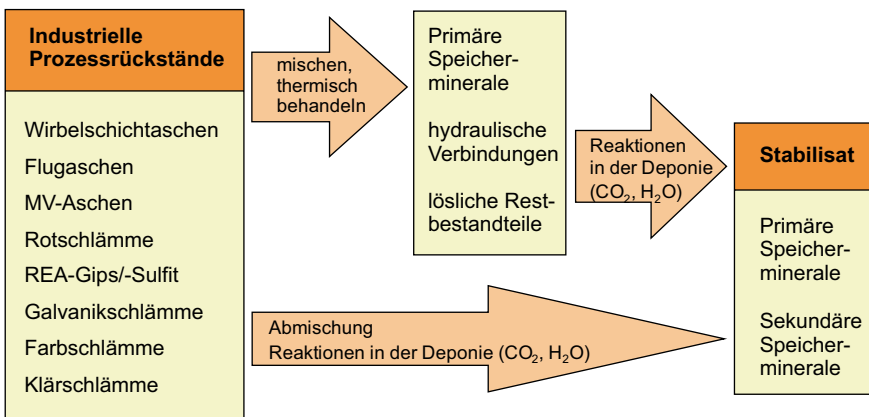


Abb. 12.7 Verfahrensschema zur Herstellung von Speichermineralen aus industriellen Reststoffen. (Modifiziert nach Pöllmann 1994)

Ionen in Speichermineralen beruht (Pöllmann 1994). Durch ein zweistufiges Verfahrenssystem

- Bildung wasserfreier Minerale durch thermische Reaktion und
- Bildung wasserhaltiger Minerale durch Hydratationsreaktion

wird der Phasenbestand der Abfallprodukte verändert und durch die hydraulische Reaktion in ein möglichst auslaugungssicheres Gemisch von Speichermineralen umgewandelt (Abb. 12.7).

Durch die Verzahnung der Speicherminerale während des hydraulischen Prozesses wird auch eine Verfestigung und Stabilisierung der Deponie erreicht und die Permeabilität erniedrigt. Voraussetzungen für eine optimale Wirkung der Speicherminerale sind die vollständige Bildung der Minerale aus den industriellen Reststoffen, die kristallchemische Variabilität für den Einbau verschiedener Kationen und Anionen sowie die Verhinderung der Schadstoffauslaugung durch ein dichtes Gefüge und eine geochemische Stabilität im Anwendungsbereich.

▪ Fixierung von Chlorid, Sulfat, Schwermetallen:	Ellestadit $\text{Me}_{10}[\text{Cl}_2/\text{SiO}_4]_3(\text{SO}_4)_3$
▪ Fixierung von Oxoanionen/hydraul. Reaktion:	Sodalith $\text{Me}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}] \cdot (\text{XO}_4)_2$
▪ Fixierung von Oxoanionen:	Ettringit $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{6+} [(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{6-}$
▪ Fixierung von Schwermetallen:	Metall-Metall-Hydroxisalz $[\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+} [(\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})^{2-}$
▪ Fixierung von organischen Anionen:	Calcium-Aluminium-Hydroxisalz $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

Abb. 12.8 Beispiele für Speicherminerale. (Daten aus Pöllmann 1994)

Verschiedene Speicherverbindungen lassen sich in den folgenden chemischen Systemen bevorzugt herstellen:

- CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄
- CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaCl₂
- CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaCl₂-MgO
- CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-CaCl₂

Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass das ternäre System CaO-SiO₂-Al₂O₃ auch hier wieder eine zentrale Rolle spielt. In Abb. 12.8 sind einige wichtige Beispiele für Speicherminerale aufgeführt.

12.2 Mineralogie und Geochemie der Atmosphäre

Obwohl unsere Atmosphäre zum überwiegenden Teil aus Gasen besteht (ca. 78 % Stickstoff, 21 % Sauerstoff, 1 % Edelgase, 0,03 % Kohlendioxid), spielen mineralische Partikel keine unbedeutende Rolle. Das in der Atmosphäre vorliegende Gemisch aus Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen, mit Korngrößen im Allgemeinen < 10 µm, wird als Aerosol bezeichnet. Die konkrete Zusammensetzung der Aerosole ist von vielen regionalen, klimatischen und jahreszeitlichen Faktoren abhängig. Die Aerosole sind dabei in den dynamischen Kreislauf von Emission (Element- und Stoffeintrag in die Atmosphäre), Transmission (Transport verbunden mit verschiedenen Prozessen der Stoffumwandlung und Umverteilung) und Immission (Elementaustausch aus der Atmosphäre) einzuordnen. Dadurch ist der chemische und Phasenbestand der Aerosole einer ständigen zeitlichen Veränderung unterworfen.

Auch das Verhältnis von natürlichem (geogenem) zu durch den Menschen verursachtem (anthropogenem) Stoffeintrag in die Atmosphäre hat sich im Laufe der Zeit verändert. Die Atmosphäre wird seit Beginn der industriellen Revolution durch

Energiegewinnung, Verkehr, Industrieabgase, etc. in steigendem Maße belastet. Dabei zeigt die Luftverunreinigung nicht nur lokale Auswirkungen, sondern kann zur regionalen und bis zur globalen Beeinflussung der Atmosphäre führen. Da im Vergleich zum natürlichen Staubeintrag durch industrielle Prozesse vor allem viele toxische Metallverbindungen in den Aerosolen angereichert werden, ergibt sich daraus eine große Bedeutung für Umwelt, Ökologie und Medizin. Bei der Untersuchung der Aerosole muss immer die Verflechtung von Stoffeintrag, der Ausbreitung, dem Austrag aus der Atmosphäre und Lösungs- und Anreicherungsverfahren in Böden und Wässern bis hin zur direkten Aufnahme über die Atmungsorgane oder indirekt über die Anreicherung in der Nahrungskette von Pflanzen, Tier und Mensch beachtet werden. Im Folgenden sollen einige grundlegende Aspekte dieser komplexen Prozesse dargestellt werden.

12.2.1 Quellen der Aerosole (Emission)

Der Stoffeintrag in die Atmosphäre ist sehr vielfältig. Man unterscheidet dabei die zwei großen Gruppen der natürlichen (geogenen) und anthropogenen (technogenen) Stoffquellen. Die natürliche Stoffproduktion stammt im Wesentlichen aus kontinentalen Staubbewegungen, vulkanischer Tätigkeiten, Waldbrand, Seeaerosolen und der Tätigkeit von Pflanzen. Die technogenen Quellen sind vor allem verschiedene industrielle Prozesse, Energieerzeugung, Verkehr und Kleinverbraucher wie Hausbrand und Gewerbe. Zur Abschätzung der einzelnen Emissionsquellen an der gesamten Aerosolproduktion sind in Tab. 12.3 die Anteile von natürlichen und anthropogenen Quellen gegenübergestellt.

Obwohl die natürlichen Quellen den größten Anteil am Gesamtstaubeintrag bilden, sind die anthropogenen Quellen vor allem für viele Schadstoffe von entscheidender Bedeutung. Viele toxische Elemente (z. B. Blei, Cadmium, Arsen) sind im Vergleich zu natürlichen Stäuben in mehrfacher Konzentration in anthropogenen Stäuben enthalten (Tab. 12.4).

Neben dem eigentlichen Staubeintrag spielen die Emissionen von Schwefeldioxid (SO_2), Stickoxiden (NO_x), Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenwasserstoffen auch eine bedeutende Rolle, da sie außer dem direktem Umwelteinfluss (z. B. Treibhauseffekt) auch zur Bildung verschiedener fester Phasen (Sulfate, organische Verbindungen, usw.) in der Atmosphäre führen.

12.2.2 Umwandlungsprozesse und Verweilzeit der Aerosole in der Atmosphäre

Die Verweilzeit eines Stoffes in der Atmosphäre ist ein wichtiges Kriterium für seine Beurteilung. Man versteht darunter die Aufenthaltsdauer eines in die Atmosphäre emittierten Stoffes, d. h. wie schnell die Atmosphäre in der Lage ist, diesen

Tab. 12.3 Anteile von natürlichen und anthropogenen Stoffquellen an der gesamten Aerosolproduktion in der Atmosphäre. (Daten aus Natusch 1982)

Quelle	Natürlich		Anthropogen	
	$x \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$	%	$x \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$	%
Primäre Partikelproduktion				
Kohlenflugasche			39,7	1,4
Eisen-/Stahlindustrie			9,9	0,34
Nicht-fossile Brennstoffe			8,8	0,30
Erdölnutzung			2,2	0,08
Müllverbrennung			4,4	0,15
Zementindustrie			7,7	0,27
Landwirtschaft			11,0	0,35
Verschiedenes			17,6	0,61
Seesalze	1102	38,3		
Bodenstaub	220	7,7		
Vulkanisches Material	4,4	0,15		
Waldbrand	3,3	0,12		
Gas-Feststoff-Umwandlungen				
Sulfate von H_2S	225	7,8		
Sulfate von SO_2			162	5,6
Nitrate von NO_3	476	16,6	33	1,1
Ammonium von NH_3	297	10,3		
Organische Aerosole	220	7,7	30	1,1
Gesamt	2548	88,7	326	11,3

Tab. 12.4 Wichtige anthropogene Emissionsquellen ausgewählter chemischer Elemente

Emissionsquelle	Chemische Elemente
Kraftwerke (Gas, Öl, Steinkohle)	As, Pb, Cr, Cd, Hg, Ni, Se, Tl, V, Zn
Kraftwerke (Braunkohle)	Ca, S, Al, Fe, Mg, Ti
Stahl- und Gießereiindustrie	Cu, Ni, S, Fe, Pb, Zn, As
Glasindustrie	As
Zementindustrie	Tl, Cd, Sb
Auto und Verkehr	Pb, Pt, Cl, Br
Dünger, Klärschlamm	Cd, P

Stoff wieder abzubauen. Die mittlere Verweilzeit liegt für viele Aerosolpartikel unter mitteleuropäischen Bedingungen im Bereich mehrerer Tage (Tab. 12.5).

Da für die Entstehung vieler Aerosolteilchen Hochtemperaturprozesse verantwortlich sind, spielt der Volatilitätspunkt, d. h. der Mittelwert aus Schmelz- und Verdampfungstemperatur der Phasen, eine wesentliche Rolle. Chemische Elemente mit niedrigen Volatilitätstemperaturen können leichter mobilisiert werden und länger in der Atmosphäre verweilen, sodass sie sich in Aerosolen anreichern (Abb. 12.9). Dieses Verhalten ist sowohl in technischen als auch in geogenen Prozessen (z. B. Vulkanausbrüchen) zu beobachten.

Tab. 12.5 Mittlere Verweilzeit (in Tagen) von schwebstaubgebundenen Metallen und Ionen unter mitteleuropäischen Bedingungen. (Daten aus Müller 1982)

Gesamt-Schwebstaub	Fe	Si	Cu	Mn	Pb	As	Cd	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
2,2	1,6	1,7	1,8	2,0	2,5	2,5	2,8	2,6	2,9

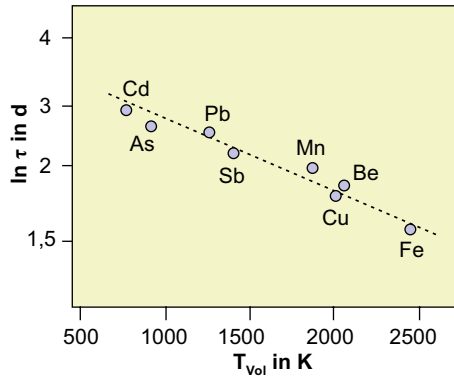


Abb. 12.9 Zusammenhang zwischen Volatilitätstemperatur T_{vol} (Mittelwert aus Schmelz- und Siedetemperatur) ausgewählter Elemente und ihrer Verweilzeit τ in der Atmosphäre. (Daten aus Müller 1982)

Durch verschiedene Prozesse erfolgt in der Atmosphäre eine Modifikation der Aerosole. Viele gasförmige Stoffe werden in Feststoffe umgewandelt (Kondensation) oder lagern sich an der Oberfläche von Feststoffpartikeln (z. B. Staubkörnchen) an. Daneben können Koagulationen von Partikeln verschiedener Herkunft und Größe und Lösungsvorgänge in Regentropfen erfolgen.

12.2.3 Austrag der Stäube aus der Luft (Immission)

Transport- und Abscheidungsvorgänge der Aerosole werden im Wesentlichen durch das Verhalten von Partikeln in strömenden Gasen bestimmt. Deshalb ist vor allem die Partikelgröße wichtig für den Abbau der Aerosole aus der Atmosphäre (Abb. 12.10). Man unterscheidet generell vier Formen des Abbaus: Nassabbau (durch Regen oder Schneefall), Sedimentation (gravitatives Absinken), thermische Diffusion (Ablagerung durch molekulare Eigenbewegung) und sog. Impaktion.

Staubteilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 2,0 μm sind in der Luft besonders langlebig (in Mitteleuropa ca. 3,5 Tage), da sie für die thermische Diffusion zu träge und für die Sedimentation zu leicht sind. Diese Teilchen werden überwiegend durch Nassabbau aus der Atmosphäre entfernt. Aus diesem Grund sinkt der Staubgehalt in der Luft nach Niederschlagsereignissen drastisch ab. Sehr kleine Partikel ($< 0,1 \mu\text{m}$) werden aufgrund der heftigen thermischen Diffusion binnen we-

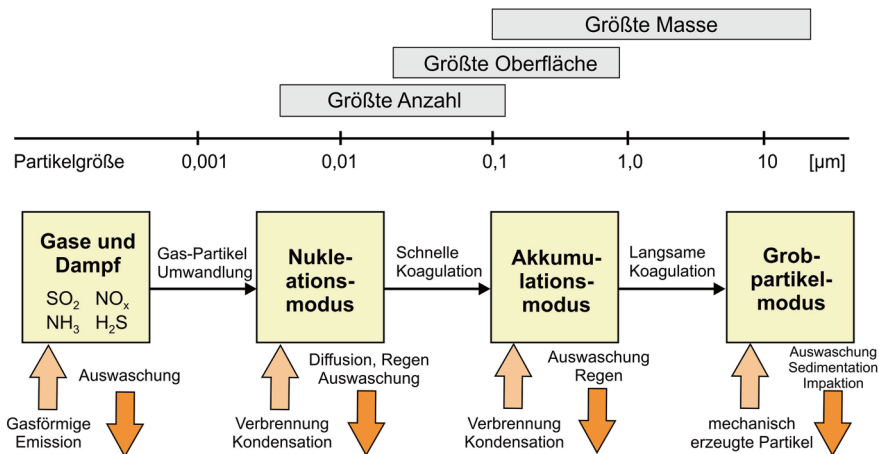


Abb. 12.10 Stoffkreislauf der Aerosole in der Atmosphäre. (Modifiziert nach Hinds 1999)

niger Stunden abgebaut, wobei die Geschwindigkeit mit abnehmendem Teilchenradius wächst. Aerosole mit größerem Durchmesser ($> 2 \mu\text{m}$) werden durch Sedimentation ebenfalls im Zeitraum von Stunden abgelagert, wobei die Sedimentationsgeschwindigkeit mit wachsender Teilchengröße steigt (bis $2,2 \text{ cm s}^{-1}$). Diese Partikel erreichen deshalb auch nur eine geringe Ausbreitung von der Emissionsquelle. Atmosphärische Spurengase wie SO_2 und NO_x und deren Umwandlungsprodukte werden durch Niederschlagsprozesse und trockene Ablagerung aus der Atmosphäre entfernt.

12.2.4 Mineralogie und Geochemie von Aerosolen

Für die Charakterisierung der Aerosole sind im Wesentlichen drei Größen bestimmend: die Korngrößenverteilung der Partikel, die Phasenzusammensetzung und der Gehalt an chemischen Elementen. Diese Parameter bestimmen alle Eigenschaften und damit das Verhalten der Aerosole in der Umwelt.

Die Korngrößenverteilung der Aerosole ist nicht nur entscheidend für die atmosphärische Verweilzeit, sondern auch für die toxikologische Beurteilung hinsichtlich der Aufnahme durch die Lunge sowie die Löslichkeit. Im Allgemeinen werden die Partikel in drei Korngrößenklassen eingeteilt, wobei die obere Korngröße der Aerosole mit $10 \mu\text{m}$ angegeben wird. Auch in medizinischer Hinsicht stellen die $10 \mu\text{m}$ eine wichtige Grenze dar, da Partikel $> 10 \mu\text{m}$ medizinisch relativ unbedenklich sind. Insbesondere der Korngrößenbereich $0,1\text{--}3 \mu\text{m}$ umfasst die lungengängige Partikelgröße, wovon bis zu 40% in der Lunge abgelagert werden können (Abb. 12.11). Diese Partikel können je nach Konsistenz kurzzeitige Atemwegserkrankungen hervorrufen oder auch langfristig zur Beeinträchtigung der Atmungsorgane führen.

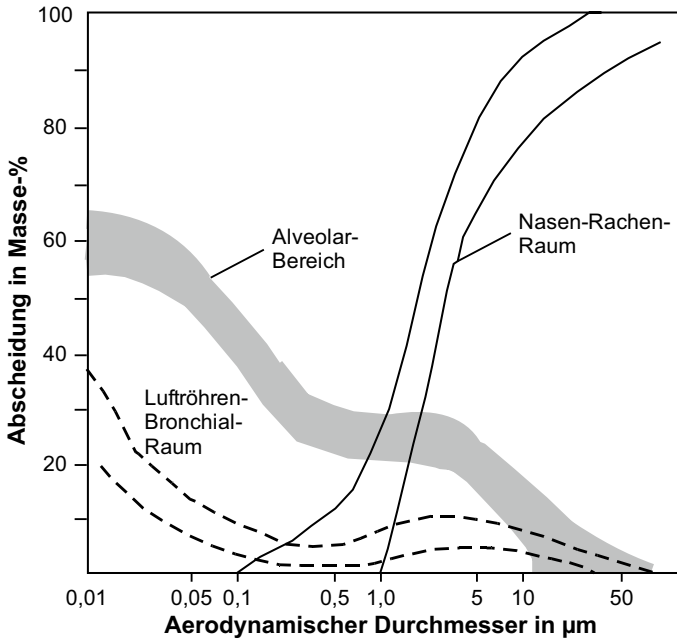


Abb. 12.11 Aerosolabscheidung im Atemtrakt. (Modifiziert nach Naumann 1983)

Die kleinsten Teilchen umfassen den Bereich kleiner 0,08 µm. Hierbei handelt es sich meist um Partikel aus Hochtemperatur-Kondensationsprozessen und sekundäre Reaktionsprodukte organischer und anorganischer Luftverunreinigungen. Wegen der geringen Masse und Verweilzeit in der Atmosphäre spielen diese Teilchen keine besonders große Rolle.

Im sog. Anreicherungsmodus von 0,08–2 µm sind Stoffe angereichert, die z. B. durch Kondensation nach Verbrennungsprozessen entstehen und deshalb große Anteile an Schwermetallen aufweisen. Sie repräsentieren damit vor allem den anthropogenen Staubanteil. Ihre große Bedeutung beruht darauf, dass sie die größte spezifische Oberfläche besitzen und durch ihre hohe Verweilzeit in der Atmosphäre auch den wesentlichen Anteil der Gesamtpartikelmasse ausmachen.

Die dritte Korngrößenfraktion (Grobteilchen > 2 µm) setzt sich hauptsächlich aus Partikeln natürlicher Verwitterungsprozesse, mechanischem Abrieb, vulkanischer Asche und Stoffen maritimer und pflanzlicher Herkunft zusammen. Diese Fraktion repräsentiert also den Hauptanteil des natürlichen Stoffeintrages in die Atmosphäre.

Die Phasenzusammensetzung von Schwebstäuben ist äußerst vielfältig und kompliziert, da sie die Gesamtheit der chemischen und anthropogenen Prozesse dokumentiert und z. T. auch durch lokale Emissionsquellen beeinflusst werden kann. Trotz der komplexen Zusammensetzung zeigt sich, dass insbesondere in industriellen Gebieten einige wenige charakteristische Phasen auftreten (Abb. 12.12). Den Hauptteil (75–90 Masse-%) bilden silikatische und oxidische Glasphasen und ein

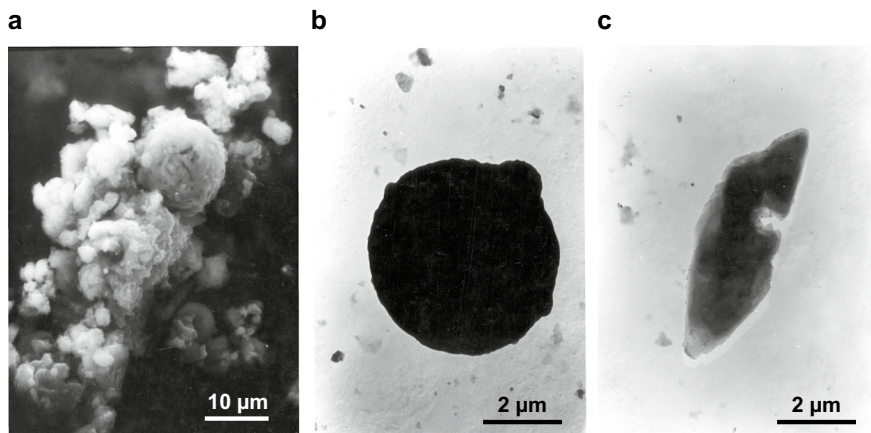


Abb. 12.12 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von charakteristischen Phasen in Aerosolen. (a) Agglomerat aus Staubpartikeln (REM); (b) Schlackekügelchen (TEM); (c) Gipskristall (TEM)

großer Anteil organischer Substanz. Die wichtigsten kristallinen Mineralphasen in Aerosolen sind Quarz (SiO_2), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Calcit (CaCO_3) und Aluminiumsilikate (Mullit). Daneben treten akzessorisch auch Anglesit (PbSO_4), Zinkit (ZnO) oder Baryt (BaSO_4) auf.

Das Auftreten anorganischer Komponenten ergibt sich aus dem Mechanismus ihrer Entstehung. Partikel geogenen Ursprungs werden als Mineralstaub in den Aerosolen transportiert. Die Phasen, die aus technogenen Quellen emittiert werden, stammen meist aus Hochtemperaturprozessen. Deshalb spielt der Verflüchtigungs-Kondensationsprozess eine große Rolle, und es treten höhere Anteile an Glasphasen auf. So konnten z. B. für häufige chemische Elemente wie Fe, K, Na oder Mg keine kristallinen Phasen nachgewiesen werden. Diese Elemente sind demzufolge in der Glasphase z. B. als Schlackekügelchen gebunden (Abb. 12.12b). Der Anteil der Glasphase in Aerosolen beträgt im Durchschnitt ca. 60 %. Kristalline Mineralphasen können aufgrund der geringen Korngröße meist nur mit dem Elektronenmikroskop nachgewiesen werden (Abb. 12.12).

Ein großer Anteil der in Aerosolen enthaltenen festen Stoffe sind organische Substanzen. So erreicht nach König (1982) der Gehalt an festem organischem Kohlenstoff in der Atmosphäre 23–150 Mio. Tonnen pro Jahr. Daneben werden bis zu 60 Mio. Tonnen pro Jahr durch Kondensation organischer Gase in die Atmosphäre eingetragen. Die Art der chemischen Verbindungen ist äußerst vielfältig und auf die große Anzahl unterschiedlicher Emissionsquellen zurückzuführen. Neben den Stoffen, die durch anthropogene Prozesse emittiert werden, reicht die Palette von Produkten vulkanischer Tätigkeit über Pflanzenaktivität (Pollen, Sporen usw.) bis hin zu Resten toter organischer Substanz (Insektenflügel, Pflanzenrest usw.). König (1982) gibt den Anteil der organischen Fraktion am Gesamtstaub mit 25 % bis 40 % an, wobei bisher mehr als 400 feste organische Verbindungen bekannt wurden. In der Regel zeigt der Gehalt an organischer Substanz einen jahreszeitlichen Verlauf, der vor allen Dingen im Frühjahr und Sommer die höchsten Werte aufweist.

Die Geochemie der Aerosole ist sehr komplex, wobei alle chemischen Elemente des Periodensystems in Aerosolen enthalten sein können. Die starken quantitativen Unterschiede im Gehalt der einzelnen Elemente lassen sich vor allem durch unterschiedliche Quellen erklären. Je nach dem Anteil von natürlichem und anthropogenem Elementeintrag unterscheiden sich Elementzusammensetzung und Konzentrationsbereiche der Elemente in den Aerosolen. Es lassen sich mindestens drei unterschiedliche Bereiche auseinanderhalten: industriell stark beeinflusste Gebiete, Gebiete mit starkem natürlichem Eintrag (z. B. Wüsten) und Bereiche mit sehr geringen Verunreinigungen der Luft (z. B. Polargebiete; Abb. 12.13).

Für die Charakterisierung relativ unbeeinflusster Aerosole bieten sich die Polargebiete an. Vor allem in den Sommermonaten ist diese Region durch die Polarfront von anderen Gebieten abgegrenzt und weist kaum anthropogene Einflüsse auf. Auch die fast vollständige Bedeckung der Erdoberfläche mit Schnee und Eis verhindert einen Eintrag geogenen Materials. Dadurch sind die Aerosole gekennzeichnet durch niedrige absolute Staubgehalte und weisen in ihrer chemischen Zusammensetzung nur erhöhte Konzentrationen der marinen Elemente Cl, K, Na und Ca auf. Nur in Bereichen menschlicher Siedlungen oder bei bestimmten Wetterlagen steigen die Gehalte von anthropogenen Indikatorelementen wie S, Ni, Cu, Zn oder Pb an. Im Allgemeinen können damit die Aerosole der Polarregion als Richtwerte für saubere und unbeeinflusste Aerosole dienen.

In geogen dominierten Regionen mit wenig Industrialisierung spielt vor allem der natürliche Elementeintrag in die Atmosphäre eine große Rolle. Das wird deutlich, wenn man die Aerosole semiarider Gebiete betrachtet, die durch Wüstenstaub stark mit Material der Erdoberfläche angereichert sind. Vor allem während Sandstürmen liegt der Staubgehalt in der Luft um über eine Zehnerpotenz über den

Element	arktisches Sommeraerosol	Wüste (Beer-Sheva, Israel)	Industriellandschaft (Durchschnittsgehalt)
Si	k.A.	0,58	0,32
Ca	k.A.	5,4	1,49
K	0,05	0,52	0,40
Rb	k.A.	0,73	0,28
Fe	0,01	0,49	0,91
Ti	0,02	0,51	0,6
Ni	< 0,5	1,07	3,6
Se	k.A.	18,0	860
Zn	0,85	17,8	91
Pb	4,4	18,8	265
Cl	2820	58,8	288
	↑ marin ("sea spray")	↑ lithophil	↑ anthropogen

Abb. 12.13 Chemische Zusammensetzung von Aerosolen unterschiedlicher Gebiete (Angaben als Clarke-Konzentration = Gehalt im Aerosol im Verhältnis zum mittleren Gehalt in der Erdkruste). (Daten aus Voland und Götze 1988)

durchschnittlichen Gehalten unserer Gebiete. Man kann eine deutliche Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse zugunsten der lithophilen Elemente der Erdkruste nachweisen (Ca, Si, Sc, Rb u. a.), während typisch technogene Elemente wie Pb, S, Ni oder Zn niedrigere Konzentrationen aufweisen.

In Gebieten starker Industrialisierung spielt der anthropogene Elementeintrag aus technischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Insbesondere Elemente, die sich bei Hochtemperaturprozessen leicht verflüchtigen (niedrige Volatilitätstemperatur), sind in Aerosolen der Industrielandschaft stark angereichert. Das sind z. B. die Elemente As, Br, Cd, Cl, Cr, Cu, Pb, S und andere. Dies ist von besonderer Bedeutung, da es sich hierbei um viele toxische Elemente handelt. Wie die Abb. 12.13 zeigt, lassen sich bestimmte Elemente spezifischen Emissionsquellen zuordnen. Die spezifische chemische Zusammensetzung von Aerosolen in Industriegebieten wird deshalb sehr stark durch lokale Emissionsquellen bestimmt.

12.2.5 Umweltprobleme von Aerosolen sowie Aspekte der Staubmessung

Da die Aerosole komplex aufgebaut sind, lassen sich mögliche schädliche Eigenschaften im Allgemeinen nicht durch einen Parameter wie z. B. den Gehalt eines bestimmten toxischen Elementes beschreiben. Vielmehr muss analysiert werden, in welchen Korngrößen der Schadstoff enthalten ist und wie groß dessen Mobilität in der Biosphäre sein wird. So ist die direkte Belastung der menschlichen Atemwege durch Aerosole z. B. vor allem von der Größenverteilung der Partikel abhängig. Die für die toxikologische Bewertung entscheidende Staubfraktion von 0,1–3 μm wird zu ca. 35 % bis 40 % in der Lunge abgelagert. Im Fall von faserförmigen Partikeln in Aerosolen (z. B. Asbest) kann auch die Partikelform entscheidend sein.

Die Verunreinigung der Atmosphäre mit toxisch wirkenden Stoffen beeinflusst aber auch den Gesamtkreislauf des Ökosystems Luft-Boden-Pflanze-Tier-Mensch (Abb. 12.14). So werden toxische Elemente bzw. organische Verbindungen innerhalb dieses Kreislaufs immer wieder mobilisiert und angereichert. Damit können Schwermetalle den Menschen nicht nur direkt über die Atmung, sondern auch indirekt über die Nahrungskette belasten. Neben der unmittelbaren Einwirkung auf den Menschen können die Aerosole auch andere weitreichende Auswirkungen auf Ökosystem (z. B. Waldsterben) und Klima (Treibhauseffekt) haben.

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit wurden verschiedene gesetzliche Richtlinien für Parameter wie Gesamtstaubbelastung, Feinstaubbelastung (PM_{10} = Stäube mit einer Partikelgröße $\leq 10 \mu\text{m}$) bzw. zur chemischen Zusammensetzung von Aerosolen geschaffen. Für die Umsetzung dieser umweltrelevanten Maßnahmen ist eine ständige mineralogisch-geochemische Charakterisierung der Aerosole notwendig. Voraussetzung für diese Untersuchungen ist eine entsprechende repräsentative Probenahme der Feststoffpartikel der Luft, die aufgrund der Spezifik des Materials sehr komplex sein kann. Die Partikelkonzentrationen lie-

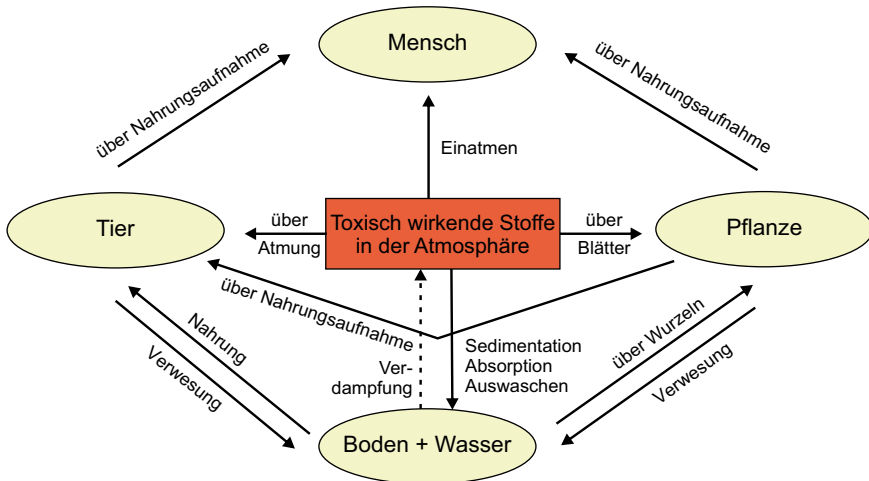


Abb. 12.14 Schematischer Gesamtkreislauf des Ökosystems Luft-Boden-Pflanze-Tier-Mensch. (Modifiziert nach Naumann 1983)

gen je nach Belastungssituation zwischen 1 ng m^{-3} und mehreren mg m^{-3} , die Partikelgrößen reichen von einigen Nanometern bis ca. $100 \mu\text{m}$. Die Proben-gewinnung kann durch einfache Sedimentationsverfahren, Filtration (meist Glasfaser- oder Cellulosefilter) oder sogenannte Impaktionstechniken (Strömungs- abscheidung im Kaskadenimpaktor) realisiert werden. Die Ergebnisse werden als Einzeldaten ausgewertet oder in Immissionsnetzen für regionale Bereiche zu- sammengefasst.

12.3 Asbest

Asbest kann auf eine sehr lange und wechselvolle Geschichte verweisen und hat sich im Laufe der Zeit von einem begehrten mineralischen Rohstoff zu einem ex- tremen Gefahrenstoff entwickelt. Schon vor mehr als 2000 Jahren wurden Asbest- dochte für die ewige Flamme der Akropolis in Athen verwendet, und seit dem 19. Jahrhundert wurden Asbestfasern für feuerfeste Schutzkleidung der Feuer- wehrleute und viele andere industriellen Einsatzbereiche verarbeitet. Hervorzu- heben ist vor allem die Entwicklung von Eternit (Fasermzement) auf Asbestbasis durch den Österreicher Hatschek im Jahr 1900. Im Laufe des 20. Jahrhunderts wurden über 170 Mio. t Asbest weltweit gefördert, aber man erkannte auch die enormen Gesundheitsrisiken beim Asbestgebrauch. Seit 2005 gilt deshalb ein EU-weites Asbestverbot. Was sind nun die besonderen Eigenschaften von Asbest, die die Wandlung vom wertvollen Werkstoff zum Gefahrenstoff bewirkten, und wie werden heute die Folgen des jahrzehntelangen industriellen Asbestverbrauchs verarbeitet?

Wichtig für die Charakterisierung von Asbest ist die Tatsache, dass es sich nicht um ein einzelnes Mineral handelt. Die Bezeichnung Asbest bezieht sich auf langfaserige bis haarförmige Varianten natürlicher Silikatminerale. Der Terminus Faser beschreibt hierbei Materialien mit einem sehr großen Verhältnis von Länge zu Dicke. Laut ASTM (American Society for Testing Materials) wird ein Verhältnis $L:D \geq 10:1$ bei einem Durchmesser $< 0,25$ mm und einer Querschnittsfläche $< 0,05$ mm² angenommen.

Asbest (altgriech. *asbestos*: unzerstörbar, unvergänglich, unauslöschlich) ist also ein Sammelbegriff für zwei Gruppen natürlich vorkommender, faserförmig kristallisierter Silikatminerale. Zur Serpentinegruppe gehört Chrysotil, auch Weißasbest genannt (weiße Faser), jene Faser, die technisch weitaus die breiteste Anwendung findet. Zur Amphibolgruppe zählen Krokydolith (Blauasbest = blaue Faser), Amosit (brauner Asbest), Tremolit, Anthophyllit und Aktinolith. Wichtige Eigenschaften dieser beiden Gruppen sind in Abb. 12.15 zusammengestellt.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Asbest-Mineralen lassen sich durch strukturelle Besonderheiten erklären. Serpentin ($Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$) ist ein Zweischichtsilikat, bei dem die gegenüber den SiO_4 -Tetraedern etwas größeren Mg-Hydroxid-Oktaeder eine Krümmung der Schichtpakete bewirken (Abb. 12.16). Im Falle des Chrysotils führt das zur Einrollung mehrerer Schichtpakete und damit zur Ausbildung von biegsamen Asbestfasern, während bei Antigorit und Lizardit ein Orientierungswechsel der Schichtpakete zu wellblechartigen Strukturen führt (kein Asbest!).

Eigenschaft	Chrysotilasbest	Amphibolasbest
Muttergestein	Serpentine	Gabbros
Struktur	Zweischicht-Silikat	Band-Silikat (Zweierdoppelketten)
Chemische Zusammensetzung		
SiO ₂	35–44 Masse-%	45–63 Masse-%
MgO	36–44	4–35
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0–9	1–46
CaO + Na ₂ O	0–2	0–10
H ₂ O	12–15	1–5
Härte (MOHS)	2	5–6
Dichte (g/cm ³)	2,0–2,6	2,9–3,6
Fasermorphologie	hohe Röhren	dünne Stäbchen
Faserdurchmesser	20–40 nm	100–200 nm
spez. Oberfläche (m ² /g)	50–55	2–15
Biegsamkeit der Fasern	sehr gut	bricht leicht
Zugfestigkeit (N/mm ²)	3700–3800	1500–4700
Faserlänge	bis 200 µm	gekürzt durch Zerbrechen
Oberflächenbeschaffenheit	basisch durch Mg(OH) ₂ reaktionsfreudig	sauer durch SiO ₂ wenig reaktionsfreudig
Kationenaustausch	sehr gut (z. B. Asbestzement)	sehr niedrig
Säurebeständigkeit	sehr gering	sehr hoch
Verspinnbarkeit (Textilien)	möglich	nicht möglich

Abb. 12.15 Eigenschaften von Chrysotilasbest und Amphibolasbest. (rot – gute Eigenschaften, blau – schlechte Eigenschaften)

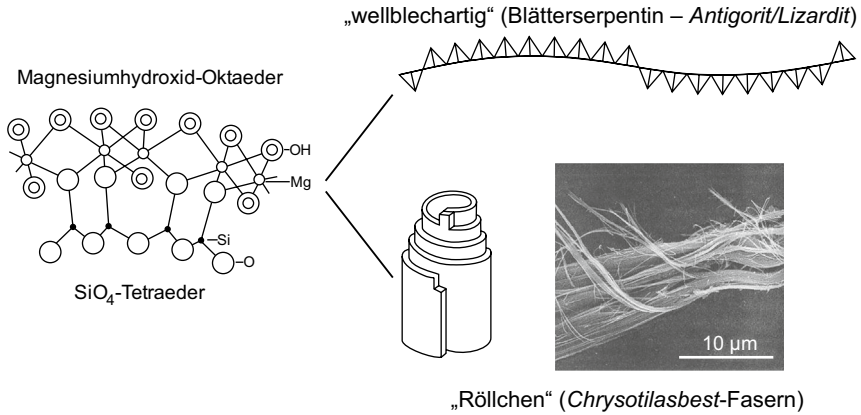


Abb. 12.16 Struktur des Serpentins mit Einrollung der Schichten (Chrysotilasbest) bzw. wechselseitiger Orientierung (Blätterserpentin). (Modifiziert nach Rösler 1981)

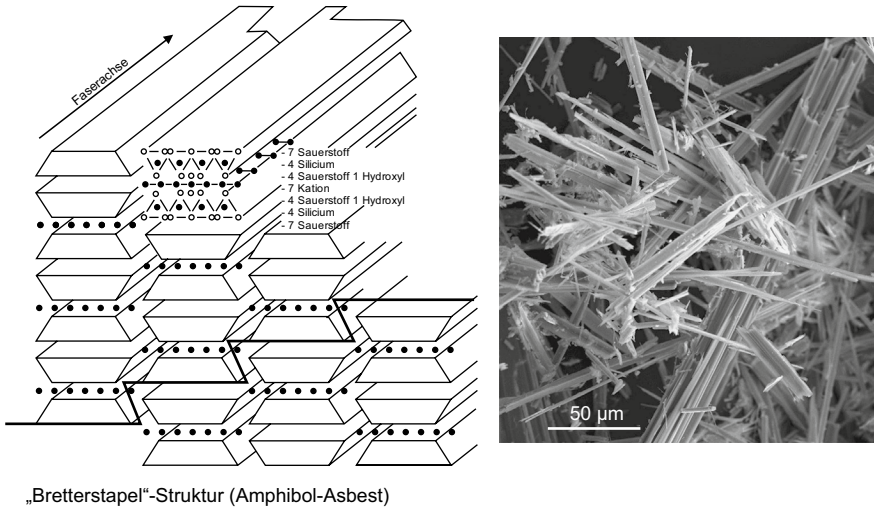


Abb. 12.17 Schematische Struktur von Amphibolasbest und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der harten und spröden Fasern

Amphibolasbeste haben als Bandsilikate eine „Bretterstapel“-Struktur (Abb. 12.17), wodurch es zu einer Versteifung der Asbestfasern kommt. Dadurch brechen die harten und spröden Amphibolasbest-Fasern leicht und lassen sich wesentlich schlechter verarbeiten. Die medizinischen Auswirkungen sind durch die physikalischen Eigenschaften wesentlich bedenklicher.

Die Unterschiede in den Eigenschaften zwischen Chrysotil- und Amphibol-Asbest haben dazu geführt, dass sich der industrielle Einsatz zu über 90 % auf Chrysotilasbestfasern gestützt hat. Zu den wichtigsten anwendungsorientierten Eigenschaften des Asbests gehören:

- gute mechanische Eigenschaften, hohe Stabilität in Richtung der Längsachse
- Spinnbarkeit (Chrysotilasbest)
- geringes Eigengewicht
- chemische Beständigkeit (Blauasbest > Weißasbest)
- thermische Beständigkeit, Nichtbrennbarkeit
- elektrischer Isolator
- gutes Adsorptions- und Absorptionsvermögen.

Diese spezifischen Eigenschaften führten zu einer breiten industriellen Einsatzpalette (Tab. 12.6). Hervorzuheben ist hier vor allem der Einsatz im Asbestzement (fest gebundenes Asbestprodukt mit frei aufgeschlossenen Asbestfasern) und in Asbestplatten (schwach gebundenes Asbestprodukt mit 40–97 % Asbest).

Wie eingangs schon erwähnt, sind seit längerer Zeit die Gesundheitsgefahren von Asbest bekannt, insbesondere bei Aufnahme von Asbestfasern über die Atemwege. Asbest wirkt biologisch im menschlichen Organismus auf zwei verschiedene Arten. Zum einen kommt es durch fibrogene Wirkung zur Bildung von Narbengewebe. Diese Erkrankung wird als Asbestose bezeichnet und ist mittlerweile als Berufskrankheit anerkannt. Daneben ist aber auch eine kanzerogene (krebs-erregende) Wirkung bekannt, die zum Bronchialkarzinom (Lungenkrebs) oder Mesotheliom (Rippen- und Bauchfellkrebs) führen kann. Wegen der unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften ist das pathogene Potenzial von Amphibolasbest wesentlich höher als das von Chrysotilasbest.

Das Problem bei der Erkennung der Asbesterkrankungen ist, dass zwischen Ursache, d. h. Aufnahme der Asbestfasern, und Auswirkung in Form von Asbestose oder Krebs eine lange Latenzzeit von 10–40 Jahren liegt. Dadurch können die Zusammenhänge oft nur schwer rekonstruiert werden. Obwohl schon in den 1980er-Jahren ein deutlicher Rückgang des Asbesteinsatzes zu verzeichnen war und seit 1990 Asbest in der Gefahrstoffordnung in die höchste Gefährdungsgruppe gestuft wurde, sind nach wie vor jährlich noch ca. 1000 registrierte Todesfälle in Deutschland zu verzeichnen.

Tab. 12.6 Zusammenhang zwischen Eigenschaften und technischer Nutzung von Asbest

Eigenschaft		Technische Nutzung
Parallele Elementarfibrillen	Gemeinsam Verschiebbar	Spinnbarkeit Reibbeläge
Große Oberfläche	Adsorption	Filter
Hohlräume, Geringes Gewicht	Flüssigkeitsaufnahme	Dichtungen Schmiermittel Isolier- und Dämmmaterial
Stabilität in Längsrichtung Aufspleißung in Büschel	Armierfasern	Leichtplatten (Freitragend)
Schmelzpunkt > 1100 °C	Unbrennbar	Feuerfestmaterial Reibbeläge
Chemisch beständig	Zementbindung	Asbestzement Isolier- und Dämmmaterial

Die technischen Auswirkungen des Asbestverbotes sind eine Asbestsubstitution sowie entsprechende Asbestsanierungsmaßnahmen. Eine große Herausforderung ist die Bereitstellung geeigneter Alternativmaterialien, die analoge Eigenschaften wie Asbestfasern aufweisen. Es gibt eine ganze Reihe von anorganischen und organischen, natürlichen und synthetischen Fasern, die hinsichtlich der Substitution von Asbest getestet wurden. Auch nichtfasrige Füllstoffe (Glimmer, Talk, Kieselgur, Calciumsilikathydrate) wurden auf ihre Eignung untersucht.

Grundsätzliches Problem aller organischen Faserstoffe ist deren Brennbarkeit und niedrige Temperaturstabilität. Für den Einsatz in Baustoffen verhindern vor allem die Zersetzung der meisten Ersatzstoffe bei pH-Werten oberhalb 12 sowie Preis und Menge des benötigten Materials deren Einsatz. Auch ist bisher nicht geklärt, ob anorganische Faserstoffe prinzipiell eine kanzerogene Wirkung aufweisen. Nichtsdestotrotz gibt es eine ganze Reihe erfolgreicher Asbestsubstitutionen. Zu nennen sind hier beispielhaft die Bauindustrie (synthetische Fasern), Hitzeschutzkleidung (SiO_2 -Keramikfasern mit metallisierter Oberfläche) oder Reibbeläge (Brems- und Kupplungsbeläge mit Metall-, Polyamid-, Glas- Textil- oder Keramikfasern).

Trotz dieser umfangreichen Maßnahmen bleibt die Umweltbelastung durch Asbestfasern durch zahlreiche Asbestemissionsquellen aus Industrie, Gewerbe und von Endverbrauchern weiter bestehen. Aus diesem Grund bestehen strenge gesetzliche Vorgaben hinsichtlich der Überwachung von Asbestkontaminationen und Sanierungsmaßnahmen. Überwachungsmessungen können durch Luftbeprobung (Konimeter, Filterverfahren) oder direkt an entsprechenden Materialproben erfolgen. Wegen der komplexen Charakteristik des Asbests bezüglich Größe, Form und chemischer Zusammensetzung kann eine eindeutige Identifizierung nur über die Kopplung von optischer und lokaler chemischer Analytik am Rasterelektronenmikroskop erfolgen.

Auch Asbestsanierungsmaßnahmen unterliegen strengen Richtlinien und müssen vor allem die Emission von Asbestfasern während der Sanierungsaktivitäten verhindern bzw. minimieren. Grundsätzlich bestehen drei Möglichkeiten der Sanierung:

- Entfernung des Asbestproduktes vom Bauteil
- Verfestigung bzw. Beschichtung des Asbestproduktes
- räumliche Trennung.

Im Falle der Entfernung von Asbestteilen müssen diese unter kontrollierten Bedingungen eingesammelt und befördert werden. Zur Gewährleistung einer gefahrlosen Deponierung oder ggf. Weiterverwertung (z. B. Zuschlagstoff im Straßenbau) muss das Asbestprodukt bearbeitet werden mit dem Ziel, die Faserstruktur zu zerstören. Dafür sind verschiedene Verfahren gebräuchlich:

- mechanische Zerkleinerungsverfahren
- thermische Verfahren (Verglasung, Abb. 12.18)
- chemische Verfahren (Cracken mit Flusssäure)
- Einbindungsverfahren in Zement und Bindemitteln.

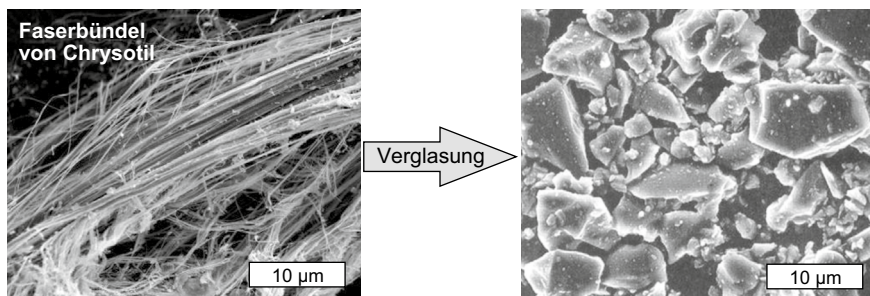


Abb. 12.18 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, die die Zerstörung der Faserstruktur von Asbest durch Verglasung dokumentieren

Die Folgen der jahrzehntelangen industriellen Verwendung von Asbest werden im Sanierungsbereich auch in den kommenden Jahren noch intensive Bemühungen und technische Entwicklungen erfordern.

12.4 Natursteinverwitterung und Sanierung von Bauwerksschäden

Naturstein zählt zu den wichtigsten mineralischen Rohstoffen und wird jährlich in Mengen von mehreren Milliarden Tonnen abgebaut und verarbeitet (Abschn. 3.1). Neben der Nutzung frischer Natursteine umfasst die Problematik von Natursteinverwitterung und Konservierung von Bausubstanz ein weiteres enorm wichtiges Feld der modernen Industriegesellschaft. Durch eine ganze Reihe von natürlichen (geogenen) und anthropogenen Einflüssen sind Natursteine einer ständigen Verwitterung und Zersetzung ausgesetzt (Abb. 12.19). Die Erkennung, Diagnostik, Verhinderung und Ausbesserung dieser Schäden ist Inhalt der Arbeitsgebiete von Natursteinverwitterung und Steinkonservierung.

12.4.1 Verwitterung und Steinzerfall

Die natürliche Verwitterung ist ein Hauptfaktor für den Zustand und die Stabilität von Natursteinmaterial. Sowohl im Rohmaterial im Vorkommen/Steinbruch als auch im verbauten Material wirken in Abhängigkeit von den konkreten klimatischen Bedingungen unterschiedliche Formen von physikalischer und/oder chemischer Verwitterung.

Die physikalische Verwitterung umfasst alle Vorgänge, die im Gesteinsgefüge Spannungen erzeugen, welche zu Bruchverformungen und Zerfall führen. Dazu zählen beispielsweise Temperaturverwitterung, Frostverwitterung, Salzsprengung (Abb. 12.20) oder physikalisch-biologische Verwitterung (z. B. durch Pflanzen-

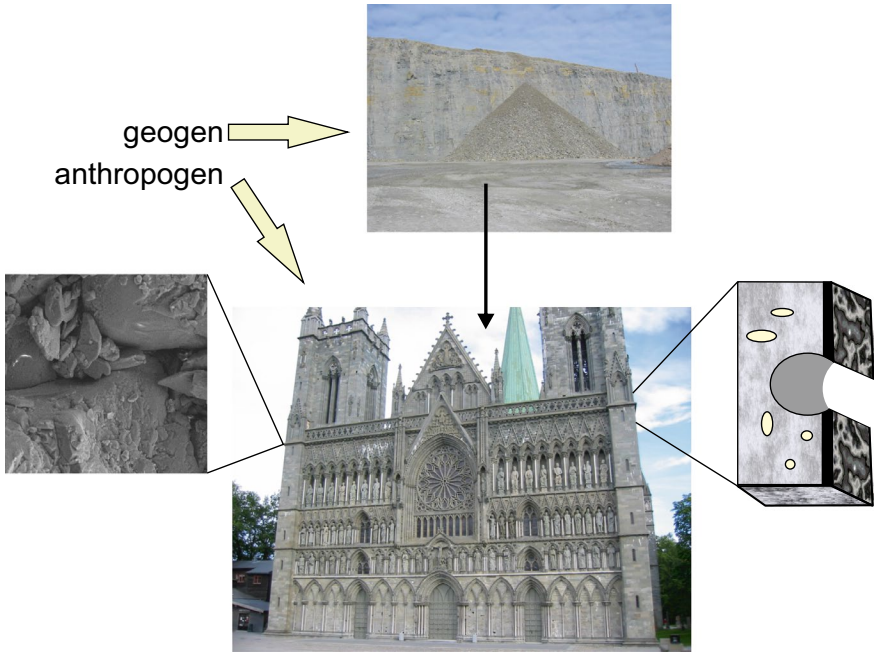


Abb. 12.19 Schematische Darstellung von natürlichen und anthropogenen Einflüssen auf Naturstein sowie deren Auswirkungen und Diagnostik

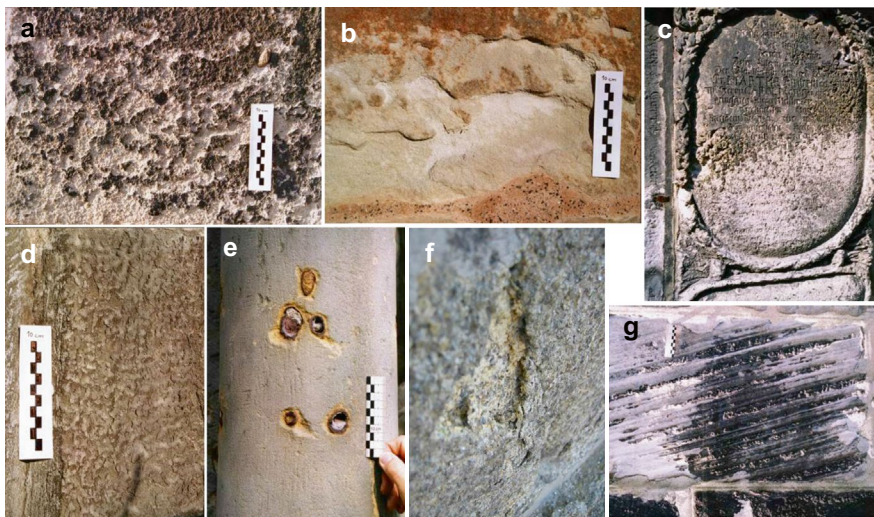


Abb. 12.20 Beispiele für häufige Bauwerksschäden an Sandsteinen und Graniten. (a) Patina-Absanden; (b) Salzbildung, Abschalung; (c) Patina/Salzbildung; (d) Krustenbildung; (e) Fe-Oxidation; (f) Salzsprengung; (g) schichtparallele Rückverwitterung

wurzeln). Entscheidend beeinflusst wird die Verwitterungswirkung von Mineralbestand und Gefüge der Natursteine. Insbesondere Gesteine, die Minerale mit hoher Volumendehnung (z. B. Quarz SiO_2) oder richtungsabhängigen Parametern (Calcit CaCO_3) enthalten, sind anfällig für Temperaturschwankungen. So erzeugt beispielsweise die Volumendehnung von Quarz bei Erhitzen um 40° einen Druck von $54,5 \text{ MN m}^{-2}$. Die Auswirkungen sind z. B. im Phänomen der Zweibelschalenverwitterung zu beobachten.

Bei der chemischen Verwitterung kommt es durch verschiedene Faktoren zur stofflichen Umsetzung zwischen Gestein und zirkulierenden Lösungen und Gasen. Hierzu zählen Vorgänge wie Lösungsverwitterung, Oxidation, Hydratation/Hydrolyse, Kohlensäureverwitterung oder chemisch-biologische Verwitterung (Abb. 12.20). Primäre Bestandteile der Natursteine wie abschlämmbare Komponenten (z. B. Tonminerale), organische Stoffe, Schwefelverbindungen (Sulfide, Sulfate), Salzverbindungen (z. B. Chloride), oxidische Erze oder amorphe Kieselsäure reagieren oft sehr stark und sind deshalb schädliche Komponenten. Daneben wird die chemische Verwitterung sehr stark durch Klima (Temperatur, Feuchtigkeit, biologische Aktivität) und Umweltbelastung beeinflusst. In vielen Fällen überlagern sich physikalische und chemische Verwitterung.

Neben den äußeren, natürlichen Verwitterungs- und Schadensursachen wie Feuchtigkeit, Temperaturwechsel und biologischen Aktivitäten spielen auch anthropogene Faktoren eine zunehmende Rolle beim Steinzerfall. Derartige Faktoren sind z. B. Luftverschmutzung, Änderung des Grundwasserstandes, Düngung, Brandschäden, Verwendung unverträglicher Materialien oder Einbringen schädlicher Substanzen und Sanierungsfehler. Auch Mineralumwandlungen im Baustein selbst oder Reaktionen im bzw. mit Mörtel und Zement können Schadensursachen an Bausubstanz sein.

Im Folgenden sind einige Hauptfaktoren für Bauwerksschäden zusammengefasst (s. auch Abb. 12.20 und 12.21):

- Luftschadstoffe – Eintrag von Partikeln wie löslichen Salzen (Salzeintrag) und Rußpartikeln (schwarze Krusten und katalytische Wirkung) sowie gasförmigen Schadstoffen wie SO_2 und Stickoxiden (Oxidation zu Schwefel- und Salpetersäure und Zerstörung karbonatischer Bindemittel) oder Kohlenwasserstoffen (Substrat für Mikroorganismen)
- chemische Auflösung von der Oberfläche (vor allem Sulfate, Karbonate, Salze)
- Krustenbildung von hauptsächlich Gips + C_{org} (sog. Patina) an Karbonat- und Sulfatgesteinen durch Industriegase und saures Regenwasser
- Ausblühungen leicht löslicher Salze
- Absandung an der Oberfläche von Sedimentgesteinen (Sandstein), aber auch Graniten u. a. durch Temperatur-, Frost- und Salzverwitterung
- Bröckelzerfall (Sandsteine und Kalksteine mit unregelmäßigen Tonmineraleinschlüssen) vor allem durch Frostverwitterung (Rissbildung und Zerfall in Blöcke)
- Schalenbildung (v. a. quarzreiche Gesteine) durch Frost- und Temperaturverwitterung aber auch Salzsprengung



Abb. 12.21 Beispiel für zunehmenden Steinzerfall am Trondheimer Dom, Norwegen (Speckstein)

- Verfärbung der Oberfläche durch Oxidationsvorgänge (vor allem Fe)
- Gesteinssprengung durch biologisches Material (Pflanzenwurzeln)
- Rissbildung infolge unsachgemäßer Bearbeitung oder Rosten von Verankerungen.

12.4.2 Schadensanalyse

Die Erfassung und Analyse von Schäden an Natursteinen ist ein komplexer Prozess (Abb. 12.22). Die Bausubstanz muss gesteintechnisch, phasenanalytisch und geochemisch detailliert untersucht werden, um den Schadenszustand einzuschätzen und notwendige Restaurierungsarbeiten zu planen. Mitunter erfolgt an historischen Gebäuden eine regelrechte Bausteinkartierung, um die Gesamtheit der Bausubstanz zu erfassen.

Wichtig für die mineralogisch-geochemische Analytik der Bausubstanz ist eine Kopplung von phasenanalytischen und chemischen Verfahren. Beispielhaft soll das anhand der Zusammensetzung von Salzkrusten an Bausubstanz erläutert werden. Nach chemischen Analysen sind die mit Abstand häufigsten Salzverbindungen Sulfate und Nitrate von Na, K und Ca. Wichtig für die Auswirkungen auf die Bausub-

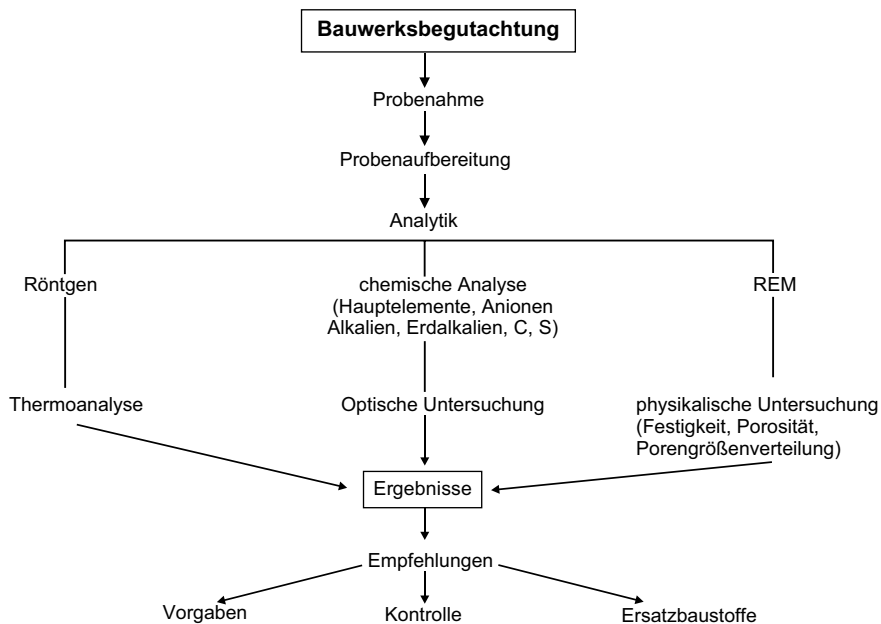
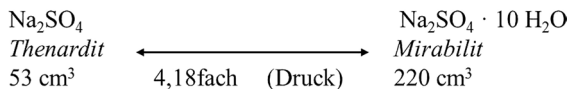


Abb. 12.22 Untersuchungsschema zur Charakterisierung und Bewertung von Bauwerksschäden

stanz ist die Existenz von Salzen gleicher Kationen- und Anionenzusammensetzung mit unterschiedlichen Wasseranteilen. Der Wechsel von feuchtem zu trockenem Milieu führt somit zum Wechsel von wasserhaltigen zu wasserfreien Mineralen und umgekehrt. Bei der Bildung von wasserhaltigem Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) aus wasserfreiem Thenardit (Na_2SO_4) erfolgt eine Volumenvergrößerung auf das mehr als Vierfache, wodurch es bei ständiger Umkristallisation durch den Kristallisationsdruck zur Auflockerung des Gefüges und damit zur Gesteinszerstörung kommt:



Aus diesem Grund reichen chemische Analysen alleine für die Charakterisierung von Schadenszuständen nicht aus.

12.4.3 Maßnahmen zur Beseitigung von Bauwerksschäden

Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Behandlung von Schäden an Natursteinsubstanz ist die Diagnostik der Schadensursache(n). Erst dann kann eine entsprechende Konservierungs- oder Ersatzmaßnahme durchgeführt werden. Einige häufig angewendete Verfahrensschritte sind:

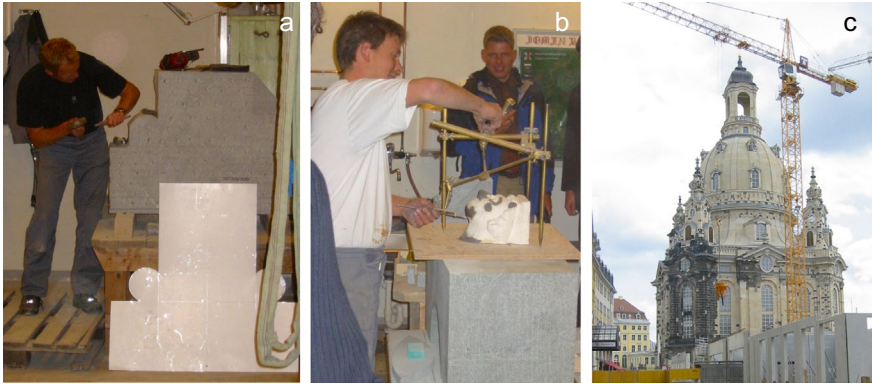


Abb. 12.23 Präparationen von Naturstein beim Steinersatz mittels diverser Schablonen (a, b); optische Auswirkungen beim Austausch des Originalmaterials (Frauenkirche, Dresden) (c)

- Unterbindung der Wasserzirkulation, Unterbrechung der kapillaren Wirkung des Putzes
- Auswaschen von Salzen mit Wasser, Zelluloseextraktion, „Opferputz“
- Wasserberieselung zur Entfernung von Patina (Gips + C_{org.})
- Verhinderung der Ettringit-Bildung durch Verwendung Al-ärmerer Zemente
- Erhöhung der Verwitterungsresistenz durch Hydrophobierung (Steinkonservierung)
 - organisch (Öle, Leime, Paraffin, Gele)
 - Kunstharze (Epoxid, Acryl), Silikonharze
 - Fluat, Wasserglas, Kieselsäureester
- mechanische Entfernung (Austausch) bzw. Steinerfüllung (Abb. 12.23)

Beim Austausch von Natursteinmaterial oder Steinerfüllung fehlender Teile wird angestrebt, Originalmaterial als Ersatz zu verwenden. Dadurch soll gewährleistet werden, dass sowohl die physikalischen (Festigkeit) als auch optischen Eigenschaften des Austauschmaterials dem ursprünglichen Naturstein entsprechend. Vor allem bei alten Bauwerken ist dazu oftmals eine detaillierte Recherche bezüglich der historischen Natursteinquellen notwendig.

Weiterführende Literatur

- Centeno JA, Finkelman RB, Selinus O (2010) Medical geology. Springer, Berlin, S 392
- Hinds WC (1999) Aerosol technology: properties behavior and measurement of airborne particle, 2. Aufl. Wiley, New York, S 504
- Jamieson HE, Walker SR, Parsons MB (2015) Mineralogical characterization of mine waste. Appl Geochem 57:85–105. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.014>
- König J (1982) Bestimmung organischer Inhaltsstoffe von Stäuben der Außenluft. VDI-Bericht 429 Schwebstoffe und Stäube – analytische und technische Aspekte, S 235–242

- Matschullat J, Müller G (Hrsg) (1994) Geowissenschaften und Umwelt. Springer, Berlin, S 364
- Müller J (1982) Größenverteilung und atmosphärische Verweilzeit von Schwebstaub-gebundenen Stoffen. VDI-Bericht 429 Schwebstoffe und Stäube – analytische und technische Aspekte, S 231–234
- Natusch DFS (1982) Size distributions and concentrations of trace elements in particulate emissions from industrial sources. VDI-Bericht 429 Schwebstoffe und Stäube – analytische und technische Aspekte, S 253–260
- Naumann K (1983) Differenzierte Probenahme und Analytik von Aerosolen unter Anwendung Atomspektrometrischer Methoden – Ein Beitrag für künftige Immissionsüberwachungen. Dissertation, Uni Hamburg, S 147
- Piatak NM, Parsons MB, Seal RR (2015) Characteristics and environmental aspects of slag: a review. *Appl Geochem* 57:236–266. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009>
- Pöllmann H (1994) Immobiler Fixierung von Schadstoffen in Speichermineralen. In: Matschullat J, Müller G (Hrsg) Geowissenschaften und Umwelt. Springer, Berlin, S 331–340. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79021-8_39
- Rösler HJ (1981) Lehrbuch der Mineralogie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 834
- Selinus O, Alloway JC, Finkelman R, Fuge R, Lindh U (2013) Essentials of medical geology. Springer, Berlin, S 805
- Snethlage R (2013) Leitfaden Steinkonservierung, 4. Aufl. Fraunhofer Irb, Stuttgart, S 347
- Voland B, Götze J (1988) Phasenzusammensetzung von Aerosolen der Industrielandschaft. *Z angew Geo* 34:278–281

Kapitel 13

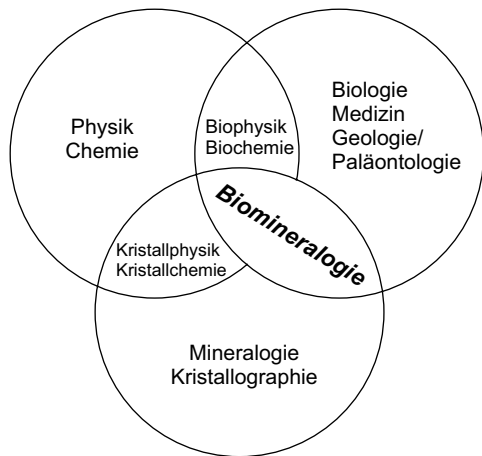
Biomineralogie – Biomaterialien



Gegenstand der Biomineralogie ist die *in vivo* Bildung anorganischer Minerale durch lebende Organismen. Damit fungiert die Biomineralogie als Bindeglied zwischen Mineralogie, Biologie, Paläontologie, Medizin, Physik und Chemie (Abb. 13.1). Wegen der starken Überschneidungen zu anderen Fachdisziplinen wird in diesem Kapitel teilweise von der in der Mineralogie üblichen Strukturschreibweise der Formeln abgewichen.

Ausgehend von der Definition der Biomineralogie umfassen die Biominerale alle Bestandteile des Mineralreiches, die durch die Tätigkeit bzw. Aktivität verschiedener Lebensformen gebildet werden. Biomineralisationen sind seit ca. zwei Mrd. Jahren bekannt, als mit dem Erscheinen lebender Organismen auf der Erde die In-vivo-Bildung von Mineralen begann. Als frühe Zeugen der Biomineralisation gelten terrestrische Magnetofossilien, die seit dieser Zeit bis etwa vor 550 Mio.

Abb. 13.1 Stellung der Biomineralogie in den Naturwissenschaften



Jahren (Kambrium) vor allem durch die Kristallisation von Magnetit (Fe_3O_4) diese Mineralisationsprozesse dominierten. Durch die explosionsartige Verbreitung verschiedenster Lebensformen ab dem Kambrium ist danach die Bildung von calciumhaltigen Biomineralen wie Karbonaten und Phosphaten in den Vordergrund gerückt.

Am besten lassen sich die Grundzüge der Biomineralisation nachvollziehen, wenn man die lebenswichtigen chemischen Elemente den Hauptelementen in Biomineralisationsprozessen gegenüberstellt:

- lebenswichtige chemische Elemente: C, O, H, N, S, Mg, **K**, P, Ca, Fe
- chemische Elemente in Biomineralen: C, O, H, **Si**, S, Mg, **Mn**, P, Ca, Fe

Aus diesem Vergleich ist abzulesen, dass bis auf Si und Mn die wesentlichen Elemente in Biomineralen gleichzeitig auch essenzielle Elemente der Lebensformen sind. Generell kommen Biominerale in allen Mineralklassen vor und können nach ihrer chemischen Zusammensetzung klassifiziert werden. Im quantitativen Vergleich stellt Ca^{2+} mit ca. 50 % das wichtigste Kation in Biomineralen dar. Die Verbindungen werden dominiert durch Karbonate und Phosphate, daneben treten vor allem Silikate ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) und Oxide (Fe-Oxide) sowie Sulfide und Sulfate in Oberflächenbildungen auf.

Die biochemischen Prozesse, die zur Mineralbildung führen, sind meist sehr komplex und hängen sehr vom geochemischen Umfeld ab. So können Milieu, Lebensalter der Organismen oder Spurenelemente die Struktur und/oder Morphologie der Biominerale modifizieren. Charakteristisch für viele Biomineralisationsprozesse ist auch das gemeinsame Auftreten von oxidierenden und reduzierenden Organismen.

Die Bedeutung der Biomineralisation für Organismen wird deutlich, wenn man die verschiedenen Funktionen auflistet:

- mechanische Festigkeit
- Stabilisierung der Struktur (Skelett)
- Schutzfunktion
- Zerkleinerungswerkzeug
- magnetische, optische und Schwerkräftensensoren
- Speichermedium

13.1 Prinzipien der Biomineralisation

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass Biomineralisationen gebunden an „isolierte“ Orte auftreten, an denen biologische Aktivität zu verzeichnen ist. In Bezug auf den Organismus kann die Mineralbildung epizellular (auf der Zellwand), interzellular (in Zellzwischenräumen), intrazellular (in bestimmten Bereichen innerhalb der Zelle) oder extrazellular (auf/in einem makromolekularen Gerüst) erfolgen.

Voraussetzung für die Mineralbildung ist ein Stofftransport, der letztendlich zur Übersättigung einer Komponente und damit zur Mineralisation führt. Generell

lassen sich biologisch induzierte sowie biologisch kontrollierte Mineralisationen unterscheiden (Abb. 13.2).

Während bei der biologisch kontrollierten Mineralisation eine Kontrolle und Regulation der Mineralabscheidung erfolgt (Abb. 13.3), wird im Falle der biologisch induzierten Mineralisation die anorganische Mineralabscheidung durch organische Prozesse nur ausgelöst (z. B. sulfatreduzierende Bakterien in Sulfidlagerstätten).

Bei der biologisch kontrollierten Mineralisation sorgt ein Komplex von Kontrollmechanismen für die Regulation der Kristallisationsprozesse:

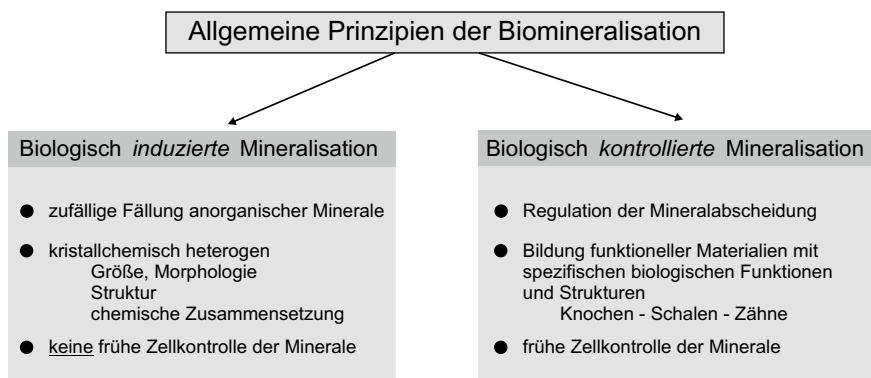


Abb. 13.2 Allgemeine Prinzipien der Biomineralisation

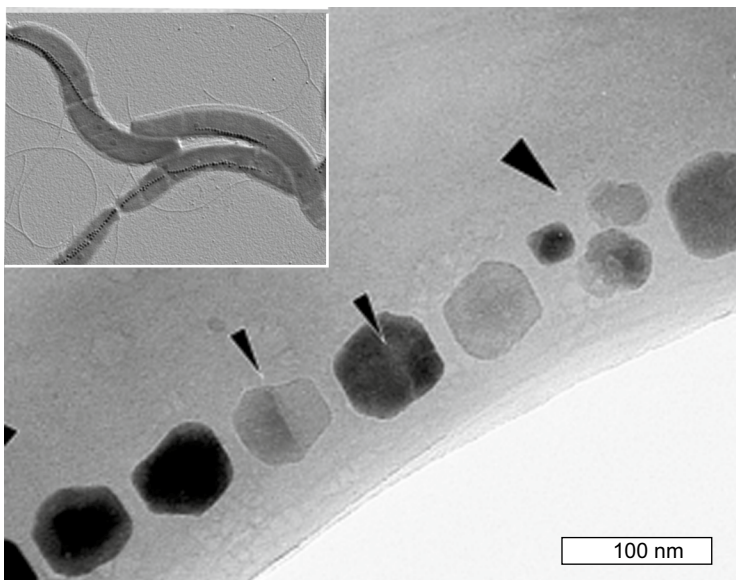


Abb. 13.3 Biologisch kontrollierte (intrazelluläre) Mineralisation von Magnetit-Kristallen im Magnetosom eines Bakteriums. (Modifiziert nach Mann 2001)

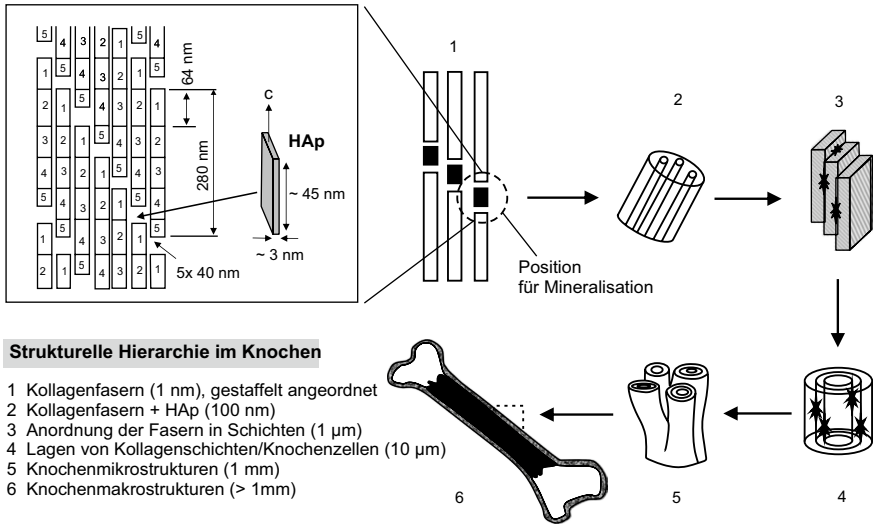


Abb. 13.4 Strukturelle Hierarchie in Biomineralisationen (*biomineral tectonics*) am Beispiel des Knochenaufbaus. (Modifiziert nach Mann 2001)

- Chemie: Löslichkeit, Übersättigung, Keimbildung und -wachstum, Regulation des Ionentransports, molekulare Inhibitoren/Promotoren
- Raum: supramolekulare Präorganisation organischer Moleküle, biologisches Umfeld bedingt Positionen für kontrollierte Chemie
- Struktur: Keimbildung von Kristallflächen durch molekulare Erkennung an der Oberfläche einer organischen Matrix (Template)
- Morphologie: Mustererkennung, vektorielles Wachstum, Minerale mit lebensähnlichen Formen (*Morphogenese*)
- Konstruktion: Prozessabfolge auf mehreren Längenskalen (Fraktale) (*biomineral tectonics*)

Die Mechanismen der Biomineralisation werden durch Biopolymere als Matrix kontrolliert, die den hierarchischen Aufbau der organisch-anorganischen Kompositstruktur des Biomaterials beeinflussen. Die entstehenden komplexen Strukturen weisen über mehrere Größenordnungen einen hohen Ordnungsgrad auf. In Abb. 13.4 ist die komplexe Verknüpfung von organischen und anorganischen Strukturen am Beispiel der Mineralisation von Hydroxylapatit im Knochen dargestellt.

13.2 Natürliche Biomineral-Systeme

13.2.1 Bakterielle Bildung von Fe/Mn-Mineralen

Eisen ist mit mehr als 5 Masse-% das vierthäufigste chemische Element der Erdkruste und auch ein sehr wichtiges Element für alle Organismen. Eisen verarbeitende Mikroorganismen gehören zu den ältesten Lebensformen, wobei eine Reihe von

Tab. 13.1 Auswahl einiger biologisch induzierter Eisen- und Manganminerale

Chemische Formel	Mineralname
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Eisenhydroxid
$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	Goethit
$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$	Lepidokrokit
$5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Ferrihydrit
Fe_3O_4	Magnetit
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemit
FeCO_3	Siderit
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Vivianit
FeS (tetragonal)	Mackinawit
Fe_3S_4	Greigit
Fe_{1-x}S	Pyrrhotin
FeS_2	Pyrit
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Jarosit
$\text{Fe}_8\text{O}_8\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Schwertmannit
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Melanterit
MnCO_3	Rodochrosit
$\text{Mn}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Todorokit
$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Birnessit

Mineralisations- und Demineralisationsprozessen auftritt. Dazu gehören vor allem Sulfat-Reduktion und Oxidation von Sulfidmineralen und die damit zusammenhängende Fe/Mn-Oxidation und Reduktion sowie die biologisch induzierte Mineralisation und Auflösung von Magnetit. Typisch für die bakterielle Bildung von Fe/Mn-Mineralen ist vor allem das gemeinsame Vorkommen von reduzierend und oxidierend wirkenden Bakterien.

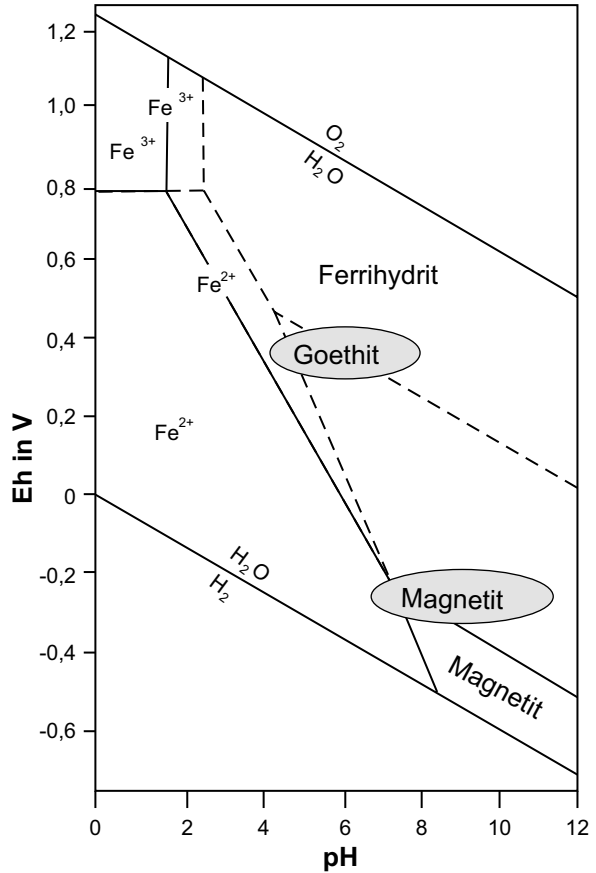
Aufgrund der Vielzahl von ablaufenden Prozessen in verschiedenen geochemischen Milieus ist es nicht verwunderlich, dass es eine große Anzahl von Fe- und Mn-Biomineralen gibt (Tab. 13.1).

Aufgrund der vorherrschenden Eh/pH-Bedingungen im Oberflächenbereich treten insbesondere Goethit und Magnetit als Fe-Biominerale auf (Abb. 13.5). Unter anaeroben Bedingungen ist keine Oxidation des Eisens ohne bakterielle Prozesse möglich.

Ein Beispiel für die biologisch kontrollierte intrazelluläre Fe-Mineralisation ist die Bildung von magnetischen Mineralen wie Magnetit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ oder Greigit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_4$ im Nanobereich (35–120 nm) durch magnetotaktische Bakterien. Diese Bakterien bilden verschiedene Morphologien in Abhängigkeit von Spezies und Bedingungen aus und sind vor allem im Übergangsbereich oxidierend/reduzierend in marinem, brackischem und Frischwasser aktiv. Die magnetischen Nanominerale werden in Ketten zur Erzeugung eines Dipolmomentes angeordnet. Durch die Ausrichtung am Erdmagnetfeld ist damit eine Orientierung möglich.

Wesentlich häufiger erfolgt in der Natur eine extrazelluläre Fe-Biomineralisation. So kam es in der Erdgeschichte zur Bildung der gigantischen präkambrischen Eisenerzlagerstätten (*banded iron formation*, BIF) durch bakterielle sedimentäre

Abb. 13.5 Eh/pH-Diagramm für das System Fe-O-OH bei 25 °C. (Modifiziert nach Skinner und Fitzpatrick 1992)



Akkumulation. Durch Anlage von Kohlenwasserstoff-/proteinhaltigen Biofilmen kommt es zur Biomineralpräzipitation. Verschiedene chemolithoautotrophe Mikroorganismen (z. B. *Geobacter metalloreducens*) gewinnen Nährstoffe wie Eisen unter Nutzung von C oder CO₂ als Energie- und Kohlenstoffquelle. Derartige Aktivitäten sind sowohl rezent als auch anhand von fossilen Biosignaturen in älteren geologischen Formationen nachweisbar (Abb. 13.6).

Auch die Bildung von extrem feinkörnigen (< 0,1–100 nm) amorphen Fe-Oxidhydroxiden im Rost wird durch organisch-anorganische Prozesse gesteuert. Die Feinkörnigkeit und Struktur mit Zwischengitterpositionen (Abb. 13.7) bedingen eine extrem große Oberfläche, die sehr gute Adsorptionseigenschaften sowie den Einbau von Fremdelementen zur Folge hat. Damit bietet sich das Material als Filtermaterial für Ionen und Stoffe in Natur und Technik an. Weitere industrielle Einsatzmöglichkeiten der Bioaktivitäten ergeben sich bei der Aufbereitung („Enteisenung“) bestimmter Rohstoffe durch mikrobielle Behandlung. Eisenkrusten auf Quarzkörnern in hochreinen Quarzsanden können so beispielsweise durch den Einsatz von *Thiobacillus ferrooxydans* entfernt werden.

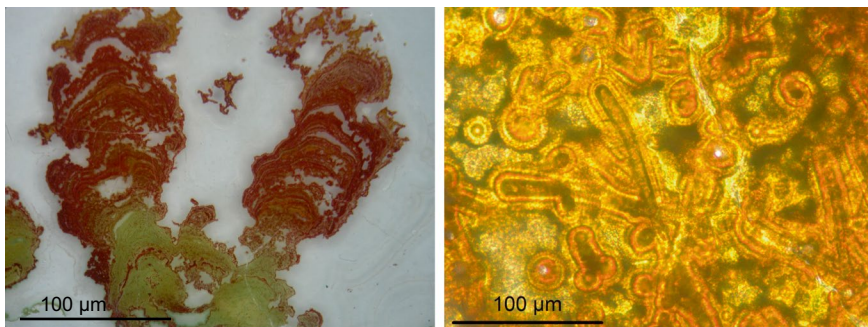


Abb. 13.6 Stromatolithisch akkumulierte Hämatit-Biofilme (links) und fadenförmige Biopseudomorphosen nach Fe-oxidierenden Bakterien in einer kryptokristallinen SiO_2 -Matrix (rechts) aus Biomineralisationen (Matra-Gebirge, Ungarn)

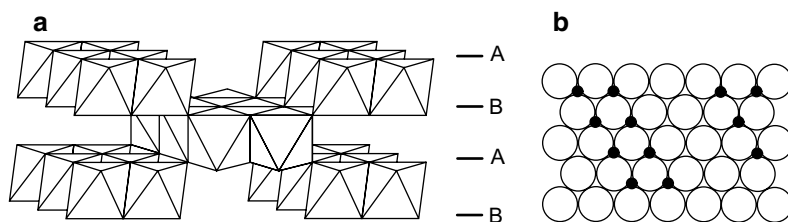


Abb. 13.7 (a) Schematische Struktur von Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) mit Oktaederanordnung; (b) Einbau von Fremdionen (kleine Kreise) auf Zwischengitterplätzen. (Modifiziert nach Rösler 1981)

13.2.2 Karbonat-Biominerale

Hauptminerale der biologischen Karbonatbildung sind trigonales CaCO_3 (Calcit) und rhombisches CaCO_3 (Aragonit). Daneben sind auch hexagonales CaCO_3 (Vaterit) und amorphes $\text{CaCO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ vertreten. Obwohl die Calciumkarbonate oftmals geringe Mengen an Magnesium (Mg-Calcit) und/oder Strontium enthalten, wird primär jedoch kein Magnesit oder Dolomit gebildet.

Karbonat-Biomineralisationen treten schon seit ca. 550 Mio. Jahren auf und sind vor allem im wässrigen Milieu bei pH 7–8 und entsprechendem Angebot an Calcium, Magnesium und $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ anzutreffen. Es sind mehrere Hundert verschiedene biologische Formen in Ozeanen, Sedimenten und Seen bekannt, die extra-, intra- und interzellulär CaCO_3 bilden. Interessant ist dabei, dass einerseits verschiedene CaCO_3 -Modifikationen in verschiedenen Organen oder Wachstumsperioden vorkommen und andererseits milieuhängige Faktoren (pT_x – Druck-Temperatur – chemisches Angebot) Wachstum und Morphologie beeinflussen können. Zum Teil besteht auch die Möglichkeit der Remineralisierung von zerstörten Bereichen.

Die größte Mannigfaltigkeit an karbonatischen Biomineralisationen ist im Meer anzutreffen. So erfolgt die Produktion von Biokarbonat in verschiedenen Organen

von Vielzellern wie Mollusken, Austern oder Gastropoden. Daneben sind Hartteile wie Panzer, Schalen oder Skelette bei riffbildenden Korallen, Schnecken und Muscheln aus Calcit oder Aragonit gebildet. Auch tausende Spezies von Foraminiferen bilden Hartteile aus Calcit, Aragonit (und Opal) zur Stütz- und Schutzfunktion.

Die ozeanische Karbonatsedimentation und weltweite Kalkabscheidung werden jedoch vor allem durch Algen oder Cyanobakterien reguliert. Diese Prozesse können zur großflächigen biogenen Gesteinsbildung führen. Seit vielen Millionen Jahren existieren beispielsweise Coccolithen, das sind max. 10 µm große Calcit-Plättchen, die die Schalen von Kalkalgen bilden (Abb. 13.8). Das aus Massenablagerungen dieser Schalen hervorgegangene Karbonatgestein ist der Namensgeber für den erdgeschichtlichen Zeitabschnitt der Kreide. Auch die Hartteile von Foraminiferen können zu massiven Kalkablagerungen führen (Abb. 13.9).

Auch bei Landlebewesen und Säugetieren spielen CaCO_3 -Biomminerale eine große Rolle. So sind Eierschalen aus Calciumkarbonat (Abb. 13.10), wobei Eierschalen von Vögeln und Krokodilen vorwiegend aus Calcit aufgebaut sind, während Schildkröteneier oder die Gehäuse von Weinbergschnecken vorrangig aus Aragonit bestehen.

Eine gewisse Sonderrolle nehmen CaCO_3 -Kristalle im Gleichgewichtsorgan verschiedener Lebewesen ein. Auf Sinneszellen im menschlichen Innenohr sind beispielsweise ca. 0,01 mm große Calcit-Einkristalle geordnet in einer Gallertschicht gelagert, deren Orientierung sich bei Bewegung verändert und ein entsprechendes Signal an das Gehirn auslöst. Eine ähnliche Funktionsweise findet man bei den Gleichgewichtsorganen verschiedener Tiere, die mit Kristallen aus Calcit, Aragonit, Vaterit, Monohydrocalcit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder Apatit ausgestattet sind.

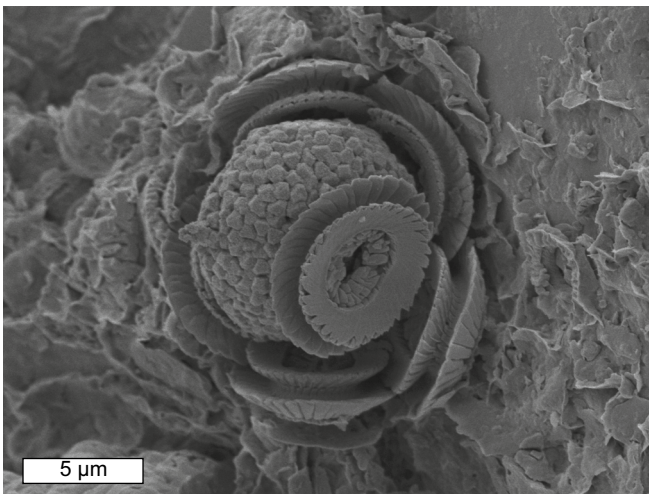


Abb. 13.8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Coccolithophoriden aus dem Neogen von Sardinien. (Foto: O. Elicki, TU Bergakademie Freiberg mit freundlicher Genehmigung)

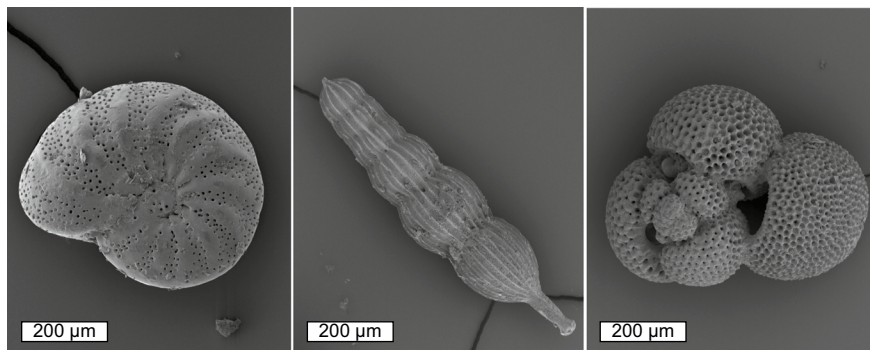
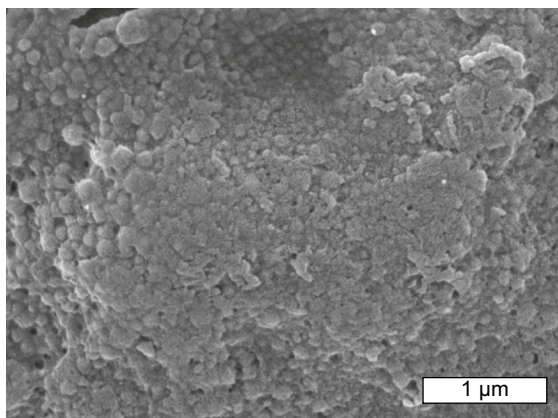


Abb. 13.9 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Foraminiferen aus dem Neogen von Sardinien. (Fotos: O. Elicki, TU Bergakademie Freiberg mit freundlicher Genehmigung)

Abb. 13.10 REM-Aufnahme der Schale eines Hühnereis mit orientierten Calcit-Kristallen



13.2.3 Phosphate als Biominerale

Im System $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ treten eine Reihe von Verbindungen auf, von denen insbesondere der Hydroxylapatit $\text{Ca}_5[\text{OH}/(\text{PO}_4)_3]$, das Octacalciumphosphat $\text{Ca}_8\text{H}_2[\text{PO}_4]_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und amorphe Calciumphosphat-Verbindungen als Biominerale auftreten. Das Hauptmineral ist der biogen gebildete Hydroxylapatit, der gegenüber dem geogenen Hydroxylapatit sehr komplex zusammengesetzt ist und in Abhängigkeit von der Position im Biosystem variable Substitutionsmöglichkeiten zeigt:

Bioapatit $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Pb}, \dots)_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{SO}_4, \dots)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CO}_3)_2$

Der biogene Hydroxylapatit ist in der Regel sehr feinkörnig ($< 100 \text{ nm}$) ausgebildet und kristallisiert meist hexagonal, teilweise auch monoklin. Eine Besonderheit ist außerdem der Einbau der CO_3 -Gruppe auf zwei strukturellen Positionen.

In der Natur treten verschiedene Apatit-mineralisierte Gewebe bei Wirbeltieren mit Variationen in Mineralgehalt und Zusammensetzung auf. Der Zahnschmelz ist das am höchsten mineralisierte Gewebe bei Wirbeltieren, der bei ausgewachsenen

Lebewesen praktisch keine lebenden Zellen mehr enthält. Eine Ausnahme stellen die Nagetiere dar, bei denen ein ständiges „Nachwachsen“ erfolgt. Auch Haie besitzen mehrere Zahnreihen, die sich bei Zerstörung oder Abnutzung schnell ersetzen können.

Knochen stellen dagegen ein kompliziertes Gewebe-Biomineralisationssystem dar. Sie können sich ständig in Abhängigkeit von Alter, Nahrung, Belastung, Umwelt, etc. neu bilden und verändern. Es erfolgt ein komplexes Wechselspiel zwischen knochenbildenden (Osteoblasten) und knochenresorbierenden (Osteoklasten) Zellen. So variieren z. B. die mehr als 200 Knochen des Menschen sehr stark in Abhängigkeit vom Alter (vom Fötus bis zum Tod) und der Position im Skelett. Jeder Knochen ist mehr oder weniger ein eigenes veränderliches Organ (Abschn. 13.3).

13.2.4 SiO_2 -Bildung durch Organismen

Die geochemischen Zyklen von Kohlenstoff und Silicium sind im geologischen Zeitrahmen eng miteinander verbunden, und es gibt immense biogene Stoffbewegungen und Akkumulationen von Si. Silifizierung ist quer durch das gesamte biologische System in Bakterien, Einzellern, Wirbellosen, Wirbeltieren und Pflanzen zu finden. Dabei tritt nahezu ausschließlich amorphes SiO_2 als Biomineralisationsprodukt auf (Abb. 13.11, Tab. 13.2). In einigen Fällen kann die Sedimentation und Diagenese von SiO_2 -Bestandteilen abgestorbener mariner Organismen wie Radiolarien oder Diatomeen zur Bildung massiver Vorkommen von Chert führen.

Die Mineralisationsprozesse verlaufen intra- und extrazellulär in verschiedenen biochemischen Bereichen zusammen mit Lipiden, Proteinen und Kohlenwasserstoffen. Maßgebend sind dabei komplexe Zellprozesse, die noch nicht vollständig im Detail aufgeklärt sind. Die Bildung erfolgt meist aus untersättigten Lösungen bei mehr oder weniger neutralem pH-Wert und Temperaturen im Bereich zwischen 4

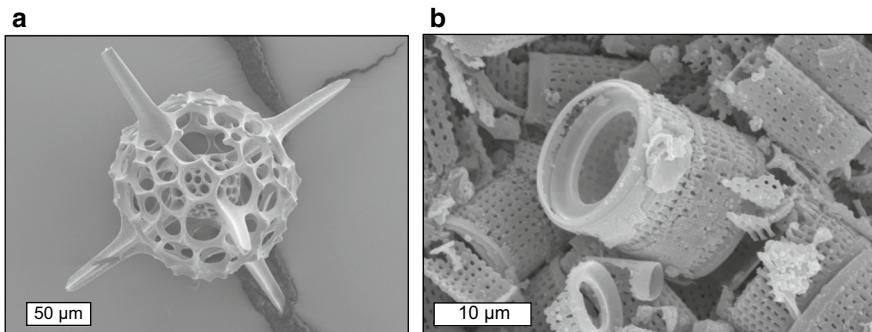
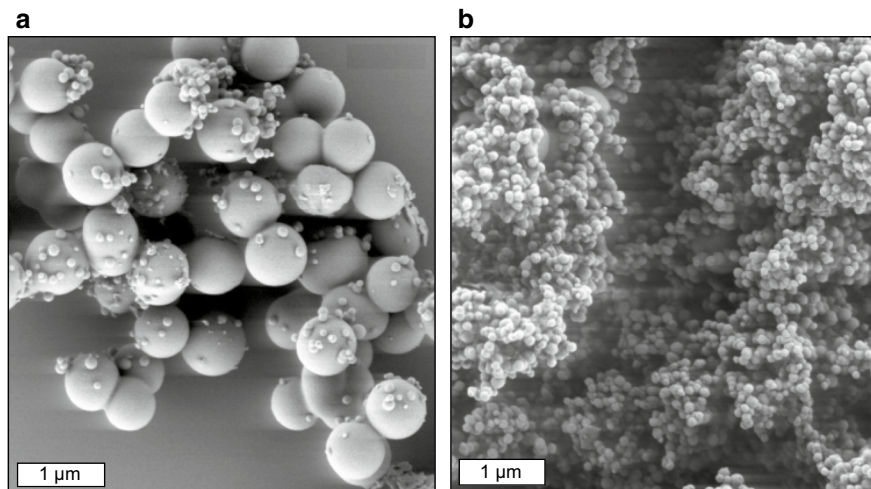


Abb. 13.11 SiO_2 -Biomineralisation (Opal) in (a) Radiolarien (Eozän von Barbados) und (b) Diatomeen (Oligozän des Baruther Maars). (Fotos: O. Elicki, TU Bergakademie Freiberg mit freundlicher Genehmigung)

Tab. 13.2 Wichtige SiO₂-Biomineralisationen und ihre Funktionen

Mineralisation	Organismus	Ort	Funktion
Amorphes SiO ₂ · n H ₂ O	Diatomeen – Kieselalgen	Zellwand	Exoskelett
	Radiolarien – Strahlentierchen	Zellular	Mikroskelett
	Geißeltierchen – Choanoflagellaten	Zellular	Schutz
	Braunalgen – Chrysophyten	Zellwand	Schutz
	Napfschnecken – Limpet	Zähne	Zerkleinerung
	Pflanzen	Blätter	Stabilisierung

**Abb. 13.12** Ausbildung unterschiedlicher SiO₂-Strukturen in Anwesenheit von niedrigmolekularen (links) bzw. höhermolekularen (rechts) Polyaminen. (Aus Kröger et al. (2000) mit freundlicher Genehmigung)

und 40 °C. Ausgangspunkt ist in der Regel monomere Kieselsäure (Si(OH)₄), die bei Konzentrationen unter 100 ppm in Wasser bei 25 °C lange Zeit stabil ist. Die Polymerisation von Monomeren



führt zu stabilen Kernen kritischer Größe, die durch weiteres Wachstum sphärische Partikel bilden können.

Die Aggregation der Partikel über organische Verbindungen als Matrix resultiert schließlich in der Ausbildung von Ketten und dreidimensionalen Strukturen. Der Einfluss der organischen Matrix auf die Struktur der SiO₂-Mineralisation ist in Abb. 13.12 zu sehen.

Das Zusammenwirken von organischen und anorganischen Komponenten ist auch bei der SiO₂-Akkumulation in verschiedenen Pflanzen eindeutig nachzuweisen. Die Silifizierung tritt hier intra- und extrazellulär in verschiedenen Pflanzen-

teilen auf und dient vor allem zur Erhöhung von Stütz- und Stabilisierungsfunktionen. Die Si-Aufnahme erfolgt über Nährlösungen aus dem Boden, und der Transport kann passiv mit dem Transpirationsstrom oder gebunden an organische Komponenten realisiert werden. Das abgelagerte amorphe SiO_2 (sog. Phytolithe) ist an Zellwänden und Zellmembranen oder in intrazellulären Räumen der Wurzel- und Sprosswände zu finden. Die am stärksten verkieselte äußere Seite der Epidermis kann dabei Mohs-Härten bis 4 erreichen.

Die stärksten Silicium-Akkumulatoren in der Pflanzenwelt sind die Schachtelhalme, die bis zu 70 Masse-% SiO_2 in der Asche erreichen können. Daneben reichern verschiedene Farne und Orchideen erhebliche Mengen an SiO_2 in der organischen Matrix an. Von besonderem Interesse sind die hohen SiO_2 -Gehalte (bis 19 %) in Reisschalen. Reisschalen sind ein begehrter Rohstoff für die thermische Erzeugung von feinkörnigem SiC-Pulver für die Keramikindustrie (Kap. 9 „Hartstoffe“).

Völlig andere Biomineralisationsprozesse laufen bei hohen Temperaturen in hydrothermalen Prozessen ab. Moderne Untersuchungen an fossilen und aktiven Hydrothermalsystemen erbrachten den Nachweis, dass sich Mikroorganismen an hydrothermalen Schloten sowohl im terrestrischen als auch im Tiefseebereich ansiedeln. Diese Erkenntnisse führten auch zu neuen Theorien hinsichtlich der Entstehung des Lebens auf der Erde. Unter derartigen extremen Bedingungen existiert ein enges Zusammenspiel von mikrobiellen und geochemischen Aktivitäten, welche grundlegende Bausteine für die Synthese von organischen Molekülen und fundamentale Stoffwechselprozesse schaffen. Andererseits können komplexe mikrobielle Oberflächenbildungen auch die Ausfällung von SiO_2 , Eisenoxiden oder Calcit unterstützen.

Nahezu alle in Hydrothermalsystemen vorkommenden Mikrofossilien sind fadenförmig. Diese Mikroorganismen sind thermophil (d. h. die Organismen wachsen am besten bei Temperaturen $> 45\text{ °C}$) und gewinnen ihre Energie aus der Oxidation von anorganischen Komponenten (chemolithoautotroph). Es wurde nachgewiesen, dass die biogene Silifizierung in Thermalquellen des Kenia-Rifts bei Temperaturen oberhalb 90 °C erfolgt. Hyperthermophile und/oder thermoacidophile Bakterien (z. B. Cyanobakterien von *Calothrix* und *Fischerella* sp.) oder thermophile Algen (z. B. *Cyanidium caldarium*) überleben unter diesen extremen Bedingungen und akkumulieren Kieselsäure. Biosignaturen solcher mikrobieller Tätigkeit sind schon in sehr alten Gesteinen wie z. B. der Warrawoona-Formation in Westaustralien (3,0–3,5 Mrd. Jahre) nachweisbar, können aber auch in rezenten Hydrothermalsystemen des Yellowstone-Nationalparks (USA), Neuseelands, Japans, Islands oder am Ozeanboden beobachtet werden (Abb. 13.13).

Generell kann jedes Vorkommen in Abhängigkeit von der Mikrobenvergesellschaftung und variierenden hydrodynamischen, geochemischen und Temperaturbedingungen unterschiedliche Biostrukturen hervorbringen (z. B. Geysirit, Nadeln, stänglige oder lagige Mikrostromatolithe oder mikrobielle Überzüge). Das Auftreten von Geysirit-Sintern zeigt, dass mikroskopische Biofilme und mikrobielle Schichten entscheidend zur Bildung von zentimeterstarken Kieselsinterstrukturen beitragen können (Abb. 13.13). Es wird angenommen, dass ein Netzwerk aus

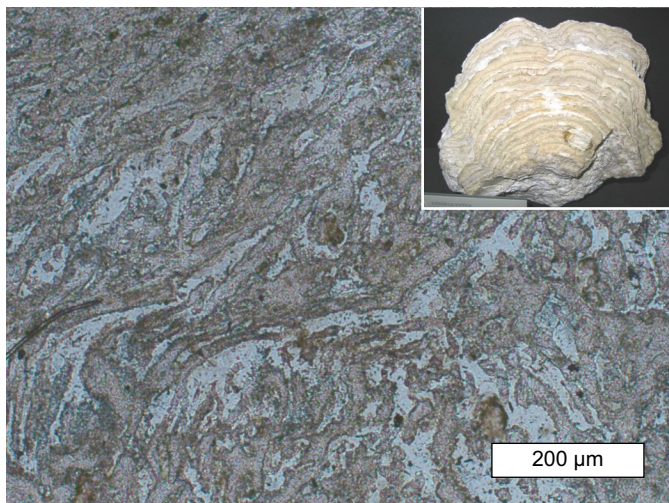


Abb. 13.13 Biogen-abiogen gebildeter Kieselsinter, Yellowstone-Nationalpark (USA)

Bakterienzellen die Ausfällung von Kieselsäure fördert, indem sie als Keime für die Kristallitbildung fungieren.

Zyklische Schichtenfolgen von biogenem und abiogenem SiO_2 können durch wechselnde mikrobielle Aktivitäten erklärt werden. Im Allgemeinen wird angenommen, dass der Hauptteil der Silifizierung sehr schnell erfolgt (ca. $0,45\text{--}0,9 \text{ mm a}^{-1}$), wahrscheinlich noch während der Lebenszeit der Zellen. Ein möglicher Prozess zur Bildung der Kieselsäure kann auf das direkte Zusammenwirken von gelösten Silikatanionen mit positiv geladenen Gruppen an den Peptidketten (z. B. Aminogruppen) zurückgeführt werden.

13.3 Minerale im menschlichen Körper

Anorganische (und organische) Mineralbildung ist für das Leben des Menschen essenziell. Vor allem die Knochen des Skeletts sowie die Zähne sind unabdingbare Bestandteile des menschlichen Körpers. Die Palette der Biominerale und pathologischen kristallinen Verbindungen ist enorm breit (Tab. 13.3).

Die wichtigsten Verbindungen sind dabei verschiedene Calciumphosphate, insbesondere der Bioapatit (Abschn. 13.2.3) So besteht die Grundsubstanz des menschlichen Knochens zu ca. zwei Dritteln aus feinkörnigem Apatit ($\text{Ca}_{10-x} \text{H}_x (\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6 (\text{OH}, \text{CO}_3)_{2-x}$), Oktacalciumphosphat ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) und Brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Den Rest bildet zu ca. einem Drittel das organische Kollagen. Die Knochenbildung selbst erfolgt aus gelöstem Phosphat im Blutserum durch Osteoblasten.

Tab. 13.3 Biominerale und pathologische kristalline Verbindungen im menschlichen Körper

Chemische Formel	Name
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Hydroxylapatit
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Fluorapatit
$\text{Ca}_{10-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$	Bioapatit
CaHPO_4	Monetit
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Brushit
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Octacalciumphosphat
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Tricalciumphosphat
$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})$	Whitlockit
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Bobierrit (Magnesiumphosphat-Octahydrat)
MgHPO_4	Magnesiumhydrogenphosphat
$\text{Mg}_2(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Magnesiumammoniumphosphat-Hexahydrat
$\text{MgNH}_4(\text{PO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Struvit
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumdiphosphat-Dihydrat
CaCO_3	Calcit
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monohydrocalcit
$\text{CaC}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mononatriumurat-Monohydrat
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Whewellit
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Weddelit
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	Uricit
$\text{C}_4\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\text{S}_2(\text{COOH})_2$	Cystin

Im menschlichen Körper treten zwei grundsätzliche Knochentypen auf. Kompaktes corticales Knochengewebe ist dicht mit Bioapatit mineralisiert. Dagegen besitzt trabeculäres Knochengewebe eine relativ offene, poröse Struktur mit Kollagen und Blutzellen in den Hohlräumen.

Auch die menschlichen Zähne sind im Wesentlichen aus feinkörnigem Hydroxylapatit aufgebaut, wobei der Zahnschmelz am stärksten mineralisiert ist (Abb. 13.14). Der Zahnzement weist eine ähnliche Zusammensetzung wie die Knochensubstanz auf, während die Zusammensetzung des Dentins zwischen denen des Zahnschmelzes und des Zahnzementes liegt.

Auch Karbonate spielen im menschlichen Körper eine wichtige Rolle. So ist das Ohr des Menschen nicht nur ein kompliziert aufgebautes Hörorgan, sondern auch für die Steuerung des Gleichgewichts verantwortlich. In den Sinneszellen im Innenohr sind in einer Gallertschicht ca. 0,01 mm große Calcit-Einkristalle (*Otocolonia* bzw. *Statoconia*) orientiert gelagert. Bei Bewegung verändert sich die Orientierung dieser Kristalle, und es wird ein Signal an das Gehirn geleitet.

Durch Krankheit gebildete Minerale in verschiedenen Organen können die Lebensfunktionen wesentlich einschränken und schmerzhafte Veränderungen hervorrufen. Harnsteine, Blasensteine und Nierensteine sind Ablagerungen, die vor allem durch ein Überangebot bestimmter Stoffe bzw. Fehlfunktionen entstehen. Die wichtigsten mineralischen Komponenten sind Oxalate (Whewellit, Weddelit), Phosphate (Hydroxylapatit, Brushit, Struvit) und organische Verbindungen (Harnsäure,

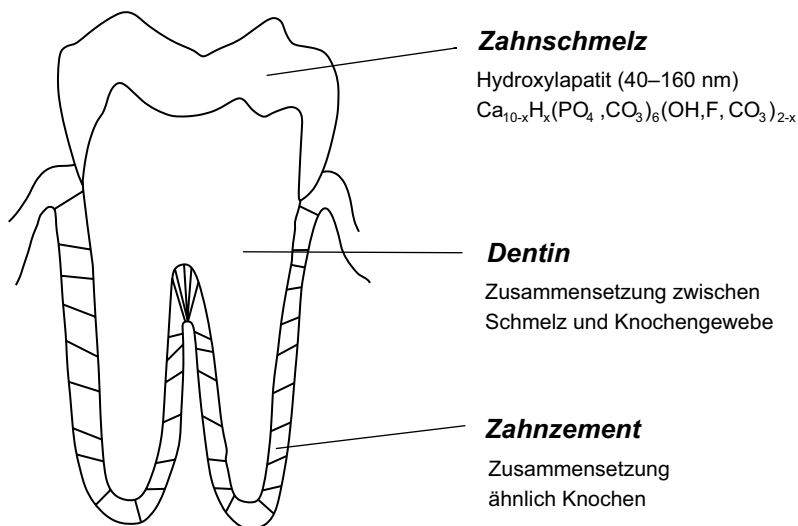


Abb. 13.14 Schematischer Aufbau des menschlichen Zahns

vgl. Tab. 13.3). Die Krankheitssymptome bei Gicht werden durch Ablagerungen von scharfkantigen Harnsäurekristallen in den Gelenken hervorgerufen. Gallensteine sind im Wesentlichen aus einer Mischung von Cholesterin und CaCO_3 zusammengesetzt.

13.4 Technische Biomaterialien

In Anlehnung an natürliche Biominerale werden Biowerkstoffe heute in vielen Bereichen der Medizin und Medizintechnik eingesetzt. Als Biomaterial versteht man ein nicht lebensfähiges Material, welches als medizinische Baugruppe zur Interaktion mit/in biologischen Systemen eingesetzt wird (Williams 1987).

Die wichtigste Voraussetzung für den Einsatz von technischen Biomaterialien ist die Verträglichkeit zwischen dem technischen und einem biologischen System, die Biokompatibilität. Das bedeutet, dass das Material nicht toxisch sein darf, keine Abstoßungsreaktionen und/oder Allergien hervorruft sowie langfristig keine Entzündungen oder die Entwicklung von Krebszellen erzeugt.

Im Rahmen der Biokompatibilität werden verschiedene Materialklassen unterschieden:

- **Biotolerant:** Freisetzung von Substanzen in nichttoxischen Konzentrationen, die zu Einkapselungen im Bindegewebe oder schwachen Fremdkörperreaktionen führen können (Distanzosteogenese)
- **Bioinert:** keine Freisetzung von toxischen Substanzen; keine positive Interaktion zum Gewebe. Es erfolgt keine Bindegewebsbildung; das Knochengewebe entsteht in unmittelbarer Umgebung des Implantats (Kontaktosteogenese).

- **Bioaktiv:** positive Interaktion mit Gewebedifferenzierung und als Folge davon Bindung oder Adhäsion von Knochen entlang der Grenzfläche zwischen Implantat und Empfängergewebe (Verbundosteogenese)

Heute verwendete Biomaterialien (z. B. Knochenersatzimplantate) stammen aus unterschiedlichen Werkstoffklassen (Polymere, Keramiken, Metalle; Tab. 13.4). Der Aufbau dieser Materialien spiegelt oft jedoch nicht den Aufbau natürlicher Biominerale wieder.

Eine dominierende Rolle bei den Implantatwerkstoffen nehmen Hüftendoprothesen ein. Weltweit werden jährlich ca. eine Mio. Hüftimplantate operativ eingesetzt. Im Wesentlichen setzt sich die Prothese aus dem Schaft, der Gelenkpfanne und dem Kugelkopf zusammen (Abb. 13.15).

Als Material für den Schaft werden aufgrund der mechanischen Eigenschaften vor allem Titanlegierungen (z. B. Ti_6Al_4V) eingesetzt. Gelenkpfanne und Kugelkopf müssen neben einer hohen mechanischen Belastbarkeit auch sehr gute Gleiteigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund werden bevorzugt Al_2O_3 - bzw. Al_2O_3/ZrO_2 -Mischkeramiken mit bis zu 10 % Y-stabilisiertem Zirconiumoxid verwendet. Zusätze von Strontiumaluminat verbessern den E-Modul und die Rissfestigkeit. Um den Verbund zwischen Implantat und Knochengewebe zu verbessern, können die Oberflächen der Titanschäfte mit Hydroxylapatit beschichtet werden, der in seiner Zusammensetzung dem Knochenmaterial sehr ähnlich ist (Abb. 13.16).

Zur Verbesserung der Funktionalität von Biowerkstoffen werden von der modernen Werkstoff-Forschung immer neue Biomaterialien mit besserer medizinischer Verträglichkeit und optimalen Gebrauchseigenschaften entwickelt. Dafür ist die Kenntnis der natürlichen Prozesse der Biomineralisation entscheidende Voraussetzung.

Tab. 13.4 Beispiele für Biomaterialien und ihre Anwendungen. (Daten nach Willmann 1999)

Biokompatibilität	Werkstoff	Anwendungsbeispiele
Biotolerant	Rostfreier Edelstahl	Knochenschrauben und -platten
Biotolerant	Knochenzement PMMA (Polyethylmethacrylat)	Fixierung von Implantaten
Bioinert	Reines Titan (cp-Titan)	Pfannengehäuse für Hüftprothesen
Bioinert	Titanlegierungen (Ti_6Al_4V)	Schäfte für Hüftendoprothesen Knieendoprothesen
Bioinert	Kobaltlegierungen (CoCrMo, CoNiCrMo)	Kugelköpfe für Hüftprothesen Knieendoprothesen, Schrauben, Platten
Bioinert	Aluminiumoxid-Keramik	Kugelköpfe/Pfannen von Hüftprothesen
Bioinert	Zirconiumoxidkeramik (Y-TZP)	Kugelköpfe für Hüftprothesen
Bioinert	Polyethylen (PE-UHMW)	Gelenkpfannen von Knie-/Hüftprothesen
Bioaktiv	Hydroxylapatit (HAp)	Knochenersatz, Implantatbeschichtung
Bioaktiv	Tetracalciumphosphat (TTCP)	Dentalzement
Bioaktiv	Tricalciumphosphat (TCP)	Knochenersatz, nicht lasttragend
Bioaktiv	Bioglas	Knochenersatz, nicht lasttragend

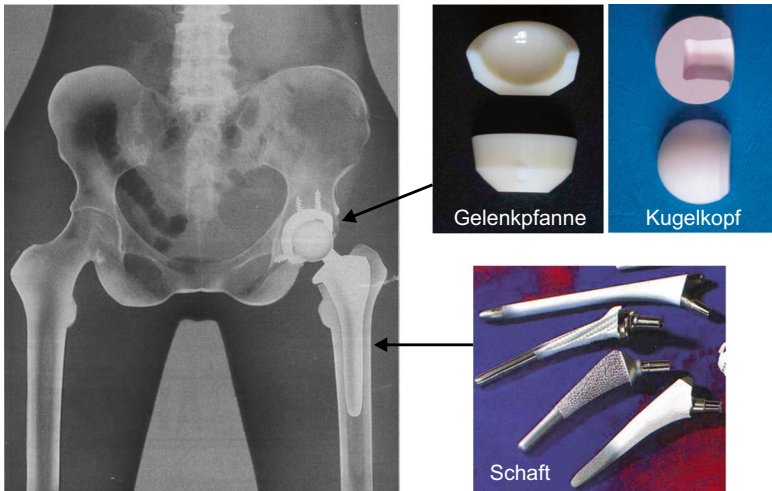


Abb. 13.15 Schema des Einsatzes von Hüftendoprothesen

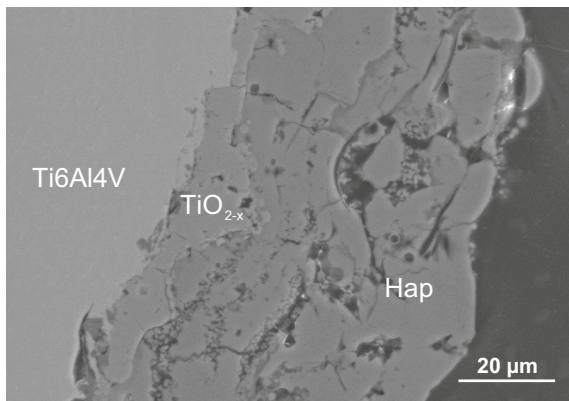


Abb. 13.16 Querschnitt durch ein Hüftimplantat mit Titanlegierung (Schaft), TiO_2 -Haftvermittlungsschicht und Hydroxylapatitschicht (Hap)

Weiterführende Literatur

- Belton D, Paine G, Patwardhan SV, Perry CC (2004) Towards an understanding of (bio)silicification: the role of amino acids and lysine oligomers in silicification. *J Mater Chem* 14:2231–2241. <https://doi.org/10.1039/b401882f>
- Dove PM, De Yoreo JJ, Weiner S (2003) Biomineralization. In: *Reviews in mineralogy and geochemistry*, Bd 54. Mineralogical Society of America, Geological Society of America, Washington, DC, S 381
- Elliot JC (1994) Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. In: *Studies in inorganic chemistry*, Bd 18. Elsevier, Amsterdam, S 375

- Handley KM, Campbell KA, Mountain BW, Browne PRL (2005) Abiotic-biotic controls on the origin and development of spicular sinter: in situ growth experiments, Champagne Pool, Waio-tapu, New Zealand. *Geobiology* 3:93–114. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2005.00046.x>
- Jones B, Renaut RW (2007) Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transition: new evidence from the siliceous sinters of Geysir, Haukadalur, Iceland. *Sedimentology* 54:921–948. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2007.00866.x>
- Kohn MJ, Rakovan J, Hughes JM (2002) Phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance. In: *Reviews in mineralogy and geochemistry*, Bd 48. Mineralogical Society of America, Washington, DC, S 742
- Kohnhauser K (2007) *Introduction to geomicrobiology*. Blackwell, Malden
- Kröger N, Deutzmann R, Bergsdorf C, Sumper M (2000) Species-specific polyamines from diatoms control silica morphology. *Proc Natl Acad Sci USA* 97:14133–14138. <https://doi.org/10.1073/pnas.260496497>
- Lowenstam HA, Weiner S (1989) *On biomineralization*. Oxford University Press, Oxford
- Mann S (2001) *Biomineralization: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*. Oxford University Press, Oxford, S 210
- Rösler HJ (1981) *Lehrbuch der Mineralogie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S 834
- Skinner HCW, Fitzpatrick RW (1992) *Biomineralization processes of iron and manganese: modern and ancient environments*. CATENA-Verlag, Cremlingen
- Williams DF (1987) *Definitions in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials*, Chester, England, March 3–5, 1986. Elsevier Science Limited
- Willmann G (1999) Coating of implants with hydroxyapatite – material connections between bone and metal. *Adv Eng Mater* 1:95–105. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(199910\)1:2<95::AID-ADEM95>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(199910)1:2<95::AID-ADEM95>3.0.CO;2-P)
- Yaszemski MJ, Trantolo DJ, Lewandrowski KU, Hasirci V, Altobelli DE, Wise DL (2004) *Biomaterials in orthopedics*. Marcel Dekker Inc, New York/Basel

Kapitel 14

Vom Erz zum Stahl



Das grundlegende Prinzip eines Verhüttungsprozesses ist die Reduktion der Erze bzw. Ausgangsmaterialien zum Metall. Das Ziel ist die Bildung zweier nichtmischbarer Schmelzen – der Schlackenschmelze und der Metallschmelze. Aufgrund der Dichte und Viskosität schwimmt die Schlackenschmelze auf der Metallschmelze auf. Dabei sammeln sich die meisten Komponenten, die in der Metallschmelze unerwünscht sind, in der Schlackenschmelze. Somit ist es essenziell, nicht nur die Reduktion zum Metall mittels Temperatur und Redox-Zustand einzustellen, sondern auch besonderes Augenmerk auf die sog. Schlackeführung zu haben.

Aufgrund der Reduktion der Eisenerze mittels Kohlenstoff lösen sich in der Roh-eisenschmelze etwa 4,5 Masse-% Kohlenstoff. Dies führt bei der Erstarrung dieser Metallschmelze zur Kristallisation von Eisencarbid neben dem metallischen Eisen, was eine hohe Sprödheit dieses sog. Gusseisens bewirkt. Es ist nicht schmiebar. Daher wird im Stahlwerksprozess der Kohlenstoffgehalt deutlich auf etwa 2 Masse-% gesenkt und das Eisen mit den gewünschten Legierungselementen versehen, um die Sprödheit zu beseitigen und die gewünschten Stahleigenschaften zu erreichen.

14.1 Vom Erz zum Roheisen

14.1.1 Eisenerze und Vorprodukte

Für die Verhüttung von Erz zu Eisen werden drei Materialgruppen benötigt:

- Eisenträger wie Eisenerze bzw. Schrott
- Brennstoffe und Reduktionsmittel wie Koks, Kohle, Öl und Gas
- Zuschlagstoffe (Schlackebildner) wie Sand, Kalk und Dolomit.

Eisenerze stellen die wichtigsten Eisenträger dar, und diese müssen im Hochofenprozess zu metallischem Eisen reduziert werden. In der Natur kommt gediegenes Eisen nur in zwei Fällen vor: einerseits als Eisen- oder Steineisenmeteorite, andererseits im seltenen Fall, dass eine magmatische deutlich eisenhaltige Schmelze im Rahmen vulkanischer Tätigkeit ein Kohleflöz durchschlägt und das Eisen dadurch teilweise reduziert wird. Beide Fälle sind äußerst selten und aufgrund der geringen Menge an Eisen für die Praxis irrelevant. Das Vorkommen von metallischem Eisen im Erdkern ist auch eher von akademischem Interesse.

Die Eisenerze teilen sich in vier Gruppen auf:

- oxidische- bzw. hydroxidische Erze, z. B. Magnetit, Hämatit, Limonit
- sulfidische Erze, z. B. Pyrit
- karbonatische Erze, z. B. Siderit
- silikatische Erze, z. B. Olivin, Pyroxene

Die silikatischen Eisenerze sind vernachlässigbar und von keinem wirtschaftlichen Interesse bei der Eisenverhüttung. Nur Olivin wird in geringen Mengen als Sinterhilfsmittel bei der Herstellung von Eisenerzpellets verwendet. Karbonatische Erze wie Siderit oder Konkretionen wie Raseneisenstein hatten aufgrund des oberflächennahen Auftretens historisch Bedeutung als Eisenerze (seit der Eisenzeit Verhüttung in Rennöfen), werden aber aufgrund der inzwischen geringen Vorkommen im Vergleich zu den oxidischen Erzen nicht mehr als Rohstoff verwendet. Sulfidische Erze finden auch keine direkte Verwendung mehr, sie werden in der chemischen Industrie z. B. zur Schwefelsäuregewinnung eingesetzt. Der dabei entstehende Abbrand, der aus feinkörnigen Eisenoxiden besteht, wird dann als Rohstoff zur Herstellung von Eisenerzsintern verwendet. Hinderlich bei der Verwendung von sulfidischen Erzen ist vor allem der hohe S-Gehalt, der sich negativ auf die Qualität von Stahl auswirkt.

Die Haupteisenerze sind Magnetit, Hämatit und Limonit. Da diese häufig mit unterschiedlichen Anteilen von Gangart verwachsen sind und bei Limonit der Eisengehalt recht gering ist, wird im Anschluss an den Abbau aus der jeweiligen Lagerstätte eine Aufbereitung vorgenommen. Dabei werden Pellets hergestellt, die aufgrund der Abtrennung der Gangart bzw. Erhöhung des Eisengehaltes einfacher und kostengünstiger zu transportieren sind und Vorteile beim Einsatz im Hochofen mit sich bringen.

Alle Produkte, die in den Hochofen eingebracht werden, müssen stückig sein, damit die Reduktionsgase vom unteren Bereich des Hochofens relativ frei nach oben strömen können. Daher ist es notwendig, Feinerze zu „stückigem Gut“ vorzubehandeln. Dies geschieht einerseits an der Lagerstätte nach dem Abbau bei der Herstellung von Pellets und vor dem Transport zum Hochofen, andererseits im Hüttenwerk in Sinteranlagen auf Sinterbändern.

Zur Herstellung von Eisenerzpellets wird das schon reiche Eisenerz voraufbereitet. Das Brechen und Grobmahlen des Erzes ermöglicht eine Sortierung in Erz und Gangart. Dieses Fein- bzw. Feinsterz wird mit Ton, Sand, Kalk und Olivin in feuchtem Zustand auf einer Pelletiermaschine zu Pellets gerollt, die dann in großen Schacht-, Rost- oder Drehrohröfen bei ca. 1100–1200 °C gebrannt werden. Dabei

bilden sich abhängig vom Reduktionsgrad Magnetit, Hämatit, Spinelle, Olivin und Glasphase. Auf den ersten Blick ist die Bildung von Hämatit auf dem Produktionsweg zu metallischem Eisen kontraproduktiv, aber die geringe Menge des gebildeten Hämatits und die energetischen und wirtschaftlichen Einsparungen beim Transport dieser hoch eisenhaltigen Vorprodukte des Hochofenprozesses gleichen dies bei Weitem wieder aus. Die Pellets besitzen etwa Haselnussgröße.

Zur Herstellung von Eisenerzsintern werden Feinerze, Feinsinter, Hüttenumlaufstoffe, Koks, Kalk, ggf. Dolomit und Sand in geeignetem Verhältnis vermischt und auf ca. 4 m breiten durchbrochenen Stahltransportbändern etwa 20 cm hoch aufgeschichtet. Dies durchläuft einen Brennerbereich, der das Gemisch aufgrund des Koksgehaltes zündet und den Sinterprozess in Gang bringt. Dabei bilden sich Magnetit, verschiedene Calciumferrit-Phasen, Hämatit und Glasphase. Am Ende des nach unten umlaufenden Sinterbandes bricht der Sinterkuchen ab und wird in haselnuss- bis walnussgroße Stücke gebrochen. Zu feine Sinterpartikel werden in den Prozess zurückgeführt. Hüttenumlaufstoffe sind alle Stäube, Feinstpartikel etc., die in einem Hüttenwerk anfallen und eisenhaltig sind. Diese werden über den Sinter wieder dem Produktionskreislauf zugeführt.

Die chemische Zusammensetzung von Erz, den Pellets und dem Eisenerzsinter sind wichtige Parameter, die bei der Zustellung des Hochofens bekannt und berücksichtigt werden müssen, um einen energieoptimierten Reduktionsprozess mit gezielter Schlackenführung kontrolliert durchführen zu können.

14.1.2 Der Hochofenprozess

Aufgrund thermodynamischer Vorgänge kann man herleiten, warum mit Kohlenstoff (Koks) Eisenoxide zu metallischem Eisen reduziert werden können. Hier soll kein Exkurs in die Thermodynamik unternommen werden. Die groben Zusammenhänge werden nur prinzipiell erläutert. Betrachten wir das Ellingham-Diagramm (Abb. 14.1). In ihm wird die Temperaturabhängigkeit der Stabilität von Verbindungen dargestellt. Es wird die Gibbs'sche freie Energie (ΔG°) gegen die Temperatur aufgetragen. Da der Sauerstoff-Partialdruck auch thermodynamisch mit der Gibbs'schen freie Energie zusammenhängt, kann man diesen auch aus dem Diagramm ableiten.

Zwei Beispiele sind qualitativ eingetragen, die Oxidation von Fe^0 zu FeO und von C zu CO (bzw. die Reduktion von FeO zu Fe^0 und CO zu C). Oberhalb der Kurven sind die Oxide stabil, unterhalb der Kurven die Elemente. Man kann auch die Reaktionsgleichung oberhalb der Kurve angeben, dann gilt, dass die Oxide oberhalb der Kurve stabil sind, die Elemente unterhalb. Die Neigung der Stabilitätskurven kann im Verlauf unterschiedlich sein, u. U. sogar abknicken. Beide Beispielskurven schneiden sich, d. h., dass sich beide Reaktionen direkt beeinflussen. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 720 K (ca. 993,16 °C) kann Kohlenstoff durch Oxidation zu CO die Eisenoxide zu metallischem Eisen reduzieren. Der entsprechende Sauerstoff-Partialdruck ist ca. $10^{-14,4}$ atm oder niedriger.

Abb. 14.1 Prinzip des Ellingham-Diagramms am Beispiel C-CO und Fe⁰-FeO dargestellt

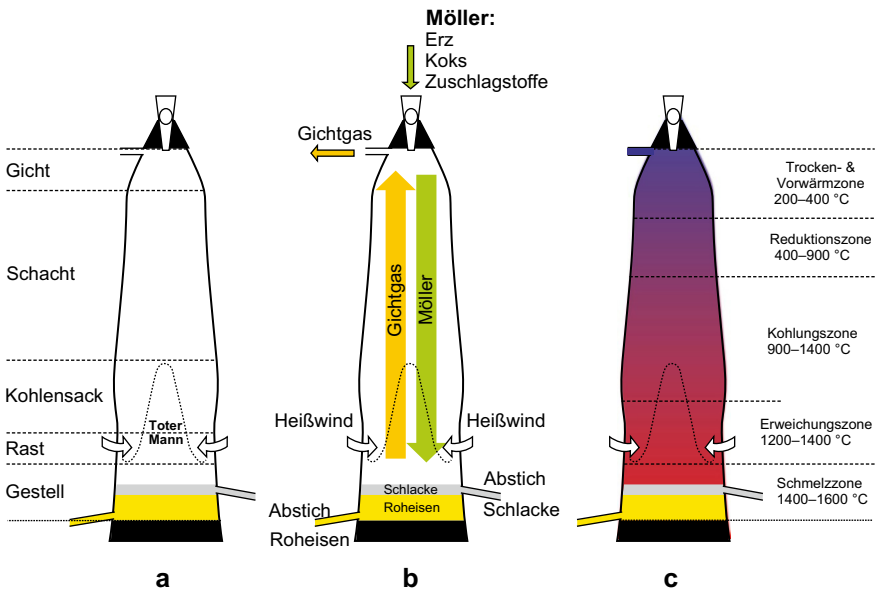
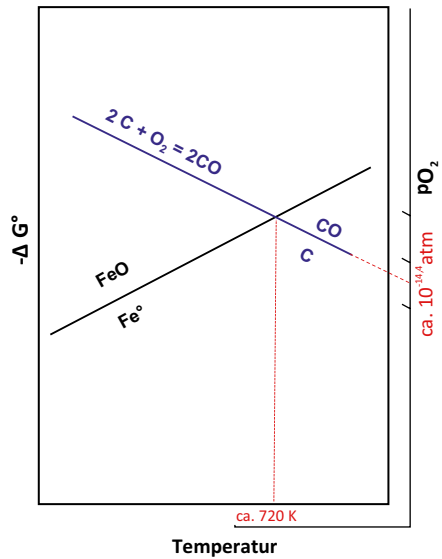


Abb. 14.2 Schematischer Aufbau des Hochofens. (a) Bezeichnung der Bereiche, (b) Materialflüsse, (c) Temperaturverteilung

Im Hochofenprozess werden das Eisenerz oder die Vorprodukte kontrolliert zu metallischem Eisen reduziert. Dies geschieht im sogenannten Hochofen (Abb. 14.2).

Der Hochofen ist ein überdimensionaler, bis zu 35 m hoher, kontinuierlich betriebener Schachtofen, der zur Eisenreduktion dient. Er besteht aus einem

Stahlkörper, der zur thermischen und chemischen Isolierung mit Feuerfest-Materialien ausgekleidet ist. Er arbeitet nach dem Gegenstromprinzip, bei dem der Heißwind im Verlauf durch Reaktionen in die Gichtgase übergeht, nach oben steigt und die Einsatzstoffe wie Erz, Koks und Zuschlagstoffe reagierend und reduzierend nach unten sinken. Die unterschiedlichen Bereiche des Hochofens besitzen spezielle Bezeichnungen (Abb. 14.2). Von oben nach unten lauten diese Gicht, Schacht, Kohlensack und Gestell. Im Bereich der Gicht entweichen einerseits kontrolliert die Gichtgase des Prozesses, andererseits werden die Einsatzstoffe wie Erz, Koks und Zuschlagstoffe (z. B. Kalk) eingegeben, die den Möller aufbauen. Als Möller wird die Füllung des Hochofens oberhalb des Gestells bezeichnet.

In der Gicht und dem oberen Bereich des Schachtes wird der Möller durch die aufsteigenden Gichtgase aufgeheizt, und erste Reaktionen laufen ab. Restfeuchte wird ausgetrieben und mögliche Siderit- und Magnesitanteile dekalziniert. Im Schacht laufen temperaturabhängig unterschiedliche Dekalzinierungen von Kalk und Dolomit und Reduktionsstufen des Eisens in den Eisenträgern ab. Im Kohlensack liegen Koks und deutliche Schmelzanteile vor, die sich in der Rast zu trennen beginnen. Im Gestell findet man nur noch Schmelze, die schwerere Eisenschmelze entmischt sich unter der aufschwimmenden Schlackenschmelze. In der Blasformebene im unteren Bereich der Rast wird Heißluft (ca. 1300 °C, 4 bar) durch mehrere kreisförmig angeordnete Brennerdüsen vermischt mit Brennstoff (Gas, Schweröl oder Kohlenstaub) eingeblasen. Dadurch entsteht eine Wirbelzone im Hochofen, in der lokal durch die Verbrennung des Kohlenstoffs Temperaturen von bis zu 2200 °C herrschen. Diese turbulent aufsteigenden Gasströme und der von oben im Gegenstromprinzip nachsackende Möller führen zu komplexen Strömungsverhältnissen, die zu der Ausbildung des „toten Mannes“ im Zentrum des Hochofens im Bereich des Kohlensackes und der Rast führen. Er ist rund-kegelförmig ausgebildet, „führt“ die Stoffströme, entsteht beim Anfahren des Hochofens und bleibt dort als Kern unverändert bis zum Herunterfahren des Hochofens nach etwa 15–25 Jahren.

Neben diesen traditionellen Bezeichnungen des Hochofens gibt es noch eine chemiebasierte Bezeichnung der Reaktionsbereiche (Abb. 14.2), in denen entsprechend der Temperatur die Reduktionsreaktionen bis zum metallischen Eisen ablaufen.

- Trocken- und Vorwärmzone
 - ca. 200–400 °C
- Reduktionszone
 - ca. 400–900 °C
 - $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$
 - $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3 \text{ FeO} + \text{CO}_2$
- Kohlunzone
 - ca. 900–1400 °C
 - $\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{ CO}$

- Erweichungszone
 - ca. 1200–1400 °C
 - $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe}^0 + \text{CO}_2$
- Schmelzzone
 - ca. 1400–1600 °C
 - Einstellung der entmischten Schmelzen Schlacke und Roheisen

Haben sich genügend metallisches Eisen und Schlacke gebildet, wird der Hochofen abgestochen. Dazu wird an vorbestimmten Stellen im unteren Gestell ein Ausflussloch von ca. 20 cm Durchmesser gebohrt, durch das Roheisen bzw. die Schlacke ausfließen können. Das Roheisen fließt über sandausgekleidete Rinnen in sog. Torpedopfannen oder andere Transportgefäße, in denen es zum Stahlwerk transportiert werden kann. Die Schlacke fließt in Schlackenwannen und wird teilweise glasig erstarrt. Das Roheisen enthält bis zu 4,8 % Kohlenstoff. Daher ist es spröde und nicht schmiedbar.

Beim Hochofenprozess fallen deutliche Mengen Schlacke an. Bei 1000 kg Roh-eisen bilden sich bis zu 300 kg Schlacke. Diese wird als latent hydraulisches Bindemittel (Zuschlagstoff) zu Zementen niedriger Qualität verwendet. Dazu ist es unabdingbar, neben der Eisenreduktion im Hochofenprozess auch die Schlacke chemisch zu dieser Verwertungsverwendung einzustellen.

Die Stoffbilanz des Hochofens sieht quantitativ auf 1 t erzeugtes Roheisen wie folgt aus (Stahlfibel 2002):

- Zufuhr

– Erz & Zuschläge	1,60 t
– Koks	0,36 t
– Kohle	0,12
– Heißwind	1,36 t (1050 m ³)
– Sauerstoff	0,05 t (34 m ³)

- Abfuhr

– Roheisen	1,00 t
– Schlacke	0,26 t
– Gichtgas	2,10 t (1550 m ³)
– Staub und Schlamm	0,011 t

- Abluft Hallenentstaubung 2000–3000 m³
- Kühlwasser 20 m³

14.2 Das System Eisen-Kohlenstoff

Allen Prozessen in der Eisen- und Stahlindustrie liegt das Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff zugrunde. In Abb. 14.3 ist der eisenreiche Teil dieses Systems dargestellt.

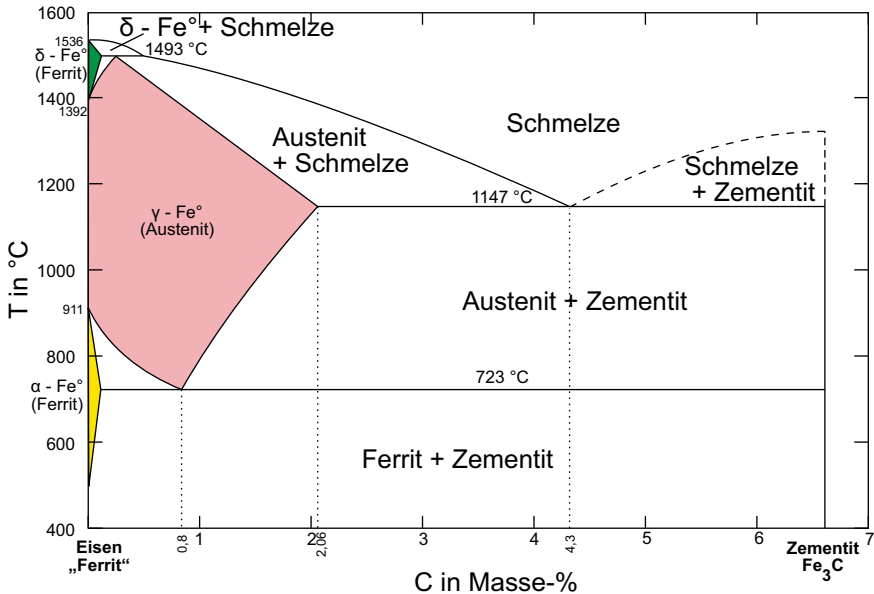


Abb. 14.3 Das Phasendiagramm F-C. (Modifiziert nach Stahlbibel, VdEH, Verlag Stahl-Eisen Düsseldorf 2002, Bild 9 S. 8)

Metallisches Eisen kann z. T. deutliche Mengen Kohlenstoff ins Kristallgitter einbauen. Bei 911 °C wandelt sich α -Eisen (Ferrit) in die γ -Modifikation (Austenit) um, bei 1392 °C bildet sich die δ -Modifikation, und der Schmelzpunkt liegt bei 1536 °C. Ferrit und δ -Fe können nur geringe Mengen an Kohlenstoff (< 0,5 Masse-%) einbauen, Austenit dagegen bei der eutektischen Temperatur von 1147 °C bis zu 2,06 Masse-%. Durch Einbau von 0,8 Masse-% Kohlenstoff wird die Stabilität von Austenit auf 723 °C gesenkt. Diese Phasenbeziehung nennt man eutektoid, da sie einem eutektischen System gleicht, aber im Sub-Solidus liegt. 723 °C ist somit die eutektoiden Temperatur. Zementit Fe₃C ist die nächste stabile Phase im Diagramm in Richtung höherer Kohlenstoffgehalte.

In der Eisenhüttenkunde werden zusätzlich zu den in Abb. 14.3 dargestellten Phasen und Phasenfeldbezeichnungen noch spezielle Begriffe verwendet, die auf Erscheinungsbilder metastabil erstarrter Gefüge zurück zu führen sind (Abb. 14.4). Die dabei auftretenden Wachstumsgefüge würden sich bei thermischer Nachbehandlung zur Gleichgewichtseinstellung verändern.

Oberhalb der eutektoiden Temperatur von 723 °C besitzt Austenit einen Kohlenstoff-Gehalt von 0,8 Masse-%. Unterhalb von 723 °C ist er nicht mehr stabil und entmischt entsprechend der Mengenverhältnisse, die durch die Phasenregel gegeben sind, in Ferrit und Zementit. Dieses spezifische metastabile Kristallisationsgefüge nennt man Perlit. Das metastabile Kristallisationsgefüge erstarrter Schmelzen der eutektischen Zusammensetzung zwischen Austenit und Zementit nennt man Ledeburit. Diese metastabilen Gefüge verhalten sich wie stabile Phasen und setzen sich mit den koexistierenden anderen Phasen beim Abkühlen nicht um.

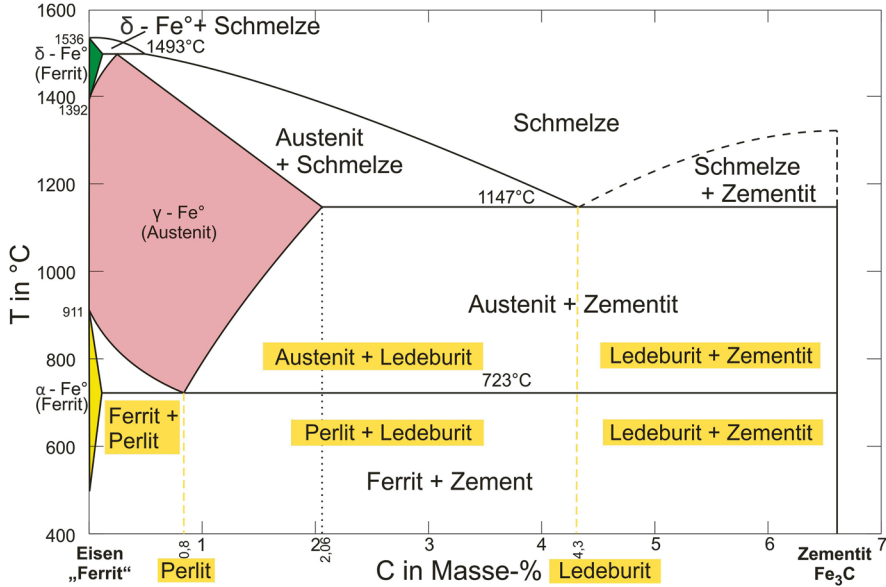


Abb. 14.4 Das Phasendiagramm Fe-C, mit Eintragung spezieller Bezeichnungen metastabiler Gefüge der Eisenhüttenkunde. (Modifiziert nach Stahlbibel, VdEH, Verlag Stahl-Eisen Düsseldorf 2002, Bild 9 S. 8)

Zusammensetzungen zwischen Ferrit und 0,8 Masse-% Kohlenstoff bilden bei der eutektoiden Temperatur bei Abkühlung Ferrit und metastabilen Austenit perlitischer Zusammensetzung. Da unterhalb von 723 °C dieser Austenit nicht stabil ist, entmischt er entsprechend im Gefüge des Perlits. Somit liegt Perlit neben dem Ferrit vor.

Zusammensetzungen zwischen 0,8 und 4,3 Masse-% Kohlenstoff kristallisieren unterhalb der eutektischen Temperatur von 1147 °C und oberhalb der eutektoiden Temperatur von 723 °C als Austenit neben dem eutektischen Entmischungsgefüge des Ledeburits aus. Unterhalb von 723 °C ist Austenit nicht mehr stabil und entmischt in sich zu Perlit. Das Ledeburgit-Gefüge ist davon nicht betroffen.

Zwischen der eutektischen Zusammensetzung von 4,3 Masse-% Kohlenstoff und der Phase Zementit bildet sich unterhalb von 1147 °C ein Gefüge aus Ledeburgit und Zementit. Bei 723 °C ändert sich hier im Gefüge prinzipiell nichts.

14.3 Vom Roheisen zum Stahl

Nach dem Hochofenabstich besitzt das Roheisen eine Temperatur von 1500–1550 °C.

Im Vergleich zu Roheisen besitzt Stahl deutlich geringere Kohlenstoffgehalte. Weiterhin müssen Silicium, Schwefel und Phosphor entfernt werden. Dies geschieht im Stahlwerk im sog. Konverter. In Abb. 14.5 ist der Kohlenstoffgehalt von Roheisen und Stahl im Vergleich im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm dargestellt.

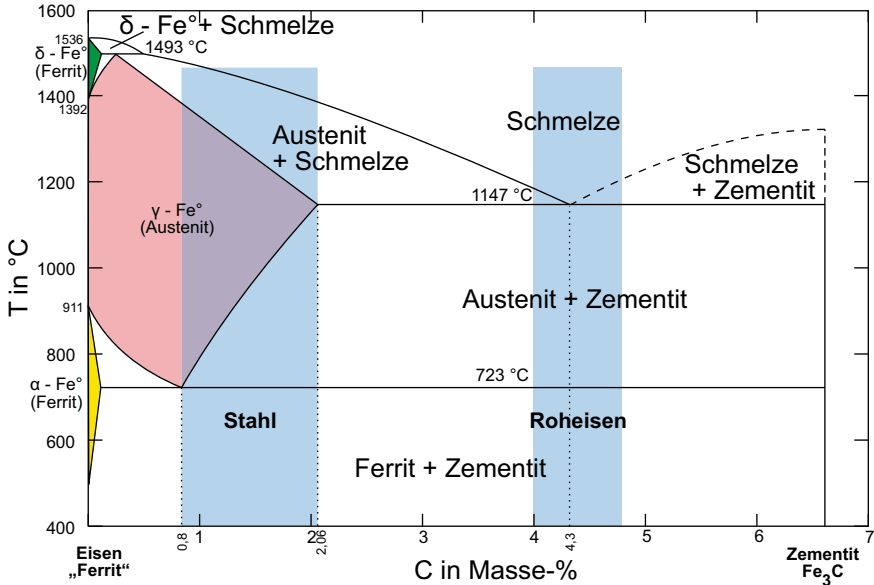


Abb. 14.5 Das Phasendiagramm Fe-C, mit den Zusammensetzungsbereichen von Roheisen und Stahl. (Modifiziert nach Stahlbibel, VdEH, Verlag Stahl-Eisen Düsseldorf 2002, Bild 9, S. 8)

Roheisen besitzt einen Kohlenstoffanteil von 4–4,8 Masse-% Kohlenstoff, daneben noch Gehalte an Si, P und S und ggf. Übergangsmetallen wie z. B. Mn etc. Aufgrund des Kohlenstoffgehaltes liegen im erstarrten Zustand mehr als 50 Masse-% Zementit im Gefüge vor. Zementit als Eisencarbid ist von seinem Bruchverhalten her eine spröde Phase. Daher ist aus unbehandeltem Roheisen erstarrtes Gusseisen nicht verformbar und nicht schmiedbar. Das Roheisen muss deshalb im Stahlwerksprozess an unerwünschten Elementen verarmt und je nach Stahlspezifikation mit gewünschten Elementen kontrolliert legiert werden.

Beim Abstich des Hochofens wird das Roheisen über Rinnen aus Sand in Transportgefäße gefüllt, z. B. Torpedopfannen. Darin erfolgt der Transport ins Stahlwerk, in dem das Roheisen in den Konverter umgefüllt wird. Im Konverter laufen dann die Hauptprozesse zur Reduzierung der unerwünschten Elementgehalte ab. Dabei entsteht wiederum eine Schlacke, die sog. Stahlwerks- oder Konverterschlacke. Ihre Zusammensetzung wird im Gegensatz zur Hochofenschlacke nicht geführt, da die Stahlherstellung die dominante Rolle spielt, andererseits die Stahlwerksschlacke mengenmäßig deutlich geringer ist. Sie wird je nach Zusammensetzung als Zuschlagstoff zum Zement oder als Straßenschotter weiterverwendet.

Beim Stahlprozess unterscheidet man die Primär- und Sekundärmetallurgie. Die Primärmetallurgie läuft im Konverter ab, die Sekundärmetallurgie nach Umfüllen in einem Transportgefäß. Der wichtigste Schritt ist die sog. Entkohlung des Roheisens. Dabei wird Sauerstoff auf bzw. in das Roheisen im Konverter geblasen (Abb. 14.6). Diesen Vorgang nennt man „Frischen“.

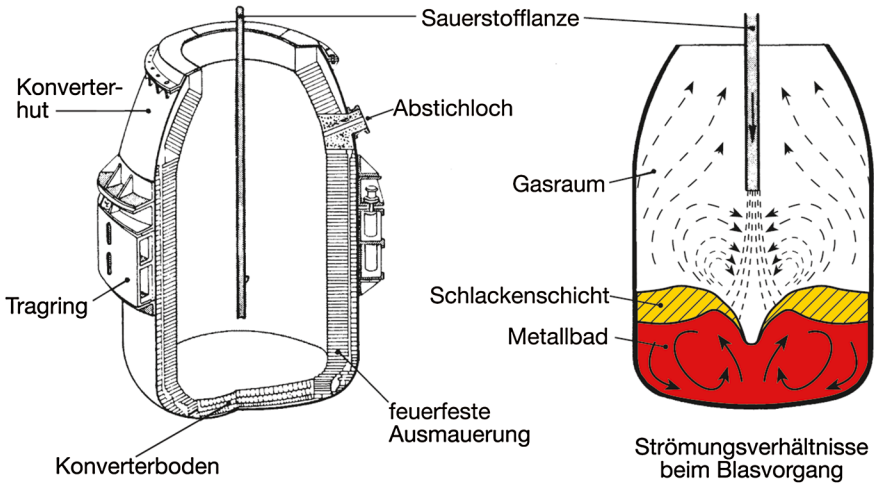


Abb. 14.6 Schematische Darstellung des Frischvorgangs im Konverter. (Aus Stahlbibel, VdEH, Verlag Stahl-Eisen Düsseldorf 2002, Bild 43, S. 54)

Sauerstoff oxidiert exotherm Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid, das als Gas entweicht. Durch Überprüfung des Sauerstoff-Partialdruckes im schmelzflüssigen Eisen kann der Moment erkannt werden, bei dem der Kohlenstoffgehalt auf den gewünschten Wert gesenkt wurde, der für die herzustellende Stahlsorte erwünscht ist. Ein weiteres „Verblasen“ würde zu einer unerwünschten Oxidation des Eisens führen. Die übrigen unerwünschten Gehalte an Silicium, Phosphor und Schwefel lassen sich nicht über den Frischprozess entfernen. Dies geschieht durch Zugabe von Kalk.

Folgende Abläufe werden der Primärmetallurgie zugeordnet:

- Frischprozess (frischen = verbrennen, oxidieren)
- Senkung des C-Gehaltes
- Entfernung unerwünschter Beimengungen
- Einstellung der gewünschten Legierungszusammensetzung
- Reaktionen: ([...] in Roheisen gelöst, (...) in Schlacke enthalten)
 - Entkohlung: $[C] + \frac{1}{2} [O_2] \rightarrow CO$ (Abgas)
 - Verschlackung der Begleitelemente
 - Entsilizierung: $[Si] + [O_2] + 2 [CaO] \rightarrow (2 CaO \cdot SiO_2)$
 - Manganreaktion: $[Mn] + [O] \rightarrow (MnO)$
 - Entphosphorung: $2 [P] + 2,5 [O_2] + 3 (CaO) \rightarrow (3 CaO \cdot P_2O_5)$
 - Entschwefelung: $[S] + [CaO] \rightarrow (CaS) + [O]$

Durch den Entkohlungsprozess läuft eine exotherme Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid ab. Dies würde die Stahlschmelze extrem aufheizen. Um diese Wärmeentwicklung aufzufangen wird dem Roheisen im Konverter Stahlschrott definierter Zusammensetzung zugegeben.

Der Ablauf im Stahlwerk ist:

- Einfüllen von Stahlschrott in den leeren heißen Konverter
- Eingießen des Roheisens in den Konverter
- Durchführung des Frischprozesses, Entkohlung und evtl. Manganreaktion, durch die exothermen Reaktionen Auf- und Einschmelzen des zugegebenen Schrottes
- Zugabe von Kalkstein und ggf. Flussspat zur Entsilizierung, Entphosphorung und Entschwefelung
- Ausgießen des Stahles in ein Transportgefäß

Der Stahl im Transportgefäß wird nun der Sekundärmetallurgie, der Nachbehandlung des Stahles, zugeführt. Dies ist notwendig, um den hohen Anforderungen an die unterschiedlichen Stahlqualitäten gerecht zu werden. Die Sekundärmetallurgie ist z. T. recht komplex. Daher wird sie hier nur kurz angeschnitten.

Folgende Prozesse können in der Sekundärmetallurgie durchgeführt werden:

- Legierungseinstellung
- Homogenisierung der Temperatur, um damit auch eine chemische Homogenität zu fördern
- zusätzliche Tiefentkohlung
- Desoxidation, um aufgrund des Frischens gelösten Sauerstoff aus dem Stahl zu entfernen
- Vakuumbehandlung, um letzte Gasreste in Form von Bläschen aus der Stahlschmelze zu entfernen

14.4 Feuerfest-Materialien

Der Hochofen ist ein stählerner Schachtofen, der mit geeigneten Feuerfest-Materialien ausgekleidet ist, um die hohen Temperaturen und die Prozessabläufe kontrolliert durchführen zu können. Dabei ändern sich die erosiven Faktoren von oben nach unten entsprechend der zunehmenden Temperatur und Veränderung des Möllers bis hin zur Schmelzzone mit den zwei nicht mischbaren Schmelzen Schlacke und Metall. Im oberen Bereich steht der abrasive Aspekt der Korrosion im Vordergrund, mit zunehmender Temperatur gewinnt dann der chemisch-korrosive Aspekt mehr und mehr an Bedeutung.

Bei einer Höhe von bis zu 75 m und dementsprechend einem Durchmesser oben von etwa 12 m und beim Gestell von ca. 15 m finden sich im Inneren wechselnde Dicken der Feuerfestauskleidung. Diese variiert im oberen Bereich von einigen Dezimetern bis zu einem Meter im Gestell. Im oberen Bereich finden sich Kombinationen aus dünnerer Ausmauerung und Spritzmassen, übergehend in eine reine Ausmauerung bis zum Gestell. Diese Ausmauerung setzt sich aus Schamotte bzw. tonerereichen Steinen hoher Qualität zusammen (Kap. 7). Die Rast wird häufig aus schmelzgegossenen Steinen (z. B. Mullit oder Korund) zugestellt, wogegen das Gestell mit Kohlenstoffsteinen höchster Reinheit ausgekleidet ist.

Im Außenbereich wird der Hochofen mittels Kühlwasserleitungen, Kühlkästen und Plattenkühlern gekühlt, um die Stahlhülle und die Feuerfest-Materialien zu schützen. Weiter zum äußeren Bereich finden sich Dämmmaterialien hoher Porosität zur thermischen Isolation. Torpedopfannen, Transportgefäße und Konverter bestehen aus Stahlgefäßen, die meist mit basischen Feuerfest-Steinen ausgemauert sind. Sie besitzen keine Außenisolation.

Weiterführende Literatur

Stahlfibel (2002) VdEH. Verlag Stahl-Eisen, Düsseldorf

Stichwortverzeichnis

A

Abbesche Zahl 110
Abfall 207
Abfallglimmer 54, 55
Abfallstoff 206
Abnutzbarkeit 29
Abrasivmittel 75
Abriebbeständigkeit 139
Absandung 227
Abscheideverfahren 160
Absorberwerkstoff 199
Additivverfahren,
 Rauchgasentschwefelung 196
Aerosol 211, 218
 anthropogenen Ursprungs 219
 geogenen Ursprungs 217
 technogenen Ursprungs 217
Aktivglas 194
Akzeptor 156
Alaskit 198
Albit 50
Alkalioxid-Bursting 140
Almandin 75
Aluminat 123
Aluminatferrit 123
Aluminathydrat 124
Alumosilikat 37
Amphibolasbest 222
Anhydrit 61, 117
 I 61
 II 61
 III 61
Anorthit 50
Anreicherungsmodus von Aerosolen 216

Anti-Frenkel-Fehlordnung 5
Anti-Lagen-Defekt 5
Antiperthit 51
Anti-Schottky-Fehlordnung 5
Anti-Struktur-Defekt 5
Apatit 76, 245
Aragonit 56, 239
Arkose 53
Asbest 220–222
Asbestose 223
Asbestplatte 223
Asbestzement 223
Atmosphäre 211
Aufbereitung 35
Auflösung, chemische 227
Ausblühung 227
Austenit 257
Auswaschen in Bauwerken 230
Autoklav 186

B

Baddeleyit 74
Bakterium, magnetotaktisches 237
Banded iron formation 237
Bändermodell 156
Baryt 66, 73
Baugips 61
Bausteinkartierung 228
Baustoff 60, 115
Bayer-Verfahren 173
Belastbarkeit, thermische 21
Bentonit 42
Beton 118, 124

Bindemittel 61, 115
 hydraulisches 116
 latent hydraulisches 116
 Bioaktivität 248
 Bioapatit 241
 Bioinertheit 247
 Biokompatibilität 247
 Biomaterial 247
 in der Technik 247
 Biomineral 233
 Biomineralogie 233
 Biosignatur 244
 Biotoleranz 247
 Blätterzeolith 63
 Blausäurebest 221
 Blockglimmer 54, 55
 Bodenasche 192
 Borat 72
 Borcarbid 164
 Borid 162
 Bornitrid 164
 Borsäureanomalie 104
 Branntkalk 58, 59
 Brechkorn 31
 Brechungsindex 110
 Brennstab, Kernreaktor 199
 Brennstoffzelle 202
 Brillantschliff 71
 Bröckelzerfall 227
 Brucit-Schicht 37
 Brushit 245
 Buddingtonit 51

C

Calcit 56, 66, 239
 Calciumaluminathydrat 124
 Calciumaluminiumferrit 193
 Calciumkarbonat, amorphes 239
 Calciumphosphat, amorphes 241
 Calciumsilikathydrat 124
 Carbid 162
 Carbin 169
 Carborundum 166
 Celsius 50
 Cermet 161
 Chemical Vapour Deposition (CVD) 160
 Chert 48, 242
 Chromit 139
 Chrom-Magnesit-Stein 139
 Chrysotil 221
 CNS-Glas 97
 Coccolith 240
 Cristobalit 43, 129, 135

Curie-Temperatur 150
 CVD-Verfahren 160
 Cyanobakterium 240
 Czochralski-Verfahren 181

D

Defekt 5, 46
 Defektspinell 90
 Dehnung, thermische 144
 Deponie 208
 Diamant 67, 169
 Dicalciumsilikat 122
 Dichte 69
 Dielektrizität 147
 Dielektrizitätskonstante 147
 Diffusion, thermische 214
 Dolomit 56, 131
 Donator 156
 Doppelschicht, elektrische 83
 Dotierung 4
 Drehrohfen 120
 Dreischicht-Mineral 37
 Druckerweichen 140
 Druckfestigkeit 29
 Druckfeuerbeständigkeit 140
 Druckfließen 141
 Düngekalk 58
 Düngemergel 58
 Düngemittel 61
 Dunit 75

E

Edelstein 66
 Bearbeitung 71
 Eierschale 240
 Eigenleitung 156
 Eigenschaft, hygri-sche 28
 Eigenschaftsrohstoff 23, 51, 62
 Einkristall 4
 Eisen, metallisches 257
 Eisenerz 252
 Pellet 252
 Eisenerz-lager 237
 Eisenerz-sinter 253
 Elastizitätsmodul 142
 Elektrostriktion 153
 Elementrohstoff 51, 62
 Ellingham-Diagramm 253
 Emission 211
 Endlagerung radioaktiver Reststoffe 197, 200
 Estrichgips 61
 Eternit 220

Ettringit 125
 Eutektikum 14
 Evaporit 72

F

Farbstoff 65
 Faserzeolith 63
 Fehlordnung 5
 Feinstaubbelastung 219
 Feldspat 50, 53, 81, 88
 Feldspatsand 53
 Feldstärke 103
 Felsquarzit 48
 Fermisches Bändermodell 156
 Ferrit 193, 257
 Ferroelektrizität 150
 Festelektrolytbrennstoffzelle 202
 Festigkeit 28
 dynamische 29
 statische 29
 Feuerfest-Material 127, 132, 261
 basisches 127, 139
 saures 127
 Flintglas 110
 Floatglass-Verfahren 106
 Flugasche 192
 Fluorit 73
 Flussmittel 81
 Flussspat, optischer 73
 Foraminiferen 240
 Frankolith 76
 Frenkel-Fehlordnung 5
 Friktionit 97
 Frischprozess 260
 Frostwiderstand 95
 Fulgurit 97
 Füllgrad 186
 Füllstoff 58, 65
 Funktionskeramik 80
 Futterkalk 58

G

Gasdurchlässigkeit 142
 Gefüge 11, 26
 Gehlenit 193
Geobacter metalloreducens 238
 Geochemie der Aerosole 218
 Gestein 30
 metamorphes 30
 Gesteinssprengung 228
 Gestell im Hochofen 255

Geyserit 244
 Gicht 255
 Gips 61, 116, 196
 Glas 97, 101, 193
 Glasbildner 101
 Glasfehler 106
 Glasindustrie 58
 Glaskeramik 112
 Glasrohstoff 104
 Gleichgewichtsorgan 240
 Glimmer 54, 55
 Goethit 237
 Granat 75
 Granat-Gruppe 174
 Graphit 74, 169
 Greigit 237
 Grünkörper 84
 Guano 76

H

Hafnium 75
 Haftvermögen 29
 Halbhydrat 61, 117
 Halbleiter 157
 Hämatit 252
 Härte 69
 nach Vickers 170
 Härteskala nach Mohs 69
 Hartporzellan 88
 Hartstoff
 metallischer 161
 nichtmetallischer 161
 Häufigkeitsverteilung 34
 Heißbiegefestigkeit 142
 Heißdruckfestigkeit 142
 Hoch-Cristobalit 43, 129, 135
 Hochdruck-Stempelzelle 67
 Hochofen 254
 Hoch-Quarz 43, 44, 129, 135
 Hoch-Tridymit 43, 129
 Hofmeister-Reihe 83
 Hüftendoprothese 248
 Huminstoff 34
 Hyalophan 50
 Hydrargillit-Schicht 37
 Hydratation 124
 Hydrophobierung, Steinkonservierung 230
 Hydrothermalsynthese 49
 Hydrothermalverfahren 186
 Hydroxylapatit 241, 246, 248
 Knochen 236

I

Immersionsflüssigkeit 69
 Immission 211
 Impaktglas 97
 Impaktion 214
 Industriesand 31
 Inertglas 193
 Invarianzpunkt 17
 Invertglas 101
 Ionenaustauscher 64
 IOTA-Quarz 47
 Irdengut 81
 Isolator-Werkstoff 158

K

K_2O/Na_2O -Verhältnis 53
 Kalifeldspat 53, 54, 89
 Kalisalz 72
 Kalk, gebrannter 117
 Kalkstandard 122
 Kalkstein 117
 Kaltleiterwerkstoff, keramischer 152
 Kaolin 40
 hydrothermaler 40
 sekundärer 40
 Kaolinit 37, 66, 81, 88–90
 Keatit 43
 Keimbildung 100
 Keramik 11, 80, 112, 150
 Kernbrennstoff 197, 199
 Kernreaktor, Brennstab 199
 Kies 31
 Kieselgur 48
 Kieselsäure 66
 Klastit 48
 Kleinwinkelkorngränze 8
 Klinkerphase 60
 Kluft, alpine 48
 Knochen 236, 242
 Knochengewebe
 kortikales 246
 trabekuläres 246
 Kohlekraftwerk 192
 Kohlenstoff in Eisen 257
 Kohlenstoffstein 261
 Konode 14
 Konverter 258, 259
 Kornbindung 26
 Korndurchmesser, mittlerer 34
 Korngrößenverteilung 34
 Aerosol 215
 Korund 129, 172, 173, 261
 Kraftwerksreststoff 192
 Kristallisationsgeschwindigkeit 100

Kristallmorphologie 10
 Kristallzüchtung 177
 Krokydololith 221
 Kronglas 110
 Krustenbildung 227
 Kryolith 73

L

Lagerstätte, fluviale 32
 Langanit 155
 Langasit 155
 Langatit 155
 Lasca 49, 188
 LAS-Keramik 112
 Ledeburit 257
 Leitung 156
 Lichtbrechung 69
 Limonit 252
 Liniendefekt 46
 Linksquarz 44
 Liquidus 14
 Lonsdaleit 170
 Löslichkeit, SiO_2 186
 Luftschadstoff 227
 Lumineszenz 69

M

Magerungsmittel 81
 Magnesia, kaustischer 59
 Magnesit 56, 139
 Magnetit 237, 252
 Magnetofossil 233
 MAS-Keramik 112
 Material, hochfeuerfestes 132
 Metakaolinit 90
 Metallschmelze 251
 Metallurgie 260, 261
 Mikroklin 50
 Mikrostromatolith 244
 Mineral 33, 37, 209, 210
 Mineralbestand 26
 Mineralbildung im Organismus 234
 Mineralogie 1
 angewandte 1
 technische 1
 Mirabilit 229
 Mischkristall 4
 Mobilisat, metamorphogenes 54
 Modellgips 61
 Moderatorwerkstoff 199
 Mohr-Westphal'sche Waage 69
 Mohssche Härteskala 69
 Moissanit 166

Molekularsieb 64
 Monosulfat 125
 Montmorillonit 37, 42
 Mörtel 124
 Mullit 87, 89, 129, 261
 Multibarriersystem zur Endlagerung 200
 Muskovit 37, 54, 158

N

Nacken 183
 Nadelmullit 90
 Nassabbau 214
 Nassverfahren,
 Rauchgasentschwefelung 196
 Naturstein 115
 chemische Zusammensetzung 26
 gebrochener 25, 29
 Verwitterung 225
 Netzwerkbildner 101, 104
 Netzwerkwandler 101, 105
 Nitrat 73
 Nitrid 162
 N-Leitung 156

O

Octacalciumphosphat 241
 Ökosystem 219
 Oktacalciumphosphat 245
 Olivin 75, 139
 Organismus
 chemolithoautotropher 244
 thermophiler 244
 Orthoklas 50
 Osteoblast 242
 Osteoklast 242
 Oxidation, thermische 159

P

Palygorskit 66
 Pechblende 197
 Pegmatit 47, 53
 Pellet, Eisenerz 252
 Peritektikum 14
 Perlit 97, 257
 Perthit 51
 Phasenbreite 4
 Phasendiagramm 13
 Phasenumwandlung
 displazive 128
 rekonstruktive 128
 Phasenzusammensetzung, Schwebstaub 216

Phlogopit 37, 54
 Phosphorit 76
 Photoelektrischer Effekt 201
 Photovoltaik 201
 Phyllosilikat 37
 Phytolith 244
 Piezoelektrizität 153
 Piezoquarz 48
 Pigment 58
 P-Leitung 156
 Plutonit 30
 Polarisation 147
 spontane 150
 Porengrößenverteilung 142
 Porosität 12, 28, 142
 Portlandit 124
 Portlandzement 118
 Porzellan 81, 87
 Primärmetallurgie 260
 Prothese 248
 Punktdefekt 5, 46
 Pyroacetam-Verfahren 113
 Pyrop 75
 Pyrophyllit 37

Q

Quarz 33, 43–45, 47, 48, 81, 88, 89, 129, 135,
 177, 188
 hydrothermaler 47
 magmatischer 47
 Quarzit 48
 Quarzkies 31
 Quarzmobilisat 48
 Quarzsand 31
 Quellfähigkeit 42

R

Raman-Spektroskopie 68
 Rast im Hochofen 255
 Rauchgas 192
 Rauchgasentschwefelung 196
 REA-Gips (Rauchgas-Entschwefelungs-
 Anlagen-Gips) 196
 Rechtsquarz 44
 Reedmergnerit 50
 Refraktometer 69
 Residual-Kaolin 40
 Reststoff 206, 209
 radioaktiver, Endlagerung 200
 Rheologie 82
 Rissbildung 228
 Roheisen 256, 259

- Roheisenerzeugung 57
 Rohstoff 23, 51, 62, 104, 207
 mineralischer 23
 nicht plastischer 81
 plastischer 81
 Rost 238
 Rubin 67, 173, 177
 Rundkorn 31
 Rutil-Keramik 150
- S**
- Salz 72
 Salzausblüfung 95
 Sand 31
 litoraler 32
 monomineralischer 31
 Sanidin 50
 Saphir 67, 173
 Sättigungsbeiwert 28, 95
 Schalenbildung 227
 Schamotte 39, 132, 261
 Schichtsilikat 37
 Schlacke 206, 209, 256
 Schlackenschmelze 251
 Schliiffart, Edelstein 71
 Schliiffform, Edelstein 71
 Schmelz-Korund 173
 Schmelzmagnesia 59
 Schmelzmullit 129
 Schmelzpunkt
 inkongruenter 14, 179
 kongruenter 13, 179
 Schmelzzone 184
 Schmirgel 173
 Schmuckstein 75
 Schottky-Fehlordnung 5
 Schraubenversetzung 6
 Schreibkreide 58
 Schuppenmullit 90
 Schwebstaub, Phasenzusammensetzung 216
 Schwefelsäure 61
 Schwermineral 33
 Schwingquarz 153, 177
 Sedimentation 214
 Sedimentgestein 30
 Seesalzgewinnung 72
 Seewasser-Magnesit 139
 Seifertit 43
 Sekundärmetallurgie 261
 Sekundärrohstoff 207
 Serpentin 37, 221
 Sialon 168
 Sideromelan 97
- Silicium, Photovoltaik 201
 Siliciumcarbid 165
 Siliciumdioxid 159
 amorphes 242
 Siliciumnitrid 167
 Silifizierung 242, 243
 Silikastein 134
 Silikat 37, 122, 123
 Silikatglas 101
 Silikathydrat 124
 Silikatkeramik 80
 Sillimanit 131, 133
 Sinter, Eisenerz 253
 Sinterdolomit 59
 Sintermagnesia 59
 Sintermullit 130
 Sintern 85
 SiO₂-System 43
 Smaragd 67
 Smektit 42
 Solarheizung 201
 Solarstrom 201
 Solidus 14
 Sortierung 34
 Spaltglimmer 54
 Speichermineral 210
 Spektroskopie 68
 Splitting 55
 Sprungtemperatur 152
 Stahl 258
 Stahlprozess 259
 Steinerergänzung 230
 Steingut 81, 87
 Steinkonservierung 225
 Steinsalz 72
 Steinzeug 81
 Stempelzelle 67
 Stishovit 44
 Stöchiometrie 4
 Stoffbestand 32
 Stoffquelle
 geogene 212
 technogene 212
 Störstellenleitung 156
 Streifung 183
 Struktur
 dioktaedrische 37
 trioktaedrische 37
 Strukturkeramik 80
 Stufenversetzung 6
 Substanz, organische 33
 Sulfat 60
 Summenkurve 34
 System, ternäres 14

T

Talk 37, 66
 TBW (Temperaturwechselbeständigkeit)
 21, 143
 Tektit 97
 Tertiärquarzit 48
 Tetracalciumaluminatferrit 123
 Thenardit 229
 Thermophiler Organismus 244
Thiobacillus ferrooxydans 238
 Thixotropie 42, 83
 Tief-Cristobalit 129, 135
 Tief-Quarz 129, 135
 Tief-Tridymit 129
 Titancarbid 163
 Ton 36
 Tonerde 261
 Tonmineral 33, 209
 Trägerstoff 65
 in Farben 58
 Transformationsbereich 99
 Transmission 211
 Tricalciumaluminat 123
 Tricalciumsilikat 123
 Tridymit 43, 129, 135
 Trockenbiegefestigkeit 41, 85
 Trockenverfahren,
 Rauchgasentschwefelung 196

U

Umwandlung
 displazive 45
 rekonstruktive 45
 Umweltmineralogie 206
 Uraninit 197

V

Vaterit 239
 Verfärbung 228
 Verlust, dielektrischer 148
 Verneuil-Verfahren 67, 179
 Versetzung 46
 Verweilzeit 212

Verwitterung

 chemische 227
 physikalische 225
 Vickers-Härte 170
 Viskosität 110
 Vitrokeramik 112
 Volatilitätstemperatur 213
 Vulkanit 30

W

Waage
 hydrostatische 69
 Mohr-Westphal'sche 69
 WAK (Wärmeausdehnungskoeffizient) 21
 Wärmeleitfähigkeit 21, 144
 Wasseraufnahme 28
 Wasserzirkulation in Bauwerken 230
 Wechsellagerungsmineral 41
 Weichporzellan 88
 Weißasbest 221
 Weißgrad 74
 Weiss-Domäne 151
 Werkstein 25
 Werkstoff
 Isolator 158
 keramischer 79
 silikatkeramischer 80
 Wolframcarbid 163
 Wollastonit 74
 Würfelzeolith 63

Z

Zahnschmelz 241
 Zement 59, 118
 Zementklinker 118, 121
 Zeolith 62
 Zeta-Potenzial 83
 Zircaloy 74, 199
 Zirkon 74
 Zonenschmelzverfahren 184
 Zuschlagstoff 57
 Zweischicht-Mineral 37
 Zwischenoxid 101, 105