

I. Woord vooraf

Het afwerken van mijn stageperiode en het schrijven van deze thesis was niet mogelijk zonder hulp. Dieter Patou (PRINCE Belgium) heeft me mijn hele stageperiode uitstekend begeleid. Zijn expertise in boileremails is van groot belang geweest in dit werk en ik ben tevreden dat ik hem in zijn werk heb kunnen bijstaan. Zijn hulp in dit werk, het beantwoorden van mijn vragen en het corrigeren van dit verslag zijn van grote waarde geweest.

Naast Dieter was Dr. Ir. Frank Loncke een grote hulp in dit werk. De vergaderingen om mijn progressie op te volgen hielden me scherp en zorgden ervoor dat ik kritisch kon zijn op mijn resultaten. Dit leidde vaak tot goede ideeën en scherpe conclusies. Voor het nakijken van mijn verslag wil ik zeker Ir. Koen Lips (PRINCE Belgium) bedanken. Daarnaast gaf hij me ook de kans om mijn resultaten te delen met andere mensen van de afdeling TS&D (Technische Dienst & Development) via een presentatie en zo mijn verdediging optimaal voor te bereiden. Daarnaast zorgden alle mensen van de afdeling TS&D voor een uitstekende werksfeer in het laboratorium en ben ik hen dankbaar dat ze me hielpen waar het nodig was.

Voor het nakijken van mijn thesis en me bijstaan tijdens mijn stageperiode wens ik daarnaast ook mijn dankwoord uit te drukken aan Joël Hogie (UGent Campus Kortrijk).

Als laatste waren mijn familie, vrienden en vriendin belangrijk als steun tijdens mijn stageperiode en bij het schrijven van mijn thesis.

II. Inhoudsopgave

I. Woord vooraf	1
II. Inhoudsopgave	2
III. Samenvatting.....	4
IV. Summary	5
V. Lijst van tabellen	7
VI. Lijst van figuren.....	8
Inleiding.....	9
1. Literatuurstudie.....	10
1.1. Het bedrijf Prince Belgium	10
1.2. Inleidende begrippen	10
1.2.1. Reologie.....	10
1.2.2. Email	11
1.2.3. Frit	12
1.2.4. Fusion Flow.....	12
1.3. Emailleren van boilers	13
1.3.1. Dompelen	14
1.3.2. Bevloeiien	14
1.3.3. Emailadditieven.....	15
1.4. Factoren die de rheologie van suspensies beïnvloeden	17
1.4.1. Water.....	17
1.4.2. Vaste deeltjes	17
1.4.3. pH-afhankelijkheid	18
1.4.4. Elektrische dubbellaag	19
1.5. Boileremail parameters.....	20
1.5.1. Looptijd en pick-up gewicht	20
1.5.2. Dichtheid	21
1.5.3. Finesse	21
1.6. Laser Diffractie Spectroscopie (LDS)	22
2. Materiaal en methode	24
2.1. Bereiding van emailsuspensies	24
2.1.1. Premix.....	24
2.1.2. Suspensie.....	27
2.2. Suspensieparameters opmeten	27

2.2.1. Pick-up gewicht en looptijd	27
2.2.2. Dichtheid	28
2.2.3. Maalfijnheid	29
2.2.4. Ford cup.....	30
2.2.5. Deeltjesgrootteverdeling	30
2.2.6. Herhaalbaarheid van de metingen.....	31
2.3. Uitgevoerde experimenten	32
2.3.1. Probleemstelling en doel	32
2.3.2. Hulpstoffen Zschimmer & Schwarz	33
2.3.3. Variatie van de deeltjesgrootteverdeling.....	34
3. Resultaat en discussie	37
3.1. Hulpstoffen (GIESSFIX)	37
3.2. Deeltjesgrootteverdeling	39
3.2.1. Massafractie grof materiaal	40
3.2.2. Variatie grove frit	40
3.2.3. Variatie fijne frit	44
3.2.4. Piekbreedtevariatie	46
3.2.5. Toepassing in de klantenformule	47
3.2.6. Invloed van klei en kwarts.....	49
4. Besluit.....	49
VII. Literatuurlijst.....	51

III. Samenvatting

In deze thesis wordt onderzoek gedaan naar de reologie van boileremailsuspensies. Boilers zijn uit staal vervaardigd en de binnenzijde ervan wordt geëmailleerd zodat een goede hitte –en corrosiebestendigheid bekomen wordt. De boiler wordt met een emailsuspensie (nat) geëmailleerd door middel van een bevoeiingsproces, waarbij er onderaan via enkele openingen in de bodem van de boiler emailsuspensie wordt ingespoten en daarna via kantelen en roteren de suspensie gelijkmatig over het buizengestel en binnenoppervlak gespreid wordt, waarna de coating gedroogd en opgebrand wordt in een oven. Voor een specifieke klant is reeds een emailcoating ontwikkeld met de gewenste eigenschappen na het opbranden, maar in suspensie is deze formule nog te viskeus en praktisch niet bruikbaar. In dit onderzoek werden nieuwe producten uitgetest die de reologie van de suspensie kunnen bijsturen en werd de invloed van de grootte van de deeltjes in de suspensie op de reologie bestudeerd. Een eerste manier is het toevoegen van hulpstoffen. Fabrikant van hulpstoffen Zschimmer & Schwarz heeft gamma aan hulpstoffen ter beschikking gesteld, waaronder enkele interessante ontstellende (viscositeitverlagende) middelen onder de merknaam GIESSFIX. Deze hulpmiddelen werden in aangeraden concentraties volgens de fabrikant aan de emailpremix (geheel van gemalen emaildeeltjes met de daaraan toegevoegde hulpstoffen) toegevoegd, zowel in lage (0,01 g/100 g frit) als hoge concentraties (0,05 g/100 g frit). Frit is een materiaal dat bestaat uit vooraf gemengde en samengesmolten metaaloxiden. Van de bekomen suspensies werden dan typische parameters zoals pick-up gewicht en looptijd opgemeten, dewelke respectievelijk een maat zijn voor de hoeveelheid massa die na bevoeiing nog achterblijft en de tijd die hiervoor nodig is. Een eerste type GIESSFIX, nl. GIESSFIX 162 heeft een eerder verdikkend effect. De andere geteste types ontstellers, nl. GIESSFIX PT91 en GIESSFIX G1 hebben in lage concentraties weinig effect, terwijl ze in hoge concentratie (5 maal zo hoog) een te sterk ontstellende kracht hebben. Pick-up gewichten en looptijden nemen nooit de gewenste waarden aan. Daarnaast zijn in de eerder vernoemde emailcoating voor de klant reeds een zeer groot gamma aan hulpstoffen toegevoegd en is het eerder ongewenst om nog meer hulpstoffen te gaan toevoegen. De viscositeit van de suspensie dient dus op een andere manier (fysische) verlaagd te worden.

De fysisch aangepaste parameter is de deeltjesgrootteverdeling van de premix. De invloed van variatie van de deeltjesgrootteverdeling van de partikels in de premix werd onderzocht. Bij normale kogelmalingen wordt alles samen in een kogelmolen gemalen en wordt een Gaussvormige deeltjesgrootteverdeling verkregen. Door het toevoegen van afzonderlijk grof gemalen en specifiek afgezeefde fritpartikels (frit is een schilfervormig, vooraf gesmolten geheel van metaaloxiden) op het einde van een normale maling van een premix, werd de Gausscurve opgesplitst in 2 pieken. Dit wordt een *bimodale deeltjesgrootteverdeling* genoemd en kon aan de hand van laserdiffractiemetingen duidelijk bepaald worden. In een eerste experiment wordt met zeer grote partikels gewerkt (afgezeefd op 850 – 600 μm), het in suspensie brengen van deze premix leverde onmiddellijk een daling viscositeit op, terwijl de looptijd onveranderd blijft. Daarna werden dezelfde experimenten uitgevoerd met minder grof gemalen deeltjes (600 – 425 μm en nog fijner) en werd de bimodale verdeling steeds meer naar de Gausscurve getransformeerd. Uit deze experimenten blijkt een duidelijke directe relatie tussen de deeltjesgrootte van de toegevoegde fractie en de viscositeit, waarbij de viscositeit

opnieuw toeneemt wanneer de pieken naar elkaar toekomen op de deeltjesgrootteverdeling. Breder afzeven of het minder specifiek afzeven van fritpartikels geeft een licht gunstig effect en maakt deze manier van werken minder tijdrovend. Op deze manier kan over het algemeen een suspensie bekomen worden met een verlaagde viscositeit, zonder dat extra additieven worden gebruikt. Alhoewel deze werkwijze tijdrovend is door het apart malen en zeven van fritten, kan het economisch toch rendabel zijn als er per tijdseenheid meer boilers zouden kunnen worden geëmailleerd, hier zijn echter geen proeven over uitgevoerd. Verder is deze manier niet alleen toepasbaar voor boileremails, maar ook emailsuspensies voor andere doeleinden.

IV. Summary

In this thesis investigation has been done on the rheology of boilerenamel suspensions. Boilers are made of steel and the interior surfaces of boilers are being enamelled to ensure excellent heat -and corrosion resistantcy. Boilers are enamelled by a wet application process in which enamel suspension is injected in the boiler and then spreaded equally over the tubes and the interior surface by roatiting and tilting the entire system. The problem in this case holds that there already is an existing enamel formula for a client, but the flow characteristics of the enamel suspension are not suitable for application. In the first line of experiments, rheological additives were added to the enamel formula. Producer of additives Zschimmer & Schwarz has applied a series of potential interesting deflocculants under the brand name 'GIESSFIX'. These deflocculants were added to the mill in concentrations recommended by Zschimmer & Schwarz, first in low concentrations (0,01 g/100 g frit), then in higher concentrations (0,05 g/ 100 g frit). Frit is a material that is composed of upfront blended and fused metal oxides. After each addition the typical rheological parameters such as pick-up weight (g) and run time (s) were measured, which correspond with the residual enamel mass after wet application and the time that is needed until no suspension drips off the steel surface. GIESSFIX 162 rather thickens the suspension by increasing the pick-up values of the suspension. GIESSFIX PT91 and GIESSFIX G1 have a deflocculating effect. On the one hand, in lower concentrations only a small deflocculating effect is noticed and on the other hand in higher concentrations a very strong deflocculating effect is obtained. Pick-up weights and run-times never adjust to acceptable values. Since the client formula already contains a lot of additives and it is not desirable to add even more additives. So, viscosity reduction had to be obtained in a way where no chemical additives are used (a physical way).

The physical adjusted parameter is the particle size distribution of the premix. The influence of variation of the particle size distribution of the particles within the premix has been examined. In normal experiments, where all components of the premix are milled together, a Gauss-like particle distribution is obtained. By adding a large amount of separately grinded and specifically sieved coarse frit particles at the end of a normal mill grind process, the Gausscurve was divided in 2 peaks. This is called a '*bimodal particle size distribution*' and could easily be observed by laser diffraction measurements. In the first experiment, very large particles were used (sieved at 850 – 600 µm), immediately resulting in a decrease in viscosity, while the run times are unadjusted. In the next steps, the coarse frit particles are sieved at smaller diameters (e.g. 650 – 425 µm and smaller), Graphically, the bimodal particle size distribution is transformed back to the Gauss-like particle size distribution. Out of these experiments can be concluded that there exists a

direct relationship between the added coarse fraction and the suspension viscosity. When the coarse peak is shifted this way, the viscosity of the suspension is increasing again. When broader peaks are applied by using a wider sieving range, a small viscosity lowering effect is observed. Additionally, this way of sieving costs less time. Overall, using this method results in a decrease of suspension viscosity without changing the permix formula or using additives. Although this method costs more time because enamel frit is grinded and sieved separately, this can still be economically profitable if this means that more boilers can be enamelled per unit of time, but no experiments were executed on this case. Not only is this method applicable for boiler enamels, it can be interesting for enamel suspensions used in other applications.

V. Lijst van tabellen

Tabel 1. Vergelijking van coatings.....	12
Tabel 2. Fusion flow van de gebruikte fritten	14
Tabel 3. Samenstelling BLANCO A.....	25
Tabel 4. Herhaalbaarheidsmetingen Pick-up gewicht (PU) en Looptijd (LT)	33
Tabel 5. Overzicht gebruikte ontstellers en verdikkers	35
Tabel 6. Meetwaarden GIESSFIX na 24 uur rusten	39
Tabel 7. Verband grof materiaal & finesse.....	41
Tabel 8. Vergelijking meetwaarden BLANCO A en BIMOD 1.....	42
Tabel 9. Vergelijking parameters BLANCO A t.e.m. BIMOD 5.....	44
Tabel 10. Vergelijking meetwaarden BLANCO A met BIMOD 3, 6 en 7	47
Tabel 11. Vergelijkende tabel meetwaarden BLANCO A en BIMOD 1 t.e.m. 8.....	48
Tabel 12. Samenstelling klantenformule	48
Tabel 13. Vergelijking meetwaarden klantenformule met BIMOD 9 en 10.....	50
Tabel 14. Vergelijking meetwaarden BLANCO A met ongemalen klei en kwarts.....	50

VI. Lijst van figuren

Figuren 1 & 2. De afschuifgraad van verschillende vloeistoffen tegenover de schuifspanning en de viscositeit	11
Figuren 3 en 4. Blauwe frit/witte frit	13
Figuren 5 en 6. Fusion flow meting (Links: opwarmen & rechts: uitlopen).....	14
Figuur 7. Binnenkant van een geëmailleerde boiler	15
Figuur 8. Openingen in de boilerbodem voor inspuiting van emailsuspensie	16
Figuur 9. Hydratatie van een negatief geladen keramisch deeltje.....	19
Figuur 10. Invloed van een zure pH op het oppervlak van een keramisch deeltje.....	19
Figuur 11. Invloed van een basische pH op het oppervlak van een keramisch deeltje ...	19
Figuur 12. pH-afhankelijkheid van de agglomeratiestructuur	20
Figuur 13. Elektrische dubbellaag op keramisch deeltje	20
Figuur 14. Invloed ladingsdichtheid op de elektrische dubbellaag	21
Figuur 15. Verband tussen finesse (Bayer testmethode) en maaltijd BLANCO A gemalen op een 1 kg kogelmolen met frequentie 30 Hz.	22
Figuur 16. Diffractiemogelijkheden inval van laserlicht op een deeltje (links), soorten diffractie afhankelijk van de D/λ -ratio (rechts)	23
Figuren 17 en 18. Verschillende diffractiepatronen (links: klein deeltje, rechts groot deeltje)	23
Figuur 19. Schematische voorstelling van Laser Diffractie Spectroscopie.....	24
Figuur 20. Voorbeeld van een deeltjesgrootteverdeling (keramische deeltjes).....	24
Figuur 21. Balans.....	26
Figuren 22 & 23. Kogelmolen met (links) en zonder (rechts) deksel.....	26
Figuur 24. Kogelmolen op rolbank.....	27
Figuur 25. Premix	27
Figuur 26. Mixen van de suspensie	28
Figuren 27 en 28. Materiaal pick-up meting en timer	29
Figuur 29. Finessetest.....	30
Figuur 30. Ford cup.....	31
Figuur 31. Mastersizer 2000	31
Figuur 32. Cel ter dispersie van droge stalen	32
Figuur 33. Gausscurve BLANCO A.....	35
Figuren 34 en 35. Schudtoestel (links) en bedieningspaneel (rechts).....	36
Figuur 36. Vergelijking van LT1 van suspensie met GIESSFIX t.o.v. BLANCO A (plaat 20x20 cm)	38
Figuur 37. Vergelijking PU1 van suspensie met GIESSFIX t.o.v. BLANCO A.....	39
Figuur 38. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 1	40
Figuur 39. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 2	41
Figuur 40. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 3	42
Figuur 41. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 4	42
Figuur 42. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 5	43
Figuur 43. Deeltjesgrootteverdeling kaolinitische klei	44
Figuur 44. Deeltjesgrootteverdeling kwartspoeder (SiO_2)	44
Figuur 45. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 6	45
Figuur 46. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 7	45
Figuur 47. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 8	46
Figuur 48. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 9	48
Figuur 49. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 10	48

Inleiding

Email is een begrip waarvan de terminologie vrij verwarrend kan zijn. Het is een volledig anorganisch materiaal dat voornamelijk bestaat uit metaaloxiden. Emailleren is een het proces waarbij een emailcoating wordt gelegd op het oppervlak van een gewenst product, dat kan bestaan uit verschillende metalen, zoals gietijzer, staal of aluminium. Een emailaag wordt gelegd om corrosie- en warmtebestendigheid van het bewerkte stuk te garanderen. Bekende producten zijn geëmailleerde bakplaten in keukens, kookpotten, wasmachines, warmwatertanks en warmtewisselaars, maar ook het buizengestel en de binnenzijde van boilers worden geëmailleerd. In dit werk gaan we dieper in op emailsuspensies die gebruikt worden voor boilers. Er wordt onderzocht hoe de reologie van deze suspensies gunstig kan beïnvloed worden. In de industrie worden boilers geëmailleerd door middel van bevloeiing, wat inhoudt dat de emailsuspensie via smalle openingen onderaan de boiler wordt ingebracht en door computergestuurde kanteling en rotatie verspreid wordt over de te emailleren oppervlakken. Bij het bevloeien van boilers kan de gebruikte suspensie problemen geven, zoals het te lang uitlopen van de suspensie, waardoor het productieproces vertraagd wordt. Dit zorgt er dan weer voor dat er minder boilers per tijdseenheid kunnen worden geproduceerd. Om dit te vermijden worden verscheidene hulpstoffen aan de suspensie toegevoegd om de reologische eigenschappen te verbeteren. Parameters die kunnen aangepast worden zijn onder andere viscositeit, pick-up gewicht, looptijd en dichtheid. De onderzochte factoren die hierop een invloed hebben zijn deeltjesgrootte(verdeling) en welke hulpstoffen er gebruikt zijn en hoeveel. In dit werk is het de bedoeling geweest om zonder al te veel hulpstoffen de viscositeit en de pick-up-waarde te verlagen zonder dat de suspensie zijn hechtende kracht verliest, met een zo kort mogelijke looptijd. Enkele viscositeitsverlagende hulpstoffen van de firma Zschimmer & Schwarz werden getest, maar voornamelijk de deeltjesgrootteverdeling van emailpoeders met hulpstoffen (premix genaamd) wordt grondig bestudeerd en gevarieerd, zodanig dat een gunstig effect betreffende de reologie van de emailsuspensie bekomen wordt. Een gunstig resultaat zou dan worden toegepast op een reeds bestaande emailsuspensie met een samenstelling volgens de verwachtingen van de klant, maar waarvan de viscositeit, pick-up gewicht en looptijd nog niet naar wens zijn.

1. Literatuurstudie

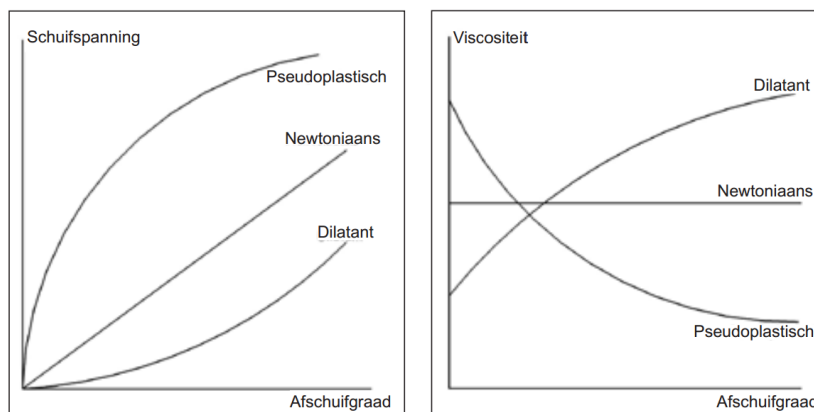
1.1. Het bedrijf Prince Belgium

Prince Brugge BVBA is Belgisch bedrijf dat zich bezighoudt met de productie en ontwikkelen van email. Het voormalige PEMCO werd in 2013 overgenomen door Prince Minerals (USA). Pemco ontwikkelt geavanceerde coatings voor een groot gamma aan toepassingen zoals kookmateriaal, wasmachines, boilers, warmtewisselaars maar ook glastoepassingen.

1.2. Inleidende begrippen

1.2.1. Reologie

Reologie is de studie van de fysische vloeieigenschappen van een materiaal. De bekendste vloeieigenschap is viscositeit. De vloeieigenschappen van zowat alle vloeibare substanties kunnen worden opgemeten, gaande van waterige vloeistoffen tot stroperige crèmes. Kennis van deze belangrijke fysische eigenschap is van groot belang bij het aanbrengen van allerhande coatings, lijmindustrie, betonindustrie, e.d.. Bij vloeistoffen wordt een onderscheid gemaakt tussen Newtoniaanse en niet-Newtoniaanse vloeistoffen. Er kan gesteld worden dat Newtoniaanse vloeistoffen (bv. water) geen verandering in viscositeit ondergaan wanneer er externe krachten op worden uitgeoefend, terwijl niet-Newtoniaanse vloeistoffen (bv. lijmen) dit wel ondervinden (Mathcareers, 2015). Emailsuspensies kunnen tot de niet-Newtoniaanse vloeistoffen gerekend worden, het zijn dikke vloeistoffen met veranderende viscositeit naarmate ze meer uitvloeien. De reologie van suspensies kan onder meer beïnvloed worden door het toevoegen van hulpstoffen. Een ongewenst fenomeen bij gebruik van emailslib is thixotropie. Thixotroop gedrag komt voor bij niet-Newtoniaanse vloeistoffen en zorgt dat de viscositeit bij constante schuifspanning afneemt. Met andere woorden, de vloeistof of suspensie wordt minder viskeus naarmate hij meer uitvloeit. Dit zorgt in het geval van emailsuspensies voor plaatselijk ongelijke laagdikten en klontvorming (Van Der Vliet, 1996).



Figuren 1 & 2. De afschuifgraad van verschillende vloeistoffen tegenover de schuifspanning en de viscositeit (E. Van De Putte, 2011)

1.2.2. Email

Email is één van de oudste coatingtechnieken en wordt gebruikt wanneer een hoogwaardige coating nodig is. De laag kan op verscheidene manieren worden aangebracht, waarna het op het substraat gebrand wordt.

Volgens EN 1900 is email een substantie die gevormd wordt door smelten of sinteren van anorganische componenten en dient als een oppervlaktelaag die kan samengesmolten worden met een andere laag (of lagen), waarbij de temperatuur bij sinteren hoger is dan 500 °C.

Email is een volledig anorganisch materiaal dat voornamelijk bestaat uit metaaloxiden. Email wordt voornamelijk aangebracht als een coating op een reeds gevormd voorwerp. Dergelijke emailcoatings hebben uitstekende eigenschappen, zoals bijvoorbeeld een uitstekende hitte- en corrosiebestendigheid, hardheid en chemische resistentie.

Emallagen kunnen op verscheidene manieren worden aangebracht:

- Nat sproeien
- Nat elektrostatisch sproeien
- Dompelen
- Flow coaten
- Flooding en vacuüm aanbrengen
- Elektrostatisch poeder-coaten

Oppervlakken die geëmailleerd worden, kunnen bestaan uit gietijzer, staal, aluminium, legeringen hiervan of reeds aanwezige coatings zoals bijvoorbeeld gegalvaniseerd staal. Voorwaarde voor deze substraten is dat de email-laag zich kan hechten. Hechting tussen email en staal wordt kortweg bekomen door het vormen van een legering tussen het metalen oppervlak en dendrieten, die gevormd worden uit de gereduceerde metaalionen uit de emailaag. Dit proces vindt plaats op hoge temperatuur, afhankelijk van het type substraat. Nikkel en brons kunnen bijvoorbeeld niet geëmailleerd worden, omdat er geen hechting plaatsvindt tussen de email en het metaal (PEMCO Brugge, 2008)

Na het aanbrengen dient de email op het substraat gebrand te worden, om zoals eerder vermeld een hechting te bekomen. Hiervoor worden ovens gebruikt. De temperatuur van het branden is afhankelijk van het soort email, het substraatoppervlak en de toepassing (PEMCO Brugge, 2008).

Tabel 1. Vergelijking van coatings

	Industrieel vernis	Silicone hars	Aluminium email	Staal email	Keramisch glazuur
Procestemperatuur (°C)	160	220	550	820	1050
Procestijd (min.)	60	30	7	5	20-30
Hitteresistentie (°C)	140	200	350-400	450-500	600
Abrasie resistentie (Klasse)	D	B	A	AA	AA
Impact resistentie (Klasse)	AA	A	B	B-C	C
Chemische resistentie (Klasse)	A-B	A-B	A	AA	AA

(AA = uitstekend, A = goed, B = voldoende, C = zwak, D = onvoldoende)

Emailcoatings worden voor verscheidene toepassingen gebruikt:

- Potten en pannen;
- Wasmachines en keukenovens;
- Warmwatertanks & boilers;
- Warmtewisselaars;
- Badkuipen & douches;
- Gevelbeplating;
- Sierraden

1.2.3. Frit

Frit is materiaal dat bekomen wordt door smelten van vooraf samengemengde metaaloxiden, daarna wordt de smelt tussen rollen gekoeld en gebroken tot schilfervormige flakes. Frit is het hoofdbestanddeel van de 'premix'. De premix is het gemalen eindproduct van frit, kwarts, klei en hulpstoffen. Het kan dan via verschillende methoden aangebracht worden op het werkstuk.

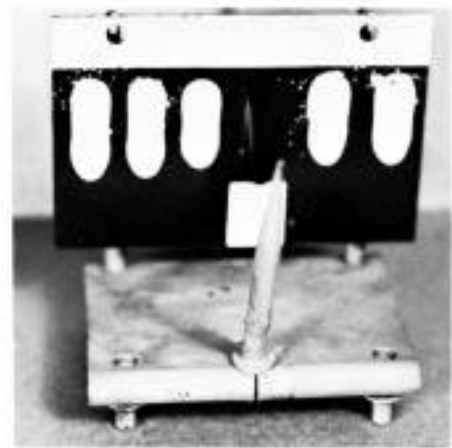
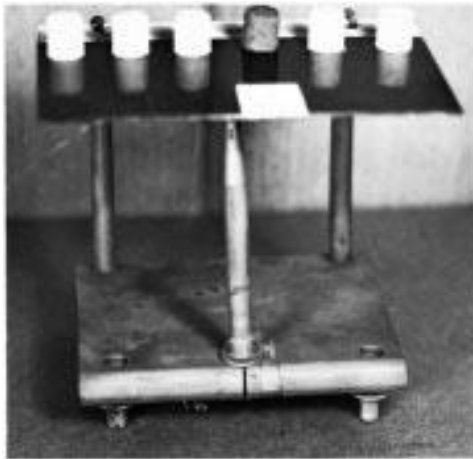
Er bestaan veel verschillende soorten fritten, die van elkaar verschillen door hun oxidische samenstelling. Metaaloxiden worden samengesmolten tot frit zodat alle componenten in een glasmatrix overgaan. De hoofdcomponent van frit is silica (SiO_2) en hieraan worden B_2O_3 , Na_2O , CoO en andere oxiden toegevoegd opdat de email de gewenste eigenschappen bekomt (PEMCO Brugge, 2008).



Figuren 3 en 4. Blauwe frit/witte frit

1.2.4. Fusion Flow

De fusion flow is een maat voor de hardheid van de frit. Volgens een gestandaardiseerde test (ASTM) worden fusion flows gemeten, telkens tegenover een 1 vaste standaardfrit. Eerst wordt frit samengeperst tot cilindervormige cilinders, deze worden opgewarmd op een stalen plaat. Wanneer ze vloeibaar genoeg zijn (dit wordt het 'halfkogelpunt' genoemd), wordt de plaat 90° gekanteld en lopen de cilinders uit totdat de 50 mm standaard vloeit. Dan wordt de afstand van de uitgelopen frit gemeten. Een harde frit zal minder ver uitlopen dan een zachte frit (ASTM International, 2004).



Figuren 5 en 6. Fusion flow meting (Links: opwarmen & rechts: uitlopen)

Fusion flow van de gebruikte fritten:

Tabel 2. Fusion flow van de gebruikte fritten

	Fusion flow (mm)
GS 1567/1	36
GS 1579	60
VP 15/1613	78
VP 15/1561/2	100
VP 14/1819	/*

(* VP 14/1819 is te zacht om te meten, >108 mm, langste uitloopafstand)

Buiten VP 14/1819 is VP 15/1561/2 de zachtste frit en GS 1567 de hardste frit.

1.3. Emailleren van boilers

Boileronderdelen zijn van staal en worden voornamelijk geëmailleerd om corrosie te voorkomen, hittebestendig te zijn en om fysiologisch veilig te zijn, dit wil zeggen dat er geen uitloging van metalen en andere elementen in het water optreedt. De gebruikte technieken voor het emailleren van boilers zijn vacuüm opbrengen of bevoeling, omdat deze technieken meest gepast zijn voor het emailleren van grote oppervlaktes zoals bij boilers het geval is. Sprayen en andere aanbrengtechnieken worden net daarom ook minder gebruikt (PEMCO Brugge, 2008).



Figuur 7. Binnenkant van een geëmailleerde boiler

1.3.1. Dompelen

Dompelen is de eenvoudigste en oudste methode om email aan te brengen. Deze techniek wordt immers nooit meer gebruikt voor boileronderdelen. Het te emailleren deel van de boiler wordt volledig ondergedompeld in een bad met emailsuspensie. Daarna wordt het na een zekere tijd met een bepaalde snelheid uit het bad gehaald. Nadat alle overtollige emailslib van het stuk is afgedropen wordt de email laag gedroogd en als laatste gebrand in een oven. De dikte en gelijkmatigheid van de laag hangen af van de reologische eigenschappen van de suspensie en de snelheid van omhooghalen. Nadelen van het dompelen zijn o.a. laagvorming, lange afdrooptijden en verlies van suspensie. Het grootste voordeel is de eenvoud van de techniek en de lage investeringskost. Om uitzakking van het slib te vermijden is constant roeren vereist (PEMCO Brugge, 2008).

1.3.2. Bevloeiën

Bevloeiën is gelijkaardig aan dompelen, maar met als grootste verschil dat de email gelijkmatig op de boiler wordt aangebracht door middel van beweging. Hiervoor wordt een bepaalde hoeveelheid emailsuspensie gebracht, waarna het stuk door op een installatie geroteerd en gekanteld wordt. De dimensies van het stuk bepalen welk programma gebruikt wordt. Deze techniek heeft als voordeel dat een veel gelijkmatigere laag bekomen wordt dan bij gewoon dompelen en dat er minder emailslib moet worden ingebracht. De emailsuspensie kan via verscheidene openingen in de boiler worden ingebracht, afhankelijk van de producent. Een voorbeeld is het inspuiten van de suspensie via openingen onderaan de ketel (E. Van Der Vliet, 1996).



Figuur 8. Openingen in de boilerbodem voor inspuiting van emailsuspensie

1.3.3. Emailadditieven

Emailadditieven zijn hulpstoffen die aan het emailslib worden toegevoegd (verschillend van frit) om gewenste eigenschappen te verkrijgen voor een welbepaalde emailteringstechniek. Hulpstoffen of additieven hebben een grote invloed op de vloeieigenschappen van emailsuspensies. Er kunnen wel tot 15 hulpstoffen in een formule worden toegevoegd om zo de juiste vloeieigenschappen te verkrijgen (PEMCO Brugge, 2008).

1.3.3.1. Klei

Klei is een mengsel van natuurlijke mineralen, die onder de verzamelnaam van de aluminosilicaten vallen. Vooral kaolien-houdende ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) klei wordt gebruikt voor emailtoepassingen, al wordt soms ook montmorillonitische klei toegevoegd onder de vorm van bentoniet. De oxidische samenstelling van kaolien-houdende klei is 47-58% SiO_2 , 28-38% Al_2O_3 , tot 9-14% kristalwater en als ganggesteente komt ook tot 2% alkalische oxiden en tot 3% ijzeroxide voor.

De kwaliteit van de klei wordt bepaald door de deeltjesgrootte ($< 2 \mu\text{m}$) en de hoeveelheid onzuiverheden. Klei zwelt in aanwezigheid van water en in aanwezigheid van grote hoeveelheden water vormt ze een stabiele suspensie. Toevoeging van elektrolyten leidt tot een sterkere of zwakkere hydratatie van de kleideeltjes en dus zal de viscositeit van de kleisuspensie respectievelijk verhogen of verlagen. Op deze eigenschap wordt gesteund om gemalen fritdeeltjes in aanwezigheid van klei en elektrolyten in suspensie te houden zodat ze niet samenklitten en uitzakken tijdens gebruik.

Het is duidelijk dat het type klei en de gekozen stelsouten een grote invloed hebben op de reologische eigenschappen van emailsuspensies! (G. Trögel, 1992).

Vaak voorkomende onzuiverheden in klei zijn kwarts, veldspaat en mica. Op zich zijn deze stoffen onschadelijk, maar hoe minder zuivere klei er aanwezig is, hoe minder het

suspenderende effect zal zijn. Een schadelijke onzuiverheid waarmee rekening dient gehouden te worden is calciëet (CaCO_3), dat tijdens het branden gassen kan vormen (CO en CO_2), waardoor er zich ongewenste blaasjes in de emailcoating gaan vormen.

1.3.3.2. Kwarts

Kwarts (of SiO_2) wordt om verschillende redenen gebruikt:

- Brandstabiliteit verhogen door het opvangen van temperatuurschommelingen tijdens het inbranden
- Zuurbestendigheid van de email verbeteren
- Krasvastheid verbeteren
- Prijs van de email verlagen

1.3.3.3. Stelzouten

Stelzouten zijn zoals eerder vermeld zeer belangrijk bij het emailleren met suspensies. Samen met klei hebben ze een grote invloed op de reologie van emailsuspensies. Toegevoegde zouten zullen in water dissociëren in anionen en kationen. Het zijn voornamelijk de kationen die de viscositeit van de suspensie zullen verhogen. Ze worden geabsorbeerd aan het negatief geladen oppervlak van de klei en gaan daar watermoleculen binden. Op die manier wordt er mobiel water uit de suspensie opgenomen. Monovalente ionen zoals natrium en kalium zijn meest geschikt. Bivalente en driewaardige kationen kunnen meer water binden dan monovalente en kunnen de viscositeit van de suspensie sterk verhogen.

Stelzouten worden aan suspensies toegevoegd om de klei te activeren. Met activeren wordt bedoeld dat het kleioppervlak zo veel mogelijk met kationen wordt bedekt. Te hoge kationenconcentraties blijven gewoon in oplossing en hebben geen invloed meer op de reologie. In principe kunnen alle oplosbare zouten gebruikt worden om de reologie te beïnvloeden, maar sommige anionen kunnen problemen geven bij het branden, zodat ze met mate moeten gebruikt worden, zoals bijvoorbeeld sulfaten en chloriden.

Vaak toegepaste stelzouten zijn:

- Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- Boorzuur (H_3BO_3)
- NaNO_2
- KCl
- Natriumaluminaat (NaAlO_2)
- Potas (K_2CO_3)
- ...

Niet alleen anorganische stoffen worden toegevoegd. Steeds meer worden organische componenten toegevoegd aan emailsuspensies. Ze worden slechts in kleine hoeveelheden toegevoegd en worden soms toegepast om een deel van de klei te vervangen. Voorbeelden zijn Arabische gom, Xanthaangom en methylcellulose. Deze hulpstoffen worden slechts in kleine hoeveelheden toegepast in de emailleerindustrie omdat ze bij het branden uiteenvallen in gassen die tot blaasjes en gaten in de emailaag kunnen leiden.

Daarnaast wordt soms citroenzuur toegevoegd met als doel de viscositeit van de suspensie te verlagen, maar heeft hetzelfde nadeel als andere organische additieven.

1.3.3.4. Water

Om een emailsuspensie te verkrijgen is water nodig. De hoeveelheid toegevoegd water aan het emailpoeder is een zeer belangrijke parameter. Het gebruikte volume water bepaalt de dichtheid en samen met de stelstoffen en de klei de reologische eigenschappen van de suspensie. Lage hoeveelheden water zijn gewenst in emailsuspensies, want hoe minder water gebruikt wordt, hoe dichter en viskeuzer de suspensie. Water verdampt na het aanbrengen op het substraat gedurende de droging en laat daarbij alle gebruikte zouten terug achter in de coating. Dit bepaalt in grote mate de afgewerkte eigenschappen van de emailaag. Een te grote hoeveelheid water kan blaasvorming in de emailaag als gevolg hebben.

1.4. Factoren die de rheologie van suspensies beïnvloeden

Het emailleren van boilers via bevloeiingsproces is de eenvoudigste techniek. De slurry's dienen hiervoor wel de juiste reologie te hebben. Eerder werd al vermeld wat de belangrijkste factoren zijn voor de reologie van emailsuspensies: de gebruikte en hoeveelheid klei, de toegevoegde stelzouten en de hoeveelheid water. Maar hoe spelen zij nu een rol op de reologie van suspensies? Als er op de interacties tussen deeltjes dieper wordt ingegaan, dan is het duidelijk dat er meerdere interacties spelen en dat die interacties op elkaar onderling inspelen. In de volgende paragrafen wordt vanuit moleculair opzicht besproken hoe de reologie van een suspensie bepaald wordt (Zschimmer & Schwarz).

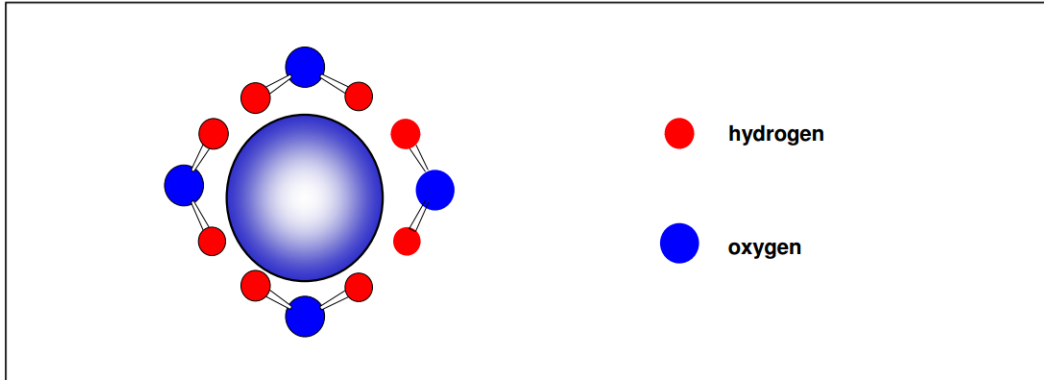
1.4.1. Water

Als vuistregel kan worden genomen dat hoe meer ongebonden water de suspensie bevat, hoe minder viskeus de suspensie zal zijn. Met ongebonden of 'vrij' water wordt bedoeld dat deze waterwatermoleculen geen interacties hebben met ionogene groepen aan vaste deeltjes, dit is dus niet-geabsorbeerd water. De hardheid van het water speelt ook een drastische rol, Mg^{2+} en Ca^{2+} geven aanleiding tot flocculatie; ze binden met negatief geladen vrije groepen op de vaste deeltjes.

1.4.2. Vaste deeltjes

De vaste deeltjes in een suspensie worden gekarakteriseerd door chemische samenstelling, morfologie en dichtheid. Deze karakteristieken bepalen de neiging om uit te zakken, het specifiek oppervlak en de kation-uitwisselingscapaciteit van de vaste deeltjes. De neiging om uit te zakken wordt bepaald door deeltjesgrootte-en dichtheid. Wanneer het specifiek oppervlak wordt vergroot, stijgt de energie van de hele suspensie. Dit verklaart waarom kleinere deeltjes een grotere neiging hebben om te agglomereren dan grotere deeltjes.

De oppervlaktes van emaildeeltjes bestaan uit O^{2-} -ionen, die ontstaan zijn uit de kristalstructuur van de keramische deeltjes zelf (metaaloxiden). Mechanisch verbrijzelen en breken van de vaste deeltjes, bijvoorbeeld door maling, geeft aanleiding tot het ontstaan van nieuwe O^{2-} -ionen. Deze nieuwe geladen groepen hebben neiging om water te binden, waardoor er vrij water uit de suspensie onttrokken wordt.



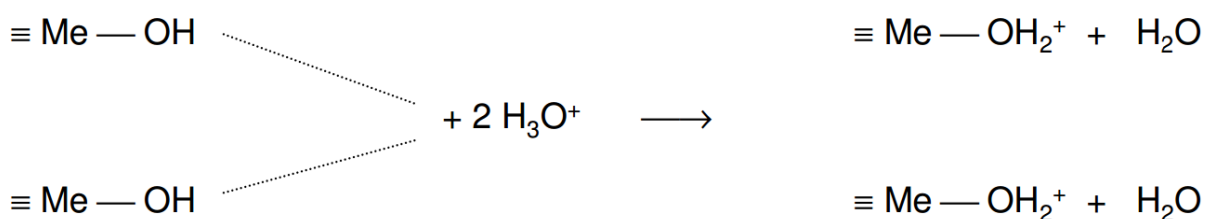
Figuur 9. Hydratatie van een negatief geladen keramisch deeltje

Watermoleculen zijn polair en daardoor aangetrokken tot ionische groepen. Naarmate een ion kleiner wordt, neemt de aantrekkingskracht van het ion op de watermoleculen toe en worden meer watermoleculen geïmmobiliseerd door het ion. Dit is ook geldig voor de anionische oppervlakken van keramische deeltjes (zie fig.4).

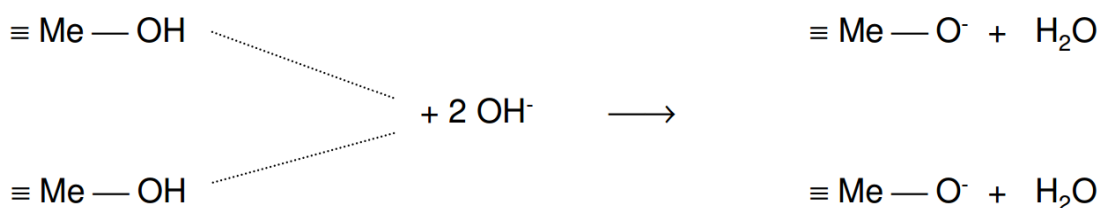
1.4.3. pH-afhankelijkheid

De pH speelt een rol in de oppervlaktelading van keramische deeltjes:

- Een zure pH geeft een positieve oppervlaktelading:



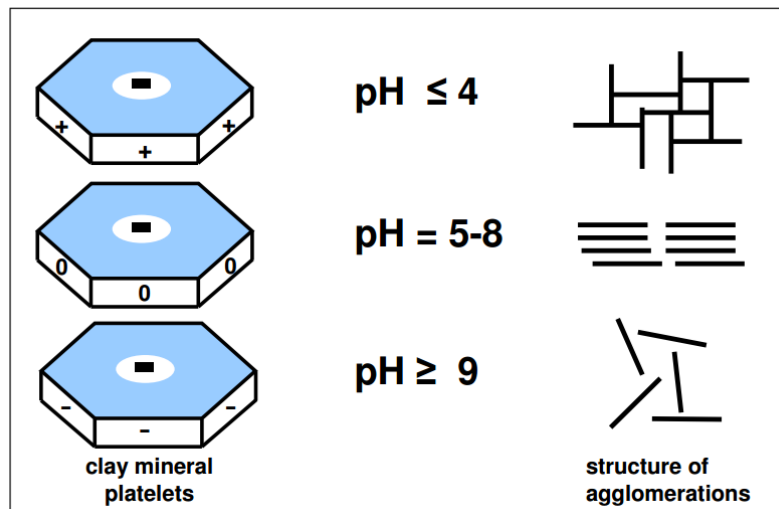
Figuur 10. Invloed van een zure pH op het oppervlak van een keramisch deeltje
Een basische pH geeft een negatieve oppervlaktelading



Figuur 11. Invloed van een basische pH op het oppervlak van een keramisch deeltje

De resulterende oppervlaktelading van een keramisch deeltje is dus afhankelijk van de pH van het gebruikte water.

Afhankelijk van de pH verandert de agglomeratiestructuur van het slib:

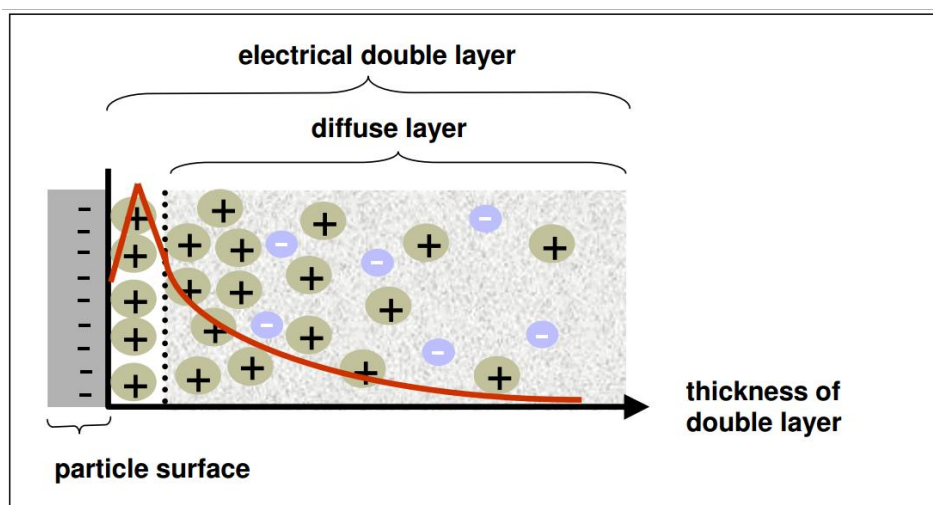


Figuur 12. pH-afhankelijkheid van de agglomeratiestructuur

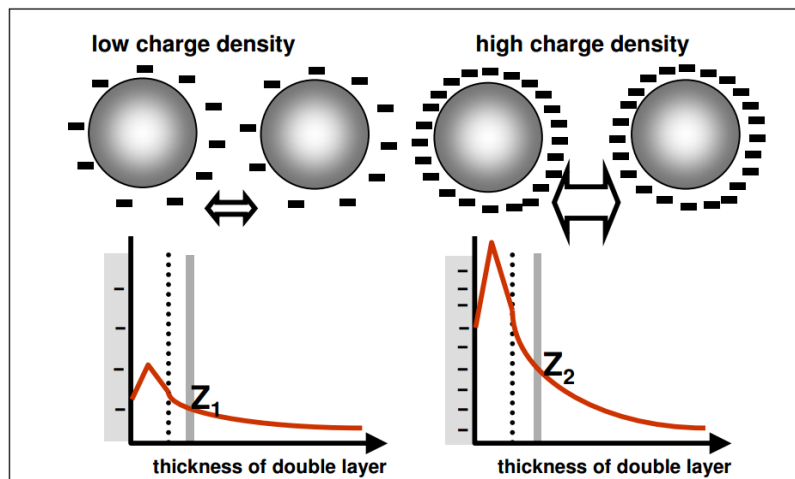
Een basische pH is het meest aangewezen om een stabiel slib te krijgen met een hoog aantal vaste deeltjes.

1.4.4. Elektrische dubbellaag

Een elektrische dubbellaag wordt gevormd wanneer deeltjes een geladen oppervlak bezitten. Met een dubbellaag gaat een corresponderende zetapotential gepaard. De zetapotential is de grootte van de elektrostatische afstoting of aantrekking tussen geladen deeltjes en is belangrijk voor de stabiliteit van een suspensie. Verder speelt de ladingsdichtheid op het oppervlak van deeltjes een grote rol op de dikte van de dubbellaag (Malvern, 2009).



Figuur 13. Elektrische dubbellaag op keramisch deeltje



Figuur 14. Invloed ladingsdichtheid op de elektrische dubbellaag

Hoe hoger de ladingsdichtheid, hoe dikker de elektrische dubbellaag. Elektrische dubbellagen van deeltjes onderling zorgen voor afstoting en voorkomen zo agglomeratie.

1.5. Boileremail parameters

Boileremail wordt gekarakteriseerd door volgende reologische testmethodes (PEMCO Brugge, 2008).

1.5.1. Looptijd en pick-up gewicht

De looptijd en het pick-up gewicht van een emailsuspensie worden praktisch altijd samen opgemeten (zie paragraaf 2.2.). Een vierkanten stalen plaatje met wordt volledig gedompeld in emailslib, waarna de plaat gekanteld wordt en de suspensie afdruipt. De looptijd is de tijd (s) die de email nodig heeft om zich volledig te hechten, dus het tijdstip wanneer er geen email meer van het staal driipt nadat het is aangebracht. Met de looptijd wordt dus eigenlijk de hechtende kracht van de email op het substraat gemeten. Hoe langer de looptijd, hoe minder hechtend de email is. Dit kan veroorzaakt worden door gebruik van te veel water of een teveel aan deflocculerende middelen. In de productie van boilers is een lange looptijd niet gewenst, omdat er dan bij iedere boiler moet gewacht worden tot de overtollige email afgedropen is.

Het pick-up gewicht is de massa (g) van de laag die na dompeling en afdruipten van overtollig slib nog op het substraat achterblijft. Deze parameter ligt natuurlijk in verband met hechting aan het substraat, maar wordt ook sterk beïnvloed door de hoeveelheid opgenomen water en door eventuele toevoeging van verdikkende of gelvormende additieven. De laagdikte van de email is evenredig met het pick-up gewicht. Gebruikelijke waarden voor pick-up gewichten en de looptijden door dompeling van een 20 op 20 cm vierkanten plaat in een normaal emailslib bedragen respectievelijk 60 tot 120 g en 8 tot 20 s.

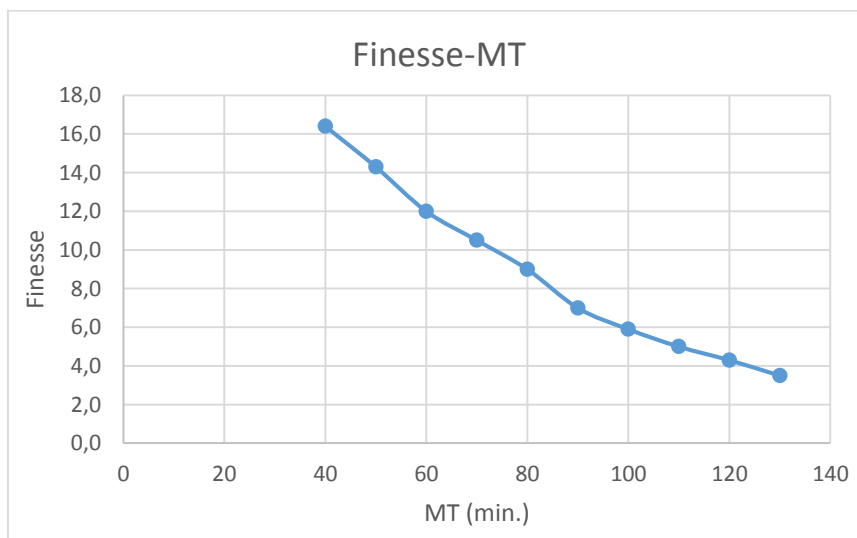
1.5.2. Dichtheid

De dichtheid is het gewicht per volume suspensie, uitgedrukt in g/ml. Het is de resulterende dichtheid van alle vaste componenten en de hoeveelheid water. De dichtheid van de emailsuspensie hangt in grote mate af van de hoeveelheid water in de suspensie, voor een hoeveelheid vast materiaal. Om blaasvorming te vermijden bij het branden, dient de hoeveelheid water zo klein mogelijk te zijn en dus de dichtheid zo hoog mogelijk te zijn. De dichtheid heeft meestal niet of weinig verband met de aard van de eventuele additieven die zijn toegevoegd of met de maalfijneheid van de premix. Voor moderne boileremails ligt de dichtheid meestal tussen de 1,80 à 1,95 g/ml. Ter vergelijking is de dichtheid van een premix zonder water ongeveer 2,3 g/ml.

1.5.3. Finesse

De finesse van een emailpoeder is een maat voor de fijnheid de deeltjes. Het is een grootte die wordt bepaald door conventioneel zeven, de standaard zeeftest (Bayer) of Laser Diffraction Spectroscopie. De Bayer testmethode is dimensieloos: Er wordt een testzeefje gebruikt met een maaswijdte van 3600 mesh (= 3600 openingen per cm²), wat overeenkomt met openingen van 100 µm maasopening (diameter). Waar de Bayer testmethode een indicatie geeft over de fractie deeltjes groter dan 100 µm, bepaalt LDS eerder de deeltjesgrootteverdeling. Gebruikelijke finessewaarden voor emailpremixen liggen tussen 3 en 16. Voor boileremails ligt dit specifiek tussen 8 en 10.

De finesse ligt in direct verband met de tijd van malen:



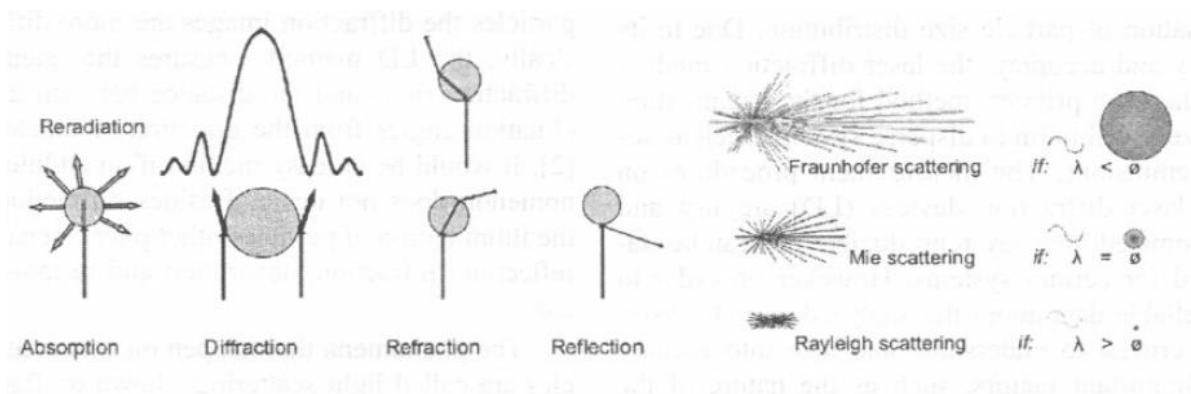
Figuur 15. Verband tussen finesse (Bayer testmethode) en maaltijd BLANCO A gemalen op een 1 kg kogelmolen met frequentie 30 Hz.

1.6. Laser Diffractie Spectroscopie (LDS)

In dit werk wordt de invloed van de deeltjesgrootteverdeling van de premix op de reologie van de suspensies nagegaan met het doel deze gunstig te beïnvloeden. De deeltjesgrootteverdeling werd opgemeten met Laser Diffractie Spectroscopie (LDS) (Particle Analytical, 2015).

Bij meting wordt een vast volume deeltjes gedispergeerd in lucht of in een gepaste vloeistof (meestal water). Een laserstraal passeert door het gedispergeerde medium. De laserstraal kan nu op enkele wijzen beïnvloed worden door de deeltjes. Volgende fenomenen kunnen optreden (Stojanovic & Markovic, 2012):

- Absorptie
- Diffractie
- Refractie
- Reflectie



Figuur 16. Diffractiemogelijkheden inval van laserlicht op een deeltje (links), soorten diffractie afhankelijk van de D/λ -ratio (rechts)

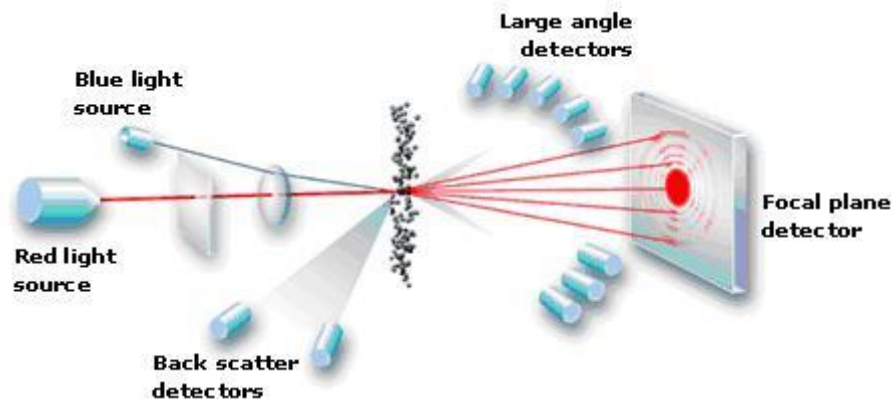
Enkel de gediffracteerte laserstralen zijn belangrijk voor de meting, aangezien de andere fenomenen geen diffractiepatroon hebben. Afhankelijk van de grootte van het deeltje worden verschillende diffractiepatronen bekomen:



Figuren 17 en 18. Verschillende diffractiepatronen (links: klein deeltje, rechts groot deeltje)

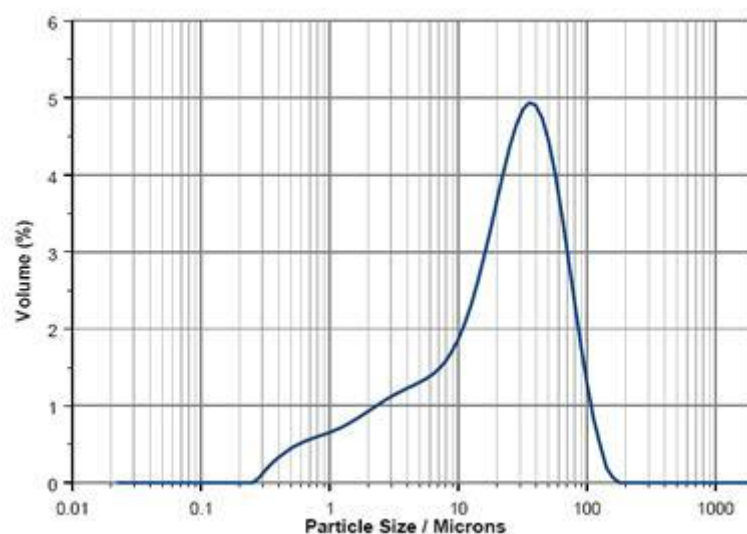
Een rode laser (Helium-Neon) wordt gebruikt om de grote deeltjes op te meten, terwijl een blauwe laser (LED, Light Emitting Diode) de kleinere deeltjes opmeet. Alle verstrooide

laserstralen worden opgemeten door een brandpuntsvlakdetector (Focal plane detector) en een reeks lichtgevoelige detectoren die in een zekere hoek rond de meetcel zijn geplaatst:



Figuur 19. Schematische voorstelling van Laser Diffractie Spectroscopie

De detectoren vangen een diffractiepatroon op dat afhankelijk is van 3 parameters: de deeltjesgroottediameter (D), de golflengte van de ingestraalde laser (λ) en de hoek waaronder de laserstralen verstrooid zijn (θ). De gedetecteerde signalen worden volgens een gepast optisch model omgevormd naar een deeltjesgrootteverdeling. De meest gebruikte optische modellen zijn deze van Fraunhofer of Mie, dewelke in een wiskundige formule het verband leggen tussen de eerder genoemde parameters D , λ en θ . Het gebruikte model is afhankelijk van de D/λ -ratio, dit is de ratio die uitdrukt hoe veel keer kleiner of groter het deeltje is tegenover de golflengte van de gebruikte laserstraal. Het Fraunhofermodel wordt best gebruikt voor grote deeltjes ($D/\lambda = 5$ à 6), terwijl het Mie-model beter past voor kleine deeltjes ($D/\lambda = 1$). Hedendaagse toestellen gebruiken beide modellen afhankelijk van de grootte van het deeltje om een zo passend mogelijke deeltjesgrootteverdeling te krijgen. Op een deeltjesgrootteverdeling worden de deeltjesgroottes logaritmisch uitgezet (x-as) tegenover de overeenkomstige volumepercentages (y-as):



Figuur 20. Voorbeeld van een deeltjesgrootteverdeling (keramische deeltjes) (Azo Materials, 2015)

2. Materiaal en methode

2.1. Bereiding van emailsuspensies

Als eerste stap dient de premix te worden aangemaakt. De premix is het emailpoeder dat bestaat uit frit, kwarts, klei en hulpstoffen die samen in een 1 kg kogelmolen worden gemalen. Daarna wordt telkens 1 kg premix in een bepaald volume water gebracht en gemixt. Na mixen wordt de suspensie gewoonlijk bewaard in kunststof recipiënten. De reologie verandert in functie van de tijd, zodat de eigenschappen steeds op dezelfde tijdsintervallen na aanmaken van het emailslib dienen gemeten te worden. In de volgende stappen zal eerst in het algemeen worden besproken hoe een premix bereid wordt, zonder enige toevoeging van extra hulpstoffen. Daarna worden de gebruikte meetmethoden uitgelegd, gevolgd door de uitgevoerde experimenten en het opmeten van de parameters:

- 1) Het toevoegen van ontstellende middelen aan de premix
- 2) Het variëren van de deeltjesgrootteverdeling van de premix

2.1.1. Premix

De samenstelling van een premix bevat verschillende soorten frit in een bepaalde verhouding, naast klei, kwarts en hulpstoffen. Die hoeveelheden dienen telkens juist afgewogen te worden. In deze experimenten wordt gewerkt per kilogram frit, daarnaast worden klei, kwarts en hulpstoffen toegevoegd als een percentage van de hoeveelheid frit. De totale massa van de gemaakte premix is dus meer dan 1 kg.

In de uitgevoerde experimenten wordt telkens gebruikt gemaakt van een standaard premix, die BLANCO A zal worden genoemd.

Samenstelling:

Tabel 3. Samenstelling BLANCO A

Code	Component	Hoeveelheid (g)
GS 1567/1	Frit	250
VP 15/1651/2	Frit	550
GS 1579	Frit	200
H226	Kwarts	250
H129	Boorzuur	1,5
H132	Borax	1,5
H209	Natriumnitriet	2
H231	Klei	60
		1315

Waarin:

- GS staat voor Grund Special;
- VP staat voor Versuchs Produkt
- H staat voor Hilfstoffe;
- Boorzuur = H_3BO_3 ;
- Borax = $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- Natriumnitriet = NaNO_2

Alle gebruikte componenten zijn gecodeerd. Iedere frit heeft een verschillende oxidische samenstelling en meestal wordt de combinatie van 3 verschillende fritten gebruikt.

Alle stoffen werden afgewogen op een balans (Mettler PM4600, tot op 0,01 g nauwkeurig), gebruik makende van een metalen pot (frit, kwarts en klei) en een kunststof afweegschuitje:



Figuur 21. Balans

Iedere afgewogen component werd in een kogelmolen (Haldenwanger) gebracht:



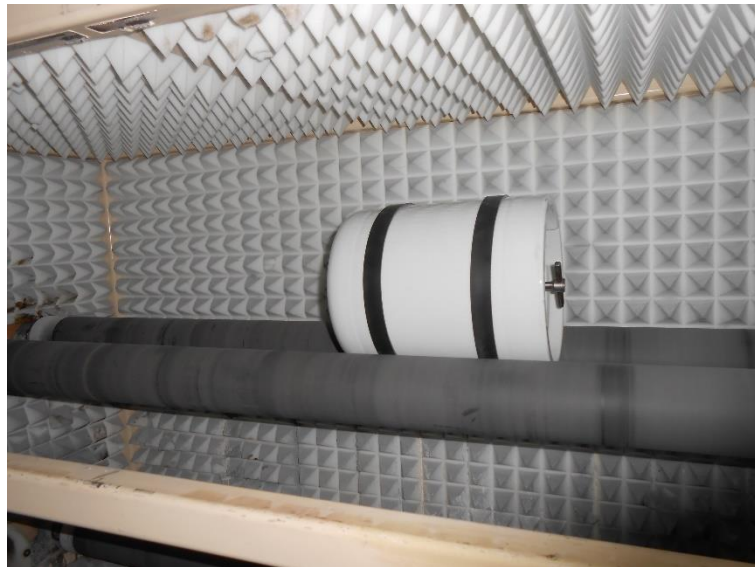
Figuren 22 & 23. Kogelmolen met (links) en zonder (rechts) deksel

De maalkogels bestaan uit 92% Al_2O_3 worden in 3 verschillende diameters gebruikt:

- 20 mm: 1,3 kg
- 30 mm: 3,9 kg
- 40 mm: 1,6 kg

Deze verhoudingen worden aangeraden door de fabrikant.

De molen werd met behulp van een spanslot goed gesloten en op een rolbank gelegd om te malen:



Figuur 24. Kogelmolen op rolbank

Het malen gebeurde voor boilerpremixen bij een frequentie van 30 Hz (Hertz). De maalfijnheid of finesse van het premixpoeder wordt bepaald door de duur van malen. Hoe langer gemaal wordt, hoe fijner het poeder en omgekeerd. Er kunnen maximaal 4 kogelmolens terzelfdertijd op de rolbank.

Na het malen wordt een homogeen poeder verkregen, dit is de eigenlijke premix. Via een grote zeef werd de premix van de kogels gescheiden, waarna het bewaard wordt in een kunststof zak.



Figuur 25. Premix

2.1.2. Suspensie

In de volgende stap wordt de suspensie bereid. Van de bekomen premix wordt exact 1 kg afgewogen (met een balans). Hieraan wordt dan 350 ml gedemineraliseerd water toegevoegd. Er wordt geen leidingwater gebruikt om de effecten van tweewaardige kationen (Ca^{2+} en Mg^{2+}) te vermijden.

Gezien ionische interacties een effect hebben op de reologie van de suspensie, werd telkens in **kunststof recipiënten** gewerkt om neveneffecten hiervan te vermijden. Glas kan ionen afgeven.

In een kunststof beker werd eerst gedemineraliseerd water gebracht met een kunststof maatcilinder van 500 ml. Daarop werd dan 1 kg premix gebracht (niet omgekeerd, dit bemoeilijkt het mengen), lichtjes gemengd met een spatel (uit kunststof) en daarna voor 10 minuten gemixt bij 1000 rpm (mixer: IKA 20 RW-digital). Er moet op gelet worden dat alle droge poeder en water homogeen gemengd worden.



Figuur 26. Mixen van de suspensie

Na het mixen wordt een homogene suspensie bekomen. Deze suspensie kan in kunststof potjes bewaard worden. Vooraleer de parameters van de suspensie kunnen opgemeten worden, moet de suspensie 24 uur rusten. Hierdoor zal de suspensie weliswaar uitzakken en moet voor er gemeten wordt goed geschud worden.

2.2. Suspensieparameters opmeten

2.2.1. Pick-up gewicht en looptijd

Het pick-up gewicht wordt opgemeten door een stalen plaat van 20x20 cm volledig in de suspensie te dompelen en er terug uit te halen, de overtollige suspensie te laten aflopen en dan te wegen. Het pick-up gewicht is dan de afgewogen massa verminderd met de oorspronkelijke massa van de plaat.

De looptijd wordt bepaald door hetzelfde te doen als voor het pick-up gewicht, maar de tijd van aflopen wordt bepaald. Vanaf het moment dat de plaat uit de suspensie getrokken wordt, start de timer. Wanneer de laatste druppel suspensie van de plaat gelopen is, wordt de timer gestopt.



Figuren 27 en 28. Materiaal pick-up meting en timer

2.2.2. Dichtheid

Om de dichtheid snel op te kunnen meten wordt de Pemco densitometer gebruikt, hiervoor zijn nodig:

- Gegradueerd kunststof flesje (100 ml, 20 g, PEMCO)
- Kunststof trechter
- Balans

Eerst wordt het flesje op de weegschaal getarreed. Daarna wordt het flesje volledig gevuld met suspensie, er mogen geen luchtballen achterblijven. Alle overtollige suspensie aan de buitenkant dient te worden verwijderd. Dan wordt flesje met suspensie nogmaals afgewogen en wordt een massa bekomen. Aangezien het flesje een volume heeft van 100 ml, dient de bekomen massa slechts gedeeld te worden door 100 om de dichtheid te bekomen in g/ml. Hoe hoger de dichtheid, hoe minder water gebruikt werd om de suspensie te bereiden. Er wordt steeds gestreefd naar een zo klein mogelijke hoeveelheid water in de suspensie om het drogen makkelijker en sneller te laten verlopen.

2.2.3. Maalfijnheid

De maalfijnheid of 'finesse' wordt van de droge premix gemeten. De maalfijnheid is direct gerelateerd aan de tijd van malen. De finesse van een premix is een dimensieloze eenheid en wordt opgemeten met een BAYER 3600 mesh (= 100 μm) zeef.



Figuur 29.Finessetest

Benodigdheden:

- Kegelvormige zeef 3600 mesh
- Gegradueerde meettube + stopper
- Trechter
- Afweegschuitje

Eerst wordt 10 g premix afgewogen op de balans in een kunststof afweegschuitje. Dit wordt met behulp van een trechter op de zeef gebracht, die omgekeerd gehouden wordt. Met leidingwater wordt het poeder door de zeef gespoeld, waardoor de deeltjes kleiner dan 100 μm door de zeef vallen, de grotere deeltjes blijven achter. De meettube wordt gevuld met leiding water, waarna de zeef wordt omgekeerd en onmiddellijk op de meettube geplaatst wordt. De deeltjes die niet door de zeef vielen worden met leidingwater uit de kegel gespoeld. De achtergebleven deeltjes bezinken nu naar de meettube en stapelen zich op. De finesse kan nu worden afgelezen op de schaal van de meettube.

Er dient te worden opgemerkt dat de finesse slechts een dimensieloze maat is voor de maalfijnheid van het poeder, alle deeltjes met afmetingen groter dan 100 μm bepalen de finesse. De finesse voor boileremail ligt typisch tussen 8 en 10, bij deze waarden worden goede brandeigenschappen verkregen.

In alle uitgevoerde experimenten dient een finesse tussen 8 en 10 nagestreefd te worden.

2.2.4. Ford cup

De tijd die nodig is om de ford cup te legen is een maat voor de viscositeit van een suspensie. Een stalen conische houder met een 8 mm diameter opening wordt volledig gevuld met suspensie terwijl deze onderaan met de wijsvinger wordt dichtgehouden. De timer wordt gestart wanneer de cup leegloopt. Een korte ford cup tijd betekent een lage viscositeit en omgekeerd. Dit is een empirische methode maar wordt boven een viscosimeter verkozen omdat er hier interactie met het staal is, net zoals bij het emaileren gebeurt. Typische ford cup tijden gaan van 3 tot 20 s.



Figuur 30. Ford cup

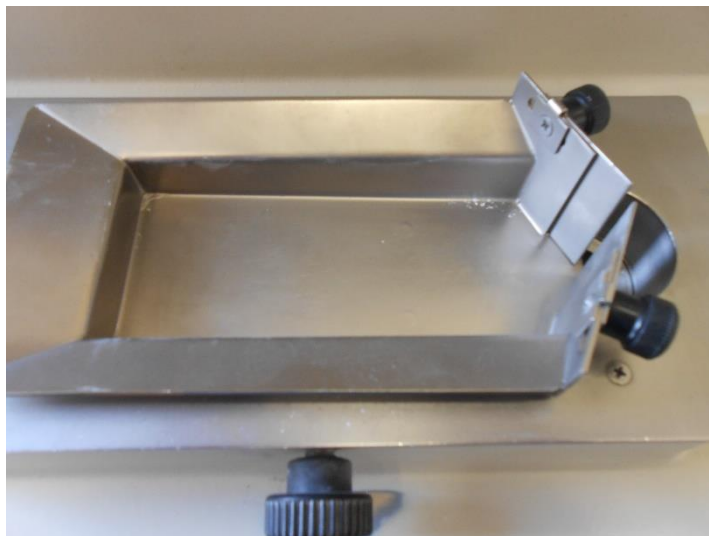
2.2.5. Deeltjesgrootteverdeling

Een betere weergave voor de fijnheid en verdeling van een premix is de deeltjesgrootteverdeling of partitiecure. De deeltjesgrootteverdeling wordt opgemeten via Laser Diffraction Spectroscopie, met de Mastersizer 2000 van Malvern.



Figuur 31. Mastersizer 2000

Dit toestel meet de deeltjesgrootteverdeling van een droog poeder. Een kleine, willekeurige hoeveelheid premix wordt in een houder gebracht, de dispersiecel genaamd.



Figuur 32. Cel ter dispersie van droge stalen

Bij het starten van de meting zal eerst de achtergrondstraling opgemeten worden, om na te gaan of geen deeltjes van de vorige meting zijn achtergebleven. Wanneer alle instellingen gecontroleerd zijn zal door trillen (30 s) van de dispersiecel het ingebracht staal overgebracht worden naar de meetcel. Na de meting wordt een tabel verkregen, evenals de grafische weergave van de deeltjesgrootteverdeling en daarnaast alle parameters van die verdeling zoals de massa mediaan diameters $d(0,1)$, $d(0,5)$ en $d(0,9)$ die de deeltjesdiameters in μm weergeven waarbij respectievelijk 10%, 50% en 90% van de deeltjes kleiner zijn dan die diameter. Daarnaast worden demiddelde deeltjesdiameter, de obscuratie gedurende de meting en $D [3,2]$ (sterische parameter) gegeven.

2.2.6. Herhaalbaarheid van de metingen

De fout op de pick-up meting en de looptijd meting werden bepaald door de herhaalbaarheid ervan te bepalen. De herhaalbaarheid van een meting is een maat voor de spreiding van de metingen onder dezelfde omstandigheden: dezelfde persoon, dezelfde methode, dezelfde apparatuur en hulpmiddelen en dat binnen 1 dag.

De herhaalbaarheid van zowel de pick-up gewicht metingen als looptijd metingen werden uitgevoerd op willekeurig gekozen suspensies, namelijk de suspensies waar de hulpstoffen Peptapon 44, Peptapon 44 en Peptapon 1605 werden in gebruikt. De metingen werden telkens 3 maal herhaald, telkens op een 20x20 plaat. Bij Peptapon 44 werd 350 ml water gebruikt, bij Peptapon P11 en 1605 werden 425 ml water gebruikt.

Tabel 4. Herhaalbaarheidsmetingen Pick-up gewicht (PU) en Looptijd (LT)

Hulpstof	PU/LT	1	2	3	GEM.	Std.dev.	RSD
Peptapon 44	LT 20x20 (s)	38	40	38	38	0,9	2,4
Peptapon 45	PU 20x20 (g)	107	114	110	110	3,1	2,8
Peptapon P11	LT 20x20 (s)	26	26	29	27	1,4	5,2
Peptapon P11	PU 20x20 (g)	87	86	86	86	0,8	0,9
Peptapon 1606	LT 20x20 (s)	55	55	56	55	0,5	0,9
Peptapon 1606	PU 20x20 (g)	82	93	85	87	4,4	5,1

De gemiddelde standaarddeviatie op de looptijden en pick-up gewichten bedragen respectievelijk 0,9 s en 2,8 g. De respectievelijke gemiddelde RSD (residuele standaarddeviaties) van de metingen zijn 2,8 % (LT) en 2,9 % (PU). De RSD waarden zijn een maat voor de nauwkeurigheid van de metingen.

De betrouwbaarheid van de metingen wordt uitgedrukt met het 95% betrouwbaarheidsinterval. De waarden van de metingen zullen dus in 95 % van de gevallen binnen dit interval liggen. Het 95% betrouwbaarheidsinterval voor de beide metingen ligt tussen de gemiddelde waarde verminderd met 2 maal de standaardafwijking en het gemiddelde vermeerderd met 2 maal de standaardafwijking. Voor de looptijd en de pick-up is het 95% betrouwbaarheidsinterval:

- LT: $[LT - 1,8 \text{ s} < LT < LT + 1,8 \text{ s}]$
- PU: $[PU - 5,6 \text{ g} < PU < PU + 5,6 \text{ g}]$

2.3. Uitgevoerde experimenten

2.3.1. Probleemstelling en doel

In het eerste deel van de experimenten worden een reeks aan nieuwe hulpstoffen van Zschimmer & Schwartz aan BLANCO A toegevoegd, met als doel enkele potentiële bruikbare stelsouten te vinden voor boilersuspensies. Het gaat om ontstellers, verdickers/gelvormers en enkele kleivervangers, speciaal ontworpen voor toepassing in keramische suspensies. Deze stelsouten worden in de aangeraden hoeveelheid volgens de fabrikant meegemalen met BLANCO A en in suspensie gebracht. Hiervan worden dan de reologische parameters opgemeten.

In het tweede en grootste deel van de experimenten wordt de deeltjesgrootteverdeling gevarieerd, met als bedoeling zonder extra hulpstoffen de reologische eigenschappen te verbeteren van een reeds bestaande suspensie. De reeds op punt gestelde suspensie bevat reeds een groot gamma aan stelsouten, maar is nog veel te viskeus en daardoor onbruikbaar. Meer specifiek wordt de deeltjesgrootteverdeling aangepast, met als doel de viscositeit en de pick-up te verlagen. Alle uitgevoerde experimenten worden eerst uitgevoerd op BLANCO A, alvorens het beoogde resultaat op de reeds bestaande emailsuspensie toe te passen.

2.3.2. Hulpstoffen Zschimmer & Schwarz

De onderzochte additieven kunnen opgedeeld worden in 2 klassen: ontstellers en verdikkers. Ontstellers hebben een deflocculerend effect terwijl verdikkers een viscositeit verhogend en stabiliserend effect hebben.

Nieuwe beschikbare ontstellers komen voor onder de merknaam GIESSFIX en zijn zoals alle andere stelzouten gecodeerd:

- GIESSFIX 162
- GIESSFIX PT 91
- GIESSFIX G1

Deze additieven worden toegevoegd met als doel de viscositeit van de suspensie te verlagen.

Geteste verdikkers (merknamen):

- PEPTAPON 44
- PEPTAPON P11
- PEPTAPON 1605
- PEPTAPON 9
- OPTAPIX KG25
- OPTAPIX C25 G
- LAVIOTHIX P100
- TRUCOR 860

Deze stelzouten worden voornamelijk toegevoegd om de suspensie stabiel te houden in de tijd en sedimentatie te voorkomen. Het spreekt voor zich dat de suspensie door deze stelzouten in viscositeit en pick-up zullen stijgen, gezien het gelvormende karakter en versterking van de binding met het substraat. Aangezien het niet de bedoeling is om de viscositeit van de emailsuspensie te verhogen, zullen de resultaten van de verdikkers niet besproken worden.

Alle componenten werden volgens volgend schema aan BLANCO A in de kogelmolens gevoegd, gebruik makende van een balans:

Tabel 5. Overzicht gebruikte ontstellers en verdikkers

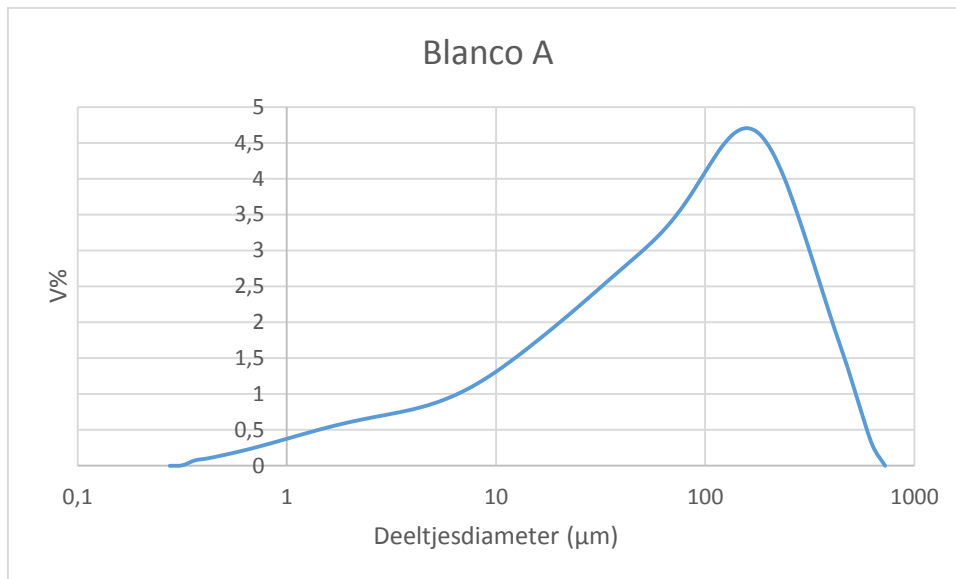
Merknaam	Chemische basis	Hoeveelheid (g/100g frit)	Massa (g)	Opmerkingen
GISSFIX G1	Natriumfosfaat	0,01/0,05	0,1/0,5	Ontsteller
GISSFIX PT 91	Fosfonaten	0,01/0,05	0,1/0,5	Ontsteller
GISSFIX 162	Natriumdisilicaat	0,01/0,05	0,1/0,5	Ontsteller
PEPTAPON P11	Hydrocolloïd	0,05/0,1	0,5/1	Gelvormer
PEPTAPON 44	Hydrocolloïd	0,05/0,1	0,5/1	Gelvormer
PEPTAPON 9	Hydrocolloïd	0,05/0,1	0,5/1	Gelvormer
PEPTAPON 1605	Hydrocolloïd	0,05/0,1	0,5/1	Gelvormer
OPTAPIX KG25	Carboxymethylcellulose	0,15/0,3	1,5/3	Verdikker
OPTAPIX C256	Natriumcarboxymethylcellulose	0,15/0,3	1,5/3	Verdikker
LAVIOTHIX P100	Montmorilloniet	0,15/0,3	1,5/3	Verdikker
TRUCOR 860	Hydrocolloid	0,15/0,3	1,5/3	Verdikker

Merk op dat alle componenten in de aangeraden hoeveelheden volgens de fabrikant (SDS-fiches) werden toegevoegd. Het gebruikte volume gedemineraliseerd water dat wordt toegevoegd aan 1 kg premix is telkens 350 ml, zodat de densiteit steeds constant blijft.

2.3.3. Variatie van de deeltjesgrootteverdeling

2.3.3.1. Principe

Een andere manier om op de reologie van een emailsuspensie in te spelen is het veranderen van de deeltjesgrootteverdeling. Wanneer we met Laser Diffractie Spectroscopie een analyse maken van een emailpoeder waarvan alle componenten gewoon samen gemalen zijn, wordt een deeltjesgrootteverdeling bekomen in de vorm van een links tailende Gauss-curve:



Figuur 33. Gausscurve BLANCO A

De suspensie van frit, klei, hulpstoffen en water met deze verdeling heeft een bepaalde reologie. Het is nu de bedoeling om deze verdeling aan te passen door een fractie van de fritdeeltjes te vervangen door fritdeeltjes met een andere diameter. In alle experimenten dient een finesse tussen 8 en 10 aangehouden te worden. Daarnaast dient ook de premixformule ongewijzigd te blijven. Het toevoegen van grove deeltjes zou de finesse van de premix wijzigen, wat niet de bedoeling is. In de gehanteerde werkwijze wordt er voor gezorgd dat, ondanks het toevoegen van grove deeltjes, de finesse toch tussen 8 en 10 blijft. Er wordt gewerkt met het idee dat enkel de grof gemalen deeltjes voor de finesse zorgen. Praktisch betekent dit dat wanneer de finesse van deze premix zou worden gemeten met de Bayer test zeef, enkel de grof gemalen deeltjes voor de finesse zorgen en dus op de 100 μm zeef achterblijven, terwijl de rest van de premix (dit is de resterende frit en de hulpstoffen) kleiner is dan 100 μm en wel door de zeef valt. In een eerste stap wordt dan op zoek gegaan welke massa aan grof materiaal een finesse tussen de 8 en 10 oplevert. Die massafractie zal dan in elk van de daaropvolgende experimenten als grove frit aan de premix worden toegevoegd.

Praktisch betekent dit dat 1 frit als grof materiaal zal worden gemalen terwijl de 2 andere fritten als fijn materiaal worden gemalen. Aangezien iedere frit een andere hardheid heeft (zie Fusion Flow) moeten alle fritten apart gemalen worden. Na maling worden zowel fijne als grove frit apart afgezeefd volgens de gewenste deeltjesgrootte (μm), gebruik makende van een zeeftoren. De fijne deeltjes worden altijd afgezeefd onder 100 μm , de grove deeltjes altijd boven 100 μm . In de uitgevoerde experimenten zal met verschillende zeeffracties fijne en grove deeltjes worden gewerkt en de invloed daarvan op de reologie zal worden onderzocht.

Wanneer op deze manier een premix wordt samengesteld, wordt een '*bimodale deeltjesgrootteverdeling*' bekomen. Grafisch betekent dit dat de Gausscurve wordt opgesplitst in 2 pieken, waarbij de ene piek het fijn materiaal voorstelt en de andere piek de grove frit. Experimenten waarbij een bimodale verdeling wordt toegepast zullen gecodeerd worden met 'BIMOD'.

In een eerste reeks experimenten zal de deeltjesgrootte van het grof materiaal worden gevarieerd, terwijl de deeltjesgrootte van het fijn materiaal constant blijft. Er wordt

begonnen met een deeltjesgrootte grove frit afgezeefd op 850 – 600 µm en fijne frit afgezeefd op 80 – 90 µm. Daarna wordt de grove fractie frit steeds fijner afgezeefd (600 – 425 – 300 – 250 – 125 µm, terwijl de deeltjesgrootte van de fijne deeltjes op 80 – 90 µm gehouden wordt. Op de deeltjesgrootteverdeling wordt de bimodale verdeling dus steeds meer getransformeerd naar de Gausscurve. Van iedere bekomen suspensie worden de bijhorende parameters opgemeten.

Daarna wordt het effect van het nog fijner afzeven van de fijne frit nagegaan (kleiner dan 80 – 90 µm), alsook het afzeven van de fritten met bredere afzeefgrenzen (bv. 850 – 300 µm). Dit laatste betekent het verbreden van de pieken de deeltjesgrootteverdeling.

Als laatste wordt deze werkwijze toegepast op de reeds bestaande klantenformule.

2.3.3.2. Werkwijze

De massa aan grof materiaal dat dient te worden toegevoegd om een finesse tussen de 8 en 10 te behouden werden massa's aan grof materiaal (850 – 600 µm) in stijgende mate op de BAYER test zeef gebracht en daarvan werd de bekomen finesse gemeten. De massa die een finesse tussen 8 en 10 geeft is de massa die later als grove fractie zal worden toegevoegd aan de premix.

Ter bereiding van de grove frit wordt 1 kg pure frit in een kogelmolen gebracht en slechts 5 minuten gemalen op frequentie 30 Hz. Daarna wordt de molen geleegd en de grove frit op een zeeftoren gebracht met zeven van 850 – 600 – 425 – 300 – 250 – 125 µm. De fijne frit wordt afgezeefd op 80 – 90 µm. Daartoe wordt 1 kg frit apart in een kogelmolen gebracht en voor minimum 80 minuten gemalen.

Voor het zeven wordt een schudtoestel gebruikt (HAVER & BOECKER EML 200 DIGITAL) met bijhorend controlepaneel:



Figuren 34 en 35. Schudtoestel (links) en bedieningspaneel (rechts)

De instellingen van het schudtoestel waren telkens:

- Vibratie-intensiteit: stand 5
- Interval-stand: 5
- Totale schud-tijd: 10 minuten

Indien het fijne materiaal moeilijk door de zeef valt, kan de intensiteit eventueel verhoogd worden, maximaal stand 8. Het zeven van het grof materiaal gebeurde telkens op stand 5.

Het afgezeefde materiaal werd dan volgens fractie in kunststof zakjes bewaard. Dan worden grove frit, fijne fritten, klei kwarts en hulpstoffen in een kunststof vat gebracht en goed geschud, tot een homogene premix wordt bekomen. Hiervan werd eerst de deeltjesgrootteverdeling van opgemeten met LDS (Malvern Mastersizer 2000). Daarna wordt de suspensie aangemaakt door 350 ml gedemineraliseerd water toe te voegen en te bewaren in een kunststof pot. Na 24 uur rusten werden dan opnieuw de gebruikelijke parameters opgemeten. Deze werkwijze werd uitgevoerd voor alle (5) eerder genoemde zeeffracties.

In een volgend experiment werd niet de deeltjesgrootte van de grove fractie veranderd, maar werd de deeltjesgrootte van de fijne fractie veranderd. Concreet betekent dit dat de fijne frit nog fijner wordt gemalen en gezeefd, er wordt nu een fijne fractie van 60 – 40 μm gebruikt, terwijl als grove fractie 425 – 300 μm wordt gebruikt. Om hetzelfde effect van de vorige experimenten te controleren, werd in een tweede stap de grove fractie fijner genomen, in plaats van de 425 – 300 μm -fractie te gebruiken werd de 250 – 125 μm -fractie gebruikt (opnieuw transformatie naar de Gausscurve). De manier van werken blijft dezelfde als de eerste 5 experimenten en van deze 2 fracties werden ook de deeltjesgrootteverdelingen en reologische parameters opgemeten.

In een derde stap werd onderzocht of de piekbreedte een rol speelt op de reologie van de suspensies. De fracties breed en fijn werden dus minder nauwkeurig afgezeefd. Praktisch werd voor de grove fractie nu afgezeefd tussen 850 – 300 μm , terwijl voor de fijne fractie al het afgezeefde materiaal met een diameter kleiner dan 60 μm zal worden genomen. Dit experiment werd uitgevoerd om het praktische werk te vereenvoudigen, daar al het malen en zeven van iedere aparte frit veel tijd in beslag neemt. Door breed af te zeven wordt op een snellere manier meer bruikbare, doch nog gespecificeerde frit bekomen.

In een laatste reeks experimenten werd deze manier van werken toegepast op de klantenformule. 2 verdelingen werden toegepast, een eerste proef met als fijne fractie <60 μm en als grove fractie 425 – 200 μm , in een tweede proef is de fijne fractie ook afgezeefd op 60 μm en is de grove fractie dit keer 850 – 300 μm .

Ter controle werd een test uitgevoerd waarbij klei en kwarts niet mee gemalen worden met de fritten en hulpstoffen. Dit werd gedaan omdat bij het werken met bimodale verdelingen kwarts en klei ook pas achteraf en ongemalen worden toegevoegd.

3. Resultaat en discussie

3.1. Hulpstoffen (GIESSFIX)

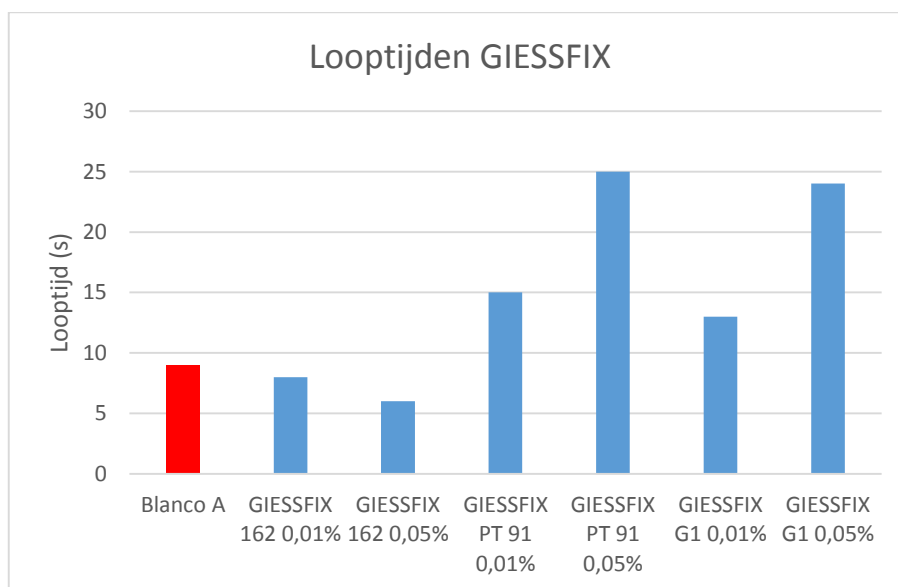
Over het algemeen is het de bedoeling dat een goede ontsteller het pick-up gewicht verlaagt en de suspensie op zich minder viskeus maakt, zonder dat de looptijd daardoor significant verlengd wordt. Een ontsteller heeft jammer genoeg vaak de eigenschap om de kleefkracht van de emailsuspensie met het staal te verminderen en daardoor de looptijd sterk te verlengen, wat dus ongewenst is.

Belangrijke parameters zijn de looptijd en de pick-up waarden van de suspensies. Beide parameters werden opgemeten met een 20x20-plaat. Het percentage naast de naam van de ontsteller is de massa per 100 g frit dat werd toegevoegd aan de suspensie. Looptijd wordt afgekort als LT en pick-up gewicht als PU. LT1 en LT2 staan voor metingen in de tijd: LT1 is de meting na 1 dag rusten, LT2 is de meting na 2 dagen rusten (24 u na de eerste meting). Hetzelfde geldt voor de pick-up (PU1 & PU2). In volgende tabel worden pick-up waarden en looptijden weergegeven:

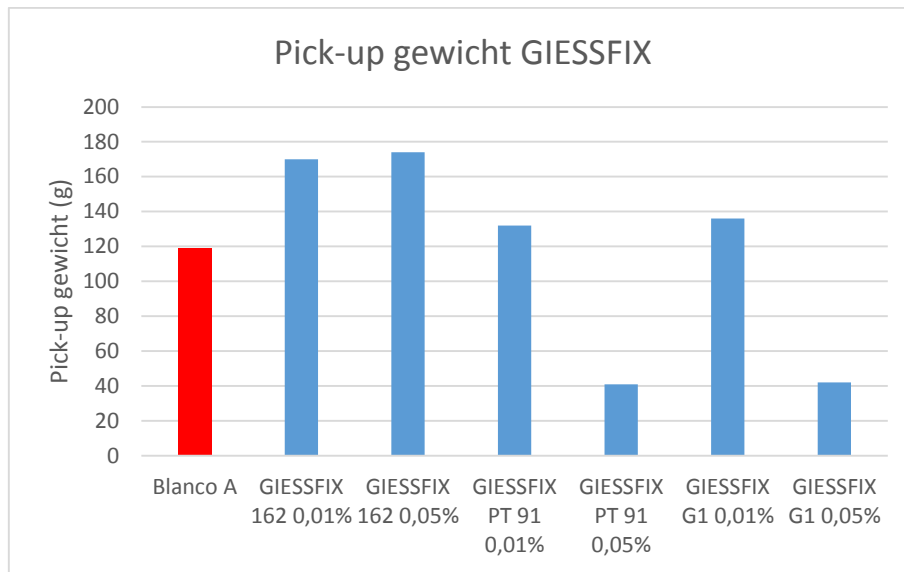
Tabel 6. Meetwaarden GIESSFIX na 24 uur rusten

Sample naam	LT1 20x20 (s)	LT2 20x20 (s)	PU1 20x20 (g)	PU2 20x20 (g)	Densiteit (g/ml)	Chemische basis
Blanco A	9	9	119	138	1,88	/
GIESSFIX 162 0,01%	8	7	170	184	1,88	Natriumsilicaat
GIESSFIX 162 0,05%	6	9	174	172	1,88	Natriumsilicaat
GIESSFIX PT 91 0,01%	15	13	132	124	1,88	Natriumfosfaat
GIESSFIX PT 91 0,05%	25	20	41	40	1,88	Natriumfosfaat
GIESSFIX G1 0,01%	13	9	136	140	1,88	Fosfaat
GIESSFIX G1 0,05%	24	26	42	48	1,88	Fosfaat

Een vergelijkende weergave van deze resultaten worden weergegeven in staafdiagrammen, enkel voor de metingen na 24 u:



Figuur 36. Vergelijking van LT1 van suspensie met GIESSFIX t.o.v. BLANCO A (plaat 20x20 cm)



Figuur 37. Vergelijking PU1 van suspensie met GIESSFIX t.o.v. BLANCO A

Blanco A (rode piek) wordt gebruikt als referentie. Giessfix 162 is een ontsteller op basis van natriumsilicaat (Na_2SiO_3) en heeft volgens de fabrikant een ontstellende werking, maar uit het experiment blijkt dit niet zo te zijn, integendeel, het heeft net een stellende kracht, daar de pick-up stijgt en de looptijden zelfs nog verlagen. Een mogelijke verklaring kan zijn dat het natriumsilicaat in waterig milieu ook een zwellend effect heeft en dus eerder een verdikkend effect heeft op de suspensie, wat het hoge pick-up gewicht zou verklaren.

Giessfix PT91 en Giessfix G1 hebben in hun laagste concentraties (0,01 frit%) een klein effect op de suspensie, terwijl in de hoogste concentratie (0,05 %) een duidelijk effect waargenomen wordt. De pick-up gewichten verlagen zeer sterk (Giessfix PT91: 78 g, Giessfix G1 77 g, 1^e meting), maar ook de looptijden worden significant verlengd (Giessfix PT91: 15 s, Giessfix G1: 16 s). Zoals bij de meeste ontstellers valt het resultaat nogal tegen omdat de pick-up gewichten effectief dalen, maar dat de kleefkracht met het staal sterk verminderd wordt. Deze twee ontstellers zijn op basis van fosfaat en dus blijkt dat fosfaten een sterk ontstellend effect hebben, maar de hechtende kracht doen afnemen.

3.2. Deeltjesgrootteverdeling

Door variatie van de deeltjesgrootteverdeling is het de bedoeling geweest om de viscositeit en pick-up gewicht te verlagen om zo met een kleinere hoeveelheid water te kunnen werken, terwijl de looptijd niet significant verlengd wordt. Praktisch werd een deel van de deeltjes vervangen door een grove fractie en achteraf aan de premix toegevoegd. Grafisch vertaalt dit zich in het splitsen van de Gausscurve (die bekomen wordt wanneer alles samen gemalen wordt) in 2 pieken, wat ook een 'bimodale verdeling' wordt genoemd. Nadat dergelijke verdeling in suspensie is gebracht werden hiervan de gebruikelijke parameters opgemeten: pick-up gewicht, looptijd en ford cup tijd. Daarvoor werden deeltjesgrootteverdeling met LDS en finesse droog opgemeten.

3.2.1. Massafractie grof materiaal

In een eenvoudig experiment werd een willekeurige grof afgemalen en afgezeefde frit (850 – 600 μm) in verschillende hoeveelheden op de Bayer testzeef gebracht en hiervan de finesse gemeten.

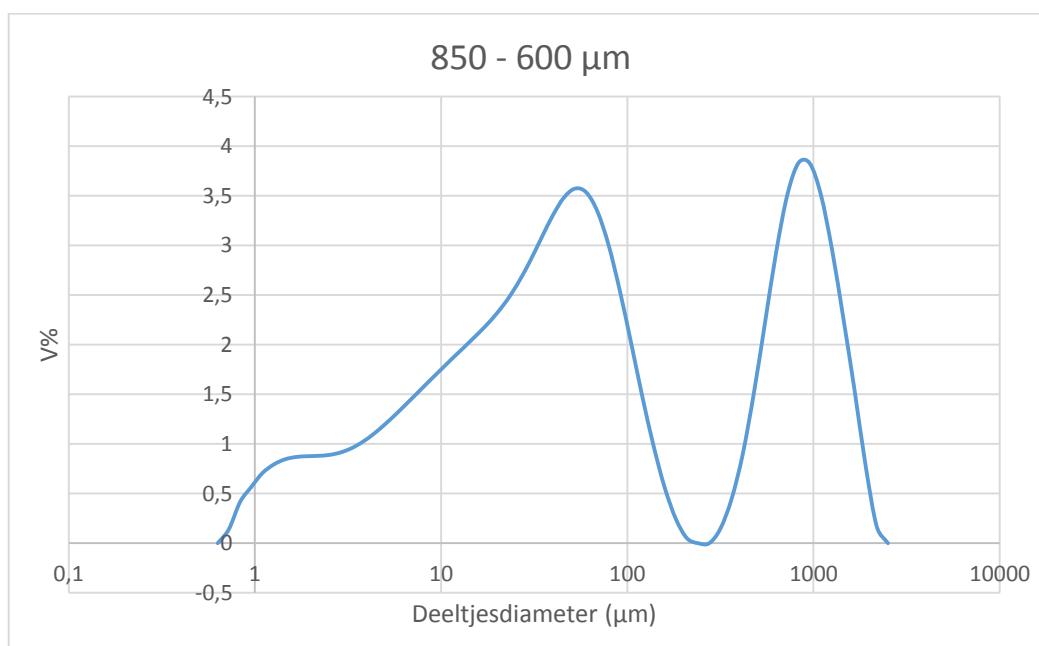
Tabel 7. Verband grof materiaal & finesse

massa grof (g)	0,1	0,5	0,75	1	1,25	1,5	2	2,5
finesse (3600 mesh)	1	1,8	2,5	3,3	4,4	5,1	6,9	9,1

Uit de resultaten blijkt dat een massa van 2,5 g grof materiaal een finesse van 9,1 oplevert. Bij deze meting wordt normaal 10 g homogene premix op de zeef gebracht en gemeten. De resterende 7,5 g aan premix dragen niet bij aan de finesse en vallen door de zeef ($< 100 \mu\text{m}$). Dit betekent dat 25 m% van de gehele premix mag bestaan uit grove frit. Rekenen we 25 m% grof materiaal door naar de volledige massa van BLANCO A (1315 g, tabel 3.), dan is de hoeveelheid frit die als grof materiaal wordt toegevoegd aan de premix **328 g** ($0,25 \times 1315 \text{ g}$). De rest van de massa premix wordt toegevoegd als fijne frit ($< 100 \mu\text{m}$), ongemalen kwarts, klei en hulpstoffen. Praktisch wordt 328 g van de 550 g zachte frit (VP 15/1561/2) toegevoegd als grof materiaal.

3.2.2. Variatie grove frit

Wanneer 25 m% van de totale massa premix vervangen wordt door grof gemalen frit die afgezeefd is tussen 850 en 600 μm , dan wordt grafisch (deeltjesgrootteverdeling) volgende overgang verkregen:



Figuur 38. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 1

Bimodale deeltjesgrootteverdelingen worden gecodeerd met 'BIMOD'. De deeltjesdiameter (x-as) wordt telkens logaritmicus weergegeven; de y-as geeft het volumepercentage van de overeenkomstige deeltjes weer. De gemeten parameters zijn de volgende:

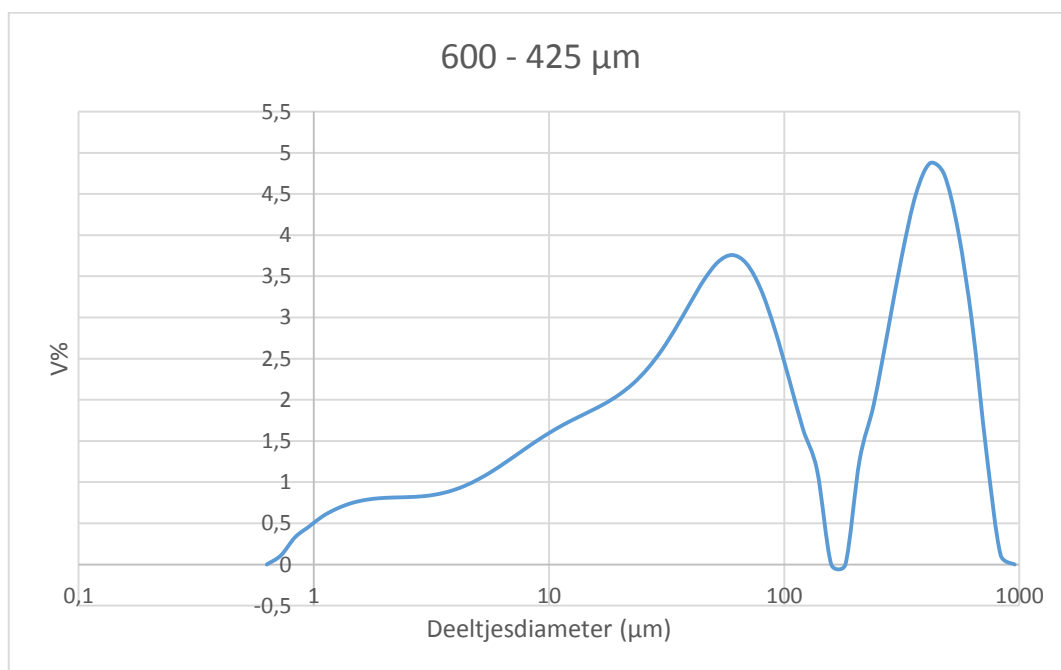
Tabel 8. Vergelijking meetwaarden BLANCO A en BIMOD 1

	Korrel fijn(μm)	Korrel groot(μm)	Span (μm)	PU1(20x20)(g)	LT1(20x20)(s)	Dens.(g/ml)	Finesse	Ford cup(s)
Blanco A				119	10	1,86	8,5	16
BIMOD 1	80-90	850-600	510	85	9	1,88	9,8	4

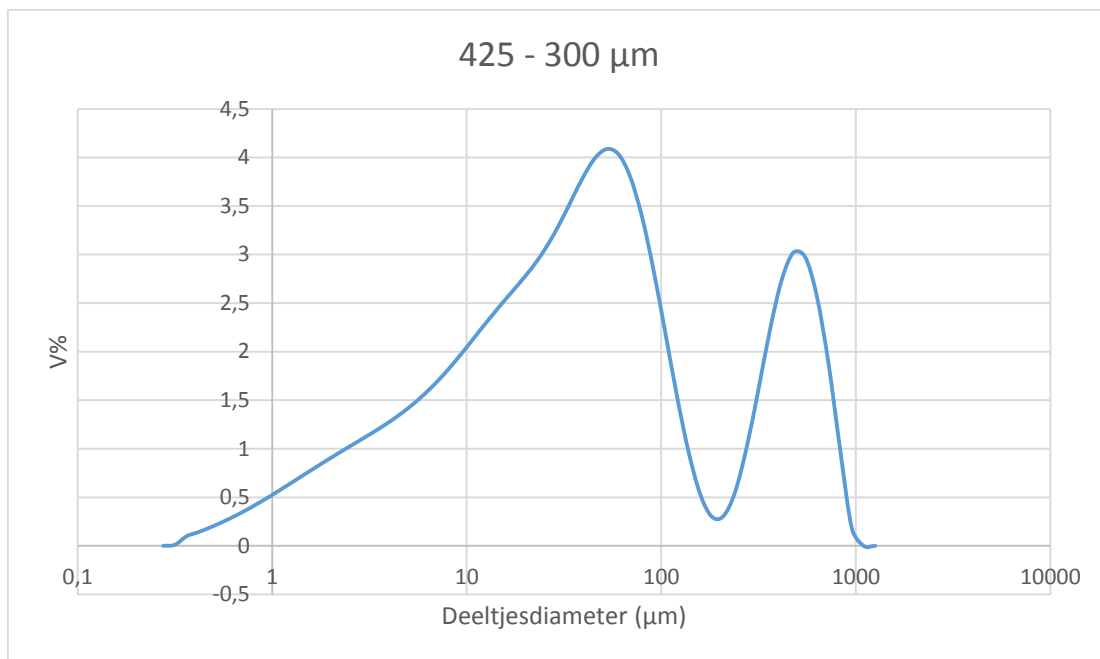
Met het begrip '*span*' wordt de afstand tussen de deeltjesdiameters van fijn en grof bedoeld, namelijk het verschil tussen de kleinste grove korrel en de grootste fijne korrel. In het gegeven voorbeeld is dit $600\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m} = 510\ \mu\text{m}$. Opvallend is dat het pick-up gewicht wordt verlaagd, er is een afname van 34,4 g. Terzelfder tijd wordt de looptijd nauwelijks aangetast, aangezien de looptijd slechts 1 s verschilt. Het verschil in finesse valt te verklaren aan het feit dat grove deeltjes zich in het finessebuisje minder goed kunnen stapelen en daardoor een hogere finesse geven en dat een klein deel van de fijne partikels ook bijdraagt aan de finesse, doordat grotere deeltjes dan $100\ \mu\text{m}$ toch door de zeef zijn geraakt. Dit laatste ligt aan de vorm van de deeltjes, een langwerpig deeltje kan toch nog door de mazen van de zeef raken terwijl deze een grotere diameter dan $100\ \mu\text{m}$ heeft. Als laatste wordt de ford cup tijd, dewelke een maat is voor de viscositeit, ingekort met 12 s. Deze bimodale verdeling heeft dus wel degelijk een significant effect op het reologisch gedrag van de suspensie.

In de volgende stappen werd de '*span*' tussen de pieken verkleind, dit om na te gaan of het effect van het bimodaal systeem zou veranderen. Dit werd tot 4 keer toe uitgevoerd. De bimodale verdeling wordt dus terug getransformeerd naar de Gausscurve.

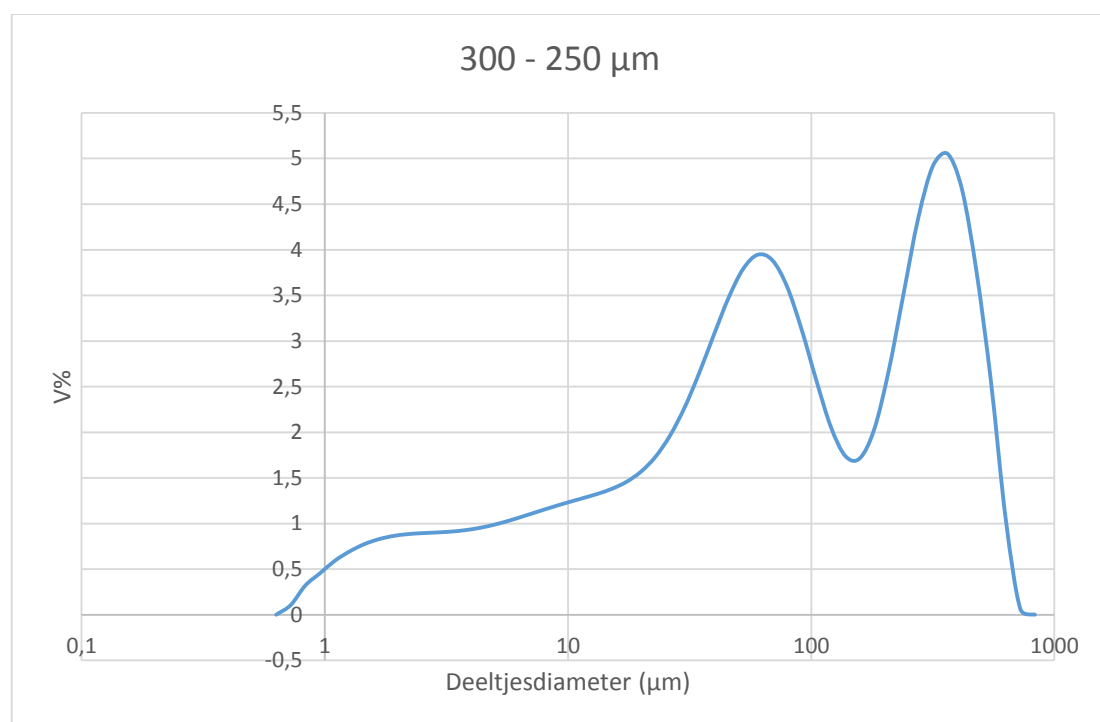
Grafisch vertaalt dit zich in volgende opeenvolgende verdelingen:



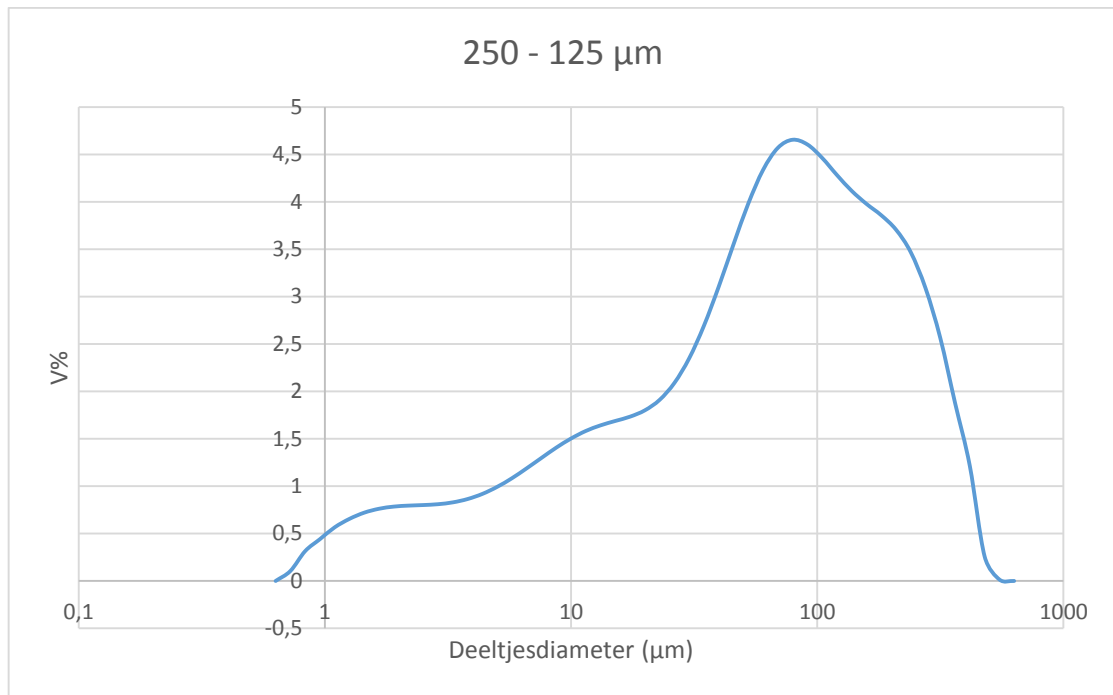
Figuur 39. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 2



Figuur 40. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 3



Figuur 41. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 4



Figuur 42. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 5

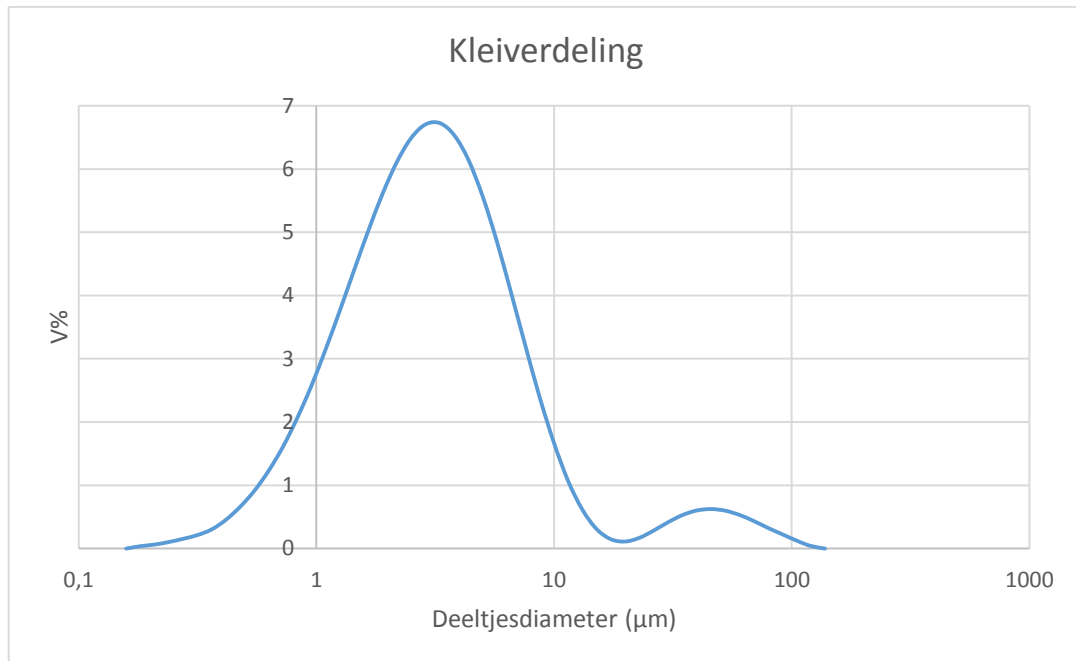
De bijhorende parameters zijn:

Tabel 9. Vergelijking parameters BLANCO A t.e.m. BIMOD 5

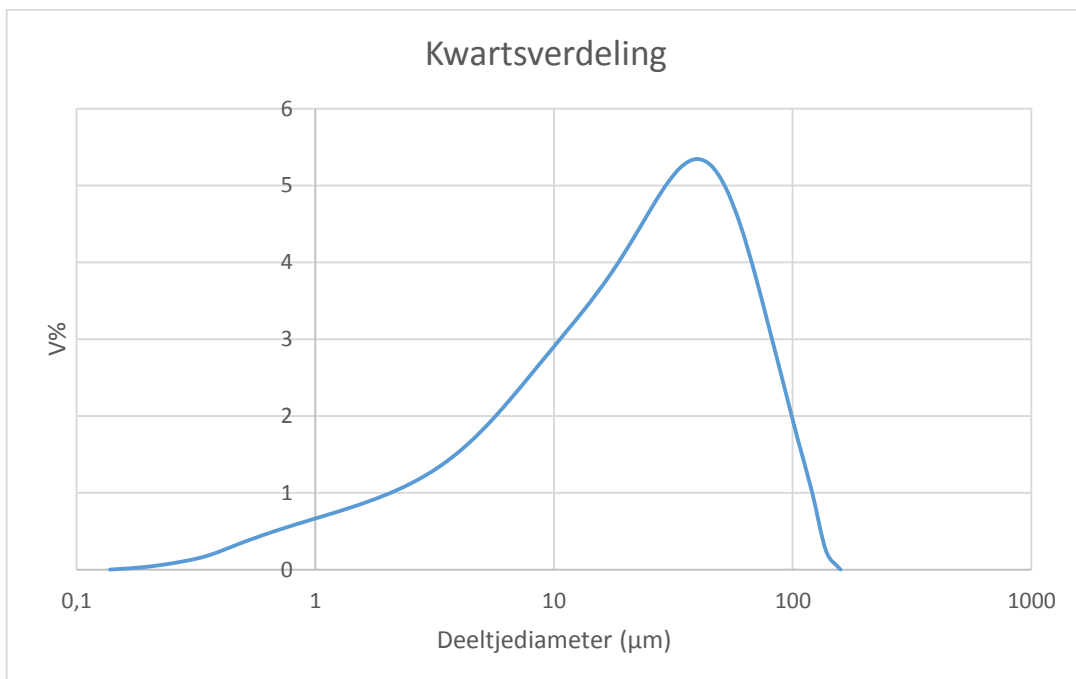
	Korrel fijn(µm)	Korrel groot(µm)	Span (µm)	PU1(20x20)(g)	LT1(20x20)(s)	Dens.(g/ml)	Finesse	Ford cup(s)
Blanco A				119	10	1,88	8,5	16
BIMOD 1	80-90	850-600	510	85	9	1,88	9,8	4
BIMOD 2	80-90	600-425	335	92	10	1,88	9,8	4
BIMOD 3	80-90	425-300	210	104	11	1,88	9,8	8
BIMOD 4	80-90	300-250	160	107	11	1,88	9,5	11
BIMOD 5	80-90	250-125	35	130	9	1,88	9	31

Het is dus duidelijk dat wanneer de pieken dicht bij elkaar liggen, het pick-up gewicht toeneemt. De looptijd wordt niet significant beïnvloed. De ford cup tijden worden buiten BIMOD 2 ook verlengd, wat aangeeft dat de suspensies viskeuzer worden.

Het links uitlopen van de piek met fijn materiaal is te wijten aan de verdelingen van klei en kwarts, die ongemalen worden toegevoegd:



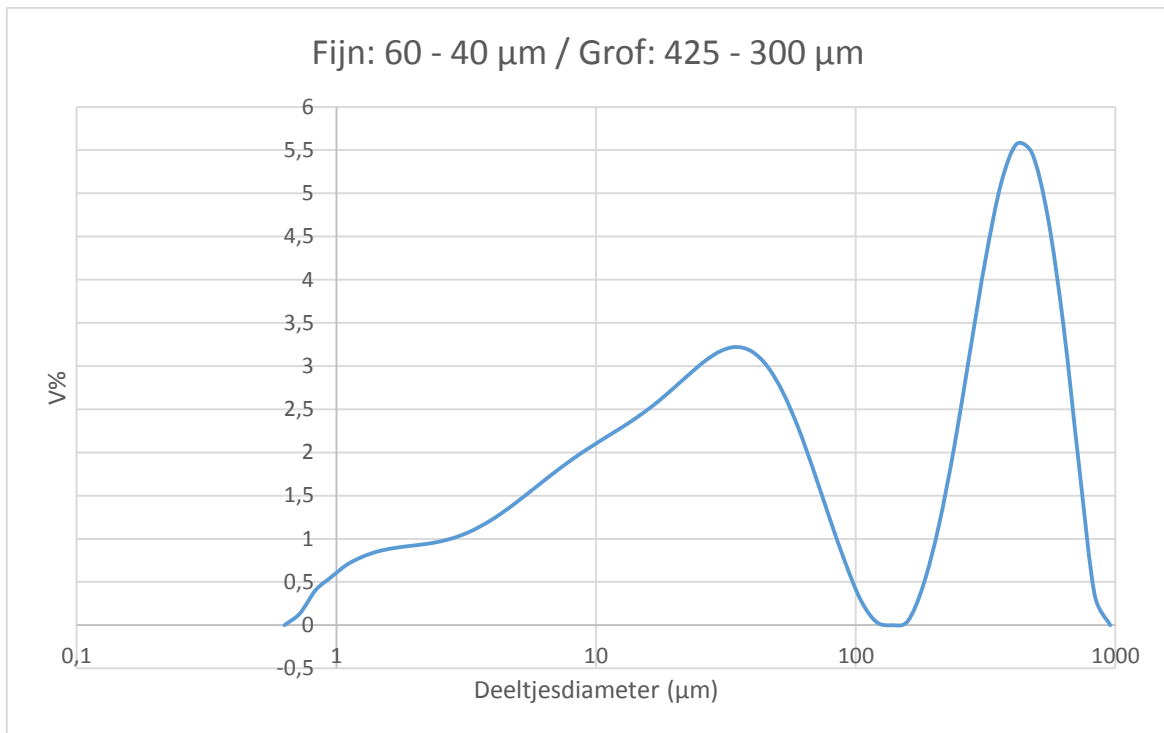
Figuur 43. Deeltjesgrootteverdeling kaolinitische klei



Figuur 44. Deeltjesgrootteverdeling kwartspoeder (SiO₂)

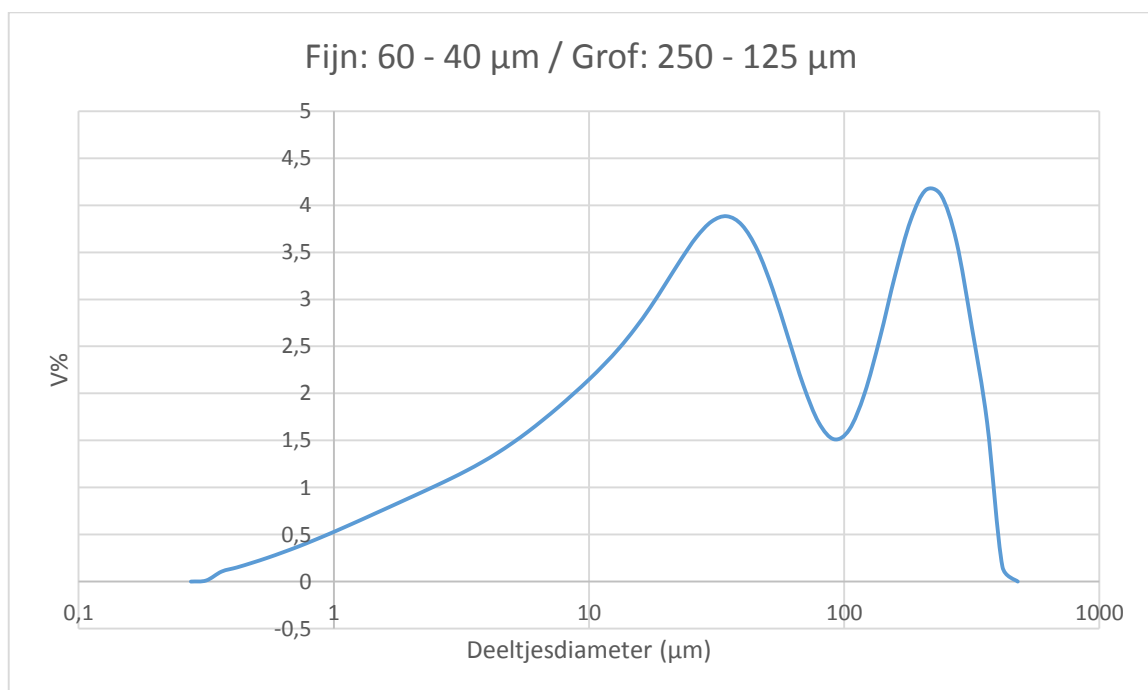
3.2.3. Variatie fijne frit

In een volgende stap werd nu een grove piek vastgehouden, maar de fijne frit werd nog fijner gemalen en gezeefd. Als grove frit wordt afgezeefd op 425 – 300 μm, terwijl het fijne materiaal nu genomen wordt op 60 – 40 μm. De vergelijking wordt gemaakt met zowel BLANCO A als BIMOD 3 (grof materiaal BIMOD 3: 425 – 300 μm):



Figuur 45. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 6

Net zoals in de vorige reeks experimenten werd de grove piek dan terug dichterbij de piek met fijn materiaal gebracht door het grof materiaal fijner te malen en te zeven. Doel is na te gaan of hier hetzelfde effect bekomen wordt. Als grof materiaal wordt nu afgezeefd op 250 – 125 μm terwijl het fijn materiaal afgezeefd wordt op 60 – 40 μm :



Figuur 46. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 7

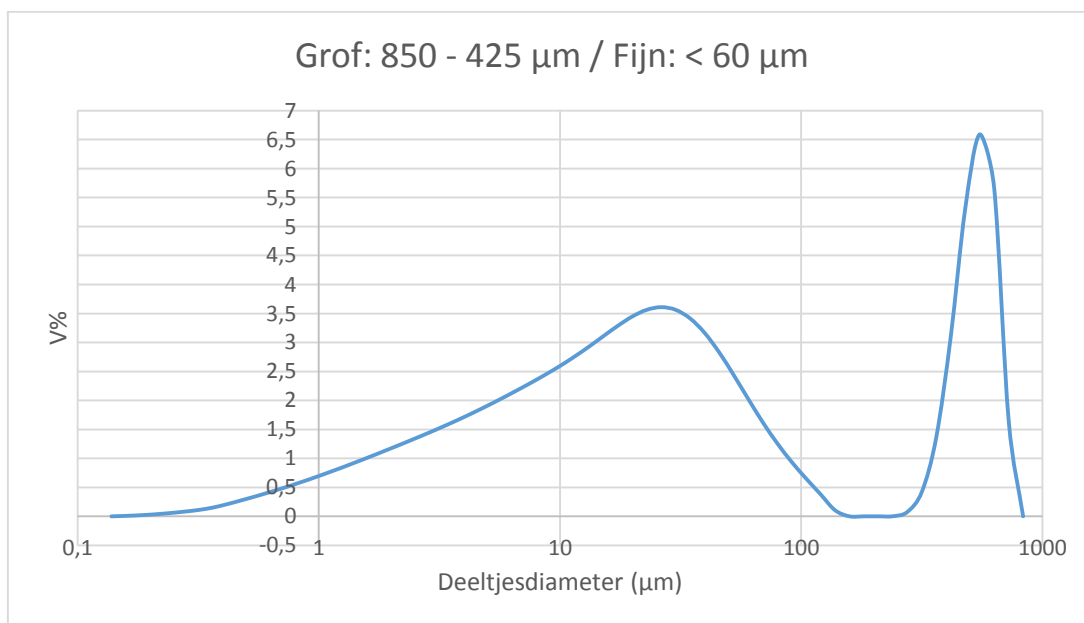
Tabel 10. Vergelijking meetwaarden BLANCO A met BIMOD 3, 6 en 7

	Korrel fijn(μm)	Korrel groot(μm)	Span (μm)	PU1(20x20)(g)	LT1(20x20)(s)	Dens.(g/ml)	Finesse	Ford cup(s)
Blanco A				119	10	1,88	8,5	16
BIMOD 3	80-90	425-300	210	104	11	1,88	9,8	8
BIMOD 6	60-40	425-300	260	78	9	1,88	10	5
BIMOD 7	60-40	250-125	65	112	6	1,88	9	15

Het is opnieuw duidelijk dat als de span groter wordt, het pick-up gewicht opnieuw afneemt (25,8 g) terwijl de looptijd zelfs nog 2 s wordt in gekort. Wanneer de grove piek dan opnieuw dichterbij de fijne piek wordt gebracht, is het duidelijk dat hetzelfde effect bekomen wordt als in de eerste 5 experimenten, namelijk dat de pick-up opnieuw verhoogt en de ford cup tijd opnieuw toeneemt, wat wijst op het viskeuzer worden van de suspensie. Hiermee wordt het belang van de span nogmaals bewezen.

3.2.4. Piekbreedtevariatie

In de derde stap werd onderzocht of het breder afzeven van zowel de grove als de fijne fracties een invloed hebben op de reologie van de suspensie. Dit werd onder meer getest om het zeven praktisch makkelijker te maken, dit kost namelijk minder tijd. De gebruikte grove fractie werd breder afgezeefd, namelijk op 850 – 425 μm . Het fijn materiaal werd afgezeefd op 60 μm , dus er is geen specifieke ondergrens voor het fijn materiaal.

**Figuur 47.** Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 8

Het resultaat wordt vergeleken met de andere verdelingen en in een samenvattende tabel gegoten:

Tabel 11. Vergelijkende tabel meetwaarden BLANCO A en BIMOD 1 t.e.m. 8

	Korrel fijn(μm)	Korrel groot(μm)	Span (μm)	PU1(20x20)(g)	LT1(20x20)(s)	Dens.(g/ml)	Finesse	Ford cup(s)
Blanco A				119	10	1,88	8,5	16
BIMOD 1	80-90	850-600	510	85	9	1,88	9,8	4
BIMOD 2	80-90	600-425	335	92	10	1,88	9,8	4
BIMOD 3	80-90	425-300	210	104	11	1,88	9,8	8
BIMOD 4	80-90	300-250	160	107	11	1,88	9,5	11
BIMOD 5	80-90	250-125	35	130	9	1,88	9	31
BIMOD 6	60-40	425-300	260	78	9	1,88	10	5
BIMOD 7	60-40	250-125	65	112	6	1,88	9	15
BIMOD 8	<60	850-425	365	69	7	1,88	9,8	5

Er vindt opnieuw een daling van het pick-up gewicht plaats en een korte looptijd van 7 s. De ford cup tijd bedraagt nu ook slechts 5 s, wat wijst op een lage viscositeit. Het blijkt dus dat verbreding van de pieken een kleine positieve invloed heeft op de reologie. Terzelfdertijd wordt het zeefproces versoepeld.

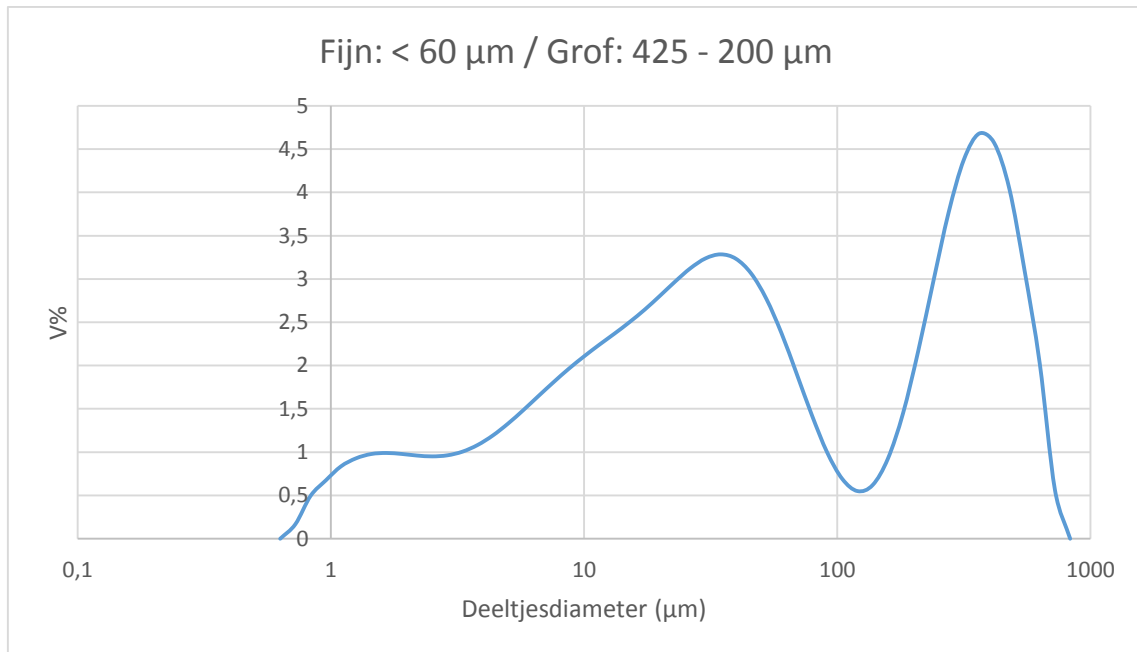
3.2.5. Toepassing in de klantenformule

De bevindingen van de 3 bovenstaande paragrafen worden nu toegepast op een reeds bestaande klantenformule. Het is de bedoeling om de reologie van de klantenformule waarvan de samenstelling vastligt, te verbeteren en dit zonder extra hulpstoffen toe te voegen.

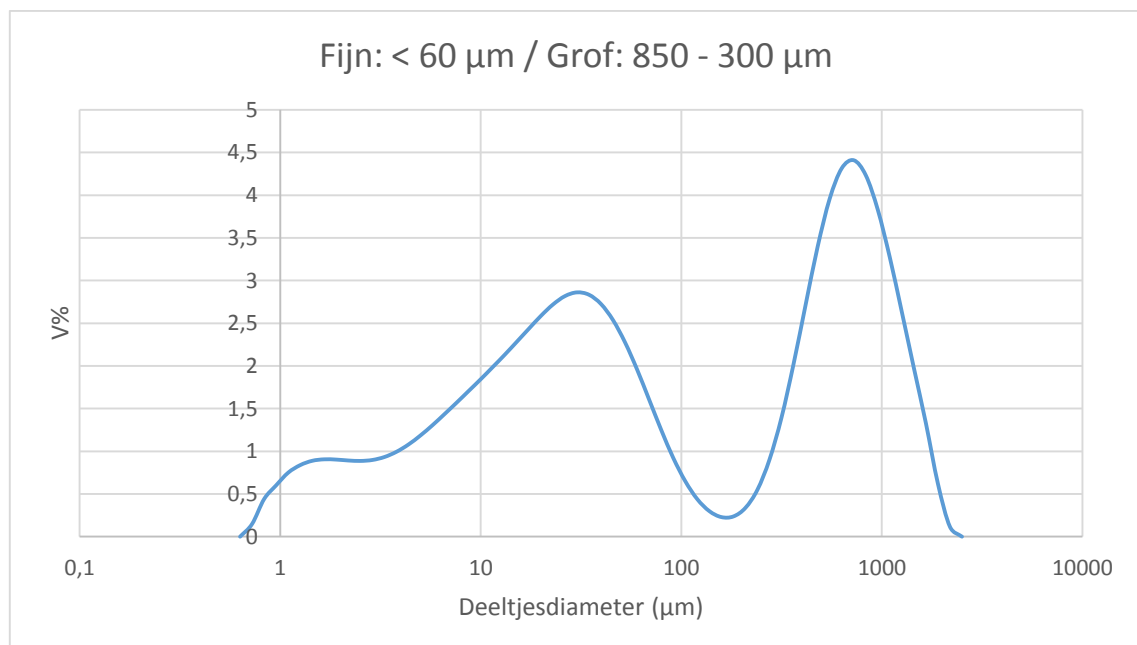
Tabel 12. Samenstelling klantenformule

Code	Frit%	Hoeveelheid (g)
GS 1567/1	50	500
VP15/1613	35	350
VP14/1819	15	150
H231	6	60
H902	0,3	3
H132	0,5	5
H209	0,25	2,5
H288	0,01	0,1
H191	0,1	1
H169	0,02	0,2
H226	40	400
H410	5	50
	totaal	1521,8
	m(grof)	380,5

In 2 experimenten werden zowel een grote span als brede pieken toegepast. Als fijn materiaal wordt enkel de fractie kleiner dan 60 μm genomen, als grove fracties eerst 425 – 200 μm en dan 850 – 300 μm . De resultaten van deze verdelingen werden vergeleken met de parameters die bekomen worden wanneer alle componenten van de klantenformule samen gemalen worden (Gausscurve). Aangezien de klant een hoge densiteit wenst, is aan deze premixen slechts 290 ml gedemineraliseerd water toegevoegd.



Figuur 48. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 9



Figuur 49. Deeltjesgrootteverdeling BIMOD 10

Bijhorende meetwaarden:

Tabel 13. Vergelijking meetwaarden klantenformule met BIMOD 9 en 10

	Korrel fijn(μm)	Korrel groot(μm)	Span (μm)	PU1(20x20)(g)	LT1(20x20)(s)	Dens.(g/ml)	Finesse	Ford cup(s)
Klantformule				133	18	1,975	8,9	/
BIMOD 9	<60	425-200	140	104	9	1,985	8,9	35
BIMOD 10	<60	850-300	240	101	9	1,976	9,8	10

(Klantformule = alle componenten samen gemalen)

Net zoals in de vorig paragrafen wordt een gunstig resultaat bekomen. Door de lage waterhoeveelheid en de invloeden van de verscheidene hulpstoffen wordt het verlagen van de viscositeit bemoeilijkt. De ford cup tijd van de normale klantenformule kon niet gemeten worden omdat de viscositeit van de suspensie te hoog is en niet uit de ford cup loopt. BIMOD 10 heeft tegenover BIMOD 9 slechts een klein verschil in pick-up gewicht, terwijl de ford cup tijd wel aanzienlijk afneemt. De hechting met het staal wordt dus in mindere mate aangetast, terwijl de viscositeit van de suspensie wel afneemt.

3.2.6. Invloed van klei en kwarts

Met een extra proef wordt nagegaan of het niet mee malen van klei en kwarts een invloed heeft op de reologie van de suspensie:

Tabel 14. Vergelijking meetwaarden BLANCO A met ongemalen klei en kwarts

	PU1(20x20)(g)	LT1(20x20)(s)	Dens.(g/ml)	Finesse	Ford cup(s)
Blanco A	119	10	1,88	8,5	16
ongemalen K & Q	93	12	1,88	8,5	12

Hieruit blijkt dat het niet mee malen van klei en kwarts wel degelijk een rol speelt. Het pick-up gewicht neemt af met 26,4 gram. Wellicht is deze daling toe te kennen aan het algemeen feit dat kleinere deeltjes de viscositeit en het pick-up gewicht van een suspensie doen toenemen en dat door het niet kleiner malen van de klei -en kwartsdeeltjes dit effect deels wordt uitgeschakeld (Malvern, 2011).

4. Besluit

Er werden verscheidene nieuwe hulpstoffen van Zschimmer & Schwarz getest, waaronder verdikkende stabilisatoren en ontstellende zouten. In het kader van dit onderzoek zijn enkel de ontstellers van belang geweest. De ontstellende stoffen kwamen onder de merknaam GIESSFIX en er werden 3 verschillende stoffen getest. De ontsteller op basis van natriumsilicaat (GIESSFIX 162) had eerder een stellend dan een ontstellend effect. De ontstellers op basis van fosfaten (GIESSFIX G1 en GIESSFIX PT91) hadden in lage concentraties (0,01 g/100 g frit) weinig effect, terwijl in hoge concentraties een sterk ontstellend effect waargenomen werd. In een concentratie van 0,05 g/100 g frit zijn deze ontstellers dus effectief, maar ze zijn te krachtig omdat de looptijden enorm verlengd werden. De klantenformule waarvan de viscositeit diende verlaagd te worden bevatte

daarnaast ook al groot aantal verschillende hulpstoffen, dus was het aangewezen om op een andere manier de viscositeit van de emailsuspensie te verlagen.

Door variatie van de deeltjesgrootteverdeling is het mogelijk om de viscositeit en andere suspensieparameters zoals het pick-up gewicht, looptijd en ford cup tijd te verlagen. Vervangen van een groot deel (25 m%) van de suspensie aan grove frit door alle fritten apart malen en zeven verandert de Gaussvormige deeltjesgrootteverdeling van een normale kogelmaling, in een bimodale deeltjesgrootteverdeling. Werken met een bimodaal systeem zorgt ervoor dat pick-up tijd en ford cup tijd significant kunnen verlaagd worden, terwijl de looptijd nauwelijks verandert. Het kleiner maken van de grove partikels heeft als gevolg dat de viscositeit van de suspensie over het algemeen verhoogd wordt, pick-up gewicht en ford cup tijd worden verlengd. Grafisch betekent dit dat van een bimodaal systeem steeds meer naar een unimodaal systeem gegaan wordt, de pieken komen dus steeds dichterbij elkaar. Wanneer een grove piek vastgehouden wordt en het fijn materiaal nog fijner gemalen wordt (de pieken schuiven terug uit elkaar), dan wordt hetzelfde effect bekomen. Hieruit kan worden geconcludeerd dat als het verschil in diameter tussen de grote en kleine deeltjes (= 'span') groter wordt, de viscositeit, pick-up gewicht en ford cup tijd worden verlaagd. Er kan ook gesteld worden dat als de middelste fractie van de deeltjes in een unimodaal systeem wordt verwijderd en vervangen door grof materiaal dit effect bekomen wordt. Het verbreden van de pieken heeft een klein positief effect op de viscositeit en maakt het maal –en zeefproces een stuk eenvoudiger. Daarnaast dient te worden opgemerkt dat het niet mee malen van klei en kwarts de reologie van de suspensie ook gunstig beïnvloeden, er wordt een daling in pick-up gewicht waargenomen. Deze resultaten werden toegepast op een reeds bestaande klantenformule. Dezelfde effecten traden op zoals bij BLANCO A het geval was, maar in kleinere mate. Al werden de streefwaarden niet bereikt, toch werd een significante viscositeitsdaling waargenomen.

Kort samengevat kan de reologie en meer specifiek de viscositeit van een boileremailsuspensie gunstig worden beïnvloed door:

- een bimodale deeltjesgrootteverdeling te gebruiken;
- met brede pieken;
- waartussen zich een grote span bevindt.

Praktisch betekent dit dat de grove en fijne fracties apart gemalen en afgezeefd dienen te worden, wat betekent dat er meer moet gemalen en gezeefd worden. Er is meer tijd en geld nodig om op deze manier te werken, maar als dit betekent dat er meer boilers per tijdseenheid kunnen worden geëmailleerd, is het toch economisch gunstig om op deze manier van werken. Een bijkomend voordeel is dat deze manier van werken niet enkel van toepassing is voor boileremails, maar ook voor andere emailcoatings zoals bij het dompelemailleren van potten en pannen, kunnen gebruikt worden. In de toekomst kan onderzoek gedaan worden naar de effecten die bekomen worden door niet 25%, maar lagere percentages grove frit te gebruiken.

VII. Literatuurlijst

ASTM International. (2004). Standard Test Methods for Fusion Flow of Porcelain Enamel Frits (Flow Button Methods). West Conshohocken, USA.

AZO Materials (2015). Particle size and particle size distribution. The measurement and modelling for ceramic casting slips – using the Mastersizer 3000 [on-line].
<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2794> (Datum van opzoeking: 31/05/2015)

Colloidal Dynamics. (1999). The Zeta Potential. Eveleigh, Australia.

Escubed Ltd. (2014). Particle size analysis by laser diffraction. [on-line]
[http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/particle_size_analysis_\(an003\)_laser_diffraction.pdf](http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/particle_size_analysis_(an003)_laser_diffraction.pdf) (Datum van opzoeking: 30/05/2015)

E. Van De Putte. (2011). Het serieuze werk: de niet-Newtoniaanse vloeistoffen. *Pumps and process magazine*, 13-15.

G. Trögel. (1992). Mit auftragsfreundlichem GruB Ihr Emailschlicker. Ingeborg Trögel Verlag, Leverkusen. 86 p.

Malvern. (2009). 10 ways to... Control rheology by changing particle properties (size, zeta potential and shape).

M. Larsson et al. (2012). Suspension stability: Why particle size, zeta potential and rheology are important. *Annual transactions of the Nordic rheology society*, 20, 209-214.

Mathscareers. (2015). Non-newtonian fluids. [on-line]
<http://www.mathscareers.org.uk/article/non-newtonian-fluids/> (datum van opzoeking: 30/05/2015).

Particle Analytical. (2015). Laser Diffraction Theory [on-line]. <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/particle-size-by-laser-diffraction/laser-diffraction-theory/> (Datum van opzoeking 30/05/2015)

PEMCO BRUGGE bvba. (2008). Pemco Enamel Manual. Pemco, Brugge, 275 p. (ISBN 978 – 90 – 9022988 – 1)

Stojanovic, Z., Markovic. S. (2012). Determination of Particle Size Distributions by Laser Diffraction. *Technics – New materials*, 21, 11 – 20.

W. E., Van Der Vliet. (1996). Praktisch gebruik van de rheologie in de emaileerindustrie. Ferro, Rotterdam, 122 – 130.

Zschimmer & Schwarz. Mechanisms of action of deflocculants and dispersants in ceramic bodies. Lahnstein, Germany.