

TPD-KM-RPT-90-034
14 juni 1990

**Grondstoffenonderzoek voor de grofkeramische
industrie**
**Laboratoriumonderzoek, verlaging van het
vormgevingswatergehalte**

Opdrachtnummer:
953.206-c

Aan:
Programma Commissie Bouwkeramiek

Auteurs:
J.W. de Jong
Ing. H. Gorter
Ing. J. van der Zwan

INHOUDSOPGAVE

1. SAMENVATTING	p.	3
2. INLEIDING		4
3. DE GRONDSTOFFEN, TOESLAGSTOFFEN EN ADDITIEVEN		6
4. WERKWIJZE EN KARAKTERISERINGSMETHODEN.		7
4.1 Inleiding		7
4.2 De droge grondstoffen		7
4.3 De 'plastische' massa		9
4.4 De groene steentjes		11
4.5 De gesinterde steentjes		12
5. RESULTATEN		16
5.1. Algemeen		16
5.2. De vermagering van de WON-klei door zilverzand en SON-klei		16
5.2.1. De 'droge' grondstoffen		16
5.2.2. De ' plastische' massa		22
5.2.3 De groene proefstukken		23
5.2.4. De gesinterde proefstukken		24
5.3. De invloed van additive A		30
5.3.1. De invloed op het vormgevingswatergehalte		30
5.3.2. De invloed op droog- en bakkrimp		32
5.3.3. De invloed op de buigtreksterkte		33
5.3.4. De invloed op de dichtheid en vrijwillige wateropname		34
6. DISCUSSIE EN CONCLUSIES		37
BIJLAGEN		41

1. SAMENVATTING

In dit rapport worden de experimentele resultaten gepresenteerd van het onderzoek naar de verlaging van het vormgevingswatergehalte van kleimassa's. Hierbij worden plastische kleien door middel van een mageringsmiddel minder plastisch gemaakt. In een volgende fase worden de eventueel te weinig plastische massa's met behulp van een plastificeerder op de gewenste plasticiteit gebracht.

Uiteindelijk zal dit resulteren in een goed verwerkbare massa met minder vormgevingswatergehalte, dus ook in een massa met minder te verdampen water.

2. INLEIDING

In het eerste rapport no. 953.206-a van 9 augustus 1989 is een uitvoerig overzicht gegeven van de hulpstoffen, toeslagstoffen en additieven die ooit in de kleimassa's zijn verwerkt. Het betrof hierbij zowel laboratorium-experimenten en semi-praktijk proeven als daadwerkelijke grootschalige produktiegegevens met niet klei-achtige toevoegingen aan de keramische massa. Een van de conclusies van dit literatuuroverzicht is, dat het verbeteren van één technologische eigenschap door het toevoegen van een of andere toeslagstof veelal gepaard gaat met een verslechtering van een andere even belangrijke technologische eigenschap.

In het eerste rapport werden uiteindelijk twee vragen geformuleerd die als leidraad zouden dienst doen bij het laboratorium-vervolgonderzoek. Achtergrond is hierbij de in de toekomst spelende problematiek van de geringere beschikbaarheid van 'bruikbare' kleien en de toenemende druk om minder bruikbare, te magere of te plastische kleien te verwerken.

De vragen waren als volgt geformuleerd:

- Hoe zijn de te magere kleien het beste (technisch) en bedrijfseconomisch te plastificeren?
- Hoe zijn de te vette kleien het beste of het goedkoopste te mageren en waarmee?

Om de vraagstelling te verduidelijken volgt hier nog een korte toelichting: Het 'vervetten' van een magere massa gaat gepaard met het toevoegen van meer vormgevingswater. Men verkrijgt aldus een beter verwerkbaar, plastische massa, met wellicht (te) veel water welke er uit moet bij het drogen. De vraag is hier dus met welke middelen dit watergehalte verlaagd kan worden (minder klei of een plasticiteitsverhoger?). Bij het mageren van een vette klei met bijvoorbeeld zand, wordt het vormgevingswatergehalte verlaagd. De plasticiteit bij een zelfde, oorspronkelijk watergehalte is ook veelal lager. Het eerste is gunstig, de tweede eigenschap is minder gewenst.

Men wil dus de plasticiteit bevorderen, verhogen door het toevoegen van kleine hoeveelheden plasticizers e.d.

Deze vraagstellingen zijn vertaald in een vrij omvangrijk onderzoek aan twee 'extreme' Nederlandse kleien: een vette klei (code: WON) en een magere leemklei (code: SON).

Deze massa's zijn onderling gemengd of vermagerd, gekarakteriseerd op grondstofeigenschappen, eigenschappen van het groene produkt, drooggedrag, vormgevingsgedrag en eigenschappen van het gesinterde produkt.

Tevens is de vette WON-klei met verschillende hoeveelheden (tot 50%) fijn zand gemagerd en daarna volledig gekarakteriseerd.

Beide kleien zijn daarnaast onderzocht op hun mogelijkheden om ze met een plastificeermiddel te verwerken, en vorm te geven. Op deze wijze zou ook het vormgevingswatergehalte verlaagd kunnen worden. Daartoe wordt aan beide kleien een geringe hoeveelheid additive A toegevoegd. Deze plastificeerder moet als smeermiddel en binder werken, maar is in feite, colloïd chemisch gezien, een schutcolloïd met gedeeltelijk flocculerende, gedeeltelijk deflocculerende eigenschappen (Ca-binder).

3. DE GRONDSTOFFEN, TOESLAGSTOFFEN EN ADDITIEVEN

Als uitgangsmassa's zijn gekozen twee Nederlands kleien die qua korrelgrootteverdeling, mineralogie e.d. ver uit elkaar liggen.

De twee onderzochte kleien zijn in hoeveelheden van 300 kg bij de fabrieken opgehaald, en door het Technisch Centrum voor de Keramische Industrie (TCKI) in De Steeg gedroogd en gemalen.

De droge, poedervormige klei diende TNO als uitgangsmateriaal.

De kleien zijn door TNO gekarakteriseerd. De meetmethodieken worden in hoofdstuk 4 beschreven; de resultaten worden in de hoofdstuk 5 vermeld en in 6 bediscussieerd.

Daarnaast is als toeslagstof gekozen een fijnkorrelig zilverzand (code Qf).

Dit zand is geleverd door Janssen Eggels B.V.

De specificaties van de leverancier worden vermeld in bijlage 1 op bladzijde 41 (De deeltjesgrootteverdeling wordt in figuur 3, par. 5.1. weergegeven.)

Als plasticiteitsverhogende additief is gekozen voor Additive-A.

Deze stof is wellicht niet erg bekend in Nederland.

Veelal wordt hier gewerkt met een plastificeerder onder de naam Wafex. Deze stof is evenwel van de zelfde leverancier, en chemisch gezien vrijwel indentiek aan additive-A. Gekozen is voor het add. A vanwege de vele (buitenlandse) publikaties waarin de ervaringen worden vermeld met het additief. Deze ervaringen kunnen als referentie dienen voor onze eigen experimenten.

De specificaties van de fabrikant Holmens Bruk AB worden vermeld in bijlage 2 op bladzijde 42.

4. KARAKTERISERING EN WERKWIJZE

4.1. Inleiding

Van de twee uitgangsmassa's (WON en SON) en de mengsels die daaruit zijn samengesteld, zijn bij dezelfde verwerkbaarheid (Pfefferkornresthoogte van 11 mm) handvormsteentjes gemaakt. Van de droge massa's, plastische massa, gedroogde steentjes en gesinterde steentjes zijn een aantal karakteristieken bepaald. In de volgende paragrafen worden de meetmethoden besproken.

Ook bij het afzonderlijk onderzoek naar de invloed van een plastificeerder (additive A) op zowel SON- als WON klei is de hier beschreven werkwijze gevolgd.

4.2. De droge grondstoffen

Van de "droge" massa's zijn de volgende materiaaleigenschappen gemeten.

- chemische samenstelling
- specifiek oppervlak
- korrelgrootteverdeling
- thermografische analyse.

De chemische analyses zijn uitgevoerd door het TCKI in De Steeg.

Van de kleimengsels zijn het specifiek oppervlak en de korrelgrootteverdeling zowel gemeten als berekend. Voor de berekening van deeltjesgrootteverdelingen en de specifiek oppervlakken van de mengsels is uitgegaan van de meetresultaten aan de twee uitgangsmaterialen.

Specifiek oppervlak

Onder het totaal specifiek oppervlak van klei wordt verstaan, het totale uitwendige en inwendige oppervlak van alle deeltjes in een massa-eenheid droge klei, dat voor adsorptie van polaire moleculen toegankelijk is.

Het specifiek oppervlak van de massa wordt bepaald door middel van de waterdampadsorptiemethode. Hiervoor wordt de waterdampadsorptie (het evenwichtwatergehalte) van het analysemonster onder gelijke omstandigheden vergeleken met die van een of meer referentiemonsters waarvan het specifiek oppervlak bekend is.

Het evenwichtswatergehalte wordt vastgesteld door de te onderzoeken monsters en de referentiemonsters een bepaalde tijd in ruimte met een constante temperatuur (20 °C) en relatieve vochtigheid (75%) te plaatsen. Door een vochtbepaling aan de monsters na het bereiken van evenwicht kan het evenwichtswatergehalte berekend worden.

Korrelgrootteverdeling

De metingen naar de korrelgrootteverdeling van de massa's zijn door middel van sedimentatietechnieken uitgevoerd.

Enkele massa's zijn ook bij het Technisch Centrum voor de Keramische Industrie geanalyseerd. De resultaten van de 2 methoden zullen naast elkaar worden gezet en bediscussieerd in de hoofdstukken 5 en 6.

Voor de deeltjesgrootteverdeling uitgevoerd bij de TNO afdeling Keramiek worden de massa's gesuspenseerd in een waterige oplossing van natriumpyrofosfaat (1 gram/liter). Na het suspenderen zijn de massa's 4 minuten ultrasoon getrild met behulp van een ultrasoon trilhoorn (sonifier 250).

De deeltjesgrootteanalyses zijn uitgevoerd met de Micromeritics Sedigraph 5100.

De korrelgrootteverdeling van kleideeltjes tussen 100 µm en 0,1 µm kan relatief gemakkelijk en in een korte tijd gemeten worden met dit instrument. De meettijd van 100 µm tot 1 µm bedraagt enkele minuten, de meettijd tot 0,1 µm bedraagt ongeveer een uur. De maximale diameter die gemeten kan worden is afhankelijk van de gemiddelde dichtheid van de vaste stof en de dichtheid van vloeistof waarin de stof wordt gesuspenseerd.

Door een vloeistof met een hogere dichtheid dan van water te kiezen is het mogelijk om ook de korrelgrootteverdeling van kleimassa's tussen 300 μm en 100 μm te meten.

Omdat de kleimonsters in water gesuspendeerd worden, is het noodzakelijk dat de suspensies afgezeefd worden op 125 μm voordat deze in de Sedigraph gemeten worden. De zeefresten worden teruggewogen en in de verdere meetresultaten verwerkt.

De Sedigraph bepaalt door middel van een zeer platte röntgenbundel de concentratie deeltjes die zich nog op een bepaalde hoogte in de suspensie bevinden. De signalen worden verwerkt tot een cumulatief massapercentage vs deeltjesgrootte. Om een zo kort mogelijke analysetijd te verkrijgen wordt de sedimentatiecel zodanig omlaag bewogen dat de effectieve sedimentatiediepte omgekeerd evenredig is met de verstreken tijd.

Thermografische analyse (TGA)

De thermografische analyse's zijn uitgevoerd in een uitstookoven met gewichtregistratie. De oven wordt met een opwarmingsnelheid van 30 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ opgewarmd van kamertemperatuur tot 1000 $^{\circ}\text{C}$. De temperaturen en gewichtsveranderingen worden geregistreerd. Deze data worden verder met behulp van een PC verwerkt tot grafieken met daarin de procentuele gewichtafname vs temperatuur.

(Daar waar dehydratatie, verbranding of ontleding optreedt, vindt een sterke gewichtsafname plaats.)

4.3. De "plastische" massa

Van de plastische massa's zijn de volgende karakteristieken bepaald:

- de Pfefferkorncurve,
- het vormgevingswatergehalte,
- visuele beoordeling van de plastische massa.

Aan de te verwerken massa's wordt water toegevoegd om tot een consistentie te komen die voldoende is om de massa's te laten mauken. De massa's zijn ten minste 24 uur gemaakt voordat de Pfefferkorncurve bepaald wordt. Als laatste meetpunt is gekozen voor het watergehalte welke overeenkomt met een Pfefferkornresthoogte van ± 11 mm, dit is de consistentie waarbij de massa's tot steentjes worden verwerkt.

De PVC-vorm waarin de handvormsteentjes worden gemaakt heeft de volgende afmetingen: 113 mm x 54 mm x 27 mm.

Pfefferkorncurve

De Pfefferkorn-stuikproef is een meetmethode voor de bepaling van de consistentie van een kleimassa. Met het Pfefferkornapparaat wordt een cilindrisch proefstuk (dia. 33 mm, hoogte 40 mm) aan een stuikproef onderworpen. De stuik wordt te weeg gebracht door een vlakke schijf met een gewicht van 1192 gram, die van een hoogte van 186 mm op het proefstuk valt. Het quotiënt van de oorspronkelijke hoogte en de hoogte na de stuik is een maat voor de consistentie. In de resultaten wordt de resterende hoogte van het gestuikte proefstuk in mm weergegeven in plaats van de consistentie. Het verloop van deze "Pfefferkornresthoogte" met het watergehalte van de kleimassa blijkt over een ruim consistentietraject nagenoeg linear te zijn.

Het watergehalte van de massa's is gevarieerd van het "mauk-watergehalte" tot aan het vormgevingswatergehalte.

De berekende consistentiestabiliteit is de hoeveelheid water, uitgedrukt in procenten van de droge massa, die nodig is voor een resthoogteverandering van één millimeter.

De getalwaarde is van belang voor het vaststellen van de toelaatbare spreiding van het vormgevingswatergehalte.

...

Vormgevingswatergehalte

Het vormgevingswatergehalte wordt gemeten aan de twee laatste stuikmonsters met een Pfefferkornresthoogte ± 11 mm.

Aan de gemaakte steentjes zelf is het vormgevingswatergehalte niet voldoende nauwkeurig te meten, omdat tijdens het drogen van de steentjes vormgevingszand van de steentjes valt.

4.4. De groene steentjes

Van de massa's met een consistentie van 11 mm worden ieder 15 handvormsteenjes gemaakt. Voor de vormgeving worden de massa's zo goed mogelijk ontlucht door de klei te walken. Alle steentjes krijgen een krimpmaat en een code. Tevens wordt van iedere massa een proefstuk gemaakt voor een dilatometerproef; dit proefstukje wordt op dezelfde manier gedroogd als de steentjes.

Van de groene steentjes worden de volgende karakteristieken bepaald:

- de totale droogkrimp en de nakrimp,
- de buigtreksterkte,

Droogkrimp

De proefsteentjes worden 24 uur in het laboratorium gedroogd.

De steentjes worden vervolgens 3 x 24 uur bij 40 °C gedroogd en nagedroogd gedurende 48 uur bij 105 °C.

Na het drogen bij 40 °C en 105 °C wordt de lineaire krimp bepaald.

De krimp bij 105 °C is de totale krimp en het verschil tussen de krimp bij 40 °C en 105 °C is de nakrimp.

Deze metingen worden aan alle 15 steentjes van één massa verricht.

Buigtreksterkte

De buigtreksterkte wordt bepaald aan de proefsteentjes nadat deze gedroogd zijn bij 105 °C. Van iedere massa worden 4 steentjes getest.

De sterktemetingen zijn uitgevoerd door middel van driepuntsbuigproeven. De krachttoename per tijd van de bank is bij alle proeven 0,1 kN/s.

De afstand tussen de opleggers bedraagt 56 mm.

De driepuntsbuigsterkte wordt als volgt berekend:

$$\text{MOR} = \frac{3 \cdot F_{(b)} \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad [\text{N/mm}^2]$$

Hierin is:

MOR = driepuntsbuigsterkte (Eng: Modulus of Rupture)

$F_{(b)}$ = breekkracht in N,

L = afstand tussen de dragers in mm,

b = breedte van het proefstuk in mm,

d = dikte van het proefstuk in mm.

4.5. De gesinterde steentjes

Voordat de gedroogde steentjes gebakken worden, wordt de dilatatiecurve bepaald m.b.v. de verticale Netzsch-dilatometer. Hiervoor is een apart proefstuk gemaakt, zie par. 4.4.

Van elke massa zullen bij 2 verschillende temperaturen 5 steentjes gesinterd worden. De keuze van de 2 temperaturen wordt gemaakt aan de hand van de dilatometercurve van de betreffende massa.

..

Van de gesinterde steentjes worden verder de volgende karakteristieken bepaald:

- de bakrimp,
- kleur en klank,
- de schijnbare dichtheid,
- de buigtreksterkte,
- de vrijwillige wateropname.

Dilatometercurve

De metingen worden uitgevoerd aan cilindrische proefstukken (diameter 22 mm, hoogte \pm 25 mm). De dilatatie/contractie van het proefstuk, geplaatst in een verticale buisoven, wordt d.m.v een Al_2O_3 -meetstaaf overgebracht op een inductieve verplaatsingsopnemer. Via een versterker en een AC/DC-converter worden de signalen (verplaatsing en temperatuur) ingelezen in een PC welke de data uitwerkt in een grafiek: temp. v.s. procentuele dilatatie/contractie.

De dilatometercurve is bij uitstek geschikt voor de beoordeling van het bakgedrag van kleimassa's. De curve geeft bijvoorbeeld aanwijzingen over de scheurgevoeligheid van de massa bij temperatuurschommelingen in het opwarmtraject tot 650 °C. Bij dilataties groter dan 1 % is de massa in dit opzicht gevoelig te noemen.

Verder kan aan de hand van de dilatometercurve de temperatuur worden vastgesteld, waarbij de sintering begint.

Om de curven van de verschillende massa's met elkaar te kunnen vergelijken is het belangrijk dat alle proefmonsters op dezelfde manier gevormd worden.

(De vormgeving is besproken in paragraaf 4.4.)

De curven van eenzelfde massa op 2 verschillende manieren verwerkt tot een proefstuk (droogpersen en handvorm), zullen dan ook verschillen vertonen.

Van de SON-klei zijn proefmonsters voor de dilatometer gemaakt zowel via de methode van plastische vormgeving als middels het persen van droge klei tot het proeflichaam met de gewenste afmetingen.

Bakkrimp

De bakkrimp wordt op dezelfde manier gemeten als de droogkrimp.

Deze metingen worden verricht aan 5 steentjes die bij dezelfde temperatuur gesinterd zijn.

Schijnbare dichtheid

De schijnbare dichtheid van het gesinterde produkt wordt gemeten aan 5 steentjes.

De schijnbare dichtheid wordt bepaald door het gewicht van de betreffende steentjes op drie manieren te meten:

- droog in lucht,
- verzadigd met water in lucht,
- ondergedompeld in water.

Hieruit wordt de dichtheid als volgt berekend:

$$\rho_2 = \frac{W_{(l)}}{(W_{(v1)} - W_{(w)})} \times \rho_1$$

Hierin is:

- ρ_2 = schijnbare dichtheid van het gesinterde produkt in kg/dm^3 ,
- $W_{(l)}$ = het gewicht van het produkt, in lucht in kg,
- $W_{(w)}$ = het gewicht van het produkt, gemeten in water in kg,
- $W_{(v1)}$ = het gewicht van het produkt, verzadigd met water gemeten in lucht in kg,
- ρ_1 = dichtheid van water in kg/dm^3 .

Buigtreksterkte

De buigtreksterkte wordt aan 4 steentjes die bij dezelfde temperatuur gesinterd zijn, bepaald.

De testmethoden, en de berekening van de sterkte vanuit de gemeten bezwijkkracht zijn hiervoor al beschreven bij de bepaling van de droogbreuksterkte, zie paragraaf 4.4.

Vrijwillige wateropname

Onder de relatieve vrijwillige wateropname (W_n) van een proefstuk wordt verstaan de hoeveelheid water die een proefstuk opneemt bij verandering van de conditie 'droog' (drogen tot constante massa bij 105 °C) in de conditie 'nat'. Onder de conditie 'nat' wordt verstaan de conditie die wordt bereikt door de proefstukken gedurende twee etmalen onder water van kamertemperatuur te bewaren.

De vrijwillige wateropname (schijnbare porositeit) wordt als volgt berekend:

$$W_{(n)} = \frac{m_n - m_d}{m_d} \times 100 \% \quad (\bar{m}/m_d), \quad \text{berekend als gewichtspercentage}$$

$$W(n) = \frac{m_n - m_d}{m_d - m_{nw}} \times 100 \% \quad (V/V), \quad \text{berekend als volumepercentage.}$$

Hierin is:

- W_n = de vrijwillige wateropname in %,
- m_d = de massa van het droge proefstuk in kg,
- m_n = de massa van het proefstuk in natte conditie in kg,
- m_{nw} = de massa van het proefstuk in de conditie nat bepaald onder water in kg.

In par. 5.4. wordt de vrijwillige wateropname weergegeven in volumeprocenten.

5. RESULTATEN

5.1. Algemeen

In dit hoofdstuk worden de experimentele resultaten behandeld, en zoveel mogelijk gegroepeerd weergegeven in grafieken.

Gezien de tweeledige opzet van het hier beschreven onderzoek worden de resultaten aan de twee basiskleien en de daaruit samengestelde mengsels in paragraaf 5.2. behandeld. De experimentele resultaten na toevoeging van een plastificeerder aan zowel de vette als de magere klei worden in paragraaf 5.3 besproken.

Zoals in het begin van hoofdstuk 4 al vermeld is de gevolgde werkwijze voor de beide deelonderzoeken identiek.

5.2. De vermagering van de WON-klei met zilverzand en SON-klei

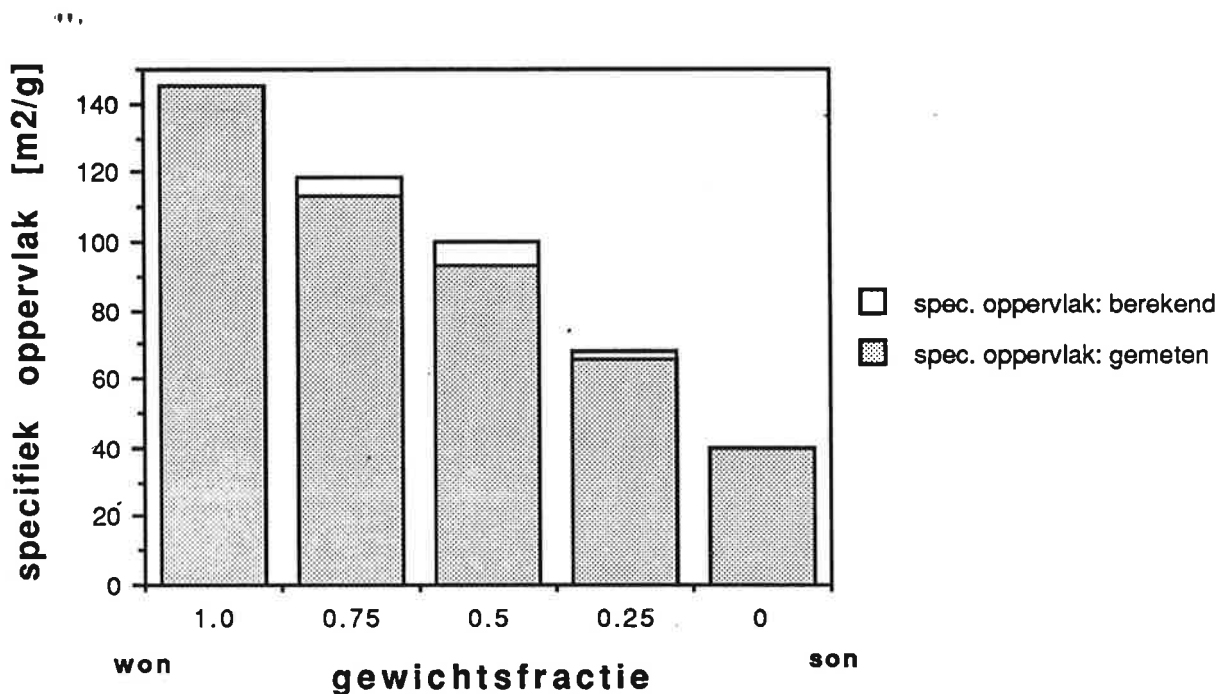
5.2.1. De 'droge' grondstoffen

Chemische samenstelling.

De chemische analyses van de SON en WON klei zijn uitgevoerd door het TCKI, de resultaten worden in bijlage 1 vermeld.

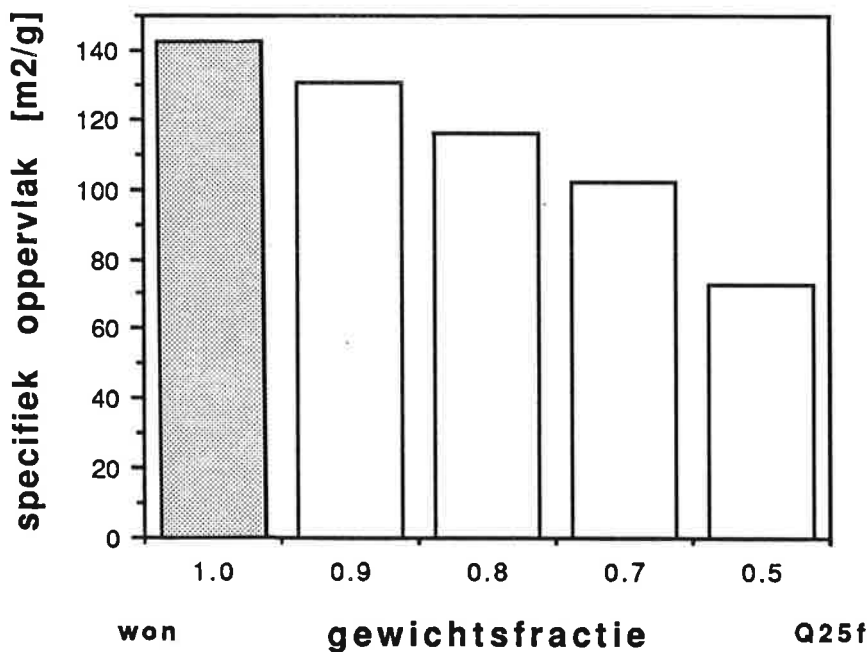
Specifiek oppervlak.

Het specifiek oppervlak van de SON, WON en de mengsels van beide kleien zijn gemeten. Van de mengsels zijn de specifieke oppervlakken ook berekend. De resultaten staan in figuur 1.



Figuur 1 Specifiek oppervlak vs massasamenstelling

Van de mengsels WON/Q25f zijn de specifieke oppervlakken alleen berekend. De resultaten staan in figuur 2. Het specifiek oppervlak van de 100 % WON is (zoals in fig. 1 is vermeld) gemeten.



Figuur 2 Specifiek oppervlak vs massasamenstelling

..

Korrelgrootteverdeling.

De korrelgrootteverdeling van fijnkeramische kleien is door de afdeling Keramiek in het verleden altijd met de Sedigraph bepaald.

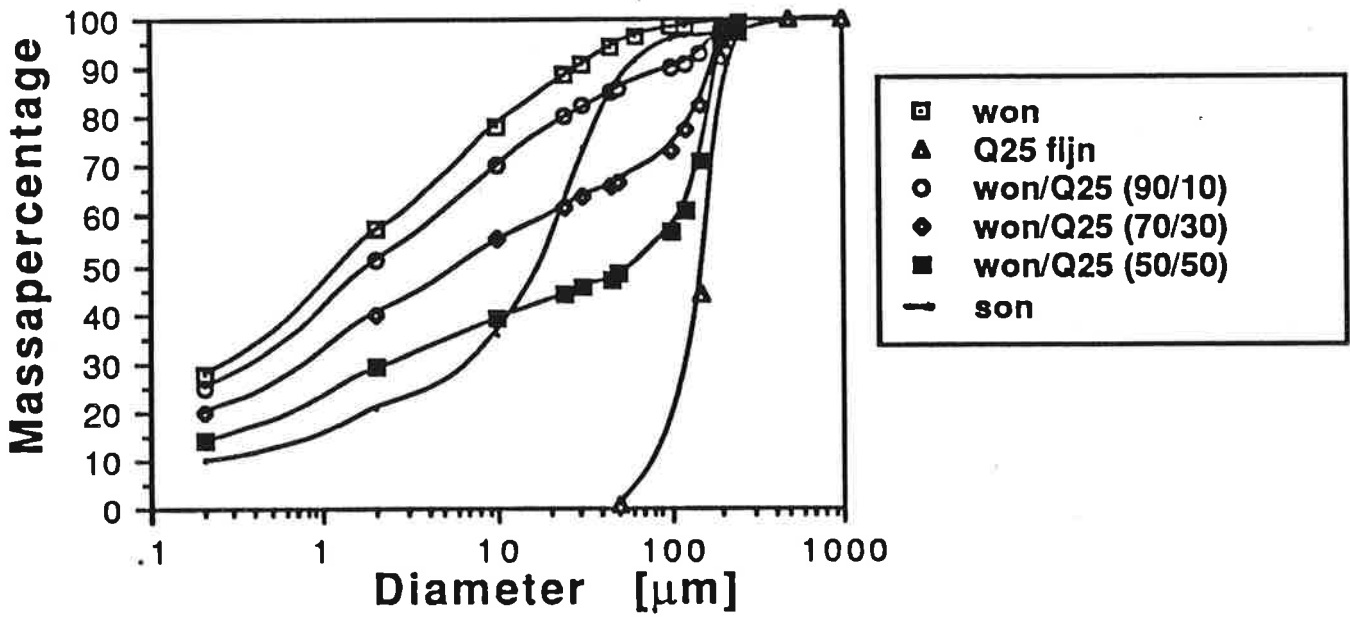
Omdat dit apparaat in de grofkeramische praktijk zelden of nooit wordt gebruikt, en de wel toegepaste en gebruikelijke meetmethoden in de praktijk afwijkende resultaten opleverden, werden een aantal massa's die m.b.v. de Sedigraph gemeten zijn opgestuurd naar het TCKI en daar ook gemeten middels de 'eigen' geautomatiseerde sedimentatiemethode.

In figuur 3 en 4 worden de resultaten weergegeven van de metingen m.b.v. de Sedigraph en de berekeningen uitgaande van de gemeten curven van de uitgangsmaterialen.

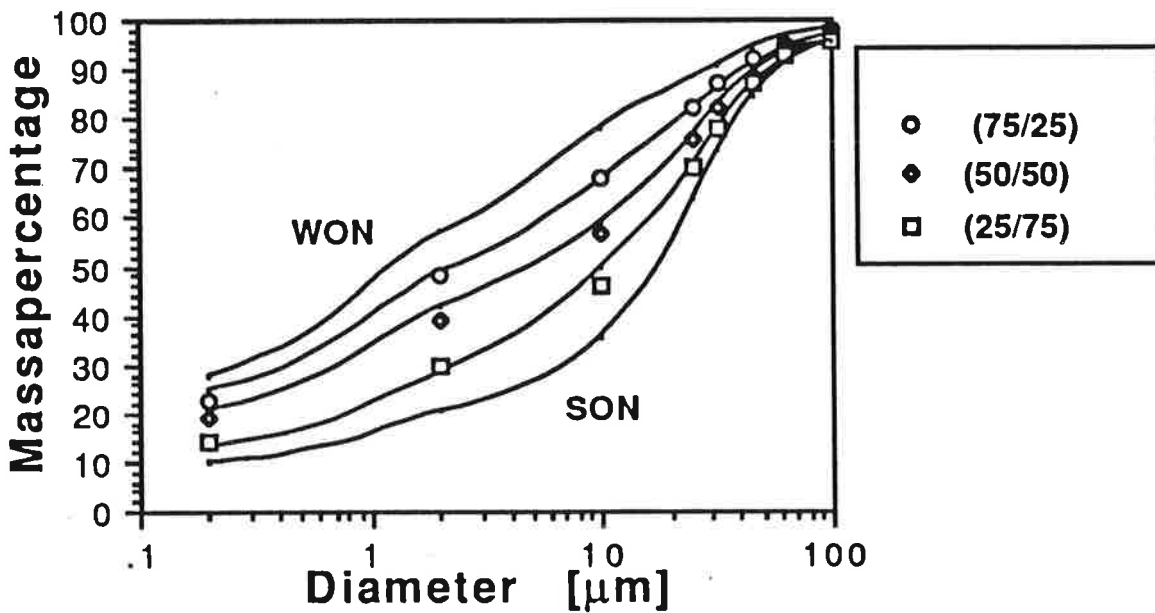
De verdelingscurve van de WON en SON klei zijn m.b.v. de Sedigraph gemeten. De korrelgrootteverdeling van het zand is een specificatie van de leverancier. De korrelgrootteverdelingen van de WON/Q25f mengsels zijn berekend uit de gegevens van de uitgangsmaterialen.

De verdelingscurve van de WON en SON klei zijn m.b.v. de Sedigraph gemeten. De getrokken lijnen zijn gebaseerd op de Sedigraph metingen. De weergegeven punten zijn berekend op grond van de twee basislijnen WON en SON.

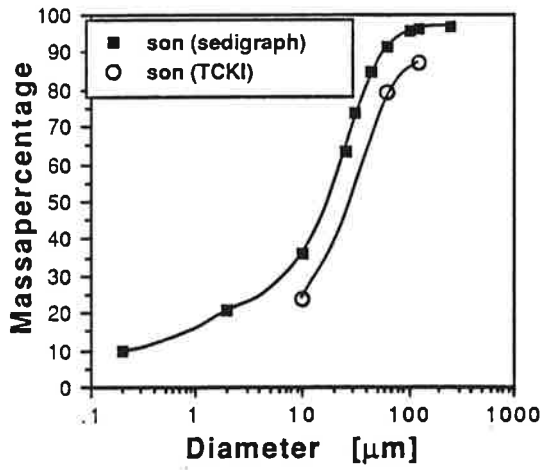
In figuur 5 t/m 7 worden de resultaten van zowel de afdeling Keramiek als het TCKI weergegeven van de SON, WON en een SON/WON mengsel.



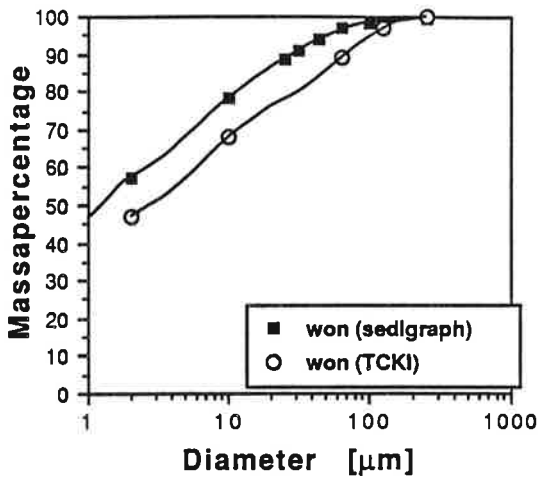
Figuur 3
 Korrelgrootteverdeling WON/Q25f en SON.



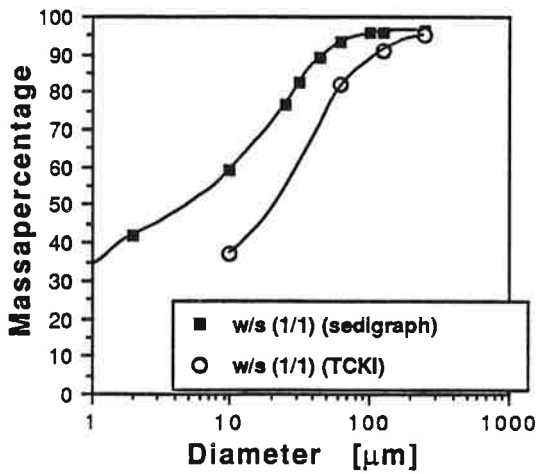
Figuur 4
 Korrelgrootteverdeling WON/SON.



Figuur 5 Korrelgrootteverdeling SON



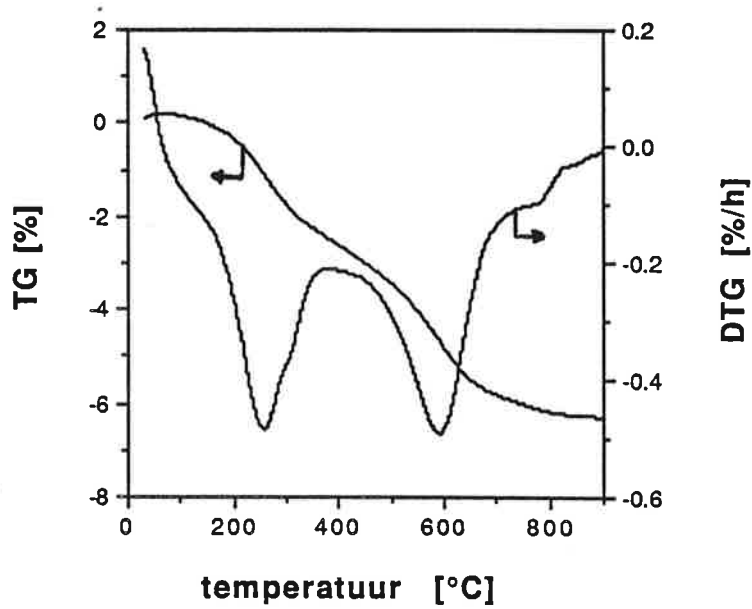
Figuur 6 Korrelgrootteverdeling WON



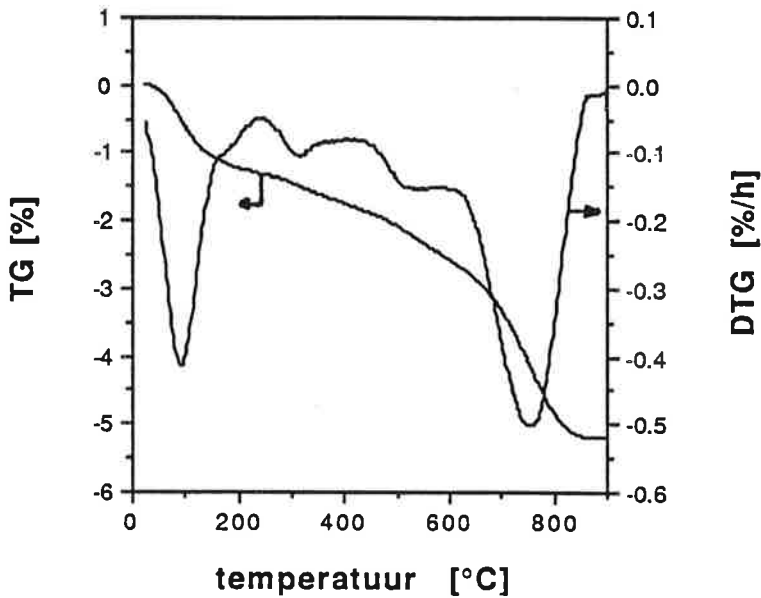
Figuur 7 Korrelgrootteverdeling WON/SON

Thermografische analyse.

Alleen van de twee uitgangskleien zijn de TG en DTG bepaald. Deze worden weergegeven in figuur 8 en 9. Voor beide metingen bedroeg de opwarmingssnelheid 30 °C/h.



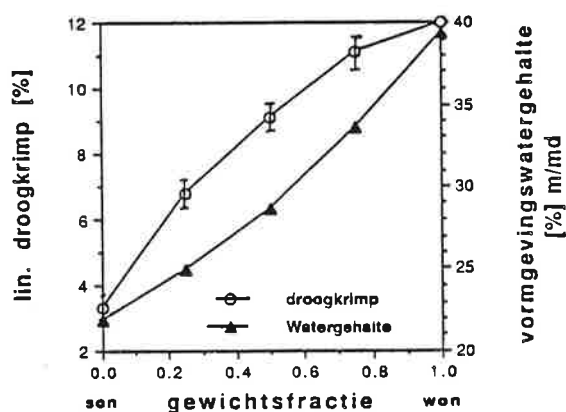
Figuur 8 De thermografische analyses van WON



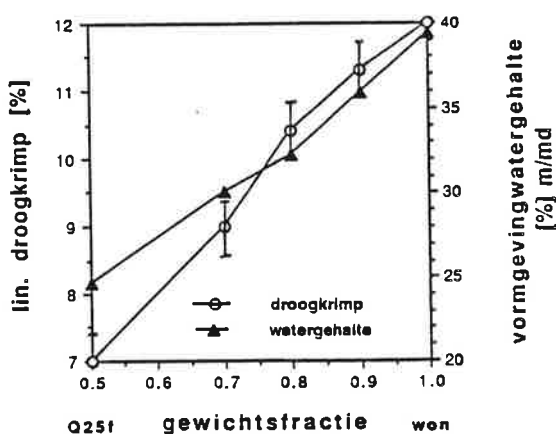
Figuur .9 De thermografische analyses van SON

5.2.2. De 'plastische' massa

De Pfefferkorncurven van de massa's worden hier niet weergegeven. In figuur 10 en 11 staan wel de watergehalten van de massa's behorende bij een consistentie van 11 mm. Tevens worden in dezelfde figuren de lineaire droogkrimp van de massa's weergegeven.



Figuur 10 Lineaire droogkrimp en vormgevingswatergehalte vs massasamenstelling SON/WON



Figuur 11 Lineaire droogkrimp en vormgevingswatergehalte vs massasamenstelling WON/Q25f

De vette klei was zeer moeilijk te verwerken en vorm te geven; mageren met fijn zand of met de SON leverde massa's op die beter te verwerken waren. De gemagerde WON met 50 % fijn zand of SON waren het gemakkelijkst te verwerken.

5.2.3. De groene proefstukken

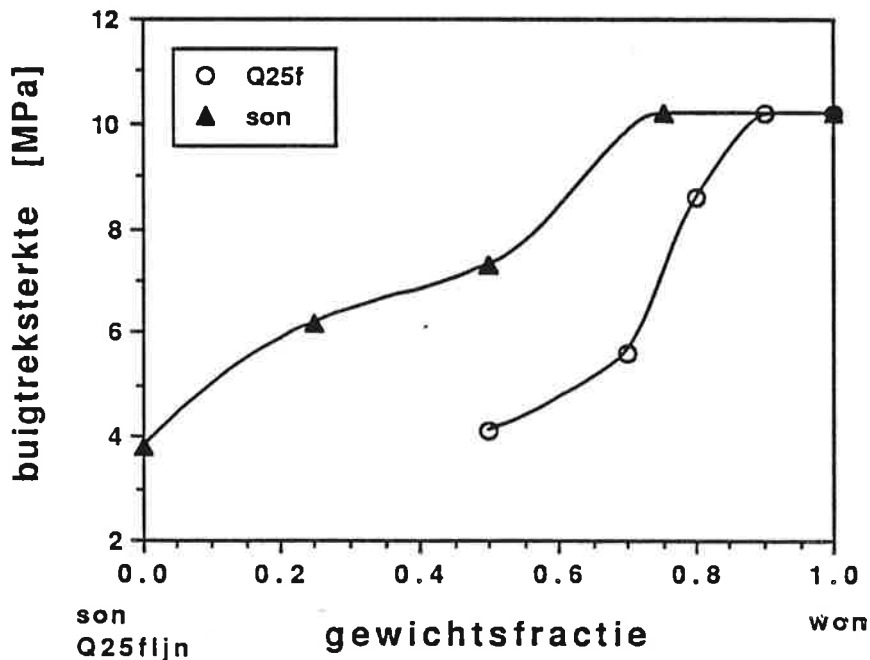
Alle proefstukken waren krom, hetgeen hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt werd door het moeizaam lossen uit de handvorm. Het midden van de proefstukken bleek makkelijker te lossen uit de handvorm. De kromming in het product die hierdoor onstond, werd tijdens het drogen versterkt.

De totale lineaire droogkrimp en de nakrimp.

De totale lineaire droogkrimp werd reeds weergegeven in figuur 8 en 9. De nakrimp gemeten aan de proefsteentjes van de verschillende massa's varieerde van 0 % tot 0,2 %, waarbij de vette massa's de grootste nakrimp vertoonden.

De buigtreksterkte

In figuur 12 worden de sterktes van de verschillende massa's weergegeven na drogen. De sterkte bepalingen aan de proefstukken werden met de bolle kant naar boven gericht, uitgevoerd.



Figuur 12 Buigtreksterkte als functie van massasamenstelling

5.2.4. De gesinterde proefstukken

Dilatometercurven.

Van alle massasamenstellingen zijn de dilatometercurven bepaald; deze werden gebruikt om de juiste sintertemperaturen te kunnen kiezen voor de bakprocessen. In tabel 1 worden de temperaturen weergegeven waarbij de proefstukken een contractie van 2% vertoonden.

Tabel 1 Temperaturen bij 2 % contractie

massa	Temp [°C]		Temp [°C]
WON	1090		
W/Qf (90/10)		W/S (75/25)	1120
W/Qf (80/20)	1140	W/S (50/50)	1140
W/Qf (70/30)		W/S (25/75)	1150
W/Qf (50/50)	>1200	SON	

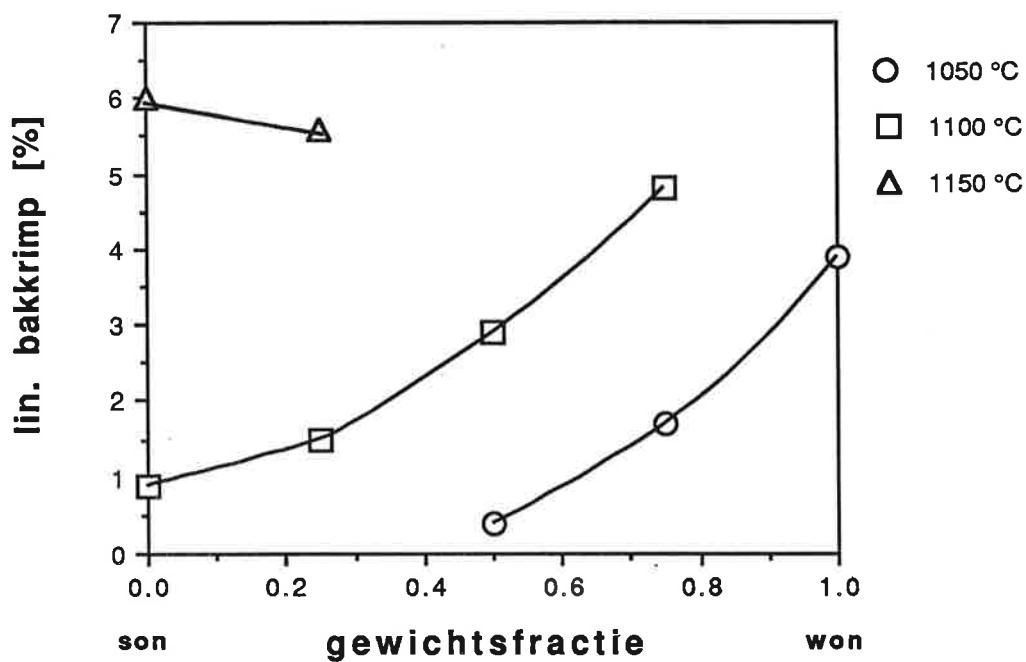
Aan de hand van deze informatie zijn de volgende sintertemperaturen gekozen:

- 1050 °C,
- 1100 °C,
- 1150 °C.

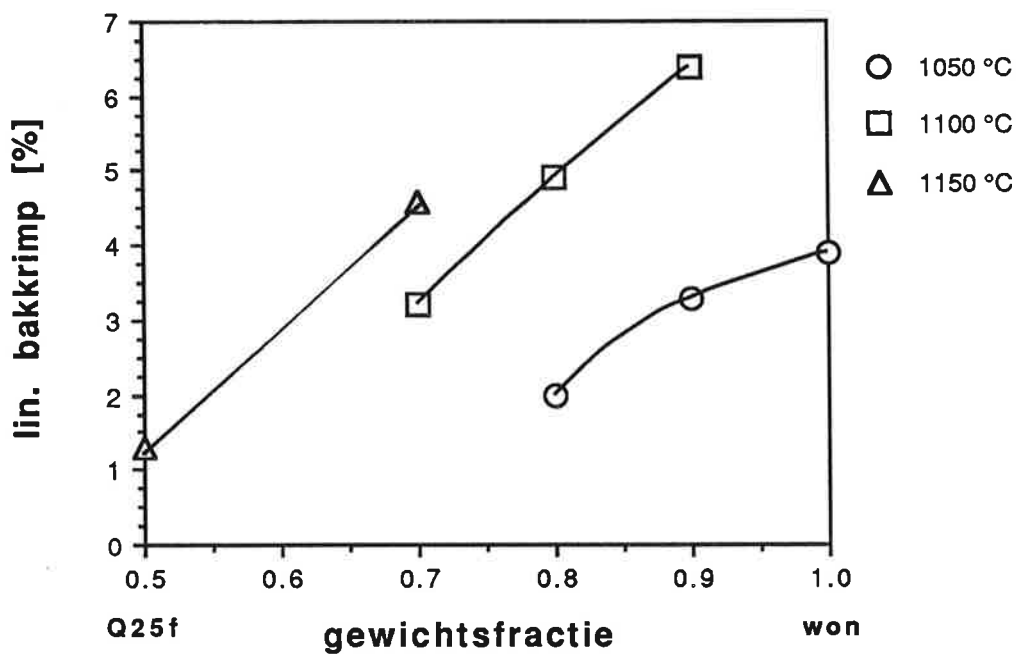
Van iedere massasamenstelling zijn 10 proefstukken bij twee van bovenstaande temperaturen gesinterd, rekening houdende met de informatie verkregen uit de dilatometercurven. Omdat de WON een laag sinterende massa en de WON gemagerd met fijn zand een hoog sinterende massa is, werden de proefstukken met de betreffende massasamenstellingen bij een afwijkende temperatuur gesinterd, n.l. WON bij 900 °C en WON/Q25f bij 1200 °C.

De lineaire bakkrimp.

In figuur 13 en 14 worden de lineaire bakkrimpen van de gesinterde proefstukken weergegeven. De opwarmingsnelheid bij elke sinterproef was hetzelfde, n.l. 30 °C/h.



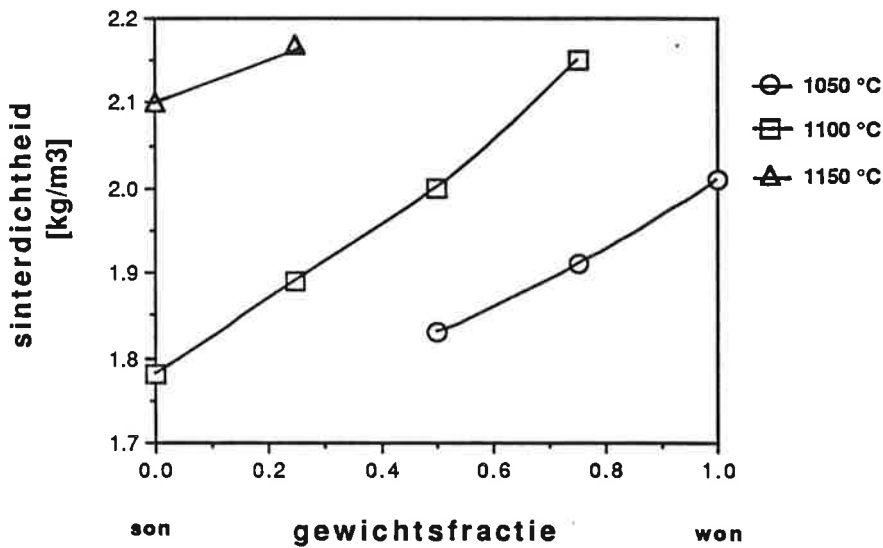
Figuur 13 Lineaire bakkrimp vs massasamenstelling SON/WON



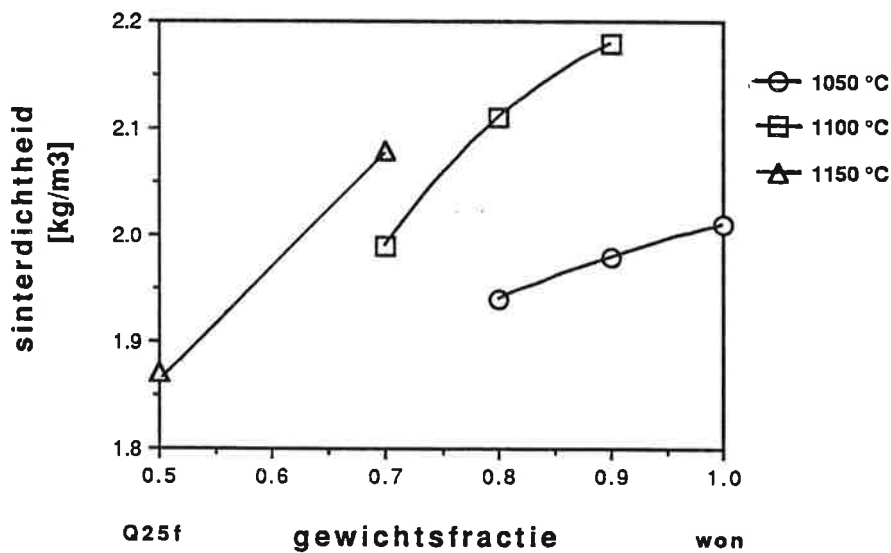
Figuur 14 Lineaire bakkrimp vs massasamenstelling WON/Q25f

De schijnbare dichtheid na sinteren

De schijnbare dichtheden van de gesinterde producten worden weergegeven in figuur 15 en 16.



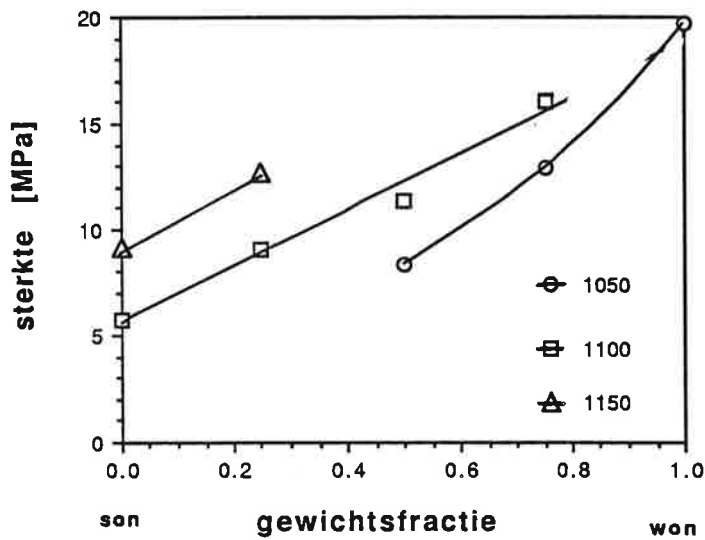
Figuur 15 Sinterdichtheid vs massasamenstelling SON/WON



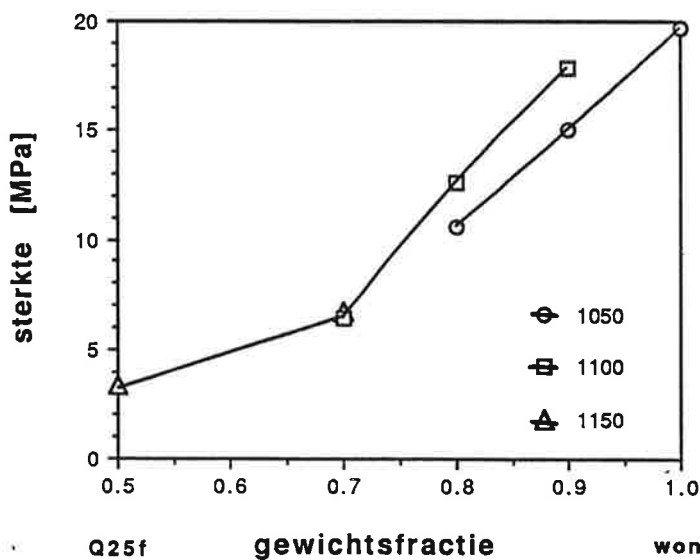
Figuur 16 Sinterdichtheid vs massasamenstelling WON/Q25f

De buigtreksterkte na sinteren

In figuur 17 en 18 worden de gemeten sterkten van de gesinterde proefstukken weergegeven. De buigtreksterkte-bepalingen aan de proefstukken werden met de bolle kant naar boven uitgevoerd.



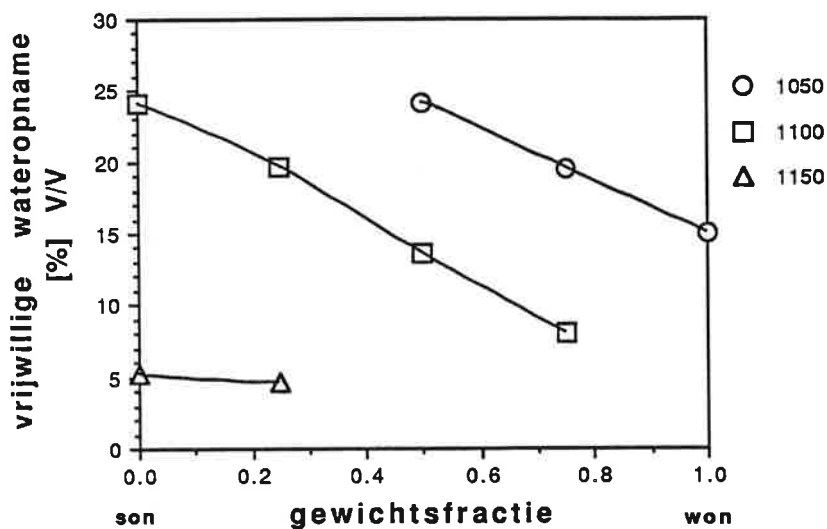
Figuur 17 Gesinterde buigtreksterkte vs massasamenstelling SON/WON



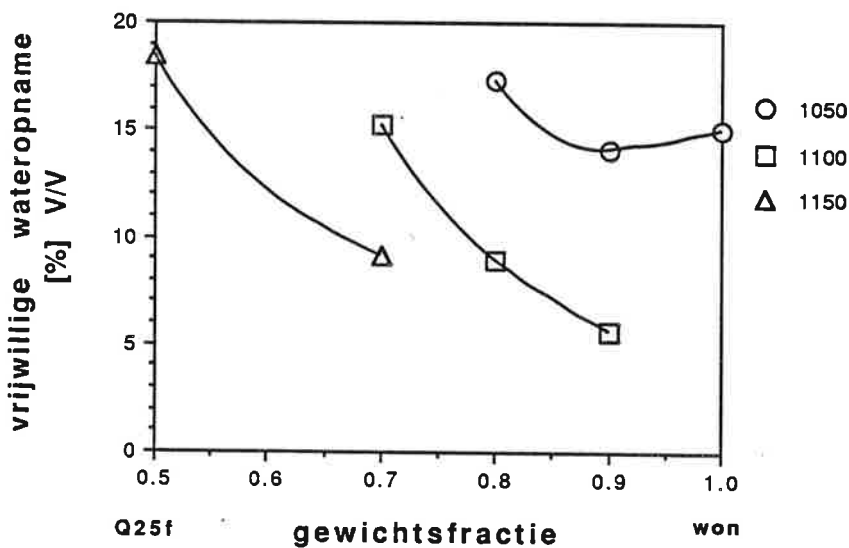
Figuur 18 Gesinterde buigtreksterkte vs massasamenstelling WON/Q25f

De vrijwillige wateropname (de schijnbare poreusheid)

Figuur 19 en 20 worden de vrijwillige wateropnamen van de gesinterde proefstukken weergegeven.



Figuur 19 Vrijwillige wateropname vs massasamenstelling SON/WON



Figuur 20 Vrijwillige wateropname vs massasamenstelling WON/Q25f

..

Kleur

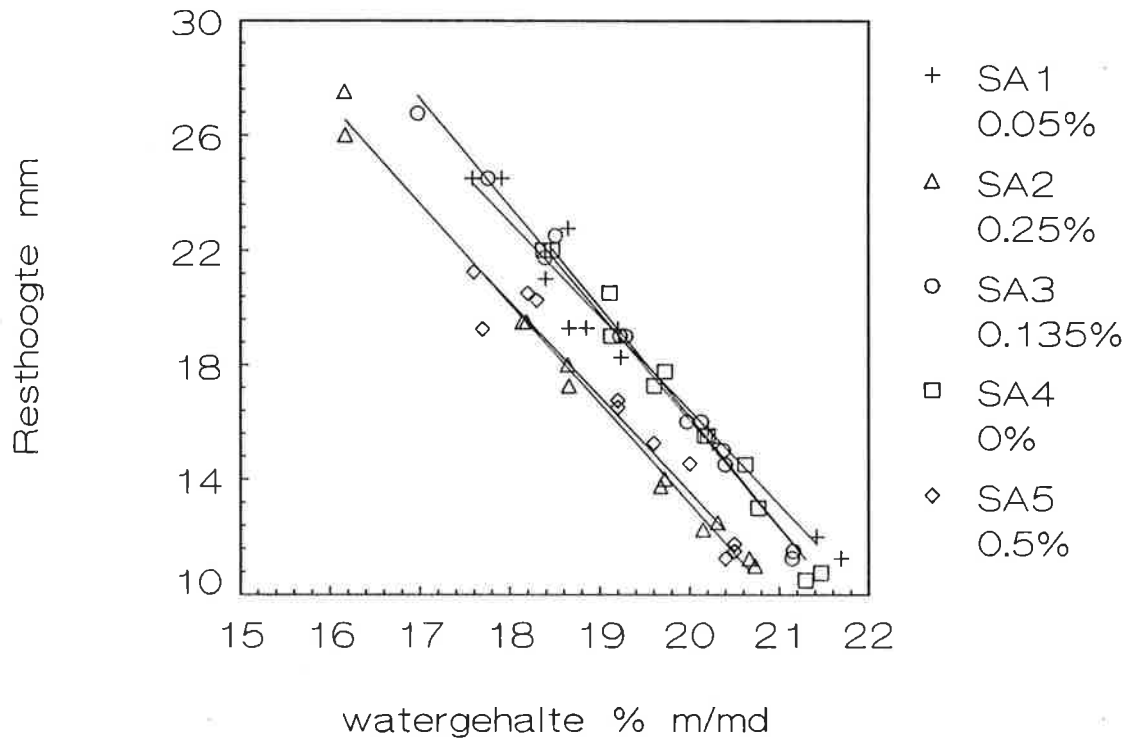
In tabel 2, par 5.5.4. staan de resultaten van de beoordeling op kleur. Deze beoordelingen zijn door twee personen uitgevoerd omdat er geen goede objectieve beoordeling bestaat.

5.3 Invloed van Additive A

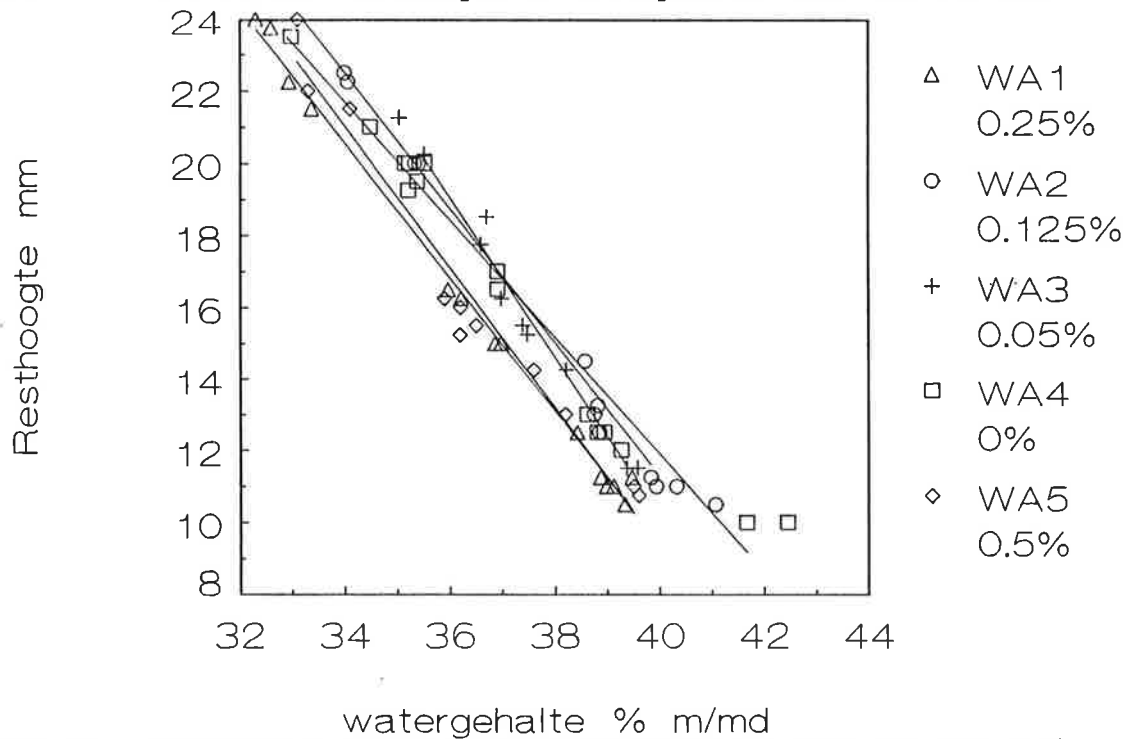
5.3.1. De invloed op vormgevingswatergehalte

In de figuren 21 en 22 is de Pfefferkorn resthoogte weergegeven als functie van het watergehalte bij diverse concentraties aan additief. De invloed van het additief bestaat uit een verminderd vormgevingswatergehalte, indien minimaal 0.25% (m/md) Additive A is toegevoegd. Meer dan deze hoeveelheid aan additief geeft geen verdere verbetering. Bij de SON-klei is de vermindering 1% (m/md) water, wat ten opzichte van de totale hoeveelheid toegevoegd water een reductie van ongeveer 4.5% betekent. Bij de WON-klei is de waterreductie ongeveer 3.5% van de totale hoeveelheid toegevoegd water.

Resthoogte vs. Watergehalte
SON, Additive A



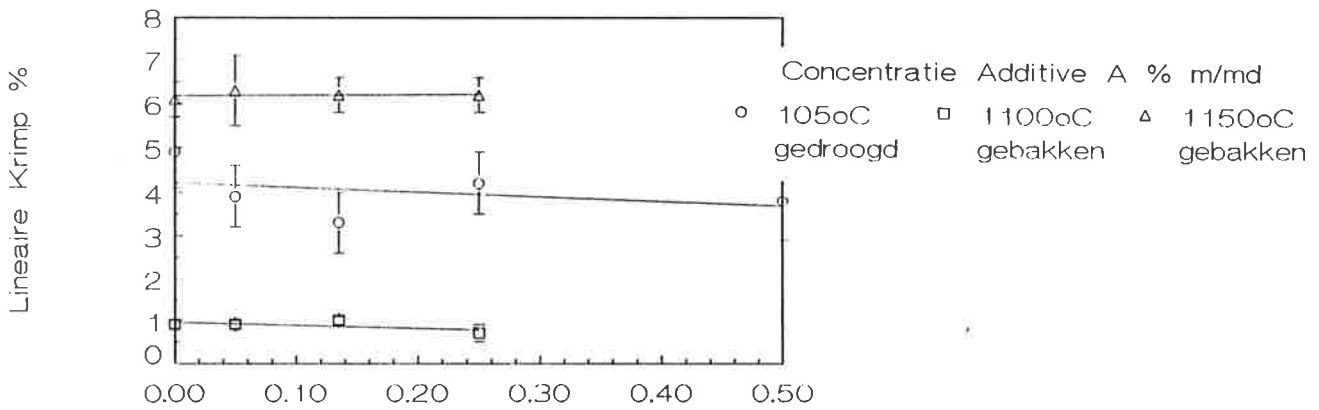
Figuur 21 Pfefferkorn resthoogte vs watergehalte voor een SON-klei



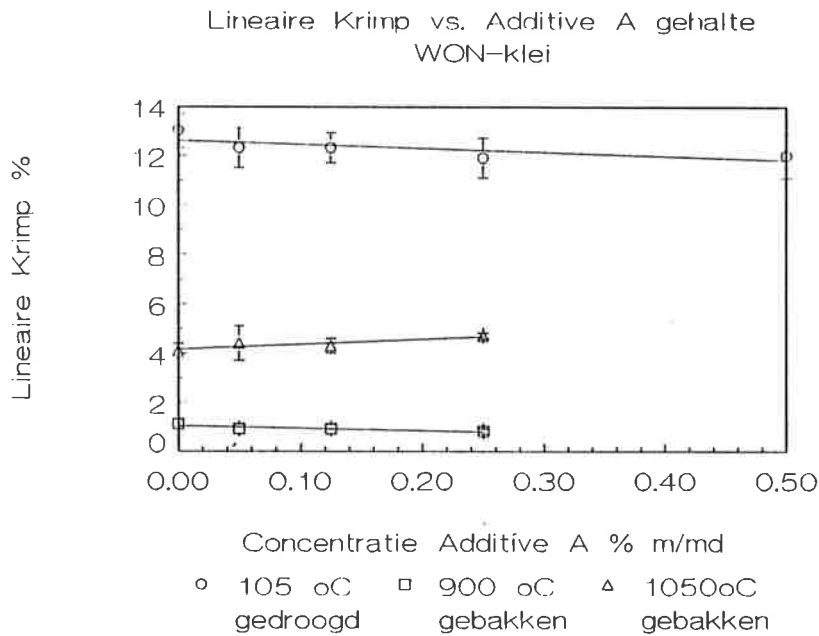
Figuur 22 Pfefferkorn resthoogte vs watergehalte voor een WON-klei

5.3.2. De invloed op droog- en bakkrimp

De invloed van het additief op zowel de droog- als de bakkrimp is weergegeven in de figuren 23 en 24. Hieruit blijkt dat er voor zowel de SON- als de WON-klei geen sprake is van een significante invloed op de krimp. De geringe helling van de diverse curve's moet worden toegeschreven aan de spreiding in de meetresultaten.



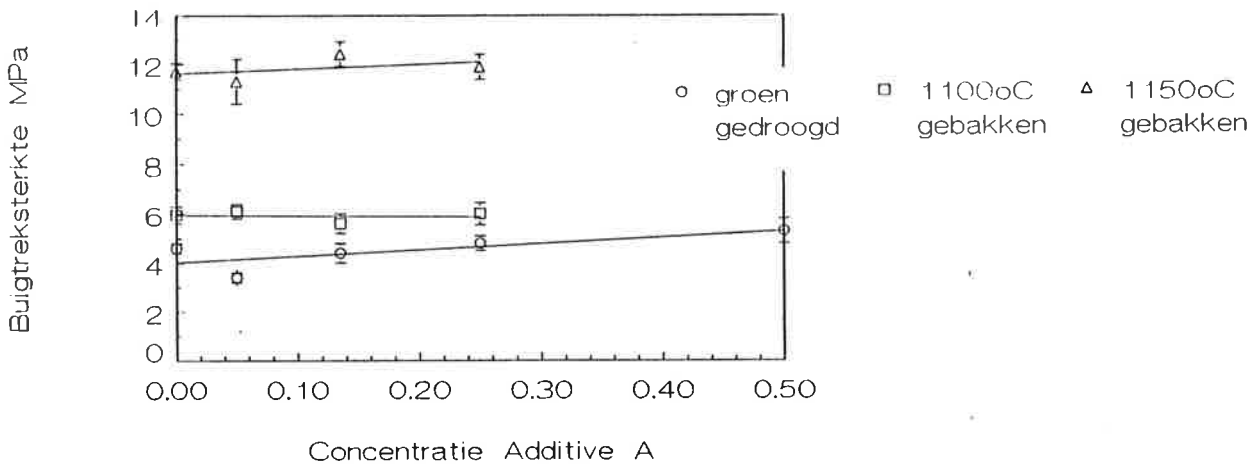
Figuur 23 Droog- en bakkrimp vs concentratie Additive A voor SON-klei



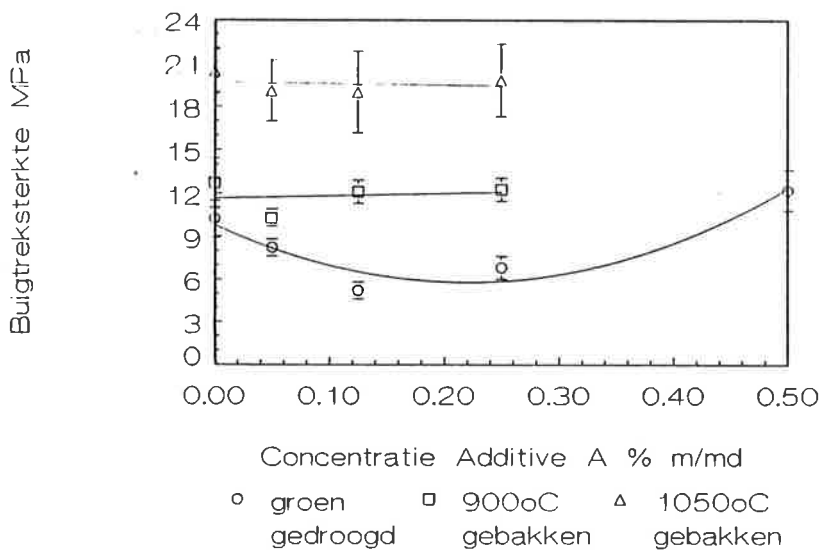
Figuur 24 Droog- en bakkrimp vs concentratie Additive A voor WON-klei

5.3.3. De invloed op de buigtreksterkte

De figuren 25 en 26 geven de buigtreksterkte van groene en gebakken producten weer als functie van het toegevoegde gehalte aan Additive A aan de klei. De invloed van het additief op de gebakken sterkte is niet significant. De groene sterkte van de WON-klei (figuur 28) neemt bij lage concentraties aan additief af en bij hogere concentraties weer toe, terwijl de groene sterkte bij de SON-klei lineair lijkt toe te nemen met het gehalte aan Additive A.



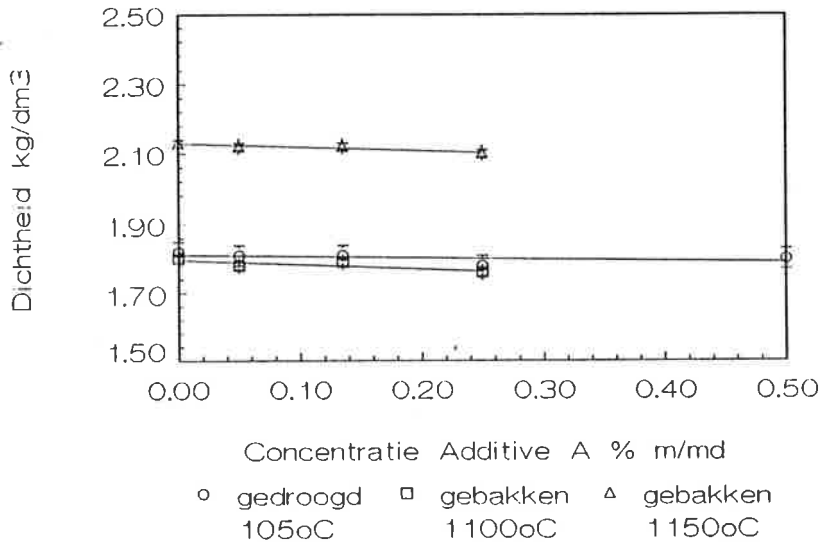
Figuur 25 Sterkte vs Additive A concentratie voor SON-klei



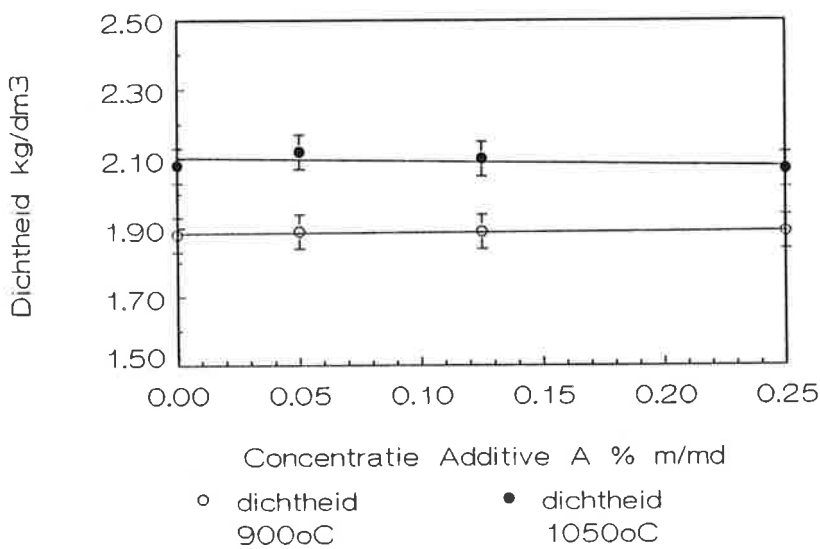
Figuur 26 Sterkte vs Additive A concentratie voor WON-klei

5.3.4. De invloed op de dichtheid en vrijwillige wateropname

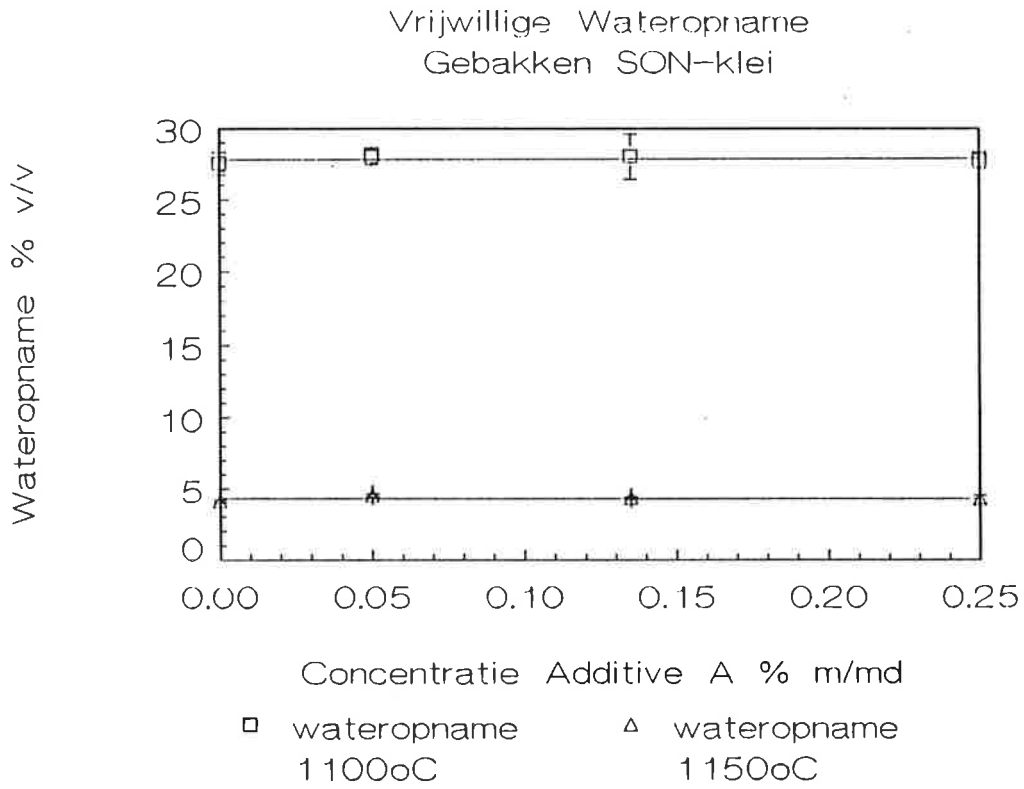
Op zowel de dichtheid als de vrijwillige wateropname van gebakken producten heeft toevoeging van Additive A aan de klei geen meetbare invloed. In de figuren 27, 28, 29 en 30 worden de meetresultaten weergegeven, waaruit dit blijkt.



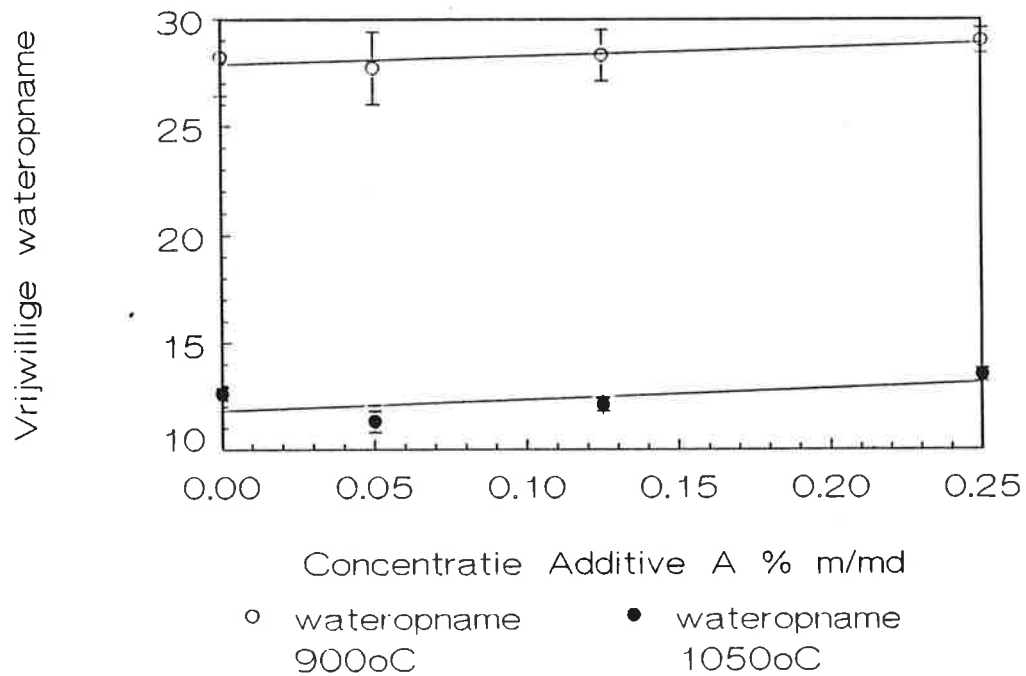
Figuur 27 Dichtheid vs Additive A concentratie voor SON-klei



Figuur 28 Dichtheid vs Additive A concentratie voor WON-klei



Figuur 29 Vrijwillige wateropname vs Additive A concentratie voor SON



Figuur 30 Vrijwillige wateropname vs Additive A concentratie voor WON

..

Tabel 2 kleur van de gesinterde proefstukken

		Kleur na sinteren op de volgende temperaturen				
massa	900	1050	1100	1150	1200	
WON 1-R		R				
W/Q (9/1)		R	R/B			
W/Q (8/2)		R	R/B			
W/Q (7/3)			d-R	P		
W/Q (5/5)				d-R	R/B	
W/S (3/1)		R	R/B			
W/S (1/1)		R	d-R			
W/S (1/3)			R	P		
W/A 1-R	1-R	R				
SON		B	P			
S/A		B	P			

Hierin is:

1-R = lichtrood

R = rood

B = bruin

P = paars

d-R = donkerrood

W = WON

S = SON

Q = fijn zilverzand

A = additive A

..

6. DISCUSSIE EN CONCLUSIES

Gezien de uitvoerige literatuurstudie die aan dit relatief beperkte laboratorium onderzoek vooraf ging, en de opzet van de experimenten liggen de meetresultaten in de lijn der verwachting.

Enkele resultaten worden ook vanuit de industriële praktijk bevestigd. Wij zullen hier de conclusies presenteren per afzonderlijk deelonderzoek.

MAGERING VAN VETTE KLEI

- De Sedigraph methode ter bepaling van de deeltjesgrootteverdeling is reproduceerbaar en betrouwbaar.
- De meetresultaten uit een Sedigraph analyse zijn niet te vergelijken met de analyse gegevens van het TCKI.
- De TGA-analyses geven verschillen te zien bij de twee basiskleien ten aanzien van de hoeveelheid fysisch gebonden water, kristalwater, kalk en humus.
- De gemeten effecten na toevoeging van een fijn zand of een magere leemhoudende klei op een vette (WON-) klei zijn zoals verwacht mag worden van mageringsmiddelen in een plastische klei.
- Zowel het fijne zand als de (magere) SON-klei kunnen als mageringsmiddel dienst doen om een (te) vette klei gemakkelijker verwerkbaar te maken.

- vermageren heeft bij de WON-klei tot effect:
 - verlaging van het vormgevingswatergehalte
 - vermindering van de lineaire droogkrimp
 - verlaging van de buigtreksterkte
 - verlaging van de lineaire bakkrimp
 - een lagere sinterdichtheid
 - een vermindering van de buigtreksterkte na sinteren
 - een toename van de vrijwillige wateropname van het gesinterde produkt

- De bovengenoemde effecten zijn wel afhankelijk van de aard van de toevoeging, zand of magere klei, en moeten worden toegeschreven aan mineralogie (aanwezigheid van kleideeltjes) en deeltjesgrootteverdeling:
 - om het vormgevingswatergehalte te verlagen kan men beter zand toevoegen dan een (magere) klei
 - de sterkte is in grote mate afhankelijk van de aanwezigheid van zand: de buigtreksterkte neemt na toevoegen van zand sterker af, dan na toevoegen van een magere klei.

- De eigenschappen van het gesinterde produkt zijn - zoals verwacht mocht worden - sterk afhankelijk van de sintertemperatuur.

- Bij toevoegingen tot 15 - 20 w% zand of SON-klei verschillen de eigenschappen van het bij 1050 °C gebakken produkt onderling niet veel.

- Bij grotere hoeveelheden mageringsmiddel en bij hogere sintertemperaturen gestookt, lopen de eigenschappen van het gesinterde produkt met zand of leem gemagerd sterk uiteen.

PLASTIFICEREN VAN MAGERE EN VETTE KLEI

- Het toevoegen van een plastificerende stof zoals het hier gebruikte additive A (a.A.) heeft een duidelijk waterreducerend effect, zowel bij een magere klei (SON) als een op zich al plastische klei (WON).
- de hoeveelheid toe te voegen stof a.A. is kritisch.
Er is een zekere minimum hoeveelheid voor nodig om enig effect te ressorteren.
Bij de vette WON-klei dient men minimaal 0,25 w % toe te voegen, en de reductie in water bij een Pfefferkorn resthoogte van 11 mm bedraagt dan ca 3,5 %.
Bij de magere SON-klei is eveneens minimaal 0,25 w% a.A. nodig om een merkbaar effect te bewerkstelligen. Hier bedraagt de besparing op vormgevingswater ca 4,5 % (berekend op totaal toegevoegd water).
- Meer dan de minimaal benodigde hoeveelheid toevoegen blijkt weinig zinvol.
Er wordt geen extra water mee bespaard.
- De plastificeringseffecten van a.A. blijken alleen uit een verlaging van het vormgevingswatergehalte (wat op zich gunstig is !).
- De invloed van de plastificeerder op de buigtreksterkte van het droge, groene produkt is significant:
zowel bij de SON- als de WON-klei is er sprake van een duidelijke afname in sterkte bij lage concentraties aan a.A.
Bij de hogere concentratie is er evenwel weer een toename in sterkte waarneembaar, hoewel dit bij de WON-klei bij een wat hogere concentratie aan a.A. wordt bereikt, dan bij de SON-klei.

- ..
- Eigenschappen als droogkrimp, de dichtheid (zowel de groene dichtheid als na sinteren) en de vrijwillige wateropname worden niet of nauwelijks beïnvloed door de toevoeging van additive A aan de beide kleimassa's.

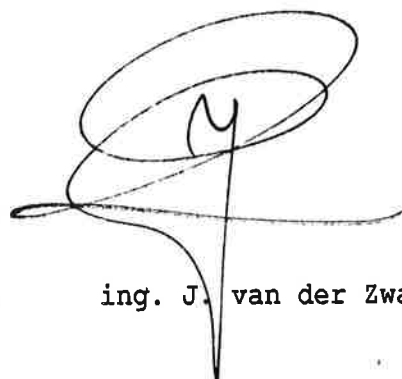
Technisch Fysische Dienst



J.W. de Jong



ing. H. Gorter



ing. J. van der Zwan

Eindhoven, 6 juni 1990

Bijlage 1 Chemische samenstelling uitgangsmassa's WON en SON en de toeslagstof fijn zand (Q25f).

Oxide	Massapercentage		
	WON	SON	Q25f
Al ₂ O ₃	14,9	6,4	0,01
SiO ₂	65	65	99,50
K ₂ O	2,4	1,4	0,13
Na ₂ O	0,03	0,02	0,03
CaO	1,3	11,8	0,06
Fe ₂ O ₃	5,3	2,4	0,20
MgO	1,7	1,4	0,01
TiO ₂			0,07
S		0,01	
SO ₄ ²⁻		0,02	

PRODUCT INFORMATION

Hazards to health and to the environment

Bijlage 2 De specificaties van Additive A.

PRODUCT	
Trade name ADDITIVE-A Type 2	Chemical or technical name Calcium Lignosulphonate
COMPANY	
Information issued by Holmens Bruk AB, S-468 00 Vargön	Date of issue 1984-04-25
Supplier Holmens Bruk AB, Chemical Products Division, S-468 00 Vargön	
Manufacturer Holmens Bruk AB, Chemical Products Division, S-468 00 Vargön	
CLASSIFICATION (according to Swedish legislation)	
Product hazardous to health Poison <input type="checkbox"/> Dangerous substance <input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/>	Subject to registration Reg.nr _____ (Class ① _____) No <input checked="" type="checkbox"/>
Classified or considered by Products Control Board/Division Reference schedule <input type="checkbox"/> Response <input type="checkbox"/> Verdict <input type="checkbox"/> No. in register _____ No <input checked="" type="checkbox"/>	Subject to licence Yes <input type="checkbox"/> No <input checked="" type="checkbox"/>
Inflammable product Class 1 <input type="checkbox"/> 2a <input type="checkbox"/> 2b <input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> Inflammable gas <input type="checkbox"/> No <input checked="" type="checkbox"/>	Explosive product Transportation class: A <input type="checkbox"/> B <input type="checkbox"/> C <input type="checkbox"/> D <input type="checkbox"/> E <input type="checkbox"/> No <input checked="" type="checkbox"/>
Transportation class according to IMDG (IMCO) UN No. _____ RID (OCTI) _____ ADR (ECE) _____ IAR (IATA) _____	
CONTENTS ②	
Calcium Lignosulphonate	
CHEMICAL/PHYSICAL PROPERTIES	
General description (form, viscosity, colour, smell etc): Brown liquid	
Solubility in water at 20°C: Unlimited at _____°C:	Solubility in organic solvents (state solvent): Not soluble in organic solvents
Vapour pressure at 20°C: _____ mmHg/Pa; at _____°C: _____ mmHg/Pa	Vapour density (air = 1) ③: _____ Evaporation (ether = 1) ③: _____
Odour threshold: ppm _____	Acidity/Alkalinity: 0,2 meq/g
Inflammability limits in air: % by vol: g/m³ _____	Ignition temperature ④: _____ °C Flashpoint ⑤: _____ °C (Method: _____)
Density at 20°C: 1250 kg/m³	Solidifies at ⑥: _____ °C Boiling point: _____ °C Storage stability: Non-deteriorating
Chemical reactivity ⑥: _____	
REMARKS ⑦	
Clay conditioner made under licence from Reed Lignin Inc., Greenwich, Connecticut 06830, USA.	

INFORMATION ON HEALTH HAZARDS ⑧

Harmful if swallowed

INFORMATION ON ENVIRONMENTAL HAZARDS ⑨

BOD₅ 150 mg O₂/g

COD 600 mg O₂/g

PROTECTIVE EQUIPMENT; VENTILATION ETC ⑩

Personal hygiene important

If risk for splashing, use protective goggles and rubber gloves.

EMERGENCY ACTION (spillage, fire, first aid in case of skin or eye contact, ingestion or inhalation) ⑩

Spillage is washed away with water
 Eye or skin contact: wash with plenty of water
 Ingestion: cause vomiting
 Fire-fighting with conventional extinguishers

COMPLEMENTARY INFORMATION ⑦

Mild corrosion on common steel and iron.

Notes:

- ① For pesticides only.
- ② Primarily components which are of importance for the protection of health and the environment. Quantities should be declared as complete as circumstances allow. In some cases group notations may be acceptable.
- ③ May be specified as < 1, = 1 or > 1.
- ④ Specify if less than 150°C, otherwise specify as > 150°C.
- ⑤ Specify if less than 100°C, otherwise specify as > 100°C.
- ⑥ Report if combined with special risk, e.g. strongly oxidizing (risk of fire), liberates poisonous gas on contact with ... etc.
- ⑦ E.g. the intended use if this can be specified, means of destruction, suitable or unsuitable packaging material, suggestions on labelling and other pertinent information.
- ⑧ Type and magnitude of risk should be stated as well as acute toxicity, threshold limit value etc. If known also state symptoms of poisoning and the risk of sensitization (allergies). Acute as well as chronic poisoning should be considered. References may be added.
- ⑨ E.g. degradability, chemical and biological oxygen demand (COD, BOD), toxicity for wildlife and plants, bio-accumulation risks etc. References may be added.
- ⑩ Information on suitable precautionary measures and handling instructions should be given to the extent necessary to prevent injury. References may be given to attached precautionary instructions, safety data sheets, transport emergency cards, instructions from the National Board of Occupational Safety and Health etc.