

PROEFSTATION EN VOORLICHTINGSDIENST TEN
BATE VAN DE KLEI- EN AARDEWERKINDUSTRIE

VERSLAG
DER WERKZAAMHEDEN
OVER 1937



DAVID
MICHAEL
1811-1892

INHOUD

	Blz.
Algemeen	5
Commissie van Advies	5
Personeel	5
Proeven en adviezen	5
Bezoeken aan fabrieken	7
Zitdagen	8
Adressen en literatuur	8
Researchwerk	8
Andere bemoeiingen van den Directeur	9
Bibliotheek en instrumenten	9
Uitbreiding	9
<i>Bijlage I</i>	
Enkele verdere opmerkingen betreffende het blauwstoken van dakpannen	10
<i>Bijlage II</i>	
De Rattlerproef voor straatklinkers	18



BIJLAGE I

ENKELE VERDERE OPMERKINGEN BETREFFENDE HET
BLAUWSTOKEN VAN DAKPANNEN

In onze eerste publicatie ¹⁾ over het blauwstoken van dakpannen hebben wij medegedeeld, dat wij twee punten nog nader zouden onderzoeken, n.l. de beteekenis van het titaanoxyde voor de ontwikkeling van de blauwe kleur en de rol, die de poreusheid van de pannen voor het blauw worden speelt.

Hieronder volgt een korte mededeeling over deze beide vraagstukken.

1. *De rol van het titaanoxyde*

KRAUSE heeft in de Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 1936 een onderzoek gepubliceerd, waarin vastgesteld werd, dat ijzer- en titaanoxyde in porceleinaarde in reduceerende atmosfeer reeds bij 750° een diepzwarte verbinding vormen, n.l. een ijzertitaanspinel $\text{FeO—Ti}_2\text{O}_3$. Hij heeft dit spinel ook later synthetisch kunnen bereiden.

Naar aanleiding daarvan zijn door ons tal van mengsels met of zonder titaanoxyde gemaakt en daarbij ook de hoeveelheden van het titaanoxyde en het ijzeroxyde gevarieerd.

In geen van al deze gevallen was op het oog ook maar het geringste verschil in kleur te zien tusschen mengsels, die bij eenzelfde ijzergehalte geen of kleine of grotere hoeveelheden titaanoxyde bevatten. Wij gelooven hieruit te mogen concluderen, dat het titaanoxyde bij het blauwstoken van dakpannen geen rol van beteekenis speelt. Ook in gevallen waar geen ijzertitaanspinel kan ontstaan is de kleur van de gereduceerde ijzerverbindingen al zoo donker, dat ze door eventueel ontstaan $\text{FeO — Ti}_2\text{O}_3$, niet nog donkerder wordt.

2. *De beteekenis van de poreusheid van de dakpannen voor de reductie bij het blauwstoken*

Bij de discussie naar aanleiding van de voordracht, die een van ons in Hannover heeft gehouden, werd door Ing. TUSCHHOFF van de Höganäs A.B. gewezen op de groote beteekenis, die volgens zijn ontdekking de poreusheid voor dergelijke reductie-processen heeft. Hierop werd geantwoord, dat het in de bedoeling lag, dit vraagstuk nog nader te onderzoeken.

Er bestaat echter een groot verschil tusschen de gevallen, waarop de Heer TUSCHHOFF doelde en het blauwstoken van dakpannen. In het eerste geval n.l. gaat het om massa's, die min of meer gesinterd zijn, terwijl bij onze dakpannen wel flinke verschillen in de poreusheid

¹⁾ „Klei” 1937, pag. 109 volg.

voorkomen, maar ook de meest dichte nog altijd een wateropneming van zeker $\pm 15\%$ per vol. bezitten.¹⁾

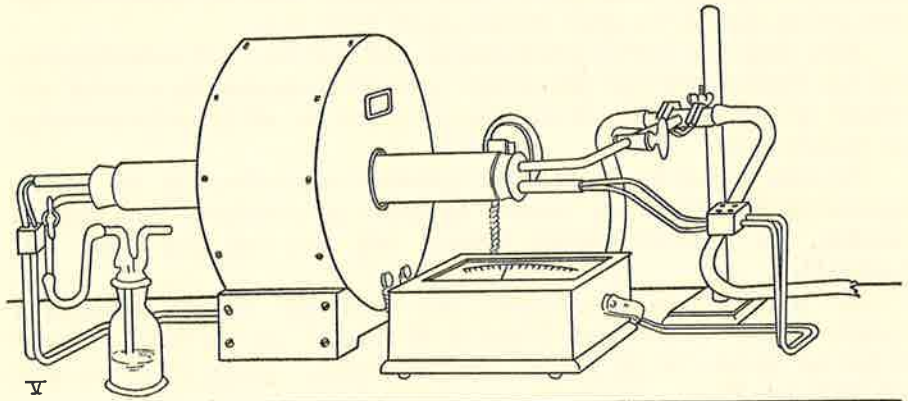
Voor de proeven werd benut een vrij vette klei uit een pannenfabriek aan de Rijn. Hiervan werden kleine blokjes gevormd en deze bij 980° gebakken (merk A). Tegelijk werden blokjes gevormd uit een mengsel van deze klei en zaagsel in de verhouding 1 : 1 (per vol.) (merk B) en deze tegelijk met de blokjes A gebakken.

De wateropneming van deze blokjes bepaald volgens N 521 bedroeg :

A		B	
per gewicht	per volume	per gewicht	per volume
13,3 %	25,3 %	28,2 %	36,8 %
12,8 %	24,7 %	29,2 %	37,7 %
13,3 %	25,3 %	31,2 %	39,3 %
Gemiddeld 13,1 %	25,1 %	29,5 %	37,9 %

Er werd dus gewerkt met blokjes van een gemiddelde wateropneming van 25,1 resp. 37,9 % per volume.

Deze werden precies op dezelfde wijze als in onze vroegere publicatie beschreven (Klei 1937, pag. 112), in een porceleinen buis in een electrisch oventje (afb. 1) gereduceerd met lichtgas en wel bij 700° , bij 900° en bij 1000° .



Afbeelding 1

¹⁾ Bij een onderzoek van een aantal vrij dichte pannen werd zelfs voor een uit geëvacueerde klei gefabriceerde pan nog een wateropn. van 14,4 pct. gevonden. In één enkel geval (een rom. pan uit Limburg) vonden wij 8,2 pct.

Kleur na de reductie

	A	B
700°	grijs tot zwart	grijs tot zwart
900°	grijs	grijs
1000°	grijs maar donkerder dan 900°	grijs maar donkerder dan 900°

Wat de kleur betreft, was dus geen enkel verschil tusschen A en B waar te nemen.

Het ijzergehalte in de klei bedroeg 5,2 % Fe_2O_3 . Hiervan werd bij de reductie een meer of minder groot gedeelte omgezet in FeO , hetgeen volgens de methode van COOKE bepaald werd.

Reductie bij	A		B	
	gevonden Fe O	omgezet $\text{Fe}_2 \text{O}_3$	gevonden Fe O	omgezet $\text{Fe}_2 \text{O}_3$
700°	2,18 %	46,5 %	2,47 %	52,7 %
900°	4,15 %	88,65 %	4,37 %	93,47 %
1000°	4,60 %	98,27 %	4,60 %	98,27 %

Er is dus in de poreuse blokjes bij het reduceeren bij lagere temperatuur weliswaar ietsje meer Fe_2O_3 omgezet, maar de verschillen zijn zoo gering, dat ze van geen invloed op de kleur zijn.

Men mag dus hieruit concludeeren, *dat het voor het reductieproces bij het blauwstoken van dakpannen geen noemenswaardig verschil uitmaakt of men met pannen van ca. 25 of van ca. 40 % wateropneming te maken heeft.*

Er rees echter de vraag of bij grootere verschillen in de wateropneming niet toch een verschil in kleur geconstateerd zou kunnen worden. De proeven werden daarom nog met een zeer vette klei herhaald.

Er werden blokjes gemaakt van deze klei zonder bijmenging (merk J) van een mengsel 75 klei + 25 zaagsel (in vol. deelen) (merk J 25) en 50 klei + 50 zaagsel (in vol. deelen) (merk J 50) en deze bij 980° gebakken.

De wateropneming van deze blokjes was als volgt :

J		J 25		J 50	
per gewicht	per volume	per gewicht	per volume	per gewicht	per volume
9,3 %	19,4 %	13,1 %	24,7 %	21,8 %	34,4 %
7,9 %	17,0 %	13,4 %	24,9 %	21,7 %	34,4 %
7,6 %	16,5 %	12,0 %	22,6 %	21,1 %	33,6 %
Gem. 8,3 %	17,6 %	12,8 %	24,1 %	21,5 %	34,1 %

Deze blokjes werden op dezelfde wijze gereduceerd als de blokjes A en B.

Kleur na de reductie

Gereduceerd bij	J	J 25	J 50
700°	roet zwart	roet zwart	roet zwart
900°	iets lichter	iets lichter	iets lichter
1000°	nog iets lichter (haast grijs)	nog iets lichter (haast grijs)	nog iets lichter (haast grijs)

Ook hier is dus geen enkel verschil in de kleur waar te nemen.
Het ijzergehalte in deze klei bedroeg 8,09 %.

Bij de reductie werd omgezet :

Gereduceerd bij	FeO	Omgezet Fe ₂ O ₃	FeO	Omgezet Fe ₂ O ₃	FeO	Omgezet Fe ₂ O ₃
700°	3,46 %	47,5 %	3,02 %	41,4 %	3,76 %	51,8 %
900°	4,66 %	64,0 %	6,26 %	85,8 %	5,46 %	75,0 %
1000°	6,71 %	92,3 %	6,63 %	91,3 %	6,99 %	96,8 %

Wat het gereduceerd Fe₂O₃ betreft, is dus bij 700° en 900° de reductie bij de blokjes met 34,1 % wateropneming sterker dan bij de blokjes met 17,6 %. Bij de blokjes met 24,1 % wateropneming echter is bij 700° de reductie iets minder sterk geweest dan bij de dichtere blokjes en bij 900° nog heel wat sterker dan bij de meest poreuse, terwijl

bij 1000° het verschil weer zeer gering is. Er is dus geen regelmaat in deze cijfers en in elk geval is ook hier weer de invloed op de kleur gelijk nul.

Ook in dit geval kon men dus vaststellen, *dat onder de gegeven omstandigheden een verschil in wateropneming van 17 en 34 % van geen overwegende beteekenis is voor de kleur van de reductie.*

Onze veronderstelling, dat pas bij aanzienlijk lagere porositeit deze een factor van groote beteekenis bij het reductieproces wordt, is dus door deze proeven bevestigd.

Iets anders is het met de poriëngrootte.

Het is zeer wel mogelijk, dat pannen met zeer fijne poriën een grootere neiging tot het vormen van een graphietlaagje aan de *oppervlakte* vertoonen dan pannen met grovere poriën. Het *totale C* gehalte verschilt bij grijs en zilverkleurige pannen dikwijls zeer weinig (zie onze publicatie in Klei 1937) alleen is de C laag bij de zilverkleurige pannen geconcentreerd op de oppervlakte.

Nu hangt weliswaar het ontstaan van zilverkleur, zooals wij vroeger aangetoond hebben, vooral samen met de hoeveelheid reductiemiddel, m.a.w. ook een pan van rijnklei wordt in een op zilverkleur gestookte oven zilverkleurig, maar er zijn toch duidelijke aanwijzingen, dat een grootere fijnheid van poriën evenals een grootere gladheid van de oppervlakte voor de vorming van een mooie en gelijkmatig zilverkleurige graphietlaag gunstig zijn.

Oorspronkelijk hadden wij een aantal proeven genomen, waarbij de porositeit op een andere wijze werd verkregen.

Hiertoe werden van de reeds meer genoemde pannenklei van de Rijn proefstaafjes gemaakt, die bij 850° en 1050° in oxydeerend milieu werden afgestookt en waarvan de wateropneming werd bepaald. Zooals te verwachten was, was de kleur van de bij 850° afgestookte staafjes aanmerkelijk lichter dan van die, welke bij 1050° werden afgestookt, terwijl de wateropneming gemiddeld resp. 25,6 en 19,7 volumepercent bleek te bedragen. Er zijn dus bij deze oxydeerend gestookte staafjes duidelijke verschillen in kleur en porositeit waar te nemen.

Nu moeten deze staafjes echter, voordat ze aan de reductie worden onderworpen, opnieuw tot een bepaalde temperatuur verhit worden, zoodat de mogelijkheid niet uitgesloten is, dat kleur en porositeit hierdoor nog eenige verandering ondergaan. Om dit na te gaan hebben wij de staafjes nogmaals oxydeerend gestookt bij 700°, 800°, 900° en 1000° d.w.z. temperaturen, waarbij later de reductie werd uitgevoerd. Dit had op kleur en porositeit practisch geen invloed, zoodat wij kunnen zeggen, dat hierdoor complicaties niet te verwachten waren.

Bij het recudeeren bleek het volgende :

Gereduceerd bij	A 1 Klei geb. bij 850° wateropneming = 2,56%		A 2 Klei geb. bij 1050° wateropneming 19,7%	
	licht rood		donker rood	
	kleur na reductie	omgezet Fe ₂ O ₃	kleur na reductie	omgezet Fe ₂ O ₃
700°	grijs tot zwart	23,4%	grijs tot zwart } iets lichter } grijs } grijs maar weer iets } donkerder dan 900° } (precies als A 1 1000°)	25,9%
800°	iets lichter	60,1%		44,1%
900°	grijs	71,8%		49,5%
1000°	grijs maar weer iets donkerder dan 900°	75,0%		77,0%

Vergelijkt men deze cijfers met de op pag. 2 weergegeven cijfers van dezelfde klei (A) gebakken bij 950°, dan valt op :

1. dat de wateropneming bij 950° nog maar weinig minder is dan bij 850°;
2. dat de kleur van de gereduceerde staafjes A 1 gelijk is aan die van de gereduceerde staafjes A — hetgeen bij het geringe verschil in wateropneming ook niet verwondert;
3. dat echter bij de reductie op 900° en 1000° heel wat minder Fe₂O₃ omgezet is bij A 1 dan bij A (hetgeen misschien te verklaren is, doordat deze staafjes voor de reductie 2 maal gebakken waren).

Vergelijkt men hiermede de gereduceerde staafjes A 2 (gebakken bij 1050°) dan blijkt :

1. dat de wateropneming nu nog eens 5,9 % verminderd is;
2. dat bij reductie op 700°, 800° en 900° de kleur *lichter* is dan van de staafjes A 1 en A en dat bij deze temperaturen nog minder Fe₂O₃ omgezet is dan bij A 1;
3. dat bij de bij 1000° gereduceerde staafjes de verschillen in kleur en gereduceerd Fe₂O₃ tusschen A 1 en A 2 weer verdwenen zijn.

Men zou geneigd kunnen zijn, hieruit een zekere al is het ook geringe invloed van de porositeit op de kleur af te leiden. Men moet in deze echter zeer voorzichtig zijn. Het is n.l. zeer wel mogelijk, dat door het hooger afstoken (op 1050°) de ijzerverbindingen in andere vorm zijn overgegaan en daardoor minder toegankelijk voor reductie zijn geworden. Het verschil in kleur van de *niet* gereduceerde staafjes 1050° en 850° wijst al in deze richting.

Het leek ons daarom juister voor de proeven betreffende de porositeit de eerder beschreven onder toepassing van zaagsel vervaardigde en bij

een en dezelfde temperatuur afgestookte staafjes te benutten. Men zou bij deze weliswaar kunnen vreezen, dat bij de verbranding van het zaagsel door reductie veranderingen in de ijzerverbindingen kunnen plaats hebben. Het feit echter, dat de kleur van de nog niet gereduceerde staafjes met zaagsel in het geheel niet afweek van die der staafjes zonder zaagsel, wettigt o.i. de conclusie, dat een dergelijke verandering in ieder geval maar zeer miniem kan zijn.

3. De kleur van de bij verschillende temperaturen gereduceerde staafjes

Uit een ander oogpunt was deze serie met bij 950° en 1050° gestookte staafjes echter even interessant als de andere series. Ze bevestigde n.l. nog weer eens, dat bij het reduceeren bij verschillende temperaturen steeds dezelfde kleurenreeks optreedt: de bij lagere temperatuur (700°) gereduceerde staafjes zijn het donkerst, bij 800° is de kleur wat grijzer en bij 900° nog iets meer grijs getint, terwijl boven 900° de kleur weer donkerder wordt. Het valt echter op, dat dit laatste alleen geldt voor de *oppervlakte* van het staafje.

Wij hebben getracht een verklaring voor deze kleurenreeks te vinden.

Het valt in de eerste plaats op, dat alhoewel bij 900° de hoeveelheid omgezet Fe_2O_3 veel grooter is dan bij 700° de kleur toch minder zwart is en meer grijs.

Men mag dus in geen geval concludeeren, dat een donker zwarte kleur parallel gaat met een hooger FeO gehalte.

Men zou kunnen vermoeden, dat bij hogere temperaturen het ontstane FeO gedeeltelijk gebonden wordt als silicaat en daardoor de kleur lichter wordt. Nu is het niet mogelijk gebonden en vrij FeO naast elkaar te bepalen, zoodat een bevestiging of een ontkenning van het bovengenoemde vermoeden wel heel moeilijk is. Als men echter Fe_2O_3 zonder eenige bijmenging op dezelfde wijze reduceert als wij met de kleistaafjes gedaan hebben, dan blijkt, dat bij 700° de kleur zwart wordt, bij 900° meer grijs en bij 1000° nog grijzer. De kleur van de door reductie van Fe_2O_3 ontstane ijzerverbindingen wordt dus bij hogere temperaturen meer en meer grijs ook als er in het geheel geen gelegenheid tot silicaatvorming is.

Bij lagere temperaturen komt hierbij nog, dat maar een gedeelte van het Fe_2O_3 gereduceerd wordt, de rest dus als Fe_2O_3 een roode kleur aan de klei tracht te geven. Zoolang niet al het Fe_2O_3 gereduceerd is zal de kleur van het gebakken product na de reductie dus beïnvloed worden zoowel door het rood kleurende Fe_2O_3 als het zwart kleurende FeO en men zal een mengkleur van deze twee moeten verwachten. In de donkere bij 700° gereduceerde staafjes kan men dan ook nog een zekere bruiachtige nuance van het zwart — dus een zeker roodgehalte —

waarnemen. Nog duidelijker wordt dat, als men bij 600° reduceert. Bij deze temperatuur is de kleur niet meer zwart, maar bruinzwart, bij 500° is het bruin nog meer overheerschend en bij 400° is de reductie zoo gering, dat de kleur nog rood is.

Wij meenen dus, dat de kleurenreeks bij de reductie van 400—900° te verklaren is door een steeds afnemende invloed van het Fe^{III} (rood) en een steeds toenemende invloed van het Fe^{II} (zwart) waarbij het zeer natuurlijk is, dat bij 700° en 800° de donkerste kleuren ontstaan, omdat het bij deze temperatuur gereduceerde Fe_2O_3 zelf ook de meest donkere kleur heeft.

Of bij 900° ook een zekere silicaatvorming een rol kan spelen, laten wij in het midden.

Bij de temperaturen 1000° en 1050° wordt de kleur in de meeste gevallen weer iets donkerder, soms zelfs heel sterk. Dit is echter, zooals gezegd, enkel maar aan de oppervlakte waar te nemen en het blijkt, dat hier reeds sinteringsverschijnselen een rol spelen. Bij nauwkeurige beschouwing van de proefstukjes kan men dit duidelijk waarnemen. De graad van sintering is bij verschillende kleisoorten verschillend, soms hebben de stukjes zelfs een roode kern, hetgeen bewijst, dat de oppervlakte zoo sterk gesinterd is, dat er geen reductiemiddel meer tot het binnenste kan doordringen. Bij deze hogere reductietemperaturen heeft bovendien meestal afzetting van grafiet plaats. Hier kan dus de koolstof voor de kleurvorming wel een rol spelen, terwijl — zooals wij vroeger reeds hebben aangetoond — dit bij de lagere temperaturen niet het geval is.

Het wordt op deze wijze ook begrijpelijk, dat de kleur van de bij 1000—1050° gereduceerde stukjes weer donkerder wordt. Bij verschillende kleisoorten kan hier de nuance duidelijk verschillen vertoonen, omdat bij deze temperaturen de kleur in hooge mate afhankelijk is van de graad van sintering van de oppervlakte.