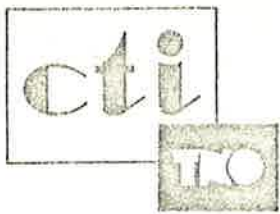


B04



# CENTRAAL TECHNISCH INSTITUUT TNO

Ref. no.: 02440080

Dossier: 73-061

## RAPPORT

Het sintergedrag van XXXXXXXXXX klei

door

J.H. van der Velden

Datum : 20 december 1972

Bestemd voor: De Nederlandse Grofkeramische Industrie

## MEDEDELING AAN OPDRACHTGEVERS

Opdrachten die als voorlichting of keuring gekarakteriseerd kunnen worden en waarbij door TNO geen of vrijwel geen research wordt verricht, worden uitsluitend aangenomen op voorwaarde, dat de opdrachtgever afziet van een beding dat dergelijke opdrachten uitsluitend voor hem zullen worden uitgevoerd.

Bij andere opdrachten, in het bijzonder die van geringe omvang (waarvan de geschatte researchkosten minder dan f 10.000,- bedragen) en bij „trouble shooting“-problemen, kan op verzoek van de opdrachtgevers TNO zich verplichten gedurende de tijd waarin de opdracht in bewerking is, geen overeenkomstige opdrachten van derden te aanvaarden. Voor zover aan TNO specifieke bedrijfsgeheimen medegedeeld worden door de opdrachtgever, nodig voor de oplossing van het gestelde probleem, verplicht TNO zich tot geheimhouding.

Rechten op octrooieerbare vindingen ten gevolge van dergelijke opdrachten zijn het eigendom van TNO; op verkregen octrooien krijgt de opdrachtgever een gratis, exclusieve, overdraagbare licentie voor het gebied waarop de opdracht betrekking heeft. Indien en voor zover TNO geen gebruik wenst te maken van het recht octrooien op dergelijke vindingen aan te vragen, komt dit recht aan de opdrachtgever.

Bij grote researchopdrachten kunnen, op verzoek van de opdrachtgever, hiervan afwijkende voorwaarden betreffende octrooirechten, exclusiviteit en geheimhouding in onderling overleg contractueel worden vastgesteld.

Alle geoffreerde bedragen en kostenschattingen zijn exclusief omzetbelasting.

De aan een onderzoek verbonden kosten zullen per kwartaal worden gedeclareerd, ook wanneer het onderzoek nog niet is beëindigd.

Werkzaamheden ten behoeve van opdrachtgevers worden slechts uitgevoerd op voorwaarde, dat de opdrachtgever afstand doet van ieder recht op aansprakelijkstelling en zich verplicht tot vrijwaring voor iedere aansprakelijkheid jegens derden, een en ander behalve indien en voor zover grove schuld en/of opzet worden/wordt aangetoond.

### SAMENVATTING

Aan de hand van eerder verkregen onderzoekingsresultaten wordt in dit rapport nagegaan, in hoeverre het sinterproces van een grofkeramische klei mathematisch kan worden beschreven.

Het blijkt mogelijk te zijn een praktisch bruikbare formule voor het sintergedrag op te stellen.

De gevonden formule kan grafisch worden weergegeven in een zogenaamd "sinterdiagram", dat gebruikt kan worden voor het ontwerpen van optimale sinterregiems in ovens voor grofkeramische produkten.

INHOUDSOPGAVE

	<u>pag.</u>
<u>SAMENVATTING</u>	2
1. <u>INLEIDING</u>	4
2. <u>DOELSTELLING VAN HET VERRICHTE ONDERZOEK</u>	4
3. <u>METHODE VAN ONDERZOEK</u>	4
4. <u>OVERZICHT VAN VERDER VERKREGEN ONDERZOEKINGSRESULTATEN</u>	5
5. <u>RESULTATEN VAN HET LITERATUURONDERZOEK</u>	7
6. <u>MATHEMATISCHE BESCHRIJVING VAN HET GROFKERAMISCH SINTERPROCES</u>	8
7. <u>ONTWERP VAN EEN SINTERDIAGRAM</u>	13
7.1. Algemeen	13
7.2. De vaststelling van $\Omega$	14
7.3. De vaststelling van $q$ , $V$ en $t_0$	15
8. <u>TOETSING VAN DE TOEPASBAARHEID VAN DE FORMULE VOOR HET SINTER-</u> <u>GEDRAG</u>	17
8.1. Hoofdkenmerken van de onderzochte kleisoorten	17
8.2. Overzicht van de meetresultaten	17
8.3. Berekening van de parameters	18
8.4. De konstruktie van het sinterdiagram	18
8.5. Toetsingsresultaat	18
8.6. Geldigheidsvoorwaarden	19
9. <u>CONCLUSIE</u>	20

Bijlagen

- 01: Geraadpleegde literatuur
- 02: Toelichting van enige begrippen
- 03: Hoofdkenmerken van de kleisoorten HET, UDT en MIM
- 04: Dilatometercurven in het sintertraject
- 05: Meetwaarden en berekeningsresultaten
- 06: Sinterdiagram van klei HET
- 07: Sinterdiagram van klei UDT
- 08: Sinterdiagram van klei MIM

## 1. INLEIDING

Gelukkig is er met het bakken van keramische produkten niet gewacht tot men een wetenschappelijk gefundeerd inzicht had verkregen in het sinterproces.

Door ervaring heeft men in de loop der eeuwen in de verschillende gebruikte oventypen wel een min of meer bevredigende werkwijze weten te ontwikkelen.

Ten behoeve van het ontwerp van oveninstallaties voor produkten die aan bepaalde vooraf gestelde eisen met betrekking tot het kwaliteitsniveau en de constantheid van de kwaliteit moeten voldoen is het bedoelde inzicht echter onontbeerlijk en is het dringend gewenst het verloop van het sinterproces voor berekening toegankelijk te maken.

## 2. DOELSTELLING VAN HET VERRICHTTE ONDERZOEK

Het in dit rapport beschreven onderzoek had ten doel vast te stellen of en in hoeverre het sinterproces van grofkeramische produkten op een praktisch bruikbare wijze mathematisch beschreven kan worden.

## 3. METHODE VAN ONDERZOEK

Het beoogde doel werd nagestreefd door een nadere analyse van eerder verkregen onderzoekingsresultaten [1] [3] in het licht van in de vakliteratuur aangetroffen hypothesen over het sintermechanisme [4].

#### 4. OVERZICHT VAN VERDER VERKREGEN ONDERZOEKINGSRESULTATEN

De terzake van het sinterproces van grofkeramische produkten door eigen onderzoek aan verschillende Nederlandse kleisoorten verkregen inzichten kunnen als volgt worden samengevat:

4.1. Tal van eigenschappen van een gebakken produkt die de gebruikswaarde ervan bepalen, blijken bij een gegeven grondstofsamenstelling uitstekend correleerbaar te zijn met de sintercontractie en de lineaire bakkrimp, die het produkt tijdens de sintering heeft ondergaan.

Zowel kleur, de mechanische sterkte, de poreusheid als de poriënstructuur blijken bijvoorbeeld gelijk te zijn, wanneer tijdens het sinterproces een zelfde sintercontractie respectievelijk bakkrimp optreedt [1] [3]. Ook de mate waarin tijdens de sintering een deformatie van op druk belaste produkten zal optreden, blijkt bij een gegeven grondstofsamenstelling en druk direct correleerbaar te zijn met de sintercontractie en de bakkrimp [5] [7].

4.2. De omstandigheid of de bovengenoemde sintercontractie wordt bereikt bij een relatief lage baktemperatuur en een lange aanhoudtijd bij die temperatuur, dan wel bij een hoger gekozen baktemperatuur en een kortere aanhoudtijd blijkt geen invloed uit te oefenen op de vermelde eigenschappen van het eindprodukt.

Het bovenstaande geldt uiteraard alleen wanneer de samenstelling van de atmosfeer waarin het sinterproces plaats vindt in beide gevallen gelijk is en wanneer de sintering zonder, of bij een gelijke voldoende kleine temperatuurgradient in het produkt verloopt [1] [3] [5].

4.3. In een beperkt sintertraject van bijvoorbeeld 50°C, blijkt de toeneming van de logaritme uit de sintercontractie bij een willekeurig gekozen aanhoudtijd, een nagenoeg lineair verband op te leveren met de baktemperatuur [1].

4.4. De temperatuursverhoging die nodig is voor het bewerkstelligen van een toeneming van de sintercontractie met 1% (bijvoorbeeld van 1% naar 2% sintercontractie), blijkt voor het in de grofkeramische industrie toegepaste sintercontractiegebied, niet of slechts weinig afhankelijk te zijn van de gekozen aanhoudtijd, doch blijkt wel sterk te worden beïnvloed

door de grondstofsamenstelling en door het sintercontractieniveau dat wordt beschouwd [1] .

- 4.5. Bij het onderzoek van een calciumsulfaathoudende klei bleek er geen relatie aantoonbaar te zijn tussen de na het sinterproces resterende hoeveelheid oplosbaar sulfaat en de bakkrimp die de klei had ondergaan. Een lange aanhoudtijd bij de op verschillende niveaus gekozen sintertemperaturen bleek wel een gunstige invloed uit te oefenen op de afbraak van de sulfaten.

Deze invloed van de tijd bleek verreweg het sterkst bij een temperaturniveau, waarbij de sintering beperkt bleef tot een sintercontractie gelijk of kleiner dan 0,5%. Voorts werd vastgesteld dat het inlassen van een reductieperiode zowel vóór als na de hoofdsinterperiode een snelle afbraak van de sulfaten in de klei bevordert [2] .

- 4.6. Bij het onderzoek van calciumcarbonaathoudende kleien werd onder meer de invloed vastgesteld van de sintertemperatuur en de aanhoudtijd op het gehalte aan vrije kalk dat in het gebakken produkt achter blijft [6] . De relatie tussen de bakkrimp die de proefstukken hadden ondergaan en het gehalte aan vrije kalk na het bakproces werd daarbij niet onderzocht. Gezien de belangrijke rol die de kalk bij het sinterproces van kalkhoudende kleien vervult, is het waarschijnlijk, dat het gehalte aan vrije kalk correleerbaar is met de bakkrimp en wel onafhankelijk van de omstandigheden van temperatuur en tijd, mits liggend boven een temperaturniveau van 1050°C. Een hoger gekozen bakkrimp zal het percentage vrije kalk doen afnemen.

Het bovenstaande kan uiteraard slechts gelden voor zover er sprake is van een overdosering van kalk tot een constant verondersteld gehalte en met een gegeven eveneens constant veronderstelde korrelgrootteverdeling.

## 5. RESULTATEN VAN HET LITERATUURONDERZOEK

De vakliteratuur van na 1950 telt talrijke publikaties, die tot een verdieping van het inzicht in het sinterproces hebben geleid. Scholze [4] geeft een beknopt overzicht van de onderzoekingsresultaten van onder meer Kuczynski, Kingery, Berg en Coble en licht de ontwikkelde hypothesen voor het sintermechanisme toe.

Uit dit overzicht blijkt, dat de relatie tussen de sintercontractie, de sintertemperatuur en de sintertijdsduur zowel voor een sintering zonder, als met vloeibare fase, beschreven zou kunnen worden met de navolgende algemene vergelijkingen.

$$z^q = K t \quad (1)$$

Hierin is

$z$  = lineaire sintercontractie

$q$  = een voor een beperkt sintertraject constante exponent

$K$  = reactiesnelheidsconstante

$t$  = sintertijdsduur

De temperatuurafhankelijkheid van de reactiesnelheidsconstante  $K$  zou met de vergelijking van Arrhenius beschreven kunnen worden.

$$\ln K = A - \frac{B}{\theta} \quad (2)$$

waarin:

$B$  = aktiveringsenergie; deze is voor het betreffende sinterproces een constante

$\theta$  = absolute temperatuur in K

$A$  = een constante

De bovenvermelde formules zouden geldig zijn tot sintercontracties van circa 6%.



6. MATHEMATISCHE BESCHRIJVING VAN HET GROFKERAMISCH SINTERPROCES

Gezien het belang van een mathematische beschrijving van grofkeramische sinterprocessen voor een optimale specificatie van de warmtebehandeling in deze fase van het bakproces, werd nagegaan, in hoeverre de vorenstaande, in het bijzonder voor oxyde-keramiek geldende algemene betrekkingen, van toepassing zouden zijn op grofkeramische sinterprocessen.

Daartoe werden de formules (1) en (2) eerst op de volgende wijze herleid tot een voor dit doel practischer vorm.

Uit (1) en (2) volgt:

$$q \ln z = A - \frac{B}{\theta} + \ln t \quad (3)$$

De aanwezigheid van de sintertemperatuur in Kelvin in de noemer van een van de termen van formule (3) is minder praktisch.

Stel daarom:

$$\theta = \theta_0 + \mathfrak{J} \quad (4)$$

waarin:

$\theta$  = sintertemperatuur in Kelvin

$\theta_0$  = referentietemperatuur in Kelvin

$\mathfrak{J}$  = afwijking van de referentietemperatuur in  $^{\circ}\text{C}$

Indien voor de referentietemperatuur  $\theta_0$  een waarde van  $1050^{\circ}\text{C}$ , overeenkomende met 1323 Kelvin wordt gekozen, zal de waarde van  $\mathfrak{J}$  steeds klein zijn ten opzichte van  $\theta_0$ . Onder deze omstandigheden geldt:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\theta_0 + \mathfrak{J}} = \frac{1}{\theta_0 \left(1 + \frac{\mathfrak{J}}{\theta_0}\right)} = \frac{\left(1 - \frac{\mathfrak{J}}{\theta_0}\right)}{\theta_0} \quad (5)$$

Aangezien het sintertraject van Nederlandse grofkeramische kleien zich in het algemeen uitstrekt van  $850^{\circ}\text{C}$  tot  $1250^{\circ}\text{C}$  zal  $\mathfrak{J}$  ten hoogste + of  $-200^{\circ}\text{C}$  bedragen.

De door de manipulatie (5) in de betreffende term gemaakte fout bedraagt dan ten hoogste 2,4%, hetgeen voor het gebruiksdoel van de formule toelaatbaar geacht mag worden.

Substitutie van (5) in (3) levert op:

$$q \ln z = \left( A - \frac{B}{\theta_0} \right) + \frac{B}{\theta z} \cdot \theta + \ln t \quad (6)$$

Pas de volgende hulpconstanten toe:

$$U' = A - \frac{B}{\theta_0} \quad (7)$$

$$V' = \frac{B}{\theta_0} \quad (8)$$

Formule (6) wordt dan

$$\underline{q \ln z = U' + V' \theta + \ln t} \quad (9)$$

of

$$\underline{q \log z = U + V \theta + \log t} \quad (10)$$

waarin:

$$U = 0,4343 U' = 0,4343 \left( A - \frac{B}{\theta_0} \right) \quad (11)$$

$$V = 0,4343 V' = 0,4343 \frac{B}{\theta_0} \quad (12)$$

De formules (9) en (10) geven voor elke waarde van de sintertemperatuur  $\theta$ , het verband weer tussen de totale sintertijd  $t$  op dat temperaturniveau en de ontstane sintercontractie  $z$  met als randvoorwaarde dat bij  $t = 0$  ook  $z = 0$ .

Bij metingen, waarbij de sintertemperatuur met een eindige snelheid wordt genaderd en vervolgens gedurende  $t_a$  uren wordt aangehouden, dient rekening gehouden te worden met het feit, dat tijdens de nadering van de uiteindelijke sintertemperatuur  $\theta$  met een snelheid van bijvoorbeeld  $p^\circ\text{C}/\text{uur}$  reeds sintering optreedt bij lagere temperaturen.

De tijdsduur  $t$  uit de formule (10) is in zo'n geval samengesteld uit componenten  $t_a$  en  $t_0$

$$t = t_a + t_0 \quad (13)$$

waarin:

$t_a$  = aanhoudtijd in uren

$t_0$  = de sintertijd bij een temperatuur  $\theta$ , die een zelfde sinter-

contractie oplevert als de nadering van  $\mathcal{J}$  met een constante snelheid  $p$ .

De grootte van de equivalente sintertijd  $t_0$  kan worden afgeleid uit formule (9).

Voor elke waarde  $Z$  van de sintercontractie geldt namelijk:

$$\mathcal{J} = \frac{q \ln z - U'}{V'} - \frac{\ln t}{V'} \quad (14)$$

De eerste afgeleide hiervan is:

$$\mathcal{J}' = \frac{d\mathcal{J}}{dt} = - \frac{1}{t \cdot V'} \quad (15)$$

Het minteken betekent, dat voor het bereiken van een zelfde waarde van de sintercontractie, een temperatuurverhoging gepaard gaat met een sintertijdverkorting.

Bij een nadering van het sintertemperatuurniveau met een snelheid  $\frac{d\mathcal{J}}{dt} = p$  °C/h geldt dan:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{t_0 \cdot V'} && \text{of;} \\ p &= \frac{0,4343}{t_0 \cdot V} && \text{of;} \\ t_0 &= \frac{0,4343}{p \cdot V} \end{aligned} \quad (16)$$

De formule (10) wordt na substitutie van (13)

$$q \log z = U + V\mathcal{J} + \log (t_a + t_0) \quad (17)$$

waarin:

$$t_0 = \frac{0,4343}{p \cdot V}$$

$$t_a = \text{aanhoudtijd}$$

De juiste getalwaarde van de sintercontractie  $z$  waarop de formule betrekking heeft is in het bijzonder bij grofkeramische grondstoffen dikwijls niet direct meetbaar.

Indien de lineaire bakkrimp als meetwaarde ter beschikking staat, dient deze in ieder geval tenminste gecorrigeerd te worden voor het verschil in dilatatiegedrag tussen het ongebakken produkt tijdens de opwarming en het gebakken produkt tijdens de koeling. Daarbij dient rekening gehouden te worden met het feit, dat de grootte van de correctie enigermate varieert met de gemeten getalwaarde van de bakkrimp, aangezien het dilatatiegedrag van het gebakken produkt tijdens de koeling mede afhankelijk is van de na het sinterproces resterende hoeveelheid vrij kwarts in de scherf.

Wanneer de sintercontractie tijdens het sinterproces met de dilatometer wordt gemeten vanaf de top van de dilatometercurve die het begin van de sintering markeert, vervalt de correctie voor het verschil in dilatatiegedrag tijdens de opwarming en de koeling uiteraard.

Ook bij gebruik van deze meetmethode zal de toepasbaarheid van de ontwikkelde formule (17) echter meestal zonder een verdere modificatie daarvan, voor de complexe grofkeramische kleien twijfelachtig zijn.

Behalve contractie als gevolg van een sintering van de massa treden in grofkeramische kleien in het betreffende temperatuurgebied soms volumeveranderingen van de scherf op, die aan geheel andere mechanismen dan aan dat van het sinterproces moeten worden toegeschreven. Men denke bijvoorbeeld aan een mogelijke wijziging van de kristalstructuur van de deelnemende componenten. Als gevolg van de complexe samenstelling van een grofkeramische klei kunnen in de opeenvolgende temperatuurtrajecten tijdens de sintering voorts verschillende sinterreacties overheersen.

De dilatometercurve van een grofkeramische klei vertoont in het sintertraject soms dan ook enkele golvingen. Het is dan niet zonder meer mogelijk aan te geven, welk meetpunt als top en derhalve als beginpunt van het te analyseren deel van het sintertraject moet worden aangemerkt.

De ter nadere evaluatie gekozen oplossing voor de bovengeschetste problematiek is enigszins vermetel te noemen.

Verondersteld wordt namelijk, dat de sintercontracties  $Z$  uit de formule (17), voor een te analyseren deel van het sinterproces, berekend kunnen worden uit de gemeten waarden  $Z_m$  vanaf een arbitrair gekozen beginpunt op de dilatometercurve met de volgende formule:

$$Z = Z_m + \Omega \quad (18)$$

Hierin is  $\Omega$  een in het te analyseren sintertraject constant veronderstelde positieve of negatieve correctie.

De op haar gebruikswaarde te toetsen algemene formule voor het sintergedrag van grofkeramische kleisoorten in een begrensd sintertraject wordt nu:

$$q \log (Z_m + \Omega) = U + V \mathcal{J} + \log (t_a + t_o) \quad (19)$$

Recapitulerend is hierin:

$q$  = een voor een beperkt sintertraject constante exponent

$Z_m$  = de met een dilatometer vastgestelde waarden van de lineaire sintercontractie in het te analyseren deel van het sinterproces, gerekend vanaf een arbitrair gekozen top in de dilatometercurve en uitgedrukt in % van de oorspronkelijke afmetingen van het geheel droge proefobject in de ongebakken toestand bij 20°C.

$\Omega$  = een in het te analyseren sintertraject constant veronderstelde positieve of negatieve correctie van  $Z_m$ , uitgedrukt in %

$U$  = een hulpconstante =  $0,4343 \left( A - \frac{B}{\theta_o} \right)$

$A$  = een constante

$B$  = de aktiveringsenergie.  $B$  is voor het beschouwde sinterproces een constante

$\theta_o$  = referentietemperatuur = 1323 Kelvin

$V$  = een hulpconstante =  $0,4343 \frac{B}{\theta_o}$

$\mathcal{J}$  = de positieve of negatieve afwijking in °C van de referentietemperatuur

$$\mathcal{J} = \theta - \theta_o$$

$\theta$  = sintertemperatuur in Kelvin

$t_a$  = aanhoudtijd bij de sintertemperatuur in uren

$t_o$  = equivalente sintertijdsduur in uren voor de nadering van de sintertemperatuur met een constante opwarmsnelheid

$$t_o = \frac{0,4343}{p \cdot V}$$

$p$  = opwarmsnelheid in het sintertraject in °C/h

## 7. ONTWERP VAN EEN SINTERDIAGRAM

### 7.1. Algemeen

Voor de grafische weergave van de in hoofdstuk 6 afgeleide betrekkingen tussen de sintercontractie, de sintertijdsduur en de sintertemperatuur werd een dubbellogaritmisch rechthoekig coördinatensysteem gekozen.

Vertikaal wordt daarin uitgezet,  $\log Z = \log (Z_m + \Omega)$ , voor getalwaarden van 0,1 tot 10%.

Horizontaal wordt uitgezet,  $\log t = \log (t_a + t_o)$  voor getalwaarden van 0,1 tot 100 uren. Sinterprocessen bij constante temperatuurniveaus worden in dit  $Z - t$  diagram dan op grond van de bouw van formule (19) weergegeven door evenwijdig lopende rechte isothermen.

De parameters  $U$ ,  $V$ ,  $q$ ,  $\Omega$  en  $t_o$  dienen langs experimentele weg te worden bepaald.

De parameter  $q$  is een maat voor de helling van de bundel isothermen in het diagram. De betekenis van  $U$  in het  $z-t$  diagram volgt uit een beschouwing van de isotherm bij de referentietemperatuur  $\theta_o = 1323 \text{ Kelvin} = 1050^\circ\text{C}$ . De waarde van  $\mathcal{N}$  is bij die temperatuur  $0^\circ\text{C}$  (formule 4).

Bij een sintercontractie  $Z_m + \Omega = Z = 1\%$  volgt uit formule (10)

$$U = - \log t \quad (20)$$

Hierin is  $t$  de tijdsduur die bij een sinterproces van  $1050^\circ\text{C}$  nodig is, voor het bereiken van een sintercontractie van 1%.

De betekenis van  $V$  kan het beste worden ontleend aan een beschouwing van twee isothermen met een onderling temperatuurverschil van  $1^\circ\text{C}$ . Voor een willekeurig gekozen constante waarde van de sintercontractie  $Z$  gelden voor de beide isothermen de volgende formules:

$$q \log z = U + V (\mathcal{N} + 1) + \log t_2$$

$$q \log z = U + V \mathcal{N} + \log t_1$$

Hieruit volgt:

$$V = \log t_1 - \log t_2 \quad (21)$$

De parameter  $V$  is derhalve bij elke waarde van de sintercontractie gelijk aan de horizontale afstand tussen twee isothermen, die  $1^\circ\text{C}$  in tempera-

tuurniveau verschillen.

Op overeenkomstige wijze kan worden afgeleid dat het quotient  $\frac{V}{q}$  op elk tijdstip gelijk is aan de verticale afstand tussen twee isothermen met een temperatuursverschil van  $1^\circ\text{C}$ .

$$\frac{V}{q} = \log Z_2 - \log Z_1 \quad (22)$$

- Toestandsveranderingen bij constante temperatuur verlopen langs de isothermen
- Toestandsveranderingen bij een constante opwarmingsnelheid van  $p^\circ\text{C/h}$  verlopen in het z-t- diagram langs verticale ordinaten.

Het snijpunt  $t_0$  met de log t- as wordt bepaald door de formule

$$t_0 = \frac{0,4343}{p \cdot V} \quad (16)$$

### 7.2. De vaststelling van $\Omega$

De getalwaarde van de correctiefactor  $\Omega$  dient zodanig te zijn, dat de langs experimentele weg te bepalen isothermen in het z-t-diagram evenwijdig lopen. Gesteld, dat bij een sinterproces bij een temperatuur  $\mathcal{J}_A$  na een aanhoudtijd van  $t_{a1}$  uren een sintercontractie  $Z_m$  1% wordt geconstateerd en na een aanhoudtijd van  $t_{a2}$  uren een sintercontractie van  $Z_m$  2%.

Onder deze omstandigheden geldt:

$$\begin{aligned} q \log (Z_{m2} + \Omega) &= U + V \mathcal{J}_A + \log (t_{a2} + t_0) \\ q \log (Z_{m1} + \Omega) &= U + V \mathcal{J}_A + \log (t_{a1} + t_0) \\ \hline q \log \frac{(Z_{m2} + \Omega)}{(Z_{m1} + \Omega)} &= \log \frac{(t_{a2} + t_0)}{(t_{a1} + t_0)} \end{aligned}$$

Hieruit volgt:

$$\log \frac{Z_{m2} + \Omega}{Z_{m1} + \Omega} = \frac{1}{q} \cdot \log \frac{(t_{a2} + t_0)}{(t_{a1} + t_0)} \quad (23)$$

Indien de proeven worden herhaald bij  $\mathcal{J}_B^\circ\text{C}$ , wederom bij aanhoudtijden van  $t_{a1}$  en  $t_{a2}$  uren, waarbij van voor de sintercontractie de waarden  $Z_{m3}$  en  $Z_{m4}$  worden gevonden, zal moeten gelden:

$$\log \frac{(Z_{m2} + \Omega)}{(Z_{m1} + \Omega)} = \log \frac{(Z_{m4} + \Omega)}{(Z_{m3} + \Omega)} \quad \text{of}$$

$$\frac{Z_{m2} + \Omega}{Z_{m1} + \Omega} = \frac{Z_{m4} + \Omega}{Z_{m3} + \Omega} \quad (24)$$

Met deze formule (24) is  $\Omega$  vervolgens vast te stellen.

7.3. De vaststelling van q, V en  $t_o$

Wanneer bij een sinterproces bij een temperatuur  $\mathcal{J}_A$  na een aanhoudtijd van  $t_{a1}$  uren een sintercontractie van  $Z_{m1}$  % wordt geconstateerd en wanneer na een aanhoudtijd van  $t_{a2}$  uren een sintercontractie van  $Z_{m2}$  % wordt vastgesteld, dan geldt:

$$\frac{1}{q} = \frac{\log \frac{Z_{m2} + \Omega}{Z_{m1} + \Omega}}{\log \frac{t_{a2} + t_o}{t_{a1} + t_o}} \quad (23a)$$

De waarde van  $t_o$  hangt af van V (zie formule 16), zodat q nog niet kan worden berekend. Hiertoe dient ook bekend te zijn welke sintercontractie  $Z_{m4}$  optreedt na een aanhoudtijd  $t_{a2}$  bij een andere temperatuur  $\mathcal{J}_B$ .

Dan geldt namelijk:

$$q \log (Z_{m4} + \Omega) = U + V \cdot \mathcal{J}_B + \log (t_{a2} + t_o) \quad \text{en}$$

$$q \log (Z_{m2} + \Omega) = U + V \cdot \mathcal{J}_A + \log (t_{a2} + t_o)$$

---


$$q \log \frac{(Z_{m4} + \Omega)}{(Z_{m2} + \Omega)} = V (\mathcal{J}_B - \mathcal{J}_A) \quad \text{of:}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{\log \frac{(Z_{m4} + \Omega)}{(Z_{m2} + \Omega)}}{V \cdot (\mathcal{J}_B - \mathcal{J}_A)} \quad (25)$$

Uit de formules (23a), (16), en (25) kan door toepassing van een berekeningswijze met terugkoppeling van het antwoord, de getalwaarde van V worden vastgesteld.

Voor een eerste benadering van V kan bijvoorbeeld een getalwaarde



van 0,04 worden gekozen. De getalwaarde van  $q$  kan vervolgens worden vastgesteld met de formule (25). De waarde van  $t_0$  volgt uit formule (16).

## 8. TOETSING VAN DE TOEPASBAARHEID VAN DE FORMULE VOOR HET SINTERGEDRAG

Ter toetsing van de toepasbaarheid van de in hoofdstuk 6 afgeleide betrekkingen op het sinterproces van grofkeramische produkten, werd teruggegrepen naar de meetresultaten van een door Douma in 1968 uitgevoerd experimenteel bakonderzoek aan drie Nederlandse kleisoorten. [1]

### 8.1. Hoofdkenmerken van de onderzochte kleisoorten

De betreffende kleisoorten waren:

HET: een kalkhoudende rivierklei van de Waal, gebruikt voor de vervaardiging van vormbakmetselstenen

UDT: een magere roodbakkende leem uit Noord-Brabant, eveneens gebruikt voor de vervaardiging van vormbakmetselstenen.

MIM: een zeeklei uit Groningen, gebruikt voor de vervaardiging van holle bouwstenen.

De hoofdkenmerken van de genoemde kleisoorten zijn in bijlage 03 opgenomen. Het zijn drie, in technologisch opzicht sterk verschillende kleien. De dilatometercurven vertonen een onderling sterk verschillend verloop (Zie bijlage 04).

Bij klei HET verloopt de sintering regelmatig, zij het dan dat de temperatuurgevoeligheid van de sintering zeer groot is. De kleien UDT en MIM blijken aan het begin van de sintering een wat onregelmatig verlopende dilatometercurve op te leveren.

### 8.2. Overzicht van de meetresultaten

Besloten werd de toepasbaarheid van de afgeleide betrekkingen bij de kleien HET en UDT te toetsen in het sintertraject van 1050°C tot 1100°C en bij klei MIM in het sintertraject van 950 tot 1000°C.

Opgemerkt wordt, dat een toetsing in het temperatuurtraject waarin de dilatometercurve een onregelmatig verloop vertoont met zekerheid tot negatieve resultaten zal leiden en derhalve zinloos is.

In de bijlage 05 A zijn de aan rapport C.T.I. TNO 68-03779 [1] ontleende meetresultaten bij de bovengenoemde sintertemperatuurniveaus weergegeven.

De verkregen meetwaarden van de sintercontractie  $Z_m$  zijn genoteerd voor aanhoudtijden  $t_a$  van 0, 1, 4 en 16 uren.

### 8.3. Berekening van de parameters

De berekening van de parameters  $U$ ,  $V$ ,  $q$ ,  $\Omega$  en  $t_0$  geschiedde bij alle drie de kleisoorten overeenkomstig de in hoofdstuk 7.2. en 7.3. ontwikkelde procedure.

De bij aanhoudtijden van 1 uur en 16 uren verkregen meetwaarden werden voor deze berekeningen gebruikt. De meetwaarden bij aanhoudtijden van 0 uur en 4 uren, dienden ter beoordeling van de toepasbaarheid van de formules.

Het werd niet nodig geacht te voorzien in controlemeetpunten liggende binnen het beschouwde temperatuurtraject van  $50^{\circ}\text{C}$ , aangezien de uit formule (19) volgende wetmatigheid in de positie van deze punten, reeds bij het in 1968 uitgevoerde onderzoek werd aangetoond.

Men raadplege hiervoor hoofdstuk 4.3. van dit rapport. De resultaten van de berekeningen zijn opgenomen in de bijlage 0.5 B en 05 C. De waarde van  $\Omega$

blijkt bij klei HET 0% te zijn, hetgeen op grond van een visuele beoordeling van de betreffende dilatometercurve mocht worden verwacht. Ook de positieve waarde van  $\Omega$  voor de klei UDT en de negatieve waarde voor de klei MIM zijn voorspelbaar uit het onregelmatige verloop van de dilatometercurven van deze kleien aan het begin van de sintering.

De getalwaarden van  $q$  van de kleien HET en MIM zijn sterk verschillend terwijl de getalwaarden van  $V$  van de beide kleien nagenoeg aan elkaar gelijk zijn, namelijk 0,04.

Ofschoon de gelijkheid volkomen toevallig kan zijn, zijn er argumenten aan te voeren, die het aannemelijk maken, dat bij verschillende kleisoorten eenzelfde niveau voor de getalwaarde van  $V$  wordt gevonden.  $V$  is namelijk een maat voor de aktiveringsenergie, welke voor een aantal bij het sinterproces betrokken oxyden slechts weinig blijkt te variëren.

### 8.4. De konstruktie van het sinterdiagram

In de bijlagen 06, 07 en 08 zijn aan de hand van de berekende parameters de Z-t-diagrammen voor de kleien HET, UDT en MIM geconstrueerd. Tevens zijn in deze diagrammen de gecorrigeerde meetwaarden uit bijlage 05 B opgenomen.

### 8.5. Toetsingsresultaat

Wanneer men de posities van de meetpunten in de diagrammen vergelijkt met de uit formule (19) berekende relatie tussen de sintercontractie en de

sintertijd op verschillende temperaturniveaus, dan komt men tot de conclusie, dat de afgeleide betrekkingen bij alle drie de kleisoorten goed bruikbaar zijn.

De meetwaarden bij een aanhoudtijd van 0 uren wijken weliswaar iets af van de hiervoor berekende positie, doch de afwijkingen in de sintercontractie bedragen slechts enkele tienden van procenten. De afwijkingen moeten dan ook worden toegeschreven aan de beperkte nauwkeurigheid van de temperatuur- en sintercontractiemetingen.

#### 8.6. Geldigheidsvoorwaarden

De in de hoofdstukken 5 en 6 gevolgde methode voor de mathematische beschrijving van het sinterproces en de toegepaste toetsingswijze beperken de algemene geldigheid van de afgeleide betrekkingen, terwijl ook voor wat betreft de constantheid van de parameters  $U$ ,  $V$ ,  $q$  en  $\Omega$  aan bepaalde voorwaarden voldaan moet zijn.

De geldigheidsvoorwaarden kunnen als volgt worden samengevat.

8.6.1. Formule (19) mag uitsluitend worden toegepast op die fasen van het sinterproces van grofkeramische produkten, waarvan de dilatometercurve een duidelijk convex verloop vertoont.

Dit betekent, dat de toepassing van het met formule (19) geconstrueerde  $z-t$  -diagram voor de specificatie van een sinterproces alleen mogelijk is, wanneer uit de dilatometercurve van de klei blijkt, dat de gewenste sintercontractie van het eindprodukt op een convex deel van de curve geprojecteerd kan worden.

8.6.2. Formule (19) alsmede het hierop gebaseerde sinterdiagram is bruikbaar tot sintercontracties van circa 6%. Dit is voor grofkeramische toepassingen in het algemeen ruim voldoende.

8.6.3. Het sintertraject waarin de parameters  $U$ ,  $V$ ,  $q$  en  $\Omega$  constant verondersteld mogen worden is beperkt.

Bij de onderzochte kleisoorten bleek dit sintertraject in ieder geval  $50^{\circ}\text{C}$  te mogen zijn. Bij een regelmatig verloop van de dilatometercurve kan het traject zeer waarschijnlijk nog groter worden gekozen ofschoon dit voor de meeste toepassingen niet nodig zal zijn. Overigens zullen de afgeleide getalwaarden van de parameters bij een regelmatig verloop van de dilatometercurve in de aangrenzende temperatuurtrajecten althans bij benadering juist zijn.

## 9. CONCLUSIES

Het verrichte onderzoek leidt tot de conclusie, dat het mogelijk is het sinterproces van grofkeramische produkten te beschrijven met de formule:

$$q \log (Z_m + \Omega) = U + V\sqrt{t} + \log (t_a + t_o)$$

Voor de betekenis van de gebruikte symbolen wordt verwezen naar hoofdstuk 6 van dit rapport formule (19).

De geldigheid van de afgeleide formule kon worden aangetoond voor drie sterk verschillende Nederlandse kleisoorten. Het laat zich op grond daarvan aanzien, dat de formule voor alle courante Nederlandse grofkeramische kleien praktisch bruikbaar zal blijken te zijn. Het aan de hand van bovenstaande formule ontwikkelde sinterdiagram maakt het mogelijk, de toestandveranderingen van sinterende produkten bij elk willekeurig gekozen temperatuur-tijd verloop grafisch weer te geven. Dit betekent, dat aan de hand van bedrijfsinterne normen met betrekking tot de kwaliteit van het eindprodukt, het optimale sinterregiem voor een gegeven stapelwijze van de produkten in een oven vastgesteld kan worden. In een volgend rapport zal hierop nader worden ingegaan.

Geraadpleegde literatuur

- [1] G.H. Douma  
Onderzoek naar de invloed van baktemperatuur en aanhoudtijd op de eigenschappen van het gebakken produkt.  
Rapport C.T.I.-TNO 68-03779
- [2] J.H. v.d. Velden en  
A.H. de Vries  
Oriënterend onderzoek naar de ontleding van calciumsulfaat in klei tijdens het bakproces  
Rapport C.T.I.-TNO 71-0819
- [3] G.H. Douma  
De invloed van baktemperatuur en aanhoudtijd op de eigenschappen van het gebakken produkt.  
Klei en Keramiek 20, nr. 11 november 1970
- [4] Salmang-Scholze  
Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramiek, fünfte Auflage S. 150
- [5] J.H. v.d. Velden  
Onderzoek naar de invloed van baktemperatuur en aanhoudtijd op de deformatie onder belasting tijdens het sinterproces  
Rapport C.T.I.-TNO 70-03183
- [6] J.H. v.d. Velden  
Vergelijkend onderzoek naar het gedrag van kalkhoudende toeslagstoffen bij de fabricage van gele stenen.  
Rapp. C.T.I.-TNO 70-0750
- [7] J.H. v.d. Velden  
Deformatie onder druk van sinterende klei  
Rapport C.T.I.-TNO 72-02325
- [8] J.H. v.d. Velden  
Taxatie van het temperatuurverloop in de kern van een keramisch produkt tijdens het bakproces  
Rapport C.T.I.-TNO 72-01718

Toelichting van enige begrippen

Ter verduidelijking van de tekst van dit rapport volgt hieronder een toelichting van een aantal gebruikte begrippen.

02-1 Sinteren

Onder het sinteren van een uit klei gevormd proefblokje of produkt wordt hier verstaan een verdichting van het proefblokje of het produkt tijdens de warmtebehandeling op een hoog temperatuurniveau.

02-2 Sintercontractie

De sintercontractie is een maatstaf voor de sintering, die een uit klei gevormd proefblokje heeft ondergaan tijdens het sinterproces.

Het is de lineaire contractie van een niet belast proefblokje, die in een gekozen richting optreedt en wordt gemeten tijdens de sintering.

De sintercontractie wordt met een dilatometer gemeten vanaf de top van de dilatometercurve die het begin van de sintering markeert. De sintercontractie wordt uitgedrukt in % van de oorspronkelijke lengte van het geheel droge proefstuk bij 20°C.

02-3 Lineaire bakkrimp

De lineaire bakkrimp is een praktische maatstaf voor de sintering die een produkt heeft ondergaan.

Onder de lineaire bakkrimp is een gekozen richting van een uit klei gevormd, gedroogd en vervolgens gebakken proefblokje of produkt, wordt hier verstaan, de procentuele lengteverandering die het gedroogde niet belaste proefblokje of halffabrikaat in de bedoelde richting na een bakproces blijkt te hebben ondergaan, berekend ten opzichte van de oorspronkelijke lengte in de gedroogde toestand.

De oorspronkelijke lengte in de gedroogde toestand wordt daarbij vastgesteld aan het bij 105°C tot constant gewicht gedroogde en daarna in een exsiccator boven calciumchloride tot 20°C afgekoelde object. De lengte in de eindtoestand wordt vastgesteld aan het gebakken tot 20°C afgekoelde geheel droge object.

Als gevolg van de verschillen in het dilatatiegedrag tijdens de opwarming en de koeling van de proefobjecten zijn de getalwaarden voor de sintercontractie en de bakkrimp in een gegeven geval niet aan elkaar gelijk.

Wanneer de lineaire bakkrimp  $a\%$  bedraagt en de sintercontractie bedraagt  $Z_m \%$  dan is

$$Z_m = a + c$$

De waarde van  $c$  blijft enigszins afhankelijk van de waarde van  $Z_m$  doch mag voor praktisch gebruik in een beperkt sintertraject constant verondersteld worden.

#### 02-4 Deformatie onder druk

De deformatie van op druk belaste proefblokjes tijdens de sintering is het verschil in procentuele hoogteverandering van onder eenzelfde bakregiem gebakken proefblokjes in de belaste en de niet belaste toestand.

De hoogteverandering wordt uitgedrukt in procenten van de oorspronkelijke hoogte van de ongebakken geheel droge proefblokjes bij  $20^{\circ}\text{C}$ .



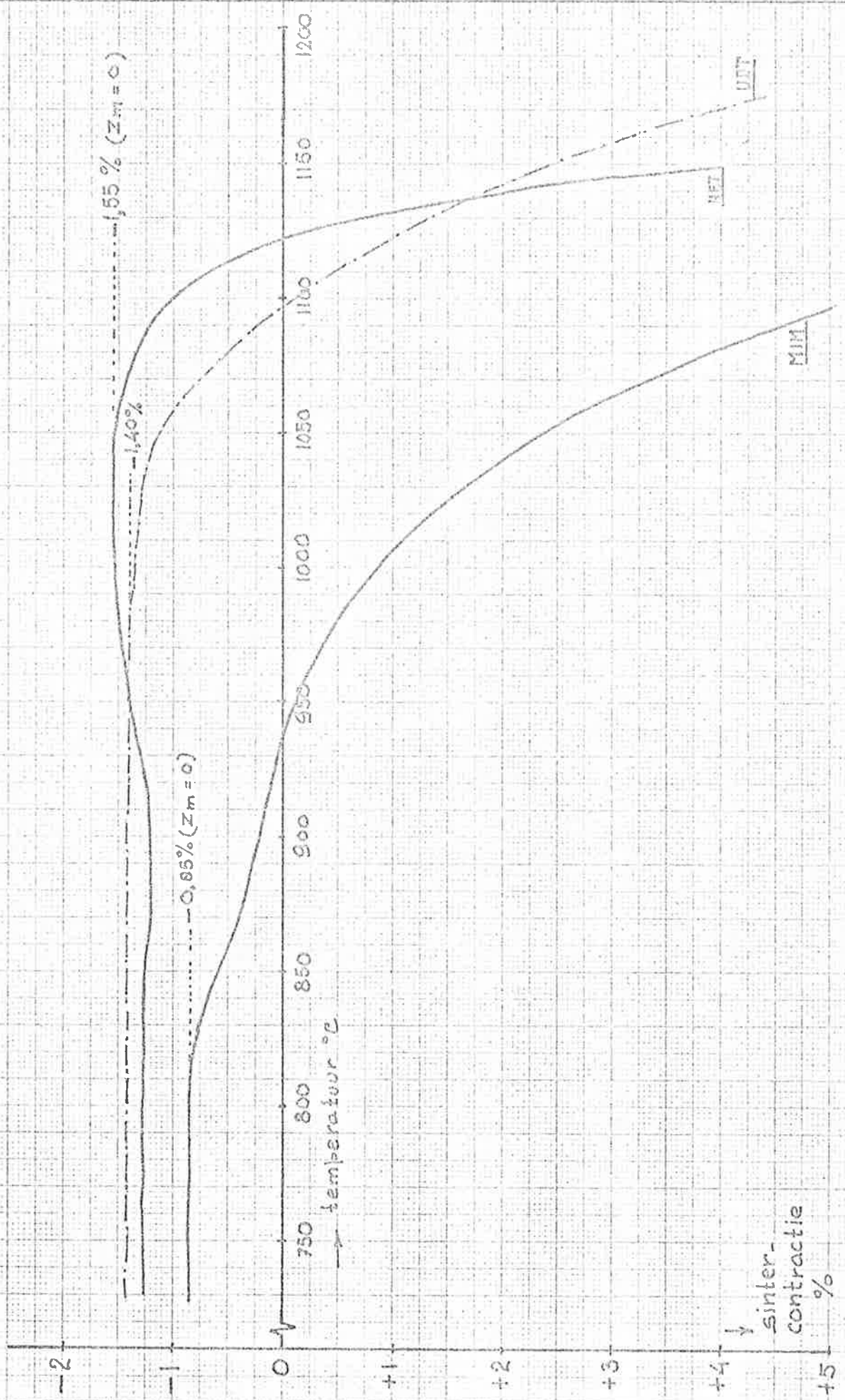
Samenstelling in gew. % van het droge kleimonster	HET	UDT	MIM
<u>granulometrische analyse</u>			
fraktie > 63 $\mu\text{m}$	25	26	6
fraktie < 10 $\mu\text{m}$	43	21	49
fraktie < 2 $\mu\text{m}$	23	14	36
<u>chemische analyse</u>			
gloeiverlies	8,5	2,9	7,1
SiO <sub>2</sub>	63,8	80,2	68,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0	9,6	13,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	2,1	5,0
CaO (uit carbonaat)	4,6	0,1	0,1
CaO (totaal)	5,2	1,1	1,6
MgO	1,3	0,9	2,7

HET: rivierklei van de Waal, gebruikt voor de vervaardiging van vormbakmetselstenen

UDT: magere leem uit Noord-Brabant, gebruikt voor de vervaardiging van vormbakmetselstenen

MIM: zeeklei uit Groningen, gebruikt voor de vervaardiging van holle bouwstenen

Hoofdkenmerken van de kleisoorten HET, UDT en MIM	C.T.I.-TNO Werkgr. Grofkeramiek doss. 02440080 bijl. 721101-03
--	---



dilatometercurven in het sintertraject  
 opwarmingssnelheid: 40°C/h.  
 kleimonsters: HET, UDT, MIM.

C.T.I. TNO  
 werkgr. Grofkeramiek  
 doss: 02440080  
 bijl: 72 101 - 04

tabel 05 A

aanhoud- tijd ta uren	sintercontracties $Z_m$ in % (meetwaarden)					
	klei HET		klei UDT		klei MIM	
	1050°C $\mathcal{J} = 0$	1100°C $\mathcal{J} = 50$	1050°C $\mathcal{J} = 0$	1100°C $\mathcal{J} = 50$	950°C $\mathcal{J} = -100$	1000°C $\mathcal{J} = -50$
0	0,054	0,545	0,30	1,48	1,00	1,72
1	0,148	1,55	0,39	2,07	1,07	2,01
4	0,290	3,00	0,75	3,16	1,29	2,60
16	0,565	5,85	1,55	5,00	1,45	3,20

tabel 05 B

aanhoud- tijd ta uren	gecorrigeerde meetwaarden ( $Z_m + $ ) %								
	klei HET			klei UDT			klei MIM		
	$t_o = 0,28 \quad \Omega = 0,00$			$t_o = 0,40 \quad \Omega = 0,71$			$t_o = 0,27 \quad \Omega = -0,63$		
	$t_a + t_o$ uren	1050°C	1100°C	$t_a + t_o$ uren	1050°C	1100°C	$t_a + t_o$ uren	950°C	1000°C
0	0,28	0,054	0,545	0,40	1,01	2,19	0,27	0,37	1,09
1	1,28	0,148	1,55	1,40	1,10	2,78	1,27	0,44	1,38
4	4,28	0,290	3,00	4,40	1,46	3,87	4,27	0,66	1,97
16	16,28	0,565	5,85	16,40	2,26	5,71	16,27	0,82	2,57

tabel 05 C

parameters uit formule 19

klei	$\Omega$ %	V	q	U	$t_o$ uren	$p_{3c}/h$	temp. grenzen	
							$\mathcal{J}_1$ °C	$\mathcal{J}_2$ °C
HET	0,00	0,039	1,92	-1,690	0,28	40	0	50
UDT	+ 0,71	0,027 <sup>5</sup>	3,42	-0,004	0,40	40	0	50
MIM	- 0,63	0,040	4,10	+2,47	0,27	40	- 100	- 50

Meetwaarden ontleend aan  
rapport C.T.I.-TNO 68-03779, alsmede  
berekenningsresultaten

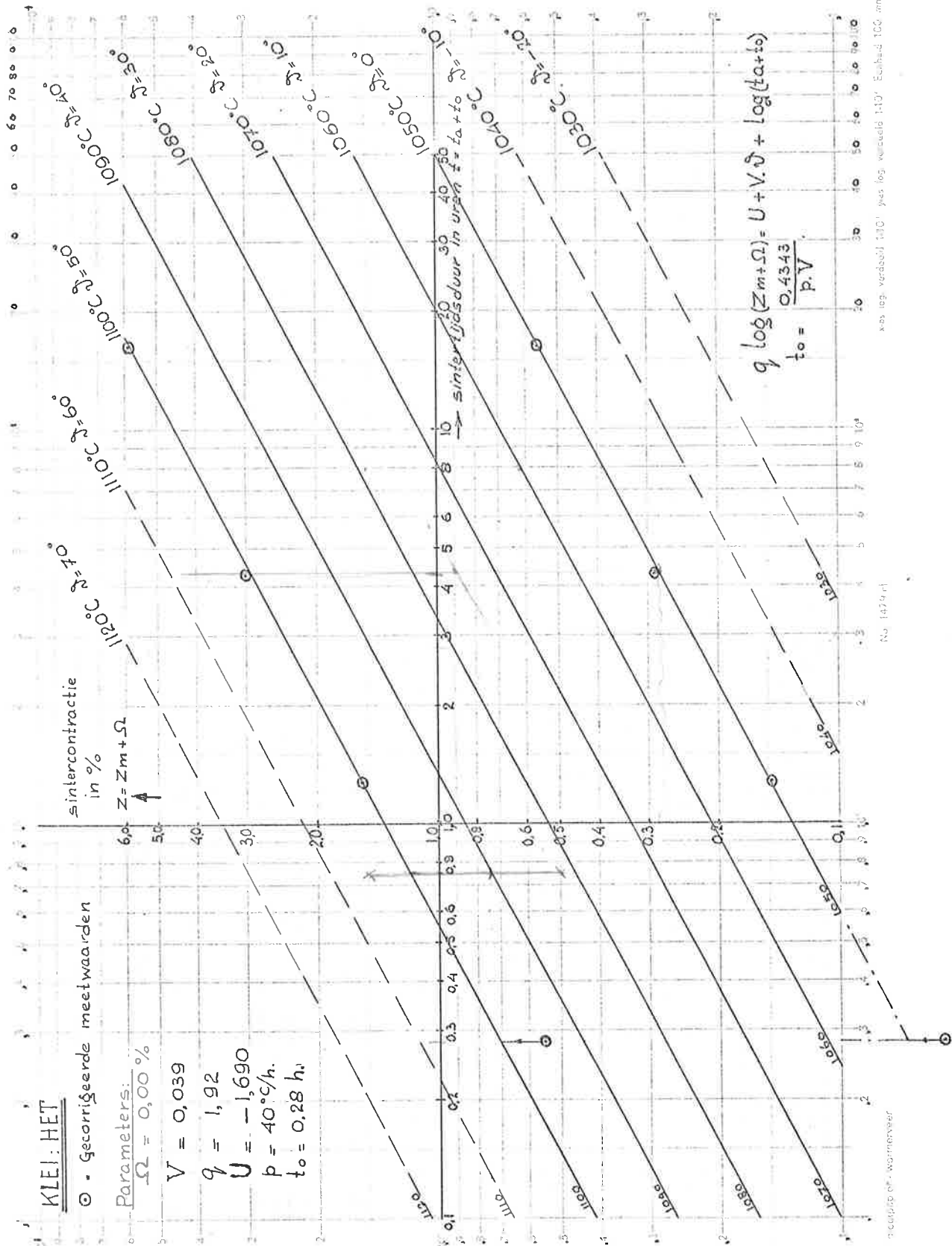
C.T.I.-TNO  
Werkgr. Grofkeramiek  
doss. 02440080  
bijl. 721101-05

**KLEI: HET**

○ - gecorrigeerde meetwaarden

Parameters:  
 $\Omega = 0,00 \%$   
 $V = 0,039$   
 $q = 1,92$   
 $U = -1,690$   
 $p = 40^\circ\text{C/h}$   
 $t_0 = 0,28 \text{ h}$

sintercontractie  
 in %  
 $Z = Z_m + \Omega$



Na 147941

receptie of - warmtever

SINTERDIAGRAM VAN KLEI HET.  
 TOETSING VAN FORMULE VOOR HET SINTERGEDRAG.

C.T.I. TNO  
 Werkgr. Grofkeramiek  
 doss: 02440080  
 bijl: 721101 - -06

**KLEI: UDT**

○ = Gecorrigeerde meetwaarden

Parameters:

$\Omega = +0,71\%$

$V = 0,0275$

$q = 3,42$

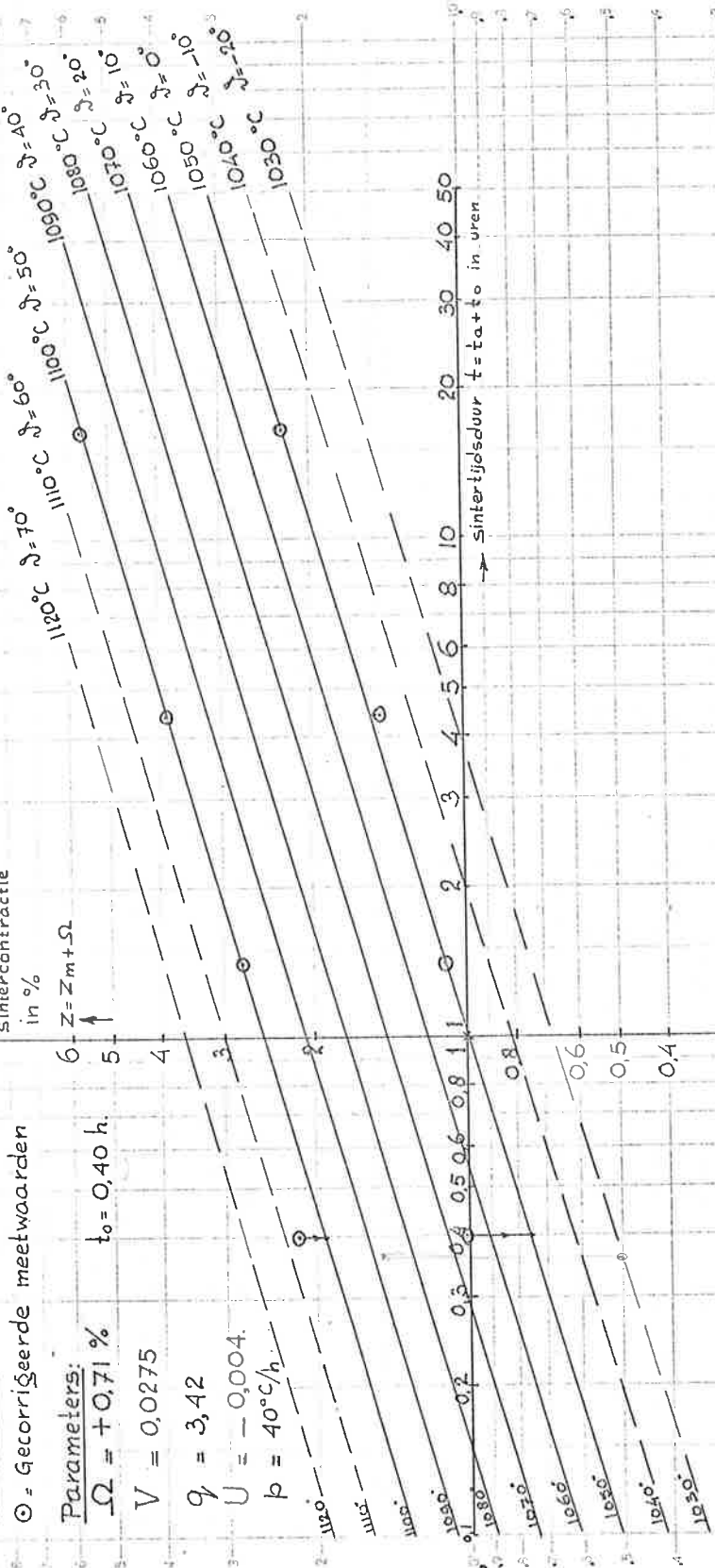
$U = -0,004$

$p = 40^\circ\text{C/h}$

$t_0 = 0,40 \text{ h}$

Sintercontractie  
in %

$Z = Z_m + \Omega$



$q \log(Z_m + \Omega) = U + V \cdot \beta + \log(t - t_0)$   
 $t_0 = \frac{0,4343}{p \cdot V}$

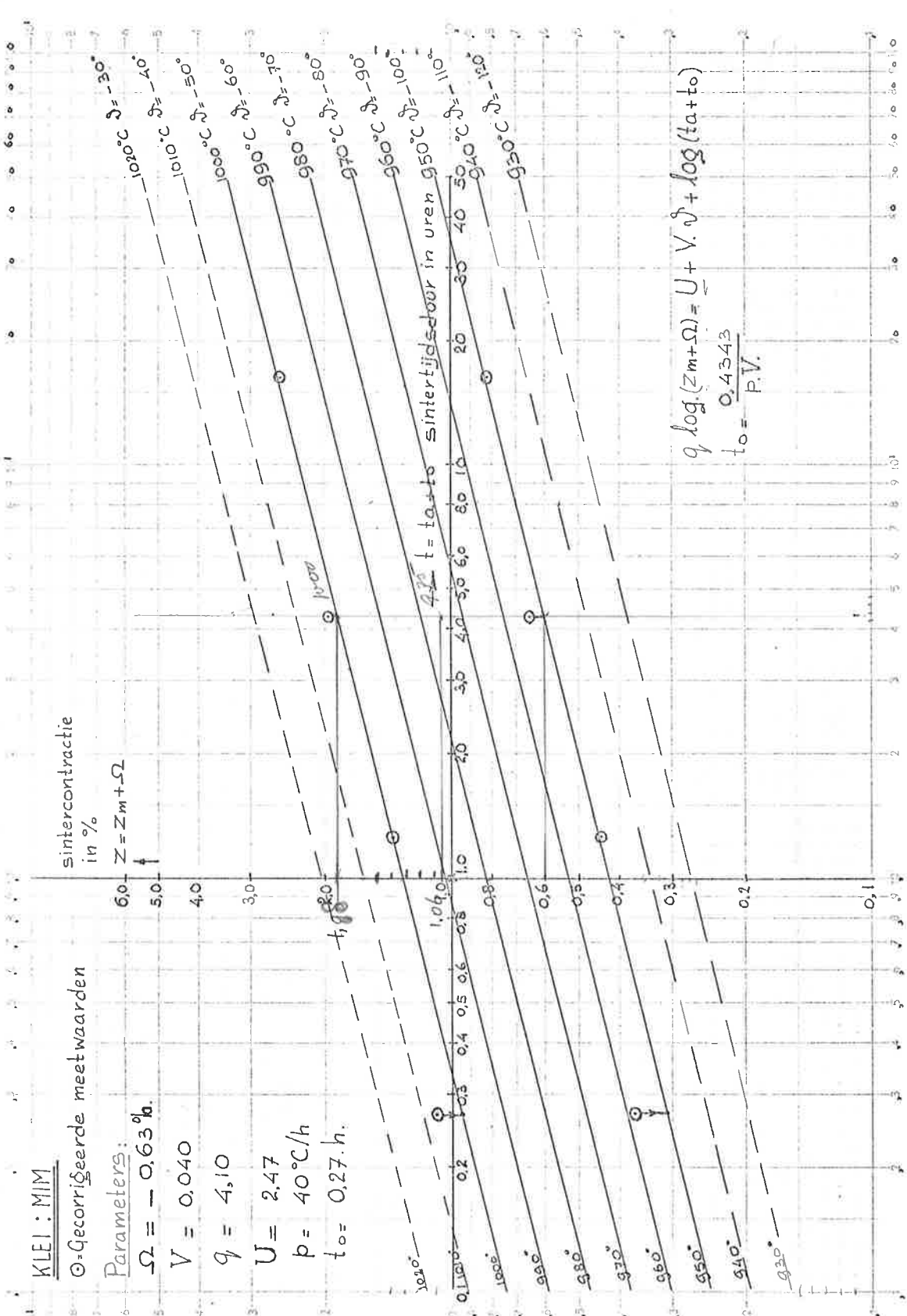
zwa log verdeeld 1:10<sup>4</sup> y-as log verdeeld 1:10<sup>3</sup> Eenheid 100 mm

No. 14794

meetspapier - wagner/ler

**SINTERDIAGRAM VAN KLEI UDT  
TOETSING VAN FORMULE VOOR HET SINTERGEDRAG**

C.T.I. TNO  
 Werkgroep: Grofker.  
 doss: 02440080  
 bijl: 721101 — 07



KLEI : MIM

○-Gecorrigeerde meetwaarden

Parameters:

$\Omega = -0.63\%$

$V = 0.040$

$q = 4.10$

$U = 2.47$

$p = 40^\circ\text{C/h}$

$t_0 = 0.27 \text{ h.}$

Resubstef - vormerveer

No. 1479-H

sch. log. verduid 110° jaar log. verduid 140° Eenhed 100 mm

SINTERDIAGRAM VAN KLEI MIM.  
TOETSING VAN FORMULE VOOR HET SINTERGEDRAG

C.T.I. TNO  
Werkgr. Grofkeramiek  
Doss. 02440080  
biil. 721101-08