

REOLÓGIA, A KÖLCSÖNHATÁSOK ÖSSZESSÉGE

Joerg Wendel
Wendel Email GmbH.
Németország



XXI International Enamellers Congress

2008 Május 18-22, Sanghaj, Kína

Reológia - a kölcsönhatások összessége

Joerg Wendel

Wendel Email GmbH, Németország

(Fordította: Barta Emil)

Bevezetés

A zománcszapok tulajdonságai zománciparban nagyon fontosak. Az acéllemez és az alumínium nedves zománcozásánál a végtermék minősége nagymértékben az alkalmazott zománcszap tulajdonságainak függvénye. Az öntöttvas zománcozásánál is fontosak az iszap tulajdonságai. A csövek és szelepek zománcozása hasonló a lemezek zománcozásához. A porzománcozás esetében, mint az öntvény fürdőkádak, ahol a végső felvitel porszórásos eljárással történik, az alapzománc esetében fontosak az iszaptulajdonságok.

A reológia a fizika egyik ága, mely a folyadékok, kolloid oldatok és szilárd rendszerek külső erők hatására fellépő deformációjával és folyási viselkedésével foglalkozik. Munkánk célja a reológiai rendszereken belüli kölcsönhatások meghatározása. Annak érdekében, hogy kölcsönhatásokat találjunk az egyes hatásokat az alábbi tényezők rendszerében vizsgáltuk: víz – agyag – bórax – bórsav – kaolin és zománcfritt. A tényezők alábbi tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgáltuk: nyírófeszültség, tixotropia, őrlési finomság, sűrűség, az iszap pH-ja és viszkozitása. Ahhoz, hogy a tényezők tulajdonságokra gyakorolt hatását számítani tudjuk, szükséges a még nem ismert, tényezők közötti kölcsönhatások megtalálása. Nagyon érdekes kapcsolatot találni az agyag és a bórax, és bórsav között. Tudvalevő, hogy a reológiai paraméterek az alkalmazott frittnak is függvényei, így a rendszer egy második frittel tágítható, és a tényezőkben fellépő változások hatással vannak a már megállapított hatásokra. A reológiai tulajdonságok ma már előre számolhatók, és az iszaptulajdonságok bármely alkalmazás számára optimalizálhatók.

Alapok

Az iszapgyártás célja a zománcfritt folyékony formába vitele, mellyel az a hordozó felületére vékony filmben felhordható. A megőrölt zománcfritt és a víz nagy fajsúlykülönbségének (2,5 g/cm³ vs. 1 g/cm) köszönhetően, a zománcfritt gyorsan leülepszik, ha adalékok nélkül őrljük.

A felületi folyamatok megismerése végett először vizsgáljuk meg a kvarc adalék esetében a fellépő mechanizmusokat.

A kvarc őrlése következtében a sziloxán csoportokban ($-\text{Si}\equiv$) levő kémiai kötések felszakadnak, és $\equiv\text{Si}\cdot$ és $\cdot\text{O}-\text{Si}\equiv$ gyökök keletkeznek. Mivel a szuszpenzió vízben történik, ezen gyökök újraegyesülése másodrendű szerepet játszik. A szabad kötések inkább szilanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$, $\text{HO}-\text{Si}\equiv$) gyökké alakulnak. Hidroxil-ionok (OH^-) jelenlétében a szilanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) gyenge bázis lévén protonjait könnyen leadja:

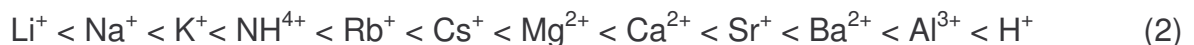


A kvarc felületén így szilikát csoportok ($\equiv\text{Si}-\text{O})^-$ alakulnak ki, ennél fogva a részecskék negatív töltésűek lesznek.

Ezt a töltést a felülethez közeli pozitív töltésű ionokkal kiegyenlítődvé, a részecskék felületén diffúz elektromos kettősréteg keletkezik.

Ez a mechanizmus hasonlóan megy végbe a zománcrészecskék esetében is.

A zománciszapok esetében a pozitív töltésű ellen-ionok többnyire nátrium ionok (Na^+), melyek más ionokkal helyettesíthetők. Ez különösen fontos agyagtartalmú rendszerekben. A kationcserére való hajlam a Hofmeister-féle kationcsere sorral írható le. Növekvő sorrendben:



az abszorpciós képesség növekszik. Minél jobbra helyezkedik el a kation a sorban, annál nehezebben cserélhető.

Hidrofil kolloidok esetében inkább vízmolekulák által történő kioldásról beszélünk, mint a részecskék hidratálásáról. A hidrofil kolloidok inkább törekszenek a vízmolekulák abszorbeálására, melyek később megátolják a kolloid részecskék összetapadását. A kettős-réteg vastagsága meghatározza a részecskék hidratációs képességét, ezáltal ülepedésre való hajlamukat.

A kettős-réteg vastagsága fordítottan arányos a kettős-rétegben levő kationok térerősségével. Minél erősebb a kation, annál szorosabb a kettős-réteg. Az erős kationok a részecskék koagulációját okozzák, így kiválások keletkeznek. A szilikagéllal szemben, az őrlött zománcfritt részecskéi viszonylag nagyok, és a töltéssűrűség sok-

kal alacsonyabb. Ezért a zománc iszappá történő alakításához nagyobb fajlagos felülettel rendelkező részecskéket használunk, ezeket a kolloidokat lebegtető szereknek nevezzük. A zománciszap esetében 5% agyagtartalomnál egy zománcrészecskére 10^4 - 10^5 agyagrészecske jut.

A két határeset, a koagulációs rendszer és kis viszkozitású agyag szuszpenzió rendszere, között helyezkedik el a tixotróp kolloid rendszerek területe. A tixotróp iszap nyugalmi helyzetben besűrűsödik, mozgás közben folyóssá válik. A zománciszap esetében ez a viselkedés üdvözlendő: amíg mozog, folyadékként viselkedik, pumpálható, szórható, de a felhordás után nem folyik le, sőt megáll és bizonyos vastagságú filmet képez a hordozó felületén. A zománciszap helyes beállítása kötéltnacos mutató a folyósodás és besűrűsödés határán.

A modern gyártási folyamatokban szükséges behatárolni minden eltérést az agyaggal és a vízzel kapcsolatban. Ionmentesített víz alkalmazása a zománcüzemekben teljesen egyértelmű és a zománcozásra alkalmas agyag összetétele szigorúan ellenőrizendő az agyagásványok mennyiségét és fajtáját illetően. A „ready to use” zománciszapokkal kapcsolatos elvárások kielégítése érdekében sokkal többet kell tudnunk az adalékok közti kölcsönhatásokkal kapcsolatban, hogy minél gyorsabban reagáljunk a nem várt eseményekre.

A zománciszap vizes szuszpenziója tixotróp viselkedésű, általában a zománcfritt nagyon finomra őrölése szükséges. A tiszta kaolin-víz rendszer reopex (fordított tixotrópia), ami azt jelenti, hogy a keveréssel a viszkozitás növekszik. Amikor a zománciszapot agyaggal állítjuk, a tixotróp rendszert a reopex agyagrendszer felé mozdítjuk el. Az állítószók használata jelentősen csökkenti a szükséges agyag mennyiségét. Ez annak következménye, hogy az állítószók hatással vannak az agyagrészecskéket körülvevő diffúz kettős-rétegre.

Az agyag – kaolin – bórsav – bórax – víz rendszer vizsgálata

Kísérleti terv

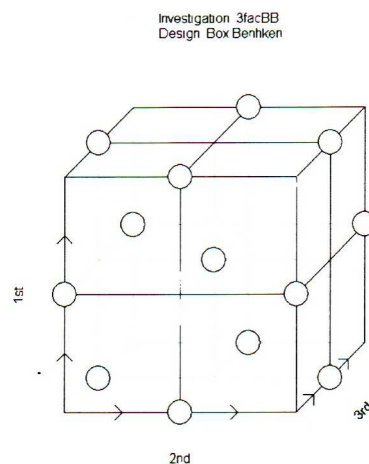
A DOE egy eljárás, mellyel munkalapokat lehet tervezni a vizsgálatok számára, úgy, hogy a legkevesebb kísérlettel a legtöbb információt szerezhessük. Az elő két alkotóelem – agyag és víz - kiválasztása a zománciszap számára a mindig kötelező. Az

állítókat illetően a bórax-bórsav kombinációt választottuk a pH és a kölcsönhatások alatt bekövetkező semlegesítési reakciók nyomon követésére.

A sor végén levő kaolin, a zománcozásra alkalmas agyag hatásának meghatározását szolgálja.

A kölcsönhatások megismerése végett harmadfokú modellezést kell végezni.

A véletlenszerű kiválasztás szerint 3^5 kísérlet vezet a teljes mértékben részletes tervhez. A centrumban levő kísérlet ismétlődéseit is beleértve ez 245 kísérletet jelentene. A Box-Behnken-féle modell mellőzi a lapközépen levő kísérleteket és a kocka csúcsain levő kísérleteket. Az **1.ábra** mutatja a terv területeket, a háromtényezős grafikus modellhez.



1.ábra
Box-Behnken modell három faktorra

Azt az egyszerűsítést használva a DOE eljárás 73 kísérlettel lenne befejezhető. Ahhoz, hogy a fritt hatását a reológiai rendszerre megtaláljuk, további 34 kísérletet végeztünk.

Kísérletek végrehajtása

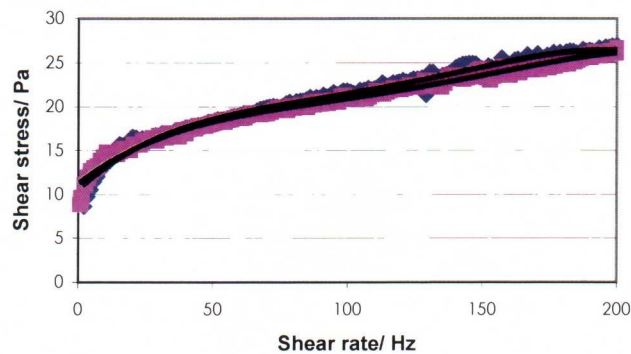
Minden a DOE keretén kívül eső tényező értékét állandó szinten tartottuk. Az iszapokat mindig ugyanabban a malomálláson, ugyanabban a malomban, ugyanazokkal az őrlőgolyókkal, ugyanazon időre őrltük. Minden vizsgálatot egy nappal az iszap elkészítése után végeztünk, szobahőmérsékleten (20-25 °C), ugyanazon gyorsulás mellett $1,1/s^{-2}$. Az adalékok mennyiségét a fritt 100%-ára nézve adtuk meg, a rozsdásodás elleni védelem ugyanaz volt.

Az 1 - frites modell eredményei

A **2.ábra** egy jellemző viszkózus viselkedést mutat. A szerkezeti felépülés és a szerkezeti szakadás esetében kapott görbéket illesztettük feszültségi sorhoz. Az Ostwald de Waele folyástörvény szerinti illesztés a várt összefüggésre a nyírófeszültség τ , a nyírási sebesség D , és a viszkozitás η^* és az anyag fajlagos paramétere n között (**3.egyenlet**) nagyrészt elkészült.

$$\tau = \eta^* \cdot D^n \quad (3)$$

Napjainkig nem sikerült univerzális folyás törvényt megállapítani a nem-newtoni folyadékokra. Ezért különböző görbék leírásait használjuk a vizsgált görbe definiálására. A legtöbb folyási törvény empirikus megfigyelések alapján született. A (3) egyenlet folyás törvénye 150 Hz ig egészen jó egyezést mutat. Magasabb frekvenciákon, különösen speciális szórásos alkalmazásoknál, másik folyás törvény alkalmazása ajánlott. A kísérletekben az n tényező értéke kisebb volt mint 1, mint az várható a szerkezeti viszkózus folyás esetében.

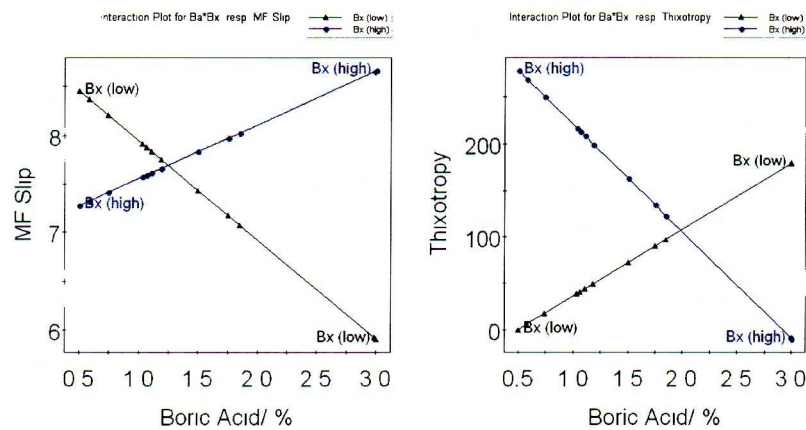


2.ábra
Egy iszap jellemző reogramja

A kék görbe a szerkezeti szakadás méréseinek értékeit, míg a pink görbe a visszaalakulás méréseinek értékeit mutatja. A két görbe közti terület adja a tixotrópia mértékét.

Az eredmények a választott tényezők lineáris kombinációjával, és a rendszerben talált bórax-agyag, bórax-bórsav kölcsönhatással magyarázhatók.

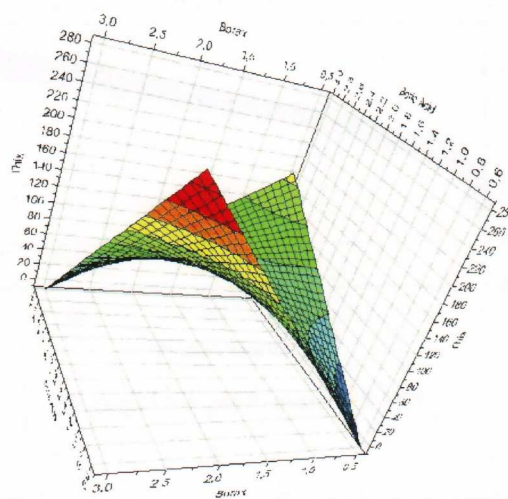
A **3.ábra** a bórsav és a bórx közötti kölcsönhatást mutatja a rendszerben.



3.ábra
A bórx és a bórsav közti kölcsönhatás hatása az őrlési finomság és a tixotrópia esetében

Kölcsönhatás akkor van, amikor ez egyik tényező hatása az egy időben jelenlevő másik tényezőtől függ. Példánkban, a növekvő mennyiségű bórx az iszapban ellentétes irányban hat az iszapban jelenlevő bórsav mennyiségétől függően. Alacsony bórsav tartalom mellett a bórx hozzáadása növeli a tixotrópiát. Ellenkező esetben, nagy bórsavtartalom mellett, a bórx adagolása csökkenti a tixotrópiát. A kölcsönhatások segítségével látszólag ellentmondó eredmények könnyen magyarázhatók.

A **3.ábra** éppen egy extrém esetet mutat. A **4.ábrán** ennek a kölcsönhatásnak a hatása látható a tényezők egészére.

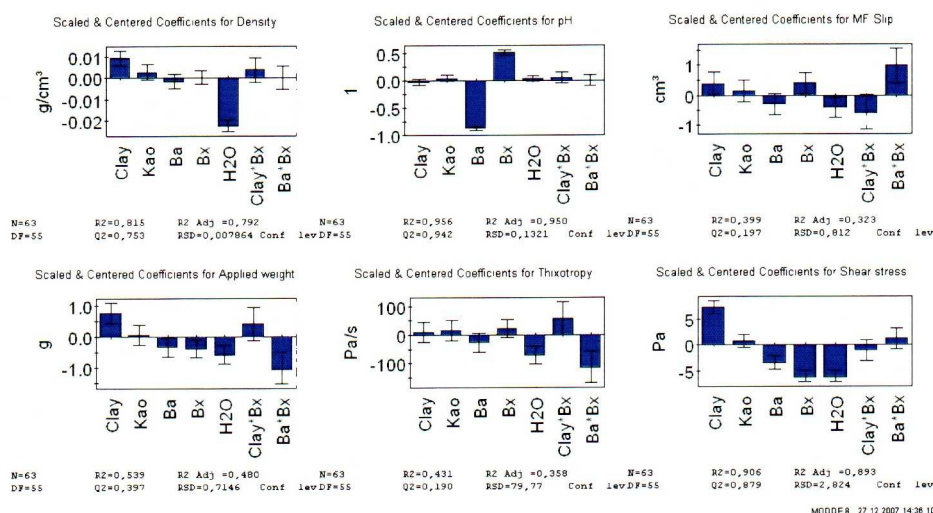


4.ábra
A bórsav és a bórx közti kölcsönhatás hatása az összes tényezőre

Az egyik egyenes vonal alacsony bórsav tartalomnál a sík elülső élének felel meg, míg a másik egyenes vonal nagy bórsav tartalomnál a sík hátsó élének felel meg.

Az eredmények elemzése a tényezők hatását mutatja a különböző tulajdonságokra.

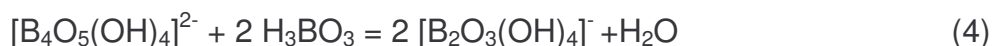
Az **5.ábra** a most elemzésre kerülő eredményeket mutatja.



5.ábra
A faktor koeficiens görbe

Az iszap sűrűsége az agyag és a víz hatásától függ. Minden más hatás elhanyagolható ebből a szempontból.

Az iszap pH-ja, a várakozásnak megfelelően, a bórax és bórsav sav-bázis egyensúlyától függ. Az egyetlen dolog, ami meglepetést okozott, hogy nincs a tényezők között a pH-értéket befolyásoló kölcsönhatás. A semlegesítésre talált arányosság, a (4) egyenlettel közelíthető meg:



A különbség a bórax adszorpciójának agyagra gyakorolt hatásával magyarázható. Ez a bórax-agyag kölcsönhatás valósul meg még akkor is, ha ennek hatása elhanyagolható.

Az iszap őrlési finomságát a bórsav-bórax kölcsönhatás befolyásolja azzal, hogy gátolja az őrlési folyamatot. De ennek a hatásnak az eredményei statisztikailag nem annyira biztosak, mint a sűrűsége, pH-értékre, és a nyírófeszültségre gyakorolt hatás eredményei. A varianciaanalízist mutatja a **6.ábra**.

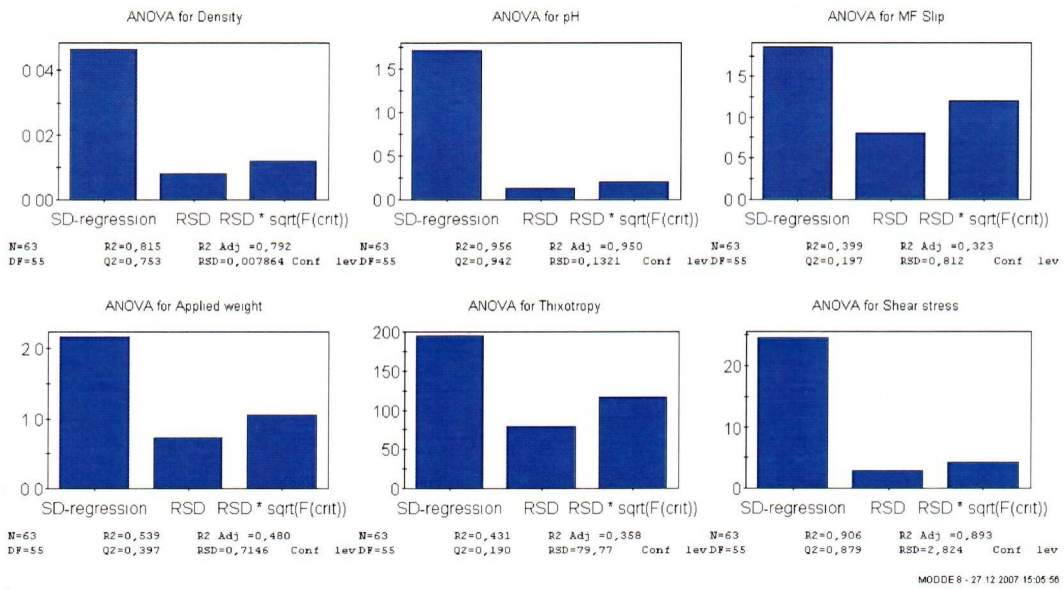
A hordozóra felvitt réteg vastagságát könnyen mérhetjük a felvitt tömeggel. Az agyag mennyiségének növelése megegyezik a rétegvastagság növelésével, ezenfelül, csak az agyag és a bórax közti kölcsönhatás növeli a zománccfelvitel tömegét.

Nem meglepő a víznek, a bórsavnak és a bóraxnak ez a folyósító hatás, melyet a bórax és bórsav kölcsönhatása csak erősít.

A tixotrópikus viselkedés nagy mértékben csökken a víz, és a bórax-bórsav kölcsönhatás tényezői által. A semlegesítési folyamat (4) kölcsönhatása érvényesül, ami azt jelenti, ennek a semlegesítési folyamatnak a terméke – a komplex poliporát ion $[B_2O_3(OH)_4]^-$ - felelős ezért a hatásért. Szintén fellép az agyag-bórax kölcsönhatás, és ez növeli a tixotrópiát.

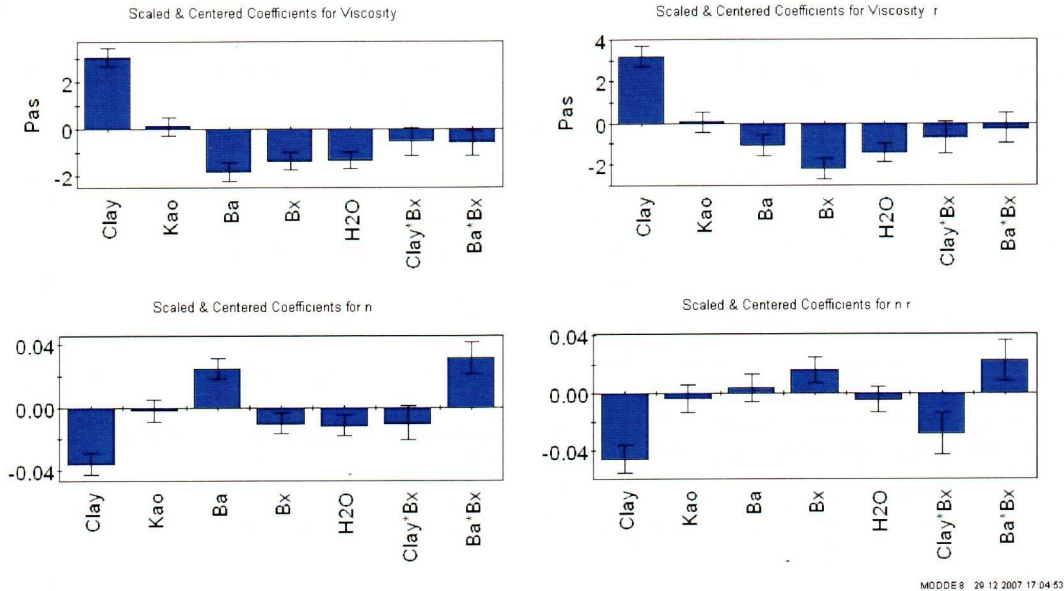
A maximális nyírófeszültségekkel (200 Hz-nél kapott értékek) kapcsolatos eredmények szintén nagyon pontosak. Csak az agyag növeli a hatást, a víz, bórax és bórsav rontják az eredményeket. Van némi összefüggés a nyírófeszültség és a felvitt tömeg hatásának eredményei között.

A **6.ábra** az eltérések értékelését mutatja. Bal oldali oszlop a modellel magyarázható hatások eltéréseit mutatja. A középső oszlop a modellel nem magyarázható hatások eltéréseit mutatja. Abban az esetben, amikor a harmadik oszlop kisebb, mint az első oszlop, a kísérletek reprodukálhatósága ebben a modellben 95%-os konfidencia-szintnek felel meg.



6.ábra
A hatások varianciaanalízise

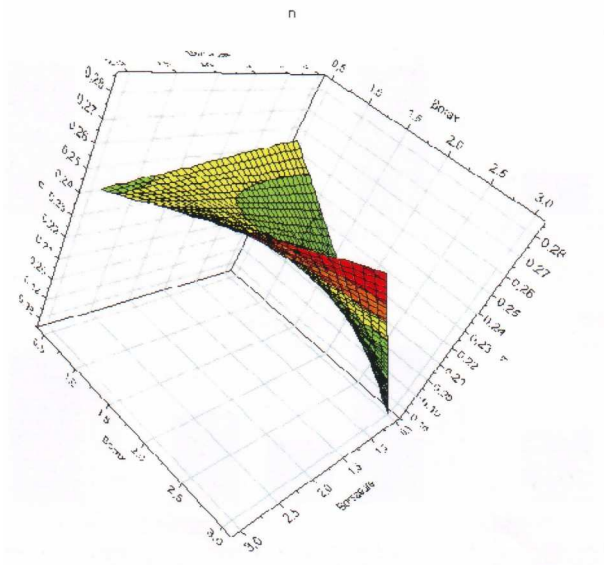
Az előzőekben már említettük, hogy a nyírófeszültség görbéi az Ostwald de Waele törvénnyel összhangban vannak. Célunk a reogramok számolása a tényezők segítségével. A **7.ábra** a viszkozitás és az n tényező kapcsolatát mutatja.



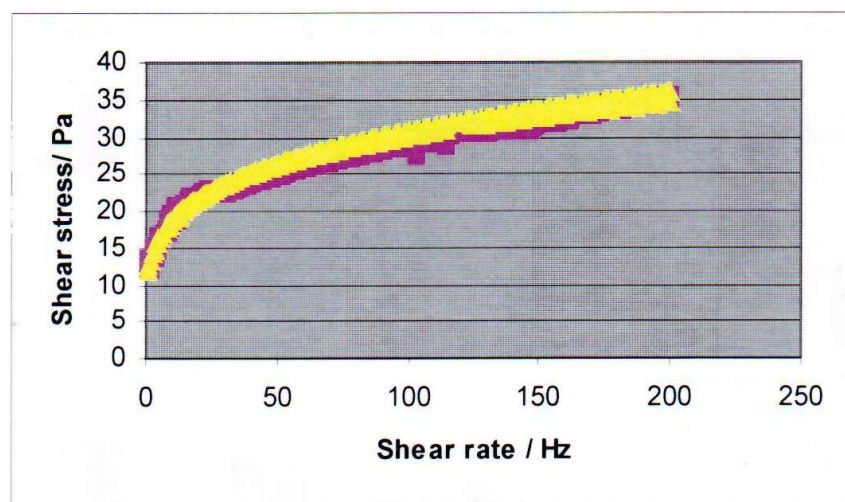
7.ábra
A viszkozitás és az n kivevő tényezői

Mindenek előtt ez a megközelítés érdekes a látszólagos viszkozitás – mely 1,6-13,7 Pas volt a kísérletek alatt - eredményeinek elérése céljából, ráadásul a tényezők közti hatásvizsgálatok később lehetővé fogják tenni a reológiai görbék számítását.

Ez jól működik, és már számítható a reológiai görbe a tényezők számára (**9.ábra**). Szintén lehetséges más utakat kiszámolni az elképzelt reológiai görbe tényezői körül. A két talált kölcsönhatás, különösen az n kitevőé, jelentős ezen hatások számára (**8.ábra**).



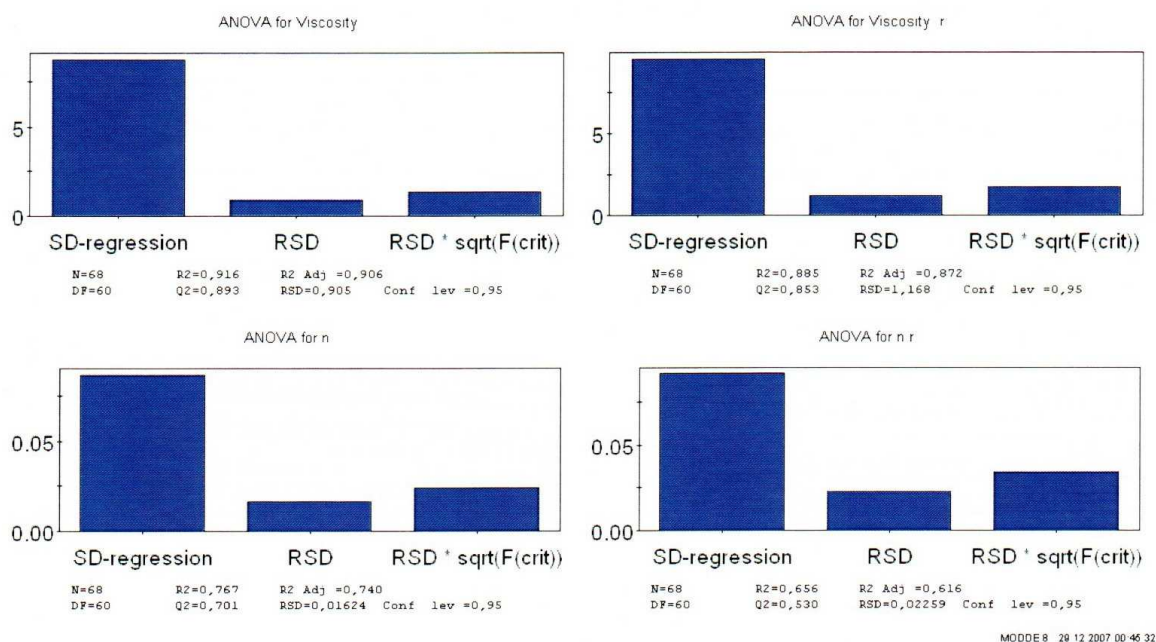
8.ábra
A bórsav-bórax kölcsönhatás hatása az n tényezőre



9.ábra
A mért értékek (pink) és a számított értékek (sárga) összehasonlítása

Az elemzések rámutattak arra is, hogy a szerkezeti szakadáshoz tartozó viszkozitás és a szerkezeti felépüléshez tartozó viszkozitás közti különbségek a bórsav és a bórsav két esetben mutatott különböző hatásán alapulnak. Ez érvényes a látszólagos viszkozításra és az n kitevőre is. Ez a hatás szintén magyarázható a diffúz kettős réteg abszorpciójának jelenségével.

A **10.ábra** a viszkozításra és az n kitevőre készült variancia analízis diagramot mutatja.



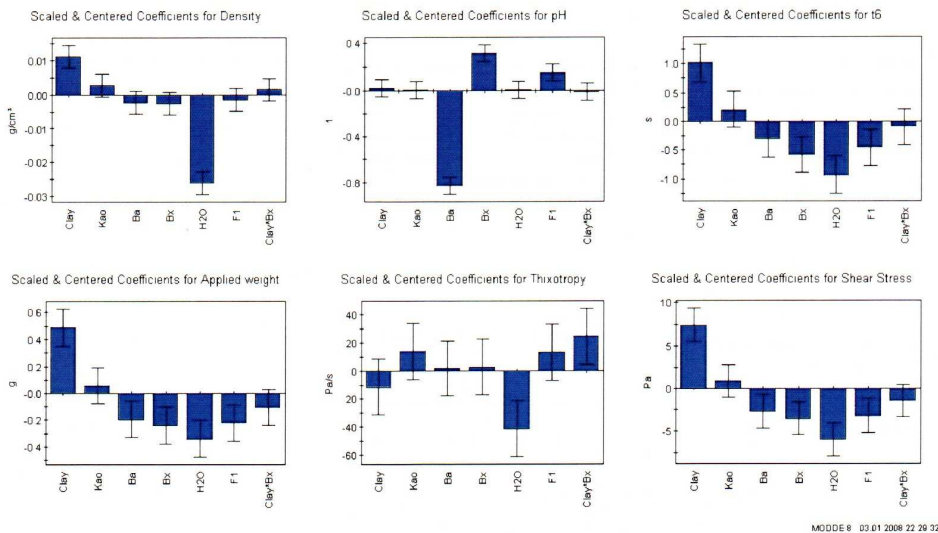
10.ábra

Az eredmények megkötések nélkül igazolják a kívánt számításokat.

Az 2 - frites modell eredményei

Ismeretes hogy a különböző frittek állításai különböző hatást fejtenek ki. Egy EN-ISO 14483-1 szabvány szerinti „AA” savállóságú frittet és egy alacsonyabb, „A” savállóságú frittet használtunk a vizsgálatokhoz. A **11.ábra** a kiválasztott koefficien-
seket mutatja.

Az eredmények igazolják az első tervet. A pH-érték növekvő hatása látható az „A” fritt esetében. Ez a frittből való alkáli ion kioldásnak a hatása. Következésképpen a ez hatással van a kifolyási időre, a zománccelvitelre és a nyírófeszültségre.



MODDE 8 03 01 2008 22 29 32

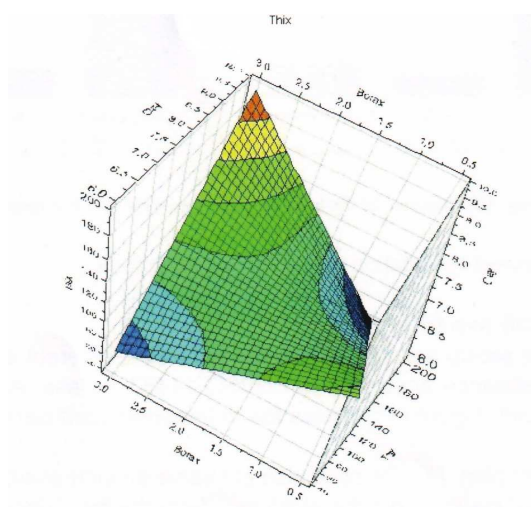
11.ábra
A 2 - frites modell tényezői diagramja

Ezen vizsgálatok során arra is fény derült, hogy a 6 mm-es kifolyónyílással rendelkező kifolyató tölcserén kapott értékek sokkal megbízhatóbbak, mint a 4 mm-es kifolyónyílással rendelkező tölcser esetében.

A frittek hatása a vártnál kisebb, talán ha jobban kioldódó frittet választottunk volna, a hatás erősebb lett volna.

Az „AA” fritt nem szerepel saját tényezőként, mert a keverék rendszerben csak egy látszólagos, az A” frittel ellentétesen ható, faktorként szerepel. Az a modell egyensúly következménye.

A **12.ábra** az agyag és a bórx igazolt kölcsönhatását mutatja a 2 - frites rendszerben. Kölcsönhatások következtében a sík elcsavarodik. Kölcsönhatások nélkül többé-kevésbé hajlított egyenes sík lenne a diagramon.



12.ábra
Az agyag - bórx kölcsönhatás hatása a tixotrópiára

A vizsgált rendszeren belül, a kaolin gyenge állítóképessége figyelemfelkeltő volt. De a használt fehér agyaghoz viszonyítva, ez nem meglepő, mert ez a fehér agyag nagyobb mennyiségben illitet tartalmaz. Az illit – hidro-muszkovit - állító hatása a montmorillonittéhoz hasonlítható.

Összegzés

Anyagi szempontból nézve a zománciszap vizes diszperziós rendszernek tekinthető, melyben a diszpergálószer oldott sókat tartalmazó víz, a diszpergálandó anyag a vízben nem oldódó zománccsirt és a földpátot és kvarcot tartalmazó agyag.

Az ilyen diszperziós rendszerek folyási viselkedését nehéz megérteni, mivel az sok tényező függvénye. Munkánk célja az volt, hogy ezt a folyási viselkedést számolhatóvá tegyük, a különböző alkalmazások, mint szórás, öntés, folytatás számára optimális reológiai viselkedés megtalálása érdekében.

A probléma most arra egyszerűsödött, amire akartuk. Beállítani a reológiát akkor, amikor ismerjük a tényezőket és azok kölcsönhatásait, nem probléma többé.

A zománciszap más tulajdonságokra is optimalizálható. Így pl. - a bisquit szilárdságára - a lehető legkisebb száradási zsugorodásra, a repedések elkerülése végett - a felületi fényességre, hogy az ne csökkenjen - az iszap öregedésére, hogy hosszabb ideig stabil iszapunk legyen - a hordozót nedvesítő képességre.