

2017 • 2018
Faculteit Industriële ingenieurswetenschappen
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterthesis

Onderzoek naar het aanbrengen van een coating op keramische monolieten via ultrasoon spraycoaten

PROMOTOR :
Prof. dr. ir. Wim DEFERME

PROMOTOR :
Prof. dr. ir. Naveen REDDY

COPROMOTOR :
De heer Dieter REENAERS

COPROMOTOR :
Dr. Steven MULLENS

Arno Loyen

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie

Gezamenlijke opleiding UHasselt en KU Leuven



2017•2018

Faculteit Industriële ingenieurswetenschappen
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterthesis

Onderzoek naar het aanbrengen van een coating op keramische monolieten via ultrasoon spraycoaten

PROMOTOR :

Prof. dr. ir. Wim DEFERME

PROMOTOR :

Prof. dr. ir. Naveen REDDY

COPROMOTOR :

De heer Dieter REENAERS

COPROMOTOR :

Dr. Steven MULLENS

Arno Loyen

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie



KU LEUVEN

Woord vooraf

Als laatste halte voor het behalen van het masterdiploma in de industriële wetenschappen, wordt er verwacht van de studenten dat ze succesvol een thesis uitwerken aan de hand van de kennis die ze doorheen hun opleiding hebben kunnen vergaren. Bij dit grote opleidingsonderdeel is het de bedoeling dat de student zelfstandig onderzoek kan uitvoeren op een academisch niveau door onder andere het formuleren en toetsen van innovatieve hypotheses en het bewerkstelligen van oplossingen voor gestelde problemen.

Deze masterthesis was een leerrijke ervaring waarbij ik niet alleen gebruik heb gemaakt van de kennis die ik heb opgedaan tijdens mijn studies aan de Universiteit Hasselt, maar deze beleving heeft ook nieuwe inzichten opgeleverd. Die nieuwe inzichten heb ik niet alleen aan mezelf te danken, maar ook aan een groep van wetenschappers die deze studie mogelijk maakte.

In dit voorwoord wil ik dan ook graag van de gelegenheid gebruik maken om deze mensen te bedanken. Allereerst dank ik dr. Steven Mullens en dr. ir. Marijke Jacobs van VITO die zorgden voor het interessante onderwerp van dit onderzoek. Verder zorgden zij ook voor een goede ondersteuning van deze studie doormiddel van handige feedback en de aanlevering van de substraten. Daarnaast wil ik prof. dr. ir. Wim Deferme en prof. dr. ir. Naveen Reddy bedanken, die niet alleen zorgden voor veel interessante feedback gedurende de vele meetings, maar ook voor wetenschappelijke diepgang door hun expertise in hun vakgebieden. Ook wil ik ing. Dieter Reenaers danken voor zijn bijstand om te leren omgaan met de toestellen en zijn dagelijkse hulp als ik met vragen of problemen zat. Verder zijn er nog verschillende mensen van IMO-IMOMEC die me geholpen hebben met behulp van hun deskundigheid en ervaring, die ik bij deze ook graag bedank. Ik ben ook dankbaar voor de steun van familie en vrienden, voor zowel gedurende deze thesis als voor de rest van de gehele opleiding industriële wetenschappen met afstudeerrichting chemie.

Tot slot wens ik de lezer veel plezier toe bij het lezen van dit werk, waarbij ik hoop dat deze hieruit nieuwe inzichten en kennis kan opdoen. Daarbij hoop ik dat deze thesis een bouwsteen kan zijn naar verder onderzoek toe.

Inhoudsopgave

Woord vooraf	1
Lijst van tabellen.....	5
Lijst van figuren	7
Abstract.....	13
Abstract (English).....	15
1. Inleiding.....	17
1.1. Situering.....	17
1.2. Probleemstelling.....	19
1.3. Doelstellingen	19
1.4. Voertuigkatalysatoren	20
1.4.1. Algemeen belang.....	20
1.4.2. Uitlaatgassen	20
1.4.3. Driewegkatalyse	21
1.5. Ultrasoon spraycoaten	25
1.5.1. Algemene werking.....	25
1.5.2. Druppelgrootte.....	26
1.5.3. Spray shaping	28
2. Materiaal en methode.....	33
2.1. Materialen	33
2.2. Methodes.....	35
2.2.1. Inleiding	35
2.2.2. Coatingeigenschappen op vlakke substraten.....	36
2.2.3. Bepaling van de beste nozzle	37
2.2.4. Aanleggen van een onderdruk aan de onderkant van het substraat.....	39
2.2.5. Verwarmen van het substraat.....	40
2.2.6. Bewegen van het substraat.....	42
2.3. Karakterisatietechnieken.....	44
2.3.1. Profielometrie	44
2.3.2. Contacthoekmeting.....	47
2.3.3. Warmtebeeldcamera	48
2.3.4. Microscopie	49
3. Resultaten en besprekingen	53
3.1. Algemeen.....	53
3.2. Coatingeigenschappen op vlakke substraten.....	53
3.2.1. Contacthoekmetingen.....	53

3.2.2.	Ruwheidsmetingen.....	54
3.2.3.	Besluit.....	55
3.3.	Bepalen van meest geschikte nozzle.....	55
3.3.1.	AccuMist nozzle.....	55
3.3.2.	Vortex nozzle.....	59
3.3.3.	Impact nozzle zonder gebruik van inerte gasstroom.....	63
3.3.4.	Impact nozzle met gebruik van inerte gasstroom.....	67
3.3.5.	Vergelijking van de nozzles.....	75
3.4.	Aanleggen van onderdruk aan onderzijde van substraat.....	77
3.4.1.	DoE-experimenten en waarnemingen.....	77
3.4.2.	Ruwheidsmetingen.....	80
3.4.3.	Warmtecamerabeelden.....	80
3.4.4.	Microscopiebeelden.....	81
3.4.5.	SEM-beelden.....	83
3.4.6.	Besluit.....	86
3.5.	Verwarming van substraat.....	86
3.5.1.	Warmtecamerabeelden.....	86
3.5.2.	Besluit.....	87
3.6.	Beweging van substraat.....	88
3.6.1.	Warmtecamerabeelden.....	88
3.6.2.	DoE-experimenten en waarnemingen.....	89
3.6.3.	Microscopiebeelden.....	91
3.6.4.	Besluit.....	91
4.	Conclusies en aanbevelingen.....	93
4.1.	Conclusies.....	93
4.2.	Aanbevelingen.....	94
4.2.1.	Overtollige afzetting op bovenzijde van substraat.....	94
4.2.2.	Beperkingen door proefopstelling.....	94
4.2.3.	Substraten met een hogere CPSI.....	95
4.2.4.	Zorgen voor een constante laagdikte.....	96
4.2.5.	Industrialisatie.....	97
	Bibliografie.....	101
	Bijlagen.....	105

Lijst van tabellen

Tabel 1.1: Reacties in een driewegkatalysator [13]	22
Tabel 1.2: Samenvattende tabel specificaties van verschillende nozzles [30], [33], [36]–[38]	31
Tabel 2.1: Overzicht van alle procesparameters met hun symbolen en eenheden	35
Tabel 2.2: Optimale parameters voor het spraycoaten van SLS-geprinte substraten [39].....	36
Tabel 3.1: Experimenten bij AccuMist nozzle waarbij de sprayduur verhoogd wordt	57
Tabel 3.2: Optimale parameters bij AccuMist nozzle.....	57
Tabel 3.3: Experimenten bij Vortex nozzle waarbij de nozzlegasdruk gevarieerd wordt	61
Tabel 3.4: Optimale parameters bij Vortex nozzle.....	62
Tabel 3.5: Experimenten bij Impact nozzle zonder gasstroom met variërend debiet	65
Tabel 3.6: Optimale parameters bij Impact nozzle zonder gasstroom	65
Tabel 3.7: Optimale parameters bij Impact nozzle met gebruik van de gasstroom	70
Tabel 3.8: Optimale parameters met het gebruik van het luchtzuigsysteem.....	79
Tabel 3.9: Optimale parameters bij het gebruik van de orbital shaker	90

Lijst van figuren

Figuur 1.1: Schematische weergave van een uitlaatsysteem van een voertuig met een verbrandingsmotor	17
Figuur 1.2: Vereenvoudigde opbouw van een voertuigkatalysator.....	18
Figuur 1.3: Optredende reactie bij vorming van NO _x [15].....	20
Figuur 1.4: Chemische omzettingen op stikstofoxides [16].....	21
Figuur 1.5: Opbouw van de onderdelen van een driewegkatalysator [3].....	22
Figuur 1.6: Structuur van metalen (links) en keramische substraten (rechts) [20]	23
Figuur 1.7: Productieproces van keramische monolieten [21]	23
Figuur 1.8: Ultrasonische generatie van spraydruppels [24].....	26
Figuur 1.9: Druppelgrootteverdeling bij verschillende frequenties [26]	27
Figuur 1.10: Soorten nozzles van Sono-Tek voor spray shaping [29].....	28
Figuur 1.11: Bouw en werking van de Impact nozzle [30]	29
Figuur 1.12: Bouw en werking van de AccuMist nozzle [33].....	29
Figuur 1.13: Bouw en werking van de Vortex nozzle [34].....	30
Figuur 1.14: Spraycoaten van moeilijk bereikbare oppervlaktes met de Vortex nozzle [35]	30
Figuur 2.1: Structuur van PVDF	33
Figuur 2.2: Originale (links) en verkleinde cordierietsubstraat (rechts)	34
Figuur 2.3: Doorsnede parallel aan de celrichting van het cordierietsubstraat met een vergroting van 75x (links) en 800x (rechts)	34
Figuur 2.4: De ExactaCoat (links) en ExactaCoat ^{OP2} (rechts) van het merk Sono-Tek [42], [43]	34
Figuur 2.5: Afstand x tussen nozzletip en bovenkant substraat	36
Figuur 2.6: Overzicht van de drie gebruikte nozzles [29].....	37
Figuur 2.7: Opstelling bij het gebruik van de Impact nozzle zonder het gebruik van de gasstroom	37
Figuur 2.8: Visuele weergave van een 3 ³ -experiment.....	38
Figuur 2.9: Ontwerp van luchtzuigsysteem voor de creatie van een onderdruk.....	39
Figuur 2.10: Warmtebeeld van een cordierietssample waarop een aceton werd aangebracht.....	40
Figuur 2.11: Spraycoaten met Impact nozzle zonder gasstroom waarbij T _{kookplaat} = uit (links) en T _{kookplaat} = 100 °C (rechts).....	40
Figuur 2.12: Verwarmingselement in combinatie met het luchtzuigsysteem	41
Figuur 2.13: Orbital shaker in combinatie met het verwarmingselement en het luchtzuigsysteem....	43
Figuur 2.14: Schematische weergave van een stylusprofilometer samen met het effect van de stylusradius [47]	44
Figuur 2.15: Primaire (boven), ruwheids- (midden) en golvingsprofiel (onder) bij een profilometrische analyse [49]	45

Figuur 2.16: Het doorgelaten signaal bij de drie verschillende profielen met hun bijhorende afkapgolflengte	45
Figuur 2.17: De aanduiding van het rekenkundig gemiddelde van de ruwheid Ra op het ruwheidsprofiel [51].....	46
Figuur 2.18: Profilmeter DektakXT van Bruker [52]	46
Figuur 2.19: Verschillende contacthoeken van vloeistofdruppels [53].....	47
Figuur 2.20: Contacthoekmeter OCA 15EC van DataPhysics Instruments [54]	47
Figuur 2.21: Elektromagnetisch spectrum [57]	48
Figuur 2.22: Vergelijking van een beeldopname met een gewone camera (links) en een warmtebeeldcamera (rechts)	48
Figuur 2.23: Warmtebeeldcamera E40 van Flir [58]	49
Figuur 2.24: Gegeneerde signalen bij een SEM [61]	50
Figuur 2.25: Schematische bouw en werkingsprincipe van een SEM [62].....	50
Figuur 3.1: Contacthoekmeting van een 4 m% PVDF-acetondruppel op een vlak cordierietsample vlak voor het vallen van druppel (links), net na het vallen van druppel (midden) en na volledige absorptie van druppel (rechts)	53
Figuur 3.2: Dynamische viscositeit van een PVDF-acetonoplossing in functie van het massapercentage PVDF in aceton.....	54
Figuur 3.3: Ruwheid (Ra) in functie van het massapercentage PVDF in aceton bij het ultrasone spraycoaten van vlakke substraten.....	54
Figuur 3.4: Design of Experiments van een 3 ³ -experiment bij Accumist nozzle	56
Figuur 3.5: Doorsnede van sample gespraycoat met AccuMist nozzle en parameters Q =0,20 ml/min, x = 5 mm en t = 40 s.....	56
Figuur 3.6: Doorsnede van sample gespraycoat met AccuMist en optimale parameters met aanduiding van conventie in verband met meetafstand van indringdiepte.....	58
Figuur 3.7: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij de AccuMist nozzle	58
Figuur 3.8: Microscopiebeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door AccuMist nozzle van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts).....	59
Figuur 3.9: Eerste Design of Experiments van een 3 ³ -experiment bij Vortex nozzle	60
Figuur 3.10: Doorsnedes van samples gespraycoat met Vortex nozzle en parameters Q =1,00 ml/min, t = 30 s en x = 5 mm (links) of x = 10 mm (rechts).....	60
Figuur 3.11: Tweede Design of Experiments bij Vortex nozzle	61
Figuur 3.12: Doorsnedes van samples gespraycoat met Vortex nozzle en parameters Q =1,00 ml/min, t = 40 s, x = 5 mm en p = 20 kPa (links) of 40 kPa (rechts)	61
Figuur 3.13: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij de Vortex nozzle.....	62

Figuur 3.14: Microscoopbeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door Vortex nozzle van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts).....	63
Figuur 3.15: Tweede Design of Experiments bij Impact nozzle zonder gasstroom.....	64
Figuur 3.16: Voorstelling van het sprayverloop bij het spraycoaten met de Impact nozzle zonder het gebruik van de gasstroom	64
Figuur 3.17: Doorsnede van staal gespraycoat met optimale parameters bij gebruik van Impact nozzle zonder gasstroom	65
Figuur 3.18: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij de Impact nozzle zonder gasstroom.....	66
Figuur 3.19: Microscoopbeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle zonder gasstroom van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)	66
Figuur 3.20: Eerste Design of Experiments van een 3 ³ -experiment bij Impact nozzle met gasstroom.....	67
Figuur 3.21: Tweede Design of Experiments van een 3 ⁴ -experiment bij Impact nozzle met gasstroom.....	68
Figuur 3.22: Indringdieptebepaling met als voorbeelden de stalen die gecoat zijn met Q = 0,50 ml/min en x = 35 mm (links) en Q = 0,40 ml/min en x = 40 mm (rechts) bij een sprayduur van 300 s	69
Figuur 3.23: Indringdiepte van de coating in functie van de afstand tot het substraat en het debiet bij een constante sprayduur van 300 s.....	69
Figuur 3.24: Samples gespraycoat met Impact nozzle met parameters Q = 0,50 ml/min, t = 300 s en x = 30 mm (links) of 35 mm (rechts)	70
Figuur 3.25: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij de Impact nozzle met gasstroom.....	70
Figuur 3.26: Microscoopbeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle met gasstroom van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)	71
Figuur 3.27: Schets van sprayverdeling tijdens coatingproces bij het gebruik van Impact nozzle met gasstroom	72
Figuur 3.28: Microscoopbeeld van volledige doorsnede parallel met de celstructuur bij coating door Impact nozzle met gasstroom	72
Figuur 3.29: Microscoopbeeld van doorsnede parallel met de celstructuur aan de bovenzijde van het substraat bij coating door Impact nozzle met gasstroom	73
Figuur 3.30: SEM-beeld doorsnede van één enkel cel op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle met gasstroom bij een versterking van 150x.....	74

Figuur 3.31: SEM-beelden van linker- (links) en rechtercelwand (rechts) op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle met gasstroom bij een versterking van 1000x	74
Figuur 3.32: SEM-beelden van bovenste (links) en onderste celwand (rechts) op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle met gasstroom bij een versterking van 1000x	75
Figuur 3.33: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij alle gebruikte nozzles.....	76
Figuur 3.34: Microscoopbeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door AccuMist nozzle (links) en Impact nozzle met gebruik van gasstroom (rechts)....	76
Figuur 3.35: Eerste Design of Experiments van een 3 ⁴ -experiment bij Impact nozzle met gasstroom in combinatie met luchtzuigsysteem	78
Figuur 3.36: Samples gespraycoat met Impact nozzle met gebruik van gasstroom met parameters Q = 0,60 ml/min, x = 40 mm en p = 20 kPa (links), 30 kPa (midden) of 40 kPa (rechts)	78
Figuur 3.37: Tweede Design of Experiments van een 3 ³ -experiment bij Impact nozzle met gasstroom in combinatie met luchtzuigsysteem	79
Figuur 3.38: Samples gespraycoat met Impact nozzle met gebruik van gasstroom en luchtzuigsysteem met parameters Q = 0,65 ml/min, x = 45 mm en p = 20 kPa (links), 30 kPa (midden) of 40 kPa (rechts).....	79
Figuur 3.39: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij gebruik van het luchtzuigsysteem.....	80
Figuur 3.40: Warmtecamerabeelden bij het gebruik van het luchtzuigsysteem na 5 s sprayen (links) en na 5 s niet sprayen (rechts)	81
Figuur 3.41: Microscoopbeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij gebruik van luchtzuigsysteem van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)	82
Figuur 3.42: Microscoopbeeld van volledige doorsnede parallel met de celstructuur bij gebruik van luchtzuigsysteem.....	82
Figuur 3.43: SEM-beeld doorsnede van één enkel cel op 1,5 mm diepte bij gebruik van luchtzuigsysteem met een versterking van 150x.....	83
Figuur 3.44: SEM-beelden doorsnede van bovenste (links) en onderste celwand (rechts) op 1,5 mm diepte bij gebruik van luchtzuigsysteem met een versterking van 1000x.....	84
Figuur 3.45: SEM-beeld doorsnede van rechtse celwand op 1,5 mm diepte bij gebruik van luchtzuigsysteem met een versterking van 1000x.....	84
Figuur 3.46: SEM-beelden van doorsnedes parallel met de celstructuur bij gebruik van luchtzuigsysteem op een diepte van 0,5 mm (links), 5 mm (midden) en 9,5 mm (rechts) met een versterking van 800x.....	85
Figuur 3.47: Lineair verband tussen de gemeten coatinglaagdiktes bij gebruik van het onderdrukstelsel.....	85

Figuur 3.48: SEM-beeld doorsnede in lengterichting van de cellen bij gebruik van luchtzuigstelsel met een versterking van 75x.....	86
Figuur 3.49: Warmtecamerabeelden bij het opwarmen van het verwarmingselement	87
Figuur 3.50: Warmtecamerabeelden bij het gebruik van het verwarmingselement na 5 s sprayen (links) en na 5 s niet sprayen (rechts)	87
Figuur 3.51: Warmtecamerabeelden bij het gebruik van de orbital shaker na 30 s sprayen (links), na 60 s sprayen (midden) en 30 s na afloop van het sprayprogramma (rechts)	88
Figuur 3.52: Warmtecamerabeelden bij het gebruik van de orbital shaker en het luchtzuigstelsel na 30 s sprayen (links), na 60 s sprayen (midden) en 30 s na afloop van het sprayprogramma (rechts)	88
Figuur 3.53: Stalen gespraycoat met gebruik van orbital shaker zonder het gebruik van het luchtzuigstelsel (links) en met het gebruik ervan (rechts).....	89
Figuur 3.54: Design of Experiments van een 3 ³ -experiment bij gebruik van orbital shaker	89
Figuur 3.55: Bovenaanzicht van staal gespraycoat met gebruik van orbital shaker en parameters Q = 1 ml/min, U = 6 V en n = 50 RPM.....	90
Figuur 3.56: Doorsnede van staal gespraycoat met gebruik van orbital shaker en parameters Q = 1,00 ml/min, U = 6 V en n = 50 RPM	90
Figuur 3.57: Microscoopbeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij gebruik van orbital shaker en luchtzuigstelsel van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)	91
Figuur 4.1: Warmtecamerabeelden bij het spraycoaten van een 900 CPSI substraat na 5 s sprayen (links) en na 1 s niet sprayen (rechts).....	95
Figuur 4.2: Doorsnede van een sample met een CPSI van 900 en een hoogte van 10 mm dat gespraycoat is met de optimaal gevonden parameters	95
Figuur 4.3: Grafische voorstelling van de optimalisatie van de laagdikte met behulp van de omkering van het substraat	96
Figuur 4.4: Indringdiepte bij het spraycoaten van een hoger substraat zonder het gebruik van het luchtzuigstelsel.....	97
Figuur 4.5: Doorsnede van een groot sample dat gespraycoat werd door middel van een continu proces.....	98
Figuur 4.6: Set-up van verschillende Impact nozzles naast elkaar om grotere oppervlaktes te spraycoaten [64]	98

Abstract

Op vraag van VITO en in samenwerking met IMO-IMOMEC onderzocht deze masterthesis wat de mogelijkheden zijn van ultrasoon spraycoaten van keramische voertuigkatalysatoren. Het hoofddoel van dit onderzoek was om een uniforme coatinglaag aan te brengen op deze katalysatoren over een diepte van 10 mm doorheen de cellen. Voor deze coating te realiseren werden de katalysatorsubstraten, bestaande uit het materiaal cordieriet met een CPSI van 400, ultrasoon gespraycoat met een 4 m% PVDF-acetonoplossing.

Om de hechting- en coatingeigenschappen van de inktoplossing aan het substraat in kaart te kunnen brengen, werd de coating in eerste instantie onderzocht op vlakke cordierietsubstraten. In de volgende stappen van het onderzoek werden de optimale omstandigheden gezocht om de coating succesvol tegen de celwanden van substraten van 15x15x10 mm te kunnen aanbrengen. Hiervoor werden de verschillende nozzles getest in combinatie met verscheidene optimalisatiemethodes. De bekomen resultaten werden gekarakteriseerd met behulp van een profilometer, een contacthoekmeter, een lichtmicroscop, een SEM en een warmtebeeldcamera.

Uit het onderzoek werden de optimale condities bepaald, zodat er over de gehele celdoorgang van 10 mm een ruwheid R_a gemeten kon worden van $(1,7 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Verder werden er ook de eerste testen uitgevoerd op het ultrasoon spraycoaten van hogere substraten, substraten met een hogere CPSI en op de industrialisatie van het spraycoatproces.

Abstract (English)

The possibilities of ultrasonic spraycoating of ceramic car catalysts were analysed in this master thesis. This research was a collaboration between VITO and IMO-IMOMEC. The aim of this research was to apply a uniform coating layer on these substrates throughout the cells with a depth of 10 mm. The ceramic material is made of cordierite with a CPSI of 400. Ultrasonic spraycoating was used to apply a 4 wt% PVDF-acetone solution to the ceramic.

To determine the adhesion and coating characteristics of the ink solution to the substrate, the coating was initially applied on flat cordierite substrates. In the following steps of this research, optimal conditions were searched to apply the coating against the walls of the cells of the substrates with dimensions 15x15x10 mm. For this, the influence of the type of nozzle on the coating was analysed, which was followed by testing various optimization methods. The samples were characterized using following techniques: profilometer, contact angle meter, light microscope, SEM and thermal imaging camera.

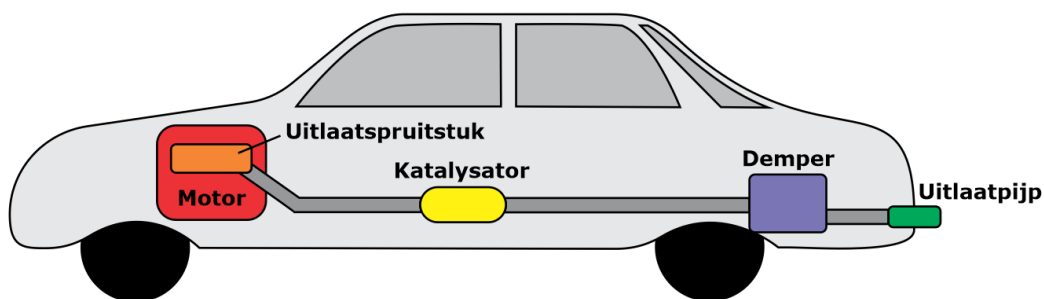
Following from the results of this study, the optimal conditions of this process were determined. With these conditions, it was possible to apply a coating throughout the cell structure of 10 mm high with a roughness (Ra) of $(1,7 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Also the first tests were performed for the ultrasonic spraycoating of higher substrates, substrates with higher CPSI and for the industrialization of the spraycoating process.

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1. Situering

Voertuigkatalysatoren worden gebruikt in de automobielinindustrie om de uitlaatgassen, die ontwikkeld worden in de verbrandingsmotor, om te zetten naar minder schadelijke gassen. Die gassen worden daarna via de uitlaatpijp(en) van een voertuig de atmosfeer ingestuurd. Het volledige systeem dat zorgt voor de afvoer van deze uitlaatgassen wordt het uitlaatsysteem van een voertuig genoemd (Figuur 1.1) [1], [2].

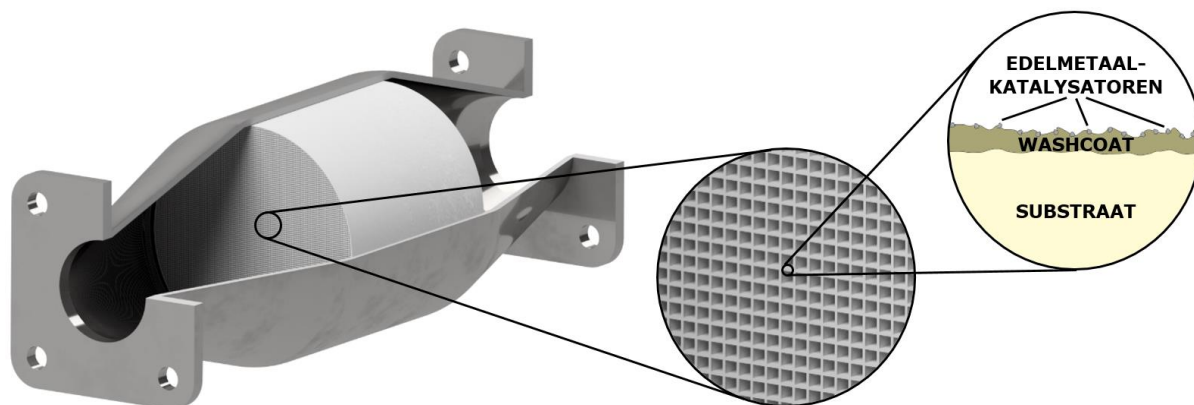


Figuur 1.1: Schematische weergave van een uitlaatsysteem van een voertuig met een verbrandingsmotor

Zo een katalysatoreenheid bevat steeds een metalen of keramisch substraat, omhuld door een metalen behuizing. In het geval van een keramisch substraat wordt er gebruik gemaakt van monolieten¹ met een honingraatstructuur van het materiaal cordieriet. Om deze reden worden dit soort substraten ook wel *honeycombs* genoemd [3]. Deze structuren met een verschillende CPSI² kunnen in gebruik worden genomen als de cellen hiervan succesvol worden bekleed met een dragermateriaal van anorganische metaaloxides zoals silica of alumina. Deze aangebrachte laag wordt een *washcoat* genoemd. Het aanbrengen van deze laag gebeurt, conventioneel gezien, door middel van onderdompeling van een honeycomb in een slurry met het dragermateriaal. Naast dit dragermateriaal kan deze slurry ook edelmetalkatalysatoren bevatten. Die edelmetalkatalysatoren zorgen voor de katalyse van de omzetting van de sterk verontreinigde uitlaatgassen. Een alternatieve methode om deze edelmetaalpartikels op het substraat te verwerken is door ze achteraf aan te brengen op een katalysatorloze washcoat [4], [5]. De opbouw van een voertuigkatalysator wordt vereenvoudigd weergegeven in Figuur 1.2.

¹ Een monoliet is een gesteente dat bestaat uit één geheel.

² CPSI (Cells Per Square Inch) zijn het aantal cellen van een honeycombstructuur per vierkante inch.



Figuur 1.2: Vereenvoudigde opbouw van een voertuigkatalysator

De Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), is een onderzoeksorganisatie die zich voornamelijk focust op het gebied van *cleantech* en duurzame ontwikkeling. Het is een onafhankelijke en klantgerichte onderneming die voor wetenschappelijk advies en technische innovaties zorgt. Op die manier zorgen zij voor een snellere en gemakkelijkere overgang naar een duurzamere samenleving [6], [7]. Eén van hun onderzoeksdomeinen is het verbeteren van processen en producten aan de hand van 3D-robocasting. Een onderzoek dat ze gevoerd hebben, was het pneumatische spraycoaten van een katalysatordragende inkt in honeycombs en 3D-vezelgedeponeerde materialen. Het potentiële voordeel van het met katalysator bekleden van deze structuren is dat er een zeer groot katalyserend oppervlak kan vervaardigd worden per volume-eenheid van een bepaald materiaal. Hierdoor kunnen er kleine reactoren gecreëerd worden met een meer efficiënte werking. Bij het project van VITO namen de onderzoekers waar dat de cellen van deze structuren verstopt geraakten met de inkten en dat er ook geen uniforme laag kon afgezet worden. Hieruit volgde dat het pneumatisch spraycoaten van dit soort substraten geen goede methode bleek te zijn.

Het Instituut voor Materiaalonderzoek (IMO) is een onderzoekscentrum van de Universiteit Hasselt. Het werkt nauw samen met het Instituut voor Materiaalonderzoek in Micro-Elektronica (IMOMECE), het departement van het Interuniversitaire Micro-Elektronica Centrum (IMEC) op de universitaire campus te Diepenbeek [8]. Eén van de overkoepelende onderzoeksgroepen in IMO-IMOMECE is EMAP of Engineering Materials and Applications. Deze bestaat verder nog uit kleinere groepen zoals de FME-groep (Functional Materials Engineering). Deze groep is gespecialiseerd in print- en coatingtechnieken van functionele materialen op allerlei soorten substraten [9]. Een relatief nieuwe coatingtechniek waarvan de FME-groep gebruik maakt, is het ultrasone spraycoaten. Deze techniek heeft twee grote voordelen. Enerzijds kunnen er zeer kleine en uniforme druppels gevormd worden. Anderzijds is er bij deze techniek weinig *bounce back* van de druppel op het substraatoppervlak omdat de druppels met weinig kinetische energie worden gedeponeerd [10].

1.2. Probleemstelling

De keramische honeycombs kunnen in gebruik worden genomen als voertuigkatalysator indien al hun celdoorgangen voorzien zijn van een coatinglaag met de daarop ingebracht edelmetalkatalysatoren. Conventioneel wordt dit gerealiseerd door de keramische monolieten te washcoaten door ze onder te dompelen in een slurry. Het grote nadeel van deze techniek is dat de materiaalvoorbereiding hierbij van zeer lange duur is. Om deze reden wordt er onderzoek gedaan naar andere technologieën om dit coatingproces te verbeteren. Daarbij wordt er steeds meer ingezet op het aanpassen van het design van katalysatoren. Voor deze meer complexe designs te kunnen realiseren wordt er gebruik gemaakt van 3D-printtechnieken. Een groot probleem bij deze geprinte substraten is dat deze helemaal niet kunnen gewashcoat worden, omwille van grote drukvallen in de meer complexe en vernette structuur. Om deze redenen is het interessant om te bestuderen of er andere mogelijke coatingtechnieken kunnen ontwikkeld of geoptimaliseerd worden voor het coaten van katalysatoren.

Een techniek voor het coaten van de honingraatstructuren die nog niet succesvol werd beschreven in de literatuur is het spraycoaten van de keramische honeycombs. Daarom onderzocht VITO of substraten met een CPSI van 400 pneumatisch spraycoatbaar zijn. Uit dit onderzoek konden zij besluiten dat deze methode geen gepaste techniek is om een uniforme laag aan te brengen tot diep in de cellen van de monolieten. Eén van de mogelijke oorzaken van dit probleem is dat de druppels, gecreëerd door het pneumatisch spraycoaten, te groot zijn. Een andere mogelijke reden hiervoor is de grote kinetische energie waarmee de inktdruppels worden afgezet op het substraat, hetgeen kan resulteren in *bounce back* van de druppels en het toelopen van de cellen. Hierdoor is het interessant om een andere spraycoatetechniek te gaan onderzoeken.

1.3. Doelstellingen

Deze studie heeft als hoofddoel om aan te tonen dat ultrasoon spraycoaten al dan niet een mogelijke coatingtechniek is voor het inwendig bekleden van de vooraf besproken substraten met een CPSI van 400. Hierbij zal er voornamelijk gekeken worden naar de uniformiteit van de afgezette laag en tot op welke diepte de coating realiseerbaar is. De te behalen indringdiepte van de coating in het substraat wordt gesteld op 10 mm. In dit onderzoek wordt er geen katalysator ingebracht met de coating. De focus van dit project ligt dus niet bij het functioneel maken van de coating van deze structuren, maar bij het aantonen of deze techniek mogelijkheden biedt bij het coaten van sterk vernette structuren.

Een eerste deeldoelstelling in dit project is om te onderzoeken hoe de inkt zich zal gedragen op vlak gemaakte substraten van de keramische honeycombs. Na optimalisatie van de inkt bij dit onderdeel kan er overgegaan worden naar het inwendig spraycoaten van de honeycombs. In dit tweede deel van het onderzoek zal er dan gezocht worden hoe het proces kan geoptimaliseerd worden om uniforme coatings aan te brengen tot 10 mm diep in de structuur. Dit zal in eerste instantie geprobeerd worden door te onderzoeken welke *nozzle* (of spuitkop) het beste is voor dit project. Vervolgens werd er bekeken wat de invloed was van de aanlegging van een onderdruk onderaan het substraat op het coatingproces. In de daarop volgende stadia van het onderzoek werd er bestudeerd welke invloed het verwarmen en het bewegen van het substraat had op de eigenschappen van de coating. Ook de combinaties van voorgaande technieken werden beproefd en geanalyseerd. Ten slotte werd er bestudeerd hoe het coaten verliep op grotere substraten en substraten met een hogere CPSI. Op deze manier kon er bekeken worden wat enerzijds de mogelijkheden zijn naar industrialisatie toe en anderzijds of het ook mogelijk is om meer verdeelde structuren ultrasoon te spraycoaten.

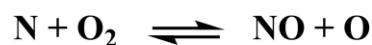
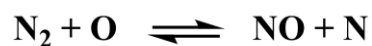
1.4. Voertuigkatalysatoren

1.4.1. Algemeen belang

Vanaf het midden van de 19^{de} eeuw, na de tweede wereldoorlog, nam luchtvervuiling sterk toe in de steden. Dit was onder andere te wijten aan een snelle economische groei, populatiegroei en snelle suburbanisatie. Hierdoor werd er steeds meer gebruik gemaakt van persoonlijk transport als vervoersmiddel. Het gevolg hiervan was dat luchtpollutie plots sterk toenam, wat een grote impact had (en nog steeds heeft) op de gezondheid van de mens en zijn omgeving [11]. Jaarlijks worden er wereldwijd ongeveer 50 miljoen auto's geproduceerd en worden er meer dan 700 miljoen auto's gebruikt. Momenteel wordt er verwacht dat dit laatste aantal tegen 2030 zal stijgen naar 1300 miljoen auto's [12]. Een reductie van de uitstoot van deze voertuigen is dus van groot belang voor ons welzijn en de natuur.

1.4.2. Uitlaatgassen

De mechanische energie die nodig is om een auto met verbrandingsmotor aan te sturen wordt gehaald uit de verbranding van een brandstof-luchtmengsel in de cilinders van de motor. De verbranding van dit mengsel zorgt niet alleen voor de nodige kracht om het voertuig aan te sturen, maar ook voor verschillende verbrandingsgassen. De pollutanten die in deze gassen zitten, zijn koolstofmonoxide (CO), onverbrande koolwaterstoffen (HC), stikstofoxides (NO_x) en fijn stof. De onverbrande koolwaterstoffen en koolstofmonoxide zijn een gevolg van de motorefficiëntie die lager ligt dan 100%. Vorming van stikstofoxides is daarentegen te wijten aan de heel hoge temperaturen (meer dan 1500 °C) die bereikt worden tijdens de verbranding in de motor. Dit zorgt voor thermische fixatie van stikstof in de lucht, hetgeen zorgt voor de formatie van NO_x [13], [14]. De bijhorende reacties van deze omzetting worden getoond in Figuur 1.3.



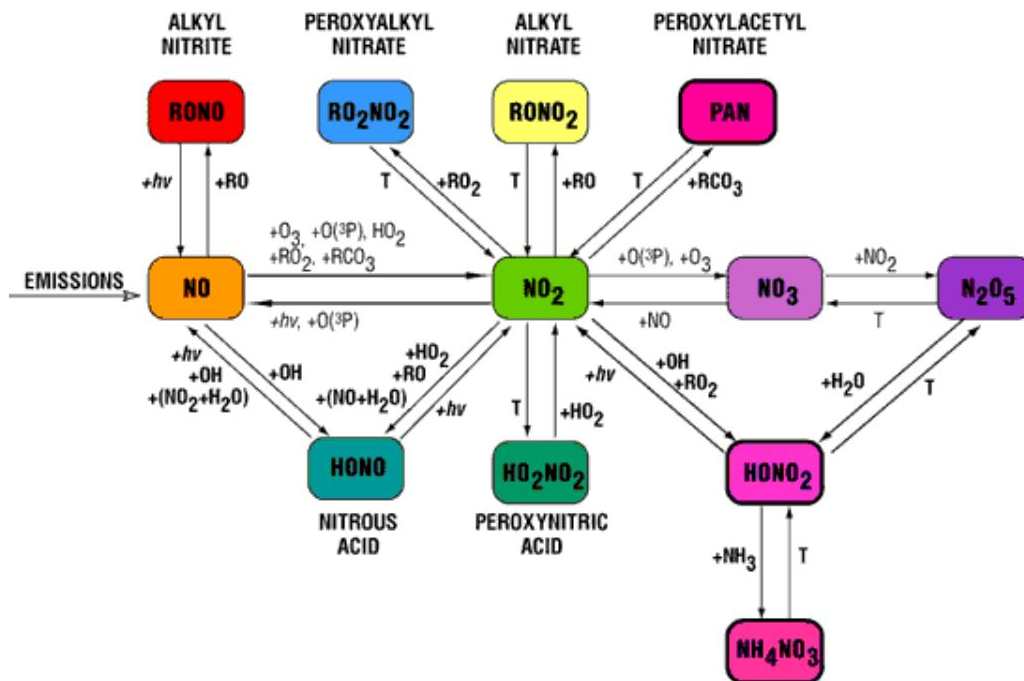
Figuur 1.3: Optredende reactie bij vorming van NO_x [15]

De eerste reactie wordt beschouwd als de snelheidsbepalende stap van dit reactiemechanisme omwille van zijn grote activatie-energie. In quasi-stoichiometrische en brandstofrijke omgevingen zal de laatste reactie de belangrijkste bron zijn van de productie van NO [15].

Naast het gevaar van het in de omgeving sturen van primaire pollutanten³ zoals koolwaterstoffen, stikstofoxides en koolstofmonoxide moet men er rekening mee houden dat deze stoffen erna kunnen omgezet worden in nieuwe pollutanten, ook wel secundaire pollutanten genoemd. Zo kunnen onverbrande koolwaterstoffen en stikstofoxides onder invloed van zonlicht aanleiding geven tot de vorming van fotochemische smog. Hierbij worden er pollutanten vrijgesteld zoals ozon, stikstofdioxide en peroxyacetylnitraat, welke ook voor milieuproblemen zorgen [13], [16]. De vorming van fotochemische smog is een complex proces met veel evenwichtsreacties. In Figuur 1.4 wordt er als

³ Polluenten die rechtstreeks gevormd worden in de motor

voorbeeld getoond welke mogelijke (evenwichts)reacties er allemaal kunnen gebeuren met stikstofoxides.



Figuur 1.4: Chemische omzettingen op stikstofoxides [16]

Om het aantal primaire en secundaire pollutanten in de atmosfeer te beperken, kunnen er zowel primaire als secundaire maatregelen worden genomen. Deze primaire maatregelen duiden op maatregelen die kunnen genomen worden in de motor, terwijl de secundaire duiden op maatregelen buiten de motor. Primaire maatregelen kunnen bijvoorbeeld getroffen worden door meertrapsinjectie van de brandstof of door recirculatie van de uitlaatgassen. Het nemen van secundaire maatregelen wordt vaak gerealiseerd onder de vorm van filtratie en driewegkatalyse [13], [17]–[19].

1.4.3. Driewegkatalyse

1.4.3.1. Principe

Een driewegkatalysator heeft als voordeel ten opzichte van katalysetechnieken uit het verleden dat deze tegelijk pollutanten zowel kan oxideren als reduceren. Zo kunnen koolstofmonoxide en koolwaterstoffen geoxideerd worden, terwijl op hetzelfde moment stikstofoxiden kunnen gereduceerd worden. Dit doen deze katalysatoren tegenwoordig al met een rendement van rond de 98%. De optredende reacties zijn relatief complex omdat gevormde moleculen ook op andere plaatsen in reacties kunnen verbruikt worden, wat resulteert in reacties die sterk afhankelijk zijn van elkaar zoals ook te zien is in Tabel 1.1. De voornaamste reacties zijn de oxidatie van koolstofmonoxide en koolwaterstoffen en de reductie van stikstofoxiden. Daarnaast vinden er ook water-gas-shiftreacties en stoomreformingreacties plaats [13], [14].

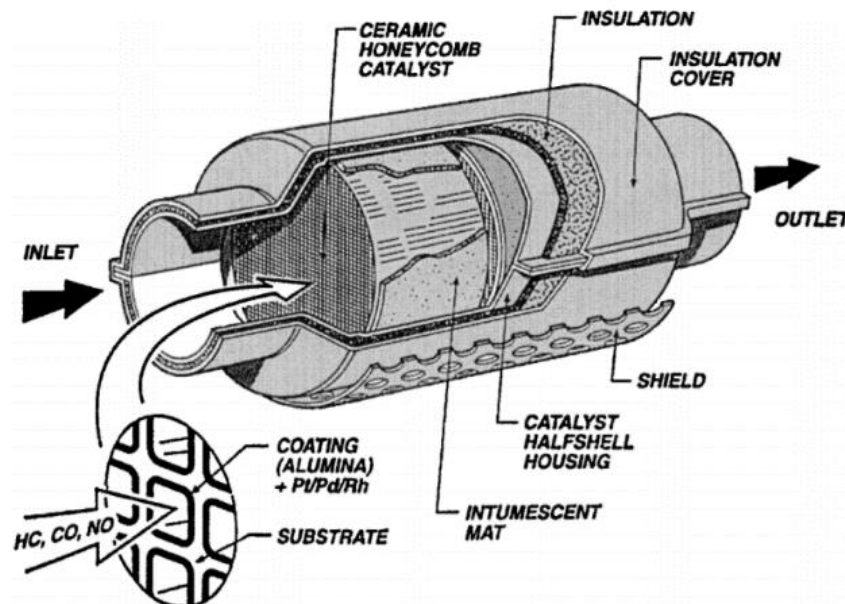
Tabel 1.1: Reacties in een driewegkatalysator [13]

Soort reactie	Reactievergelijking
Oxidatie	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
Reductie	$\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	$2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$
	$\text{HC} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
Water-gas-shift Stoomreforming	$2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
	$\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

De componenten die ervoor zorgen dat de reacties aan een aanzienlijk tempo kunnen verlopen zijn de katalysatoren die zich in deze omzetter bevinden. Vaak wordt er gekozen voor palladium als katalysator, aangezien deze relatief goedkoop is en een betere selectiviteit en activiteit heeft voor koolwaterstoffen. Naast palladium komen ook rodium en platina vaak voor als katalysator [13], [14], [19].

1.4.3.2. Opbouw

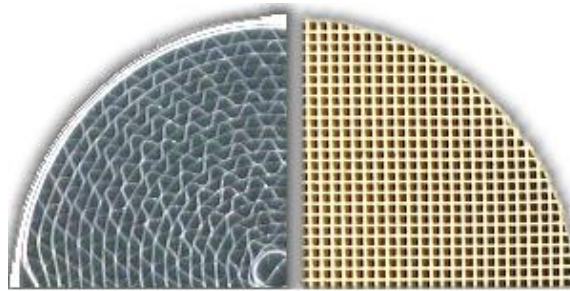
Een doorsnee driewegkatalysator bestaat uit een roestvaste behuizing met daarin een honeycomb monoliet uit keramiek of metaal. Dit monoliet dient dan als ondergrond voor een washcoat met daarop de katalysatoren [3], [13]. In paragraaf 1.1 werd er in Figuur 1.2 reeds een vereenvoudigde weergave getoond van de opbouw van een katalysatoreenheid. Een gedetailleerder voorbeeld wordt hieronder weergegeven in Figuur 1.5.



Figuur 1.5: Opbouw van de onderdelen van een driewegkatalysator [3]

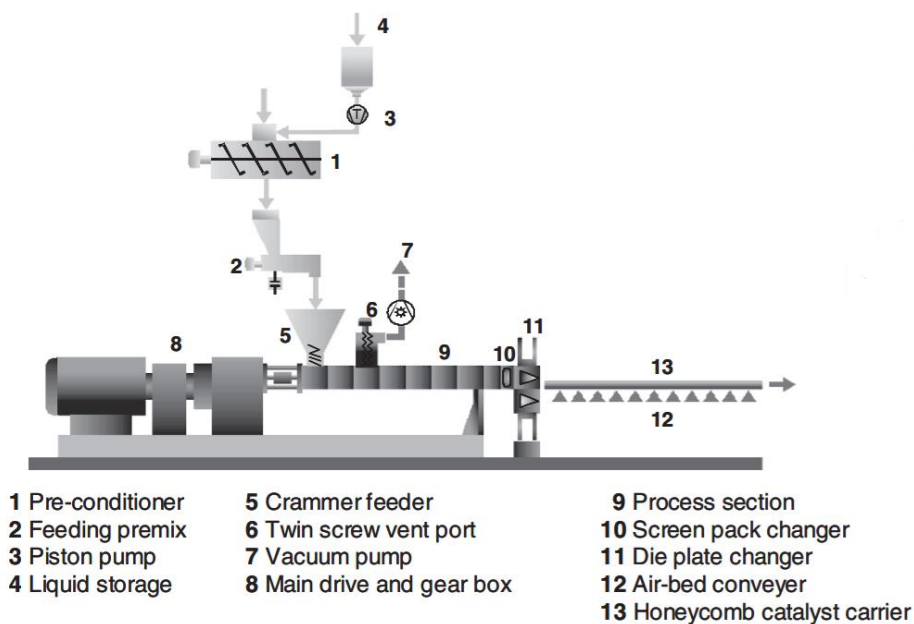
Substraat

Terwijl er vroeger gebruik werd gemaakt van pellets als substraat, wordt er tegenwoordig altijd gebruik gemaakt van de monolietstructuur. Deze overschakeling werd toegepast omdat er bij het gebruik van pellets problemen waren zoals een grote drukval en verlies van de katalysatoren. De monolietstructuur die men nu gebruikt bestaat steeds uit een metalen of keramische blok (Figuur 1.6). Deze massa bestaat uit een heel groot aantal kanalen die recht en parallel doorheen de structuur lopen. Keramische substraten hebben meestal vierkante cellen terwijl bij metalen substraten vaak wordt gekozen voor sinusoïdale kanalen. Uitzonderlijk worden er ook nog andere celvormen gebruikt, zoals bijvoorbeeld driehoeken, zeshoeken of cirkels. De CPSI (Cells Per Square Inch) is een maat die gebruikt wordt om de celdichtheid van zulke structuren te beschrijven. Deze waarde kan variëren van 10 tot 1000 CPSI, maar meestal schommelt deze tussen 200 en 600 CPSI [13], [20].



Figuur 1.6: Structuur van metalen (links) en keramische substraten (rechts) [20]

Keramische substraten – Synthetisch cordieriet ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) is veruit het meest gebruikte keramische substraat dat wordt gebruikt voor deze toepassing. Het wordt verkregen door verschillende ruwe materialen zoals kaoline, talk, alumina, aluminium hydroxide en silica te vermalen tot een pasta die vervolgens geëxtrudeerd en gecalcineerd⁴ wordt [5]. Het productieproces hiervan wordt weergegeven in Figuur 1.7.



Figuur 1.7: Productieproces van keramische monolieten [21]

⁴ Calcineren is het verhitten van een stof met een verandering in zijn chemische en/of fysische structuur als gevolg.

Kenmerkend voor cordieriet is zijn lage thermische expansiecoëfficiënt ($10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$). Dit heeft tot gevolg dat dit materiaal thermisch zeer schokbestendig is. Het materiaal zal daardoor lokaal slechts weinig uitzetten bij een plaatselijke temperatuursverhoging. Hieruit volgt dat dit substraat geschikt is als monoliet voor in een driewegkatalysator, aangezien er tijdens het rijden grote axiale temperatuurgradiënten kunnen ontstaan in de honeycomb. Verder zijn deze keramische substraten mechanisch sterk en hebben ze een hoog smeltpunt (1300°C). Dit hoge smeltpunt is van groot belang, aangezien de temperaturen in een katalysator, in het slechtste geval, temperaturen kunnen bereiken tot 1050°C [22]. Een ander groot voordeel van dit materiaal is zijn poreuze structuur. Dankzij de relatief grote poriën is het mogelijk om zowel chemisch als mechanisch goede bindingen te vormen met de washcoat [5].

Metalen substraten – Metalen monolieten bestaan uit aluminium bevattend staal met een goede resistentie tegen hogere temperaturen. Ze worden steeds meer gebruikt omwille van de mogelijkheid om dunnere wanden te gebruiken. Hierdoor is het mogelijk om substraten te creëren met een hogere CPSI, wat inhoudt dat het actieve oppervlak zal stijgen. Daarbij zal ook de drukval doorheen de substraten afnemen. Een ander voordeel van de metalen monolieten is dat ze beschikken over een hogere thermische geleidbaarheid (10 tot 20 keer hoger). Hierdoor zal de katalysator sneller kunnen opwarmen, wat belangrijk is als een voertuig koud is. Vooraleer de washcoat aangebracht wordt op deze monolieten, moet er wel gezorgd worden dat de metalen oppervlakken worden opgeruwd om de hechting te verbeteren [5].

Washcoat

Op de substraten wordt er een zogenaamde washcoat aangebracht. Dit is een coating van anorganische oxides die daarnaast ook vaak edelmetalen bevat. Het is een poreuze laag die sterk verbonden is met het monolietmateriaal. Door de oneffen structuur zorgt deze voor een oppervlaktetoename, hetgeen gunstig is voor het katalyseproces. Hierdoor zal namelijk het katalyserend oppervlak toenemen, wat resulteert in een groter omzettingsrendement van de pollutanten. Een washcoat heeft daarnaast een doorslaggevende rol in het behouden van de activiteit, selectiviteit en levensduur van een afgewerkte katalysator [4], [5].

Het meest gebruikte oxide voor deze toepassing is alumina. Naast alumina wordt ook silica veel gebruikt als washcoat. Deze heeft in tegenstelling tot alumina als voordeel inert te zijn tegen zwaveloxides. Ook titaandioxide kan gebruikt worden als washcoat indien sulfaatvorming dient vermeden te worden. Daarnaast heeft deze ook gunstige oppervlakte-eigenschappen. Titaandioxide wordt minder gebruikt in de automobielsector, maar is vaak van groot belang in de uitlaten van energiecentrales. Ceriumdioxide is in combinatie met andere metaaloxides zoals zirkoniumdioxide een belangrijke component geworden in de driewegkatalysatoren. Dit oxide kan snel en reversibel zuurstof opnemen en loslaten waardoor het mogelijk is om de conversie te regelen als de motor werkt bij de stoichiometrische lucht-brandstofverhouding. Verder bevordert deze ook de eerder getoonde stoomreformingreactie (zie Tabel 1.1) [5].

Katalysator

De actieve componenten of katalysatoren op de washcoat kunnen bestaan uit twee soorten. Enerzijds bestaan er katalysatoren van metaaloxides zoals oxides van bijvoorbeeld koper, chroom, nikkel of kobalt. Anderzijds zijn er katalysatoren van edelmetalen zoals platina, palladium en rodium.

De metaaloxides hebben als voordeel om beter bestand te zijn tegen hogere temperaturen. Een keerzijde van deze oxides als katalysator is dat ze gesinterd en gedeactiveerd worden zodra ze onderhevig zijn aan high-end uitlaatgastemperatuur van conventionele SI (*Spark Ignition*) motorwerking. Met SI motorwerking wordt er bedoeld dat de werking van de motor rust op het principe waarbij het lucht-brandstofmengsel wordt ontstoken aan de hand van een vonk [23]. Daarbij wordt hun omzettingsrendement sterk onderdrukt in aanwezigheid van zwaveldioxide dat gevormd wordt uit zwavel in de brandstof. Ze zijn in grote hoeveelheden nodig voor het katalyseproces en daarbij warmen ze traag op door hun hoge thermische inertie. Hierdoor wordt in de praktijk steeds gekozen voor edelmetaalkatalysatoren.

Edelmetaalkatalysatoren hebben, in tegenstelling tot de oxides, een goede weerstand tegen thermische degradatie, een betere prestatie bij koude opstart en een lage katalysatordeactivatie door zwavel in de brandstof. Deze katalysatoren zijn wel duurder dan de oxides, maar er is veel minder van nodig om dezelfde prestaties te kunnen bereiken. Zoals reeds werd aangehaald worden palladium, rodium en platina het meest als katalysator gebruikt voor deze toepassing. Vaak wordt er voor de katalyse van de oxidatie gebruik gemaakt van een platina-palladiummix met massaverhouding 2:1. Als er simultane omzetting gewenst is van koolstofmonoxide, koolwaterstoffen en stikstofoxides wordt er een mix gebruikt van platina en palladium met rodium in een verhouding van 5:1 tot 10:1 [13].

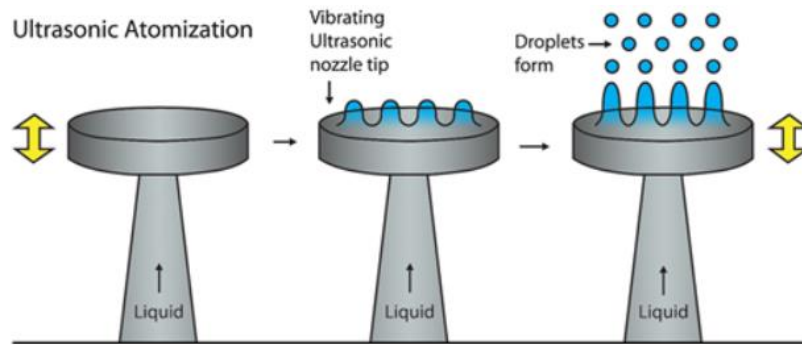
1.5. Ultrasoon spraycoaten

1.5.1. Algemene werking

Voor de bespreking van het ultrasone spraycoaten wordt er steeds gekeken naar het principe waarop fabrikant Sono-Tek steunt. Zij hebben ultrasone spraycoatsystemen waarbij de ultrasone generatie gebeurt in de nozzle. Een vloeistof kan bij deze systemen door de nozzle verpompt worden, waar deze onder invloed van hoogfrequente ultrasone golven een fijne mist vormt. Deze ultrasone werking wordt gerealiseerd door ultrasone trillingen van de schijfvormige piëzo-elektrische transducers die zich in de titaniumbehuizing van de nozzle bevinden.

Deze transducers kunnen die ultrasone trillingen realiseren door elektrische energie met een bepaalde frequentie, aangelegd op de transducers, om te zetten in mechanische energie (vibraties) met dezelfde frequentie.

Verder zijn er twee titanium cilinders aanwezig die deze beweging versterken en daarmee verhogen deze de vibratieamplitude van het atomiserend oppervlak. De nozzles zijn zodanig vervaardigd dat de excitatie van de piëzo-elektrische kristallen een staande golf veroorzaken. Hierdoor krijgt de vloeistof op de plaatsen van de toppen van deze golven steeds een hogere energie, totdat deze energie zodanig hoog wordt dat de druppels zich kunnen afsplitsen. Dit principe wordt getoond in Figuur 1.8 [24].



Figuur 1.8: Ultrasonische generatie van spraydruppels [24]

De nozzles worden gedimensioneerd naargelang de frequentie, aangezien de golflengte afhankelijk is van de werksfrequentie. Algemeen zijn de nozzles met een hogere frequentie kleiner, kunnen ze kleinere druppels genereren en hebben ze een kleinere maximum debietscapaciteit dan nozzles die werken op lagere frequenties. Aangezien het ultrasonische generatiemechanisme steunt op het principe van de vloeistof te introduceren op het atomiserend oppervlak, is het debiet waarmee de vloeistof wordt gesprayd allesbepalend voor de snelheid waarmee de vloeistof geatomiseerd wordt [24].

Een ander voordeel van dit soort spraycoaten is het drukloze genereren van de spraydruppels. Daarbij verlaat de spray relatief zacht en traag (3 tot 5 inch per seconde) de nozzle. Ook al wordt de geatomiseerde spray daarna toch nog met behulp van een inerte stikstofgasstroom naar het substraat gebracht, zijn de hierbij gecreëerde drukken nog steeds veel lager in vergelijking met pneumatisch spraycoaten (tot wel honderden malen lager). Dit heeft dan ook als gevolg dat er weinig bounce back is van de afgezette druppels zal zijn op het te coaten oppervlak. [10], [24], [25].

1.5.2. Druppelgrootte

De druppels die worden gevormd aan de hand van deze ultrasonische generatie hebben een relatief smalle grootteverdeling. Gemiddelde druppelgroottes bevinden zich in het gebied van 18 tot 68 micron, afhankelijk van de werksfrequentie van de gebruikte nozzle. Bij een nozzle met bijvoorbeeld een gemiddelde druppelgrootte van 40 micron zullen 99,9% van de druppels binnen het gebied vallen van 5 tot 200 micron [24].

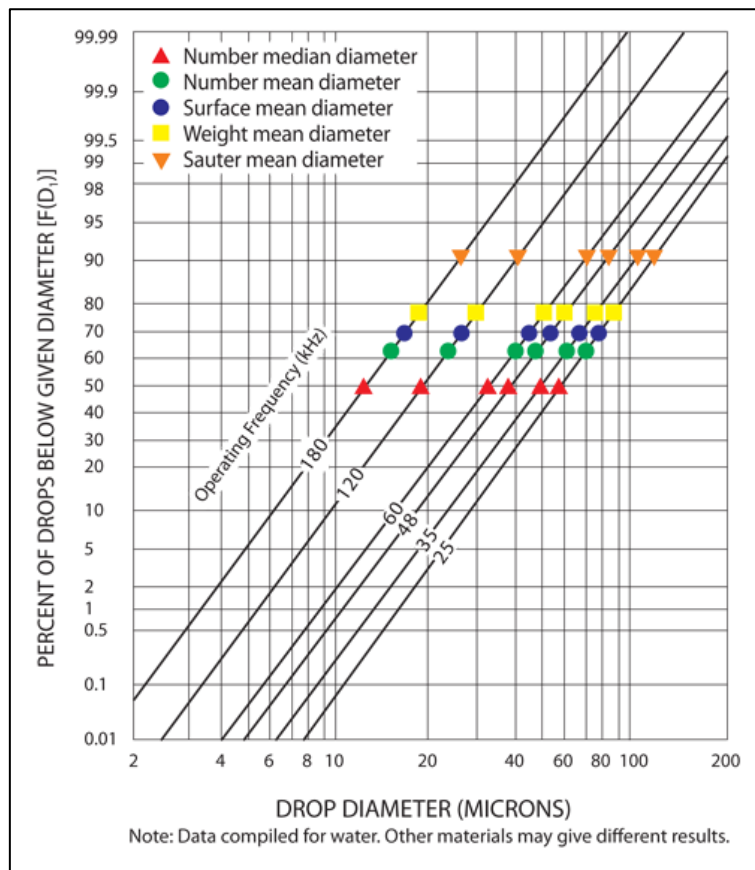
De druppelgrootte die gegenereerd wordt door een nozzle is hoofdzakelijk afhankelijk van drie parameters: de frequentie waarmee de nozzle trilt en de oppervlaktenspanning en dichtheid van de vloeistof die geatomiseerd wordt. Van deze drie factoren is de frequentie voornamelijk doorslaggevend voor de grootte van de druppels. Het verband van de gemiddelde druppelgrootte met de frequentie wordt hieronder weergegeven [26].

$$d_{druppel} \sim \frac{1}{f^{2/3}} \quad (1.1)$$

Dit heeft als gevolg dat een toenemende frequentie zal zorgen voor een afname in de druppelgrootte.

Algemeen volgt de druppelgrootteverdeling een logaritmische normaal-verdelingscurve⁵ zoals te zien is in Figuur 1.9.

⁵ Dit is een andere voorstelling van de klokvormige (Gauss)curve.



Figuur 1.9: Druppelgrootteverdeling bij verschillende frequenties [26]

Merk op dat deze verdeling cumulatief wordt weergegeven voor verschillende nozzelfrequenties bij het atomiseren van water. Voor dit in kaart te brengen kan er gebruikt gemaakt worden van medianen en gemiddeldes gebaseerd op verschillende parameters van de spray [26]–[28].

Nummer mediaan diameter ▲ – Deze geeft het 50%-punt weer in druppelgrootte. Dit wilt zeggen dat de helft van het aantal druppels in de spray een diameter heeft die groter is dan deze waarde, terwijl de andere helft van het aantal druppels een diameter heeft die kleiner is.

Nummer gemiddelde diameter ● – Hierbij wordt er een gemiddelde diameter berekend door de diameters van alle druppels in een *sample*⁶ bij elkaar op te tellen en vervolgens te delen door het aantal druppels van dat sample.

Oppervlakte gemiddelde diameter ● – Bij deze wordt het gemiddelde bepaald door de sommatie van de oppervlaktes van alle druppels in een sample, waarna de wortel wordt genomen van deze som (want $A \sim d^2$). Dit getal dient dan nog gedeeld te worden door de som van alle druppels in het sample.

Gewicht gemiddelde diameter ■ – Dit gemiddelde wordt berekend door de volumes van elke druppel in een sample bij elkaar op te tellen en vervolgens de derdemachtswortel te nemen van deze som (want $V \sim d^3$). Tenslotte moet dit getal nog gedeeld worden door het aantal druppels.

Sauter gemiddelde diameter (d_{32}) ▼ – Deze gespecialiseerde parameter wordt voornamelijk gebruikt in toepassingen met absorptie en reacties. Dit gemiddelde, ook wel gekend als de oppervlakte-volume gemiddelde diameter, wordt als volgt gedefinieerd.

⁶ Een andere term voor staal of monster

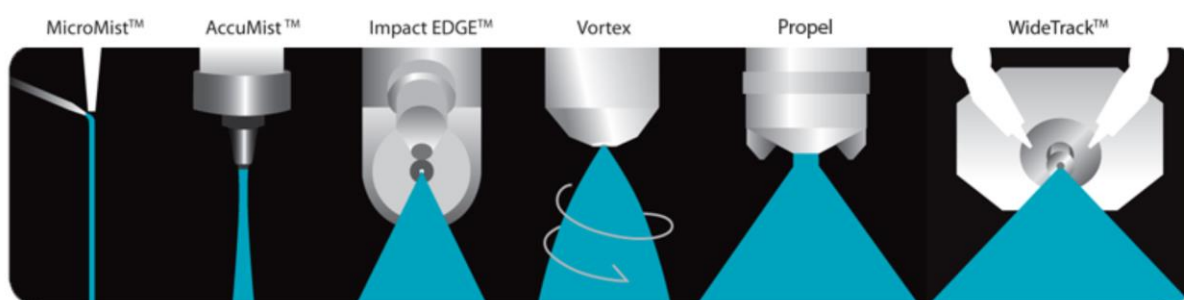
$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (1.2)$$

In deze formule staan n_i en d_i respectievelijk voor het aantal deeltjes en hun bijhorende diameter.

De gebruikte nozzles in dit onderzoek werkten steeds op een frequentie van 120 kHz. Aan de hand van de grafiek uit Figuur 1.9 kan er dan afgeleid worden dat de gemiddelde druppeldiameter tussen 20 μm en 40 μm zal liggen.

1.5.3. Spray shaping

Zoals reeds werd aangehaald is de druppelgrootte voornamelijk afhankelijk van de frequentie. Verder is ze licht afhankelijk van de oppervlaktespanning en dichtheid van de te sprayen vloeistof, maar niet van de vorm die wordt meegegeven aan de spray. Deze vorm is wel van belang voor het soort toepassing of het soort substraat dat men wenst te coaten. Door het gebruik van een luchtstroom kan er een vorm aan de spray meegegeven worden, waardoor een hoge precisie en uniformiteit kunnen bereikt worden. In Figuur 1.10 is te zien over welke soorten nozzles Sono-Tek beschikt om zo de spray op verschillende manieren naar een substraat te brengen [29].

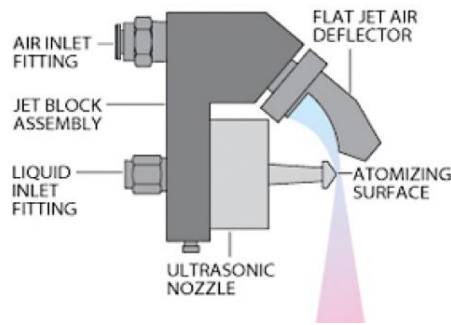


Figuur 1.10: Soorten nozzles van Sono-Tek voor spray shaping [29]

In de volgende paragrafen worden enkel de nozzles besproken die ook werden gebruikt in dit onderzoek.

1.5.3.1. Impact nozzle

De Impact nozzle is geschikt voor allerlei soorten substraten gaande van bijvoorbeeld vlak glas tot oneffen substraten. Verliezen worden sterk beperkt doordat de spray wordt gericht naar het substraat met de regelbare luchtstroom. Verder is deze nozzle vervaardigd uit titanium en roestvast staal, waardoor hij bruikbaar is met de meeste vloeistoffen. Ook de luchtstroomdeflector die te ook te zien is in Figuur 1.11 bestaat uit materialen die tegen de meeste chemicaliën bestand zijn.



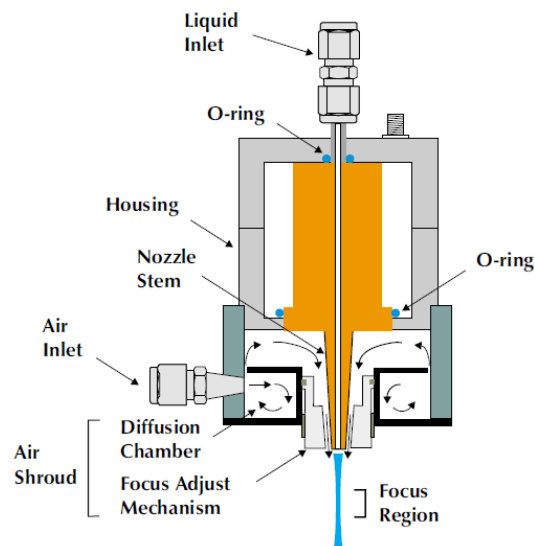
Figuur 1.11: Bouw en werking van de Impact nozzle [30]

Deze deflector buigt de uitgaande spray af onder een hoek van nagenoeg 90° en creëert zo een uniforme en waaivormige spray die regelbaar is aan de hand van de luchtdruk. Hierdoor kan er gekozen worden of de spray met een hoge of lage impact op het substraat wordt gedeponeerd [31].

1.5.3.2. AccuMist nozzle

Deze nozzle kan gebruikt worden in verschillende industrietakken dankzij zijn hoge precisie en minimale verliezen door zijn minimale overspray. Verder wordt de spray met een relatief lage snelheid en druk naar het substraat gebracht.

Gecomprimeerde lucht rond de 1 psi wordt eerst in de diffusiekamer gebracht zoals in Figuur 1.12 te zien is. Hierdoor wordt er een uniform verdeelde luchtstroom gecreëerd rond de nozzle stem⁷. Vervolgens wordt de ultrasoon opgewekte spray ter hoogte van de tip van de stem onmiddellijk meegevoerd met de luchtstroom. De spraybreedte die hierbij gegenereerd wordt heeft een gefocusseerde regio, die instelbaar is ten opzichte van het substraat door de nozzle in de hoogterichting van plaats te veranderen. De vorm van de verkregen spray is in tegenstelling tot die van de Impact nozzle strikvormig [32].

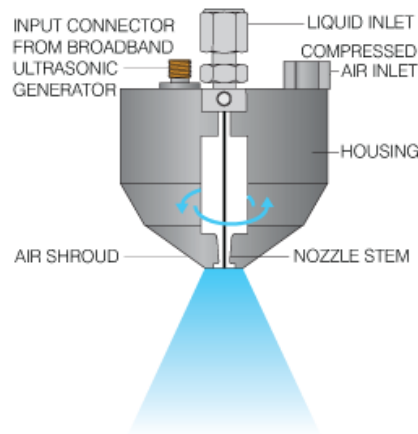


Figuur 1.12: Bouw en werking van de AccuMist nozzle [33]

⁷ Dit is het steelvormige deel van de nozzle waardoor de oplossing wordt gestuurd naar het atomiserend oppervlak.

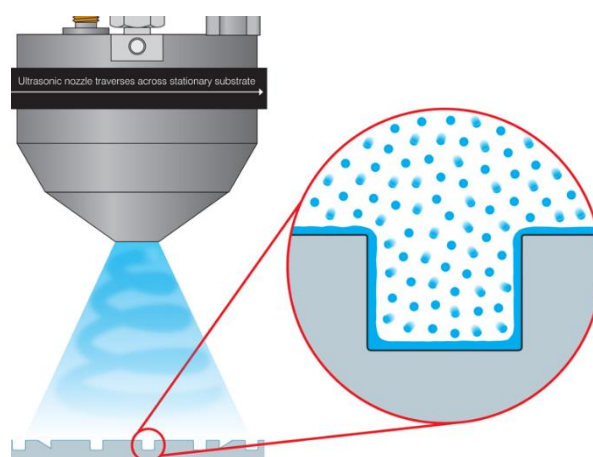
1.5.3.3. Vortex nozzle

Bij de Vortex ultrasone nozzle wordt er gebruik gemaakt van een trage, controleerbare en roterende gasstroom om zo een brede, conische en uniforme spray voort te brengen. Hiervoor wordt er gecomprimeerde lucht tussen de 1 en 10 psi ingevoerd in de diffusiekamer van de nozzlebehuizing. Dit heeft als gevolg dat er een uniforme luchtstroom rond de nozzle stem zal gevormd worden. Doordat de luchtstroom goed regelbaar is, kan er gekozen worden of de spray met een hoge of lage impact op het substraat zal gedeponeerd worden. Het principe van deze nozzle wordt weergegeven in Figuur 1.13.



Figuur 1.13: Bouw en werking van de Vortex nozzle [34]

Verder is deze nozzle geschikt voor het uniforme coaten van inkepingen zoals er wordt weergegeven in Figuur 1.14. Hierdoor heeft deze nozzle op dit gebied een voordeel ten opzichte van bijvoorbeeld spincoatingprocessen, waarbij het opvullen van niet-vlakke substraten niet gerealiseerd kan worden. De geatomiseerde druppels hebben zelf een erg lage kinetische energie, maar door de roterende lucht kunnen de druppels net genoeg bewegen om zich uniform af te kunnen zetten op moeilijk bereikbare oppervlaktes [35].



Figuur 1.14: Spraycoaten van moeilijk bereikbare oppervlaktes met de Vortex nozzle [35]

1.5.3.4. *Vergelijking van de nozzles*

In Tabel 1.2 worden de specificaties van de nozzles met elkaar vergeleken. De tabel geeft aan dat er op bepaalde vlakken grote verschillen zijn tussen de verschillende nozzles, maar ook dat meerdere parameters afhankelijk zijn van het model van de nozzle en het gewenste spraybereik.

Tabel 1.2: Samenvattende tabel specificaties van verschillende nozzles [30], [33], [36]–[38]

	<i>Impact</i>	<i>AccuMist</i>	<i>Vortex</i>
Spraypatroon	Wijd en waaivormig	Smal en licht strikvormig	Wijd en conisch
Bereik*	50 tot 150 mm	1,78 tot 25 mm	50 tot 203 mm
Druk	5 tot 30 PSI	0,5 tot 3 PSI	1 tot 10 PSI
Hoogte	Te kiezen a.d.h.v. gewenste spraybereik	<i>Near-contact</i> ⁸ tot 50 mm	Te kiezen a.d.h.v. gewenste spraybereik
Gemiddelde* druppeldiameter	Afhankelijk van de werkingsfrequentie van de nozzle		

*Waardes zijn sterk afhankelijk van het model van de nozzle

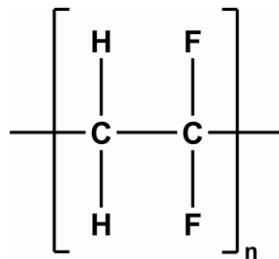
⁸ Als de nozzle en substraat zodanig kort bij elkaar liggen dat ze elkaar bijna raken

Hoofdstuk 2

Materiaal en methode

2.1. Materialen

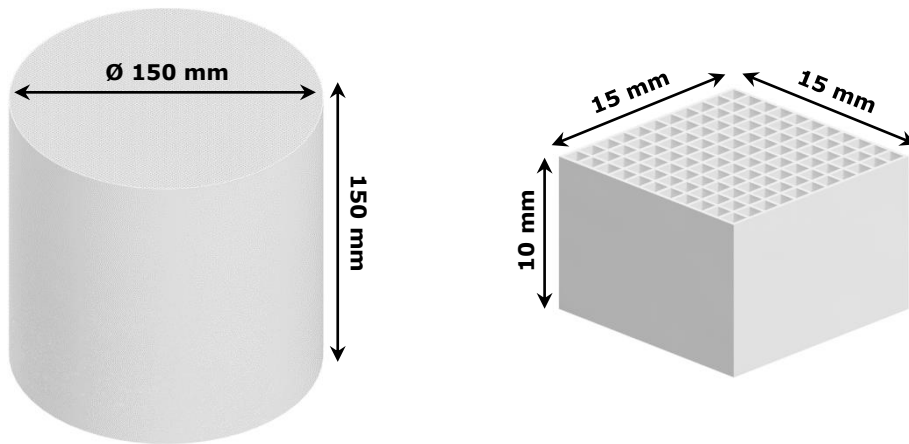
Voor dit onderzoek werd er als coatingmateriaal gekozen voor PVDF of polyvinylideenfluoride (Figuur 2.1). De inktoplossing werd bereid door PVDF-poeder op te lossen in aceton. Deze oplossing gaf in een voorgaand onderzoek met de ultrasone spraycoater goede resultaten naar hechting en ruwheidsreductie toe [39]. Ook al werd in dit onderzoek de focus niet gelegd op de ruwheidsreductie van het substraat en bestaat het substraat uit een ander materiaal, werd er in eerste instantie toch gekozen voor de PVDF-coating. Indien deze niet de gewenste eigenschappen zou vertonen, kon er alsnog gezocht worden naar een inktoplossing die wel aan de wensen voldeed.



Figuur 2.1: Structuur van PVDF

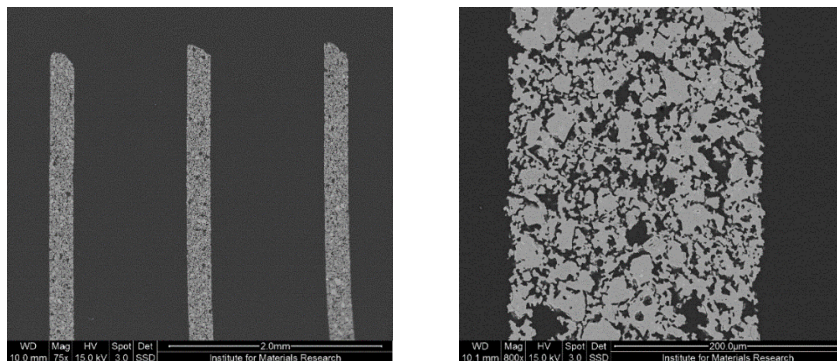
Verder werd er een kleine hoeveelheid kleurstof aan de inktoplossing toegevoegd. Dit werd gerealiseerd door aan een inktoplossing van 100 ml ongeveer 0,03 g van de kleurstof toe te voegen. Deze diende om het vloeigedrag van de inkt doorheen het substraat na het spraycoaten visueel beter te kunnen waarnemen. Deze kleurstof bestond uit een roodgekleurde thermoplastische hars van het bedrijf Radiant Color met type GF-15. Het toepassingsgebied van deze hars bevindt zich in het kleuren van solventgebaseerde coatings. Verder is de kleurstof goed oplosbaar in aceton, waardoor deze zeer geschikt was voor het vloeigedrag te bestuderen in dit onderzoek [40], [41].

Het te coaten materiaal bestond uit het keramische materiaal cordieriet. De chemische samenstelling hiervan bestaat uit $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ [5]. De substraten die gebruikt werden voor dit onderzoek werden uit dit materiaal geëxtrudeerd in de vorm van honingraatstructuren met vierkante cellen. Het onderzoek werd uitgevoerd om substraten met een CPSI van 400. Dit houdt in dat er per vierkante inch 20 op 20 cellen zijn gerangschikt die volledig doordringen in de structuur. Verder bestond de opening van iedere cel uit een vierkant met afmetingen van ongeveer 1,05 x 1,05 mm en bedroegen de wanddiktes van de cellen 6,5 milli-inch. De originele substraten bestonden uit een cordierietmonoliet met een hoogte van 150 mm en een diameter van 150 mm. Deze substraten werden vervolgens versneden in kleine en balkvormige samples met afmetingen van 15 x 15 x 10 mm (l x b x h) (Figuur 2.2).



Figuur 2.2: Originele (links) en verkleinde cordierietsubstraat (rechts)

De cordierietsubstraten worden gekenmerkt door hun hoge porositeit. Zoals er reeds in hoofdstuk 1 werd aangehaald, is deze poreuze structuur noodzakelijk om een goede hechting met de washcoat te kunnen garanderen. Die porositeit is duidelijk te zien op de SEM⁹-beelden van een doorsnede van het cordierietsubstraat (Figuur 2.3).



Figuur 2.3: Doorsnede parallel aan de celrichting van het cordierietsubstraat met een vergroting van 75x (links) en 800x (rechts)

De gebruikte ultrasone spraycoaters voor dit project waren de Exactacoat en de Exactacoat^{OP2} van het bedrijf Sono-Tek (Figuur 2.4).



Figuur 2.4: De Exactacoat (links) en Exactacoat^{OP2} (rechts) van het merk Sono-Tek [42], [43]

⁹ Scanning Electron Microscopy of kortweg SEM is een type elektronenmicroscopie. Het principe hiervan wordt kort toegelicht in 2.3.4.2.

Deze apparaten konden uitgerust worden met verschillende nozzles. De gebruikte nozzles voor dit onderzoek waren de Vortex, AccuMist en Impact. Bij deze laatste bestond de mogelijkheid om deze met of zonder stikstofgasstroom te gebruiken.

2.2. Methodes

2.2.1. Inleiding

In deze paragraaf wordt er aangehaald welke technieken en methodes er werden gebruikt voor de optimalisatie van het inwendige spraycoaten van de 10 mm hoge honeycombsamples. Hiervoor werd er stapsgewijs gewerkt door telkens een bepaald criterium uit te testen en vervolgens de beste parameters en/of proefopstelling mee over te nemen naar een volgend onderzoekstadium indien mogelijk.

In Tabel 2.1 worden alle instelbare parameters van het proces weergegeven. Merk op dat dit niet enkel de parameters zijn van de ultrasone spraycoater, maar ook van het *curen*¹⁰, de inksamenstelling en de optimalisatiemethodes die zullen toegepast worden om het coatingproces mogelijk te bevorderen. Deze laatste parameters komen verder in dit hoofdstuk uitgebreid aan bod.

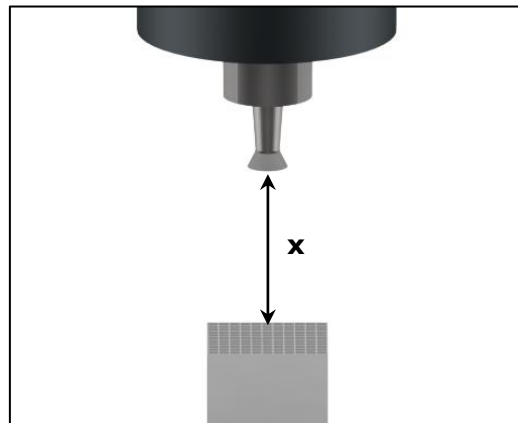
Tabel 2.1: Overzicht van alle procesparameters met hun symbolen en eenheden

	<i>Parameter</i>	<i>Symbol</i>	<i>Eenheid</i>
<i>Spraycoater</i>	Debiet	Q	ml/min
	Afstand nozzle tot substraat	x	mm
	Sprayduur	t	s
	Nozzle	n.v.t.	n.v.t.
	Bewegingssnelheid nozzle	v	mm/s
	Aantal afgezette lagen	n.v.t.	# lagen
	Vermogen	P	W
	Frequentie	F	kHz
	Temperatuur kookplaat	$T_{kookplaat}$	°C
	Druk stikstofgasstroom	p	kPa
<i>Inktoeplossing</i>	Massapercentage PVDF	$m\%$	%
<i>Nabehandeling</i>	Temperatuur <i>curen</i>	T_{curen}	°C
	Duur van het curen	t_{curen}	min
<i>Optimalisatiemethodes</i>	Voltage ventilator	$U_{ventilator}$	V
	Voltage verwarmingselement	$U_{verwarming}$	V
	Rotatiesnelheid <i>orbital shaker</i> ¹¹	n	RPM

¹⁰ Met het curen wordt het nabehandelen van een sample bedoeld op een hogere temperatuur.

¹¹ Dit is een toestel dat gebruikt wordt voor het mengen van chemicaliën. Het principe voor de mengbeweging van dit soort toestel steunt op de orbitale schudbewegingen die het toestel maakt.

Hierbij is het belangrijk om te vermelden dat de afstand tussen het substraat en de nozzle, kortweg hier x genoemd, gelijk is aan de afstand tussen de nozzle en de bovenkant van het substraat. Dit wordt getoond in Figuur 2.5.



Figuur 2.5: Afstand x tussen nozzle tip en bovenkant substraat

Verder werden er, voor de proefopstellingen overzichtelijk weer te geven, 3D-modellen ontworpen aan de hand van het programma Autodesk Inventor. De echte proefopstellingen die gebruikt werden tijdens het onderzoek wijken licht af van de 3D-tekeningen en kunnen daarom ook teruggevonden worden in Bijlage A.

2.2.2. Coatingeigenschappen op vlakke substraten

In een eerste stap zal er onderzocht worden hoe de inkt zich gedraagt als deze afgezet wordt op vlakke substraten. Hiervoor werden er substraten gesneden uit de grotere honeycombs en vlak gemaakt door de structuren op te schuren.

Voor de procesparameters te kiezen wordt er rekening gehouden met de parameters die in een vorige masterthesis zorgden voor een goede hechting en ruwheidsreductie [39]. Deze parameters worden in de onderstaande tabel weergegeven (Tabel 2.2).

Tabel 2.2: Optimale parameters voor het spraycoaten van SLS-geprinte substraten [39]

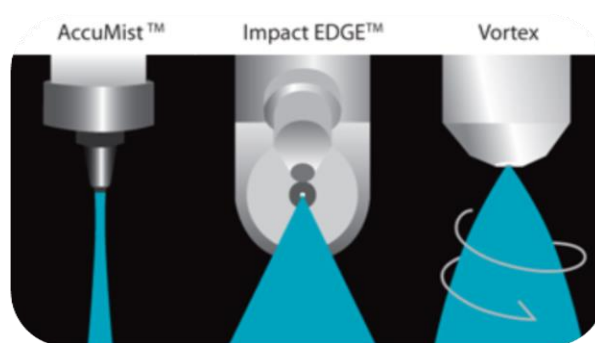
Parameter	Waarde
Q (ml/min)	1,90
x (mm)	60
Nozzle	Impact
v (mm/s)	10
Aantal afgezette lagen	30
P (W)*	2,5
f (kHz)*	120
$T_{kookplaat}$ (°C)	30
p (kPa)	14
$m\%$	5
T_{curen} (°C)*	175
t_{curen} (min)*	15

*Deze parameters worden in het verdere verloop van het onderzoek niet meer gewijzigd

Op het massapercentage PVDF in aceton na, werden de parameters aangehouden zoals in de voorgaande tabel. Met deze werkwijze kon er aan de hand van ruwheids- en contacthoekmetingen bepaald worden welk gewichtspercentage PVDF in aceton er verder in het onderzoek zou gebruikt worden.

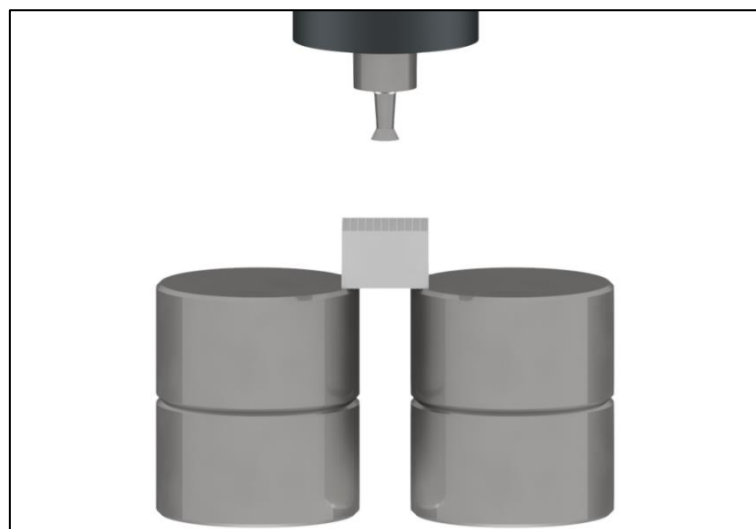
2.2.3. Bepaling van de beste nozzle

In hoofdstuk 1 werden de verschillende beschikbare nozzles besproken en vergeleken met elkaar. In Figuur 2.6 worden deze drie nogmaals getoond, al moet hierbij vermeld worden dat de Impact nozzle op twee verschillende manieren kan gebruikt worden. De eerste manier is te zien op onderstaande figuur, waarbij de uitgaande en horizontale spray wordt afgebogen en naar onder wordt gericht onder een hoek van nagenoeg 90°. Dit wordt gerealiseerd door een stikstofgasstroom loodrecht en verticaal in te laten grijpen op de horizontale spray.



Figuur 2.6: Overzicht van de drie gebruikte nozzles [29]

Figuur 2.7 geeft weer hoe de Impact nozzle nog kan opgesteld worden, namelijk met zijn opening naar onder gericht waardoor de spray niet meer afgebogen hoeft te worden met de gasstroom.



Figuur 2.7: Opstelling bij het gebruik van de Impact nozzle zonder het gebruik van de gasstroom

Op bovenstaande figuur wordt er ook weergegeven hoe de proefopstelling eruit zag bij dit onderdeel van het onderzoek. Het substraat werd opgehoogd door enkele metalen cilinders op elkaar te plaatsen. Op die manier rustte het sample met twee zijdes op de cilinders waardoor zijn onderkant niet werd

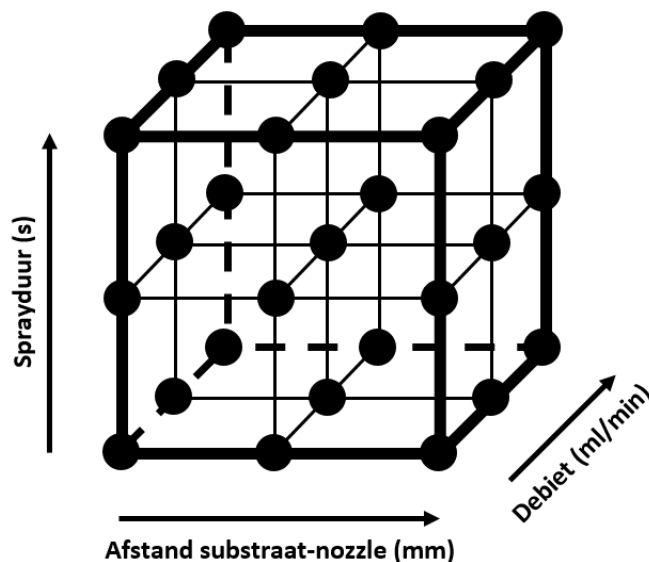
afgesloten. Indien het substraat op een vlakke ondergrond zou liggen, zou de ingaande spray zich niet op een natuurlijke en ongehinderde manier kunnen verplaatsen doorheen de cellen omwille van drukverschillen. Daarbij zouden de cellen aan de onderkant van het substraat snel verstopt geraken omdat de oplossing nergens naartoe zou kunnen vloeien. Door een opstelling te gebruiken zoals hierboven werd getoond zal de spray niet onderhevig zijn aan zulke drukverschillen of gehinderd worden door het toelopen van de onderzijden van de cellen.

Vanaf dit onderdeel werd de nozzle niet meer bewogen en wordt er verder dus ook niet meer gesproken over de bewegingssnelheid van de nozzle en het aantal afgezette lagen. In dit onderzoek ligt de focus op het creëren van een uniforme coating tot op een diepte van 10 mm. Beweging van de nozzle zou immers weinig of geen invloed hebben op de indringdiepte van de coating. Verder zou dit waarschijnlijk ook geen of slechts weinig invloed hebben op de uniformiteit van de afgezette laag. Daarbij wordt ook het gebruik van de kookplaat achterwege gelaten, de reden hiervoor wordt besproken in paragraaf 2.2.5.

De andere parameters werden hetzelfde gekozen als bij het spraycoaten van de vlakke substraten, afgezien van de gasdruk p , de sprayduur t , het debiet Q en de afstand tussen het substraat en de nozzle x . Allereerst werd er een druk gekozen die constant werd gehouden, terwijl de andere 3 parameters varieerden. Door een DoE of Design of Experiments uit te voeren, werd er gezocht naar de optimale condities bij iedere nozzle. Hierbij werd er bij de nozzles eerst gekozen voor een volledig factorieel 3^3 -experiment¹². Dit wil zeggen dat er steeds een matrix van experimenten werd uitgevoerd waarbij er 3 factoren werden gevarieerd over 3 niveaus. In formulevorm kan dit ook als volgt geschreven worden.

$$n^k - \text{experiment} = \text{niveaus}^{\text{factoren}} = 3^3 = 27 \text{ experimenten} \quad (2.1)$$

Hierbij zijn de factoren de parameters die gevarieerd werden, wat in dit geval de tijd, het debiet en de afstand nozzle-substraat zijn. Het aantal niveaus wilt zeggen op hoeveel verschillende waardes de factoren werden gevarieerd. Om hier een beter beeld van te krijgen wordt dit visueel weergegeven in Figuur 2.8.



Figuur 2.8: Visuele weergave van een 3^3 -experiment

¹² Met uitzondering van de Impact nozzle zonder het gebruik van de inerte gasstroom. De reden hiervoor wordt in hoofdstuk 3 besproken.

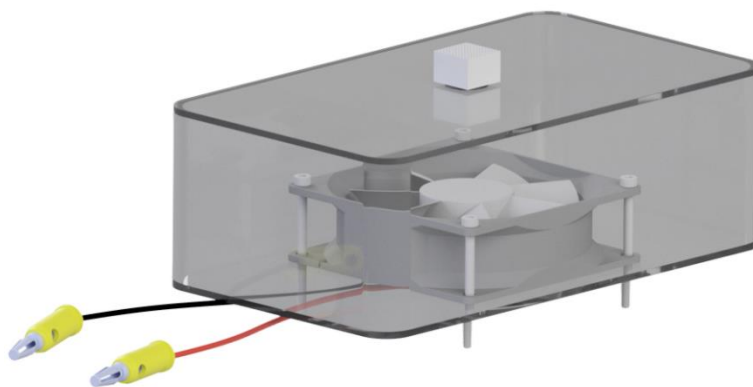
Na het uitvoeren van deze DoE werd het optimum gezocht aan de hand van cross-secties te maken van de samples en ze te bestuderen. Vervolgens werd er bij iedere nozzle de invloed van de gasdruk nagegaan door deze te laten variëren (afgezien van de Impact nozzle zonder het gebruik van de gasstroom). Tenslotte werd de beste nozzle verder geoptimaliseerd door een meer uitgebreide DoE uit te voeren, namelijk een 3⁴-experiment.

Bij elke nozzle werden de stalen visueel geïnspecteerd door het bestuderen van de cross-secties, gevolgd door ruwheidsmetingen van het staal dat gecoat werd met de optimale parameters. Daarnaast werden er microscopiebeelden gemaakt en in het geval van het staal dat gecoat werd met de beste nozzle voor deze toepassing werden er SEM-beelden gemaakt.

2.2.4. Aanleggen van een onderdruk aan de onderkant van het substraat

In een volgend stadium van het onderzoek werd de invloed bestudeerd van de creatie van een onderdruk aan de onderkant van het substraat op de coatingeigenschappen. Allereerst is het belangrijk om aan te geven dat de meest geschikte nozzle, wat bepaald werd in de vorige fase van deze studie, mee wordt overgenomen naar deze fase.

De onderdruk kon gecreëerd worden door een luchtzuigstelsel te ontwikkelen zoals er wordt weergegeven in Figuur 2.9.



Figuur 2.9: Ontwerp van luchtzuigstelsel voor de creatie van een onderdruk

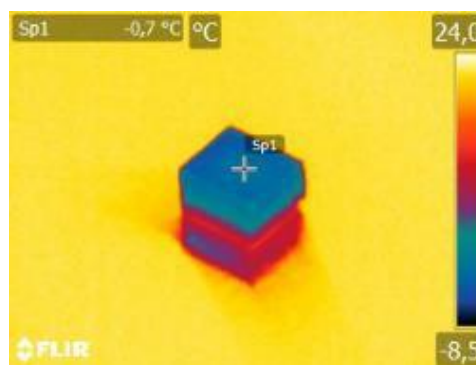
Deze module was opgebouwd uit een plastic doos waarin er twee openingen werden voorzien, namelijk aan de onder- en bovenzijde van het systeem. De opening aan de onderzijde bestond uit een groot gat met een diameter van ongeveer 70 mm waardoor de lucht naar buiten kon gestuurd worden via een geplaatste PC-ventilator. De opening aan de bovenzijde bestond uit een klein gat met een diameter van 12 mm. Hierop werd er een kunststoffen O-ring bevestigd die resistent was tegen aceton. Op deze ring kon dan het substraat geplaatst worden, waardoor er na een aanlegging van een spanning van 12 V over de ventilator, een stroming kon ontstaan van lucht door het substraat.

Net als in de vorige methode om de coatingeigenschappen en de indringdiepte van de coating in het substraat te kunnen bevorderen, werd er ook hier een DoE uitgevoerd. Hier werd er onmiddellijk geopteerd voor een 3⁴-experiment, aangezien er verondersteld werd dat de ideale procesparameters in de buurt zouden liggen van de ideale procesparameters zonder het gebruik van de luchtzuigmodule. Na deze matrix van testen kon er alsnog beslist worden of er verdere optimalisatie nodig was. De gebruikte karakterisatietechnieken zijn hetzelfde als die van het vorige onderdeel. Ook hier werden er SEM-opnames gemaakt van het staal gesprayd met de optimale parameters.

2.2.5. Verwarmen van het substraat

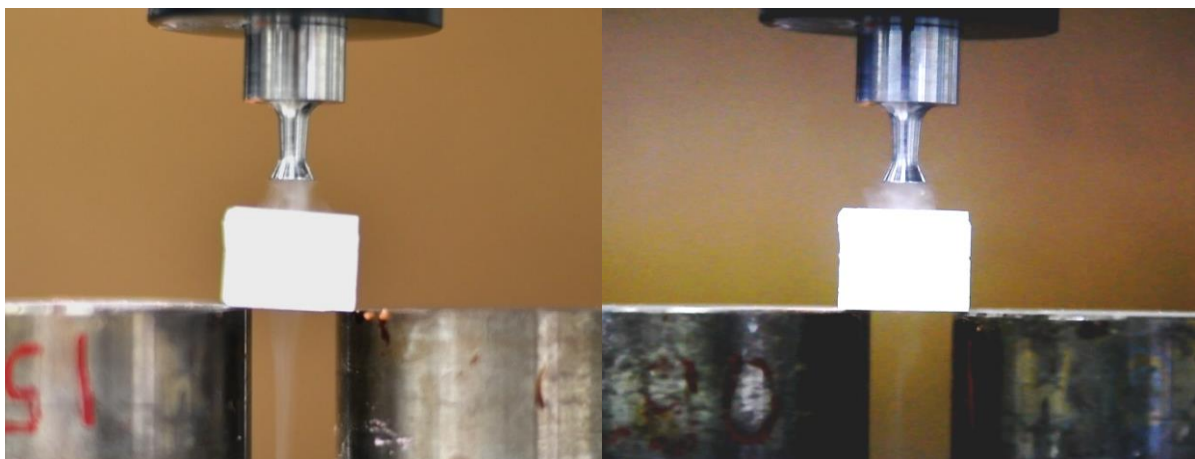
Het solvent waarin PVDF steeds werd opgelost voor het maken van de coatingoplossingen, was aceton. Aceton heeft een relatief hoge dampdruk in vergelijking met andere vloeistoffen. Zo heeft aceton bijvoorbeeld bij kamertemperatuur een dampdruk van 25 kPa, terwijl water bij die temperatuur een dampdruk heeft van 2,3 kPa. Aangezien een hogere dampdruk evenredig is aan een hogere vluchtigheid, is het duidelijk dat aceton een relatief vluchtige vloeistof is.

Dit is ook meestal gewenst tijdens het spraycoatproces, want men wenst steeds een laag te sprayen over een gedroogde of bijna gedroogde coatinglaag. Het probleem stelt zich hier echter dat het substraat sterk wordt afgekoeld, aangezien het solvent warmte zal onttrekken van het substraat om zich te kunnen begeven in de gasfase. Bij het gebruik van de cordierietsubstraten heeft dit een problematisch gevolg. Door de afkoeling van het substraat verdampst de aceton traag in de celstructuur. Daarbij wordt dit effect versterkt door de sterk vernette structuur van de honeycomb, aangezien het gecoate oppervlak niet wordt blootgesteld aan een open atmosferische omgeving. Hierdoor wordt het verdampen van de aceton extra bemoeilijkt. Deze redenen zorgen ervoor dat de cellen relatief snel verstopt geraken met de coatingoplossing bij hogere debieten, waardoor een uniforme coating niet gegarandeerd kan worden. Het sterke afkoelingseffect van aceton op de cordierietsamples wordt daarom ter illustratie weergegeven in Figuur 2.10. Hierop is er te zien dat er bij een grote depositie van aceton het substraat kan afkoelen tot onder 0 °C.



Figuur 2.10: Warmtebeeld van een cordierietsample waarop een aceton werd aangebracht

Daarom leek het in het eerste opzicht een goed idee om gebruik te maken van de kookplaat. Dit was echter geen goede optie voor dit onderzoek zoals er te zien is in Figuur 2.11.

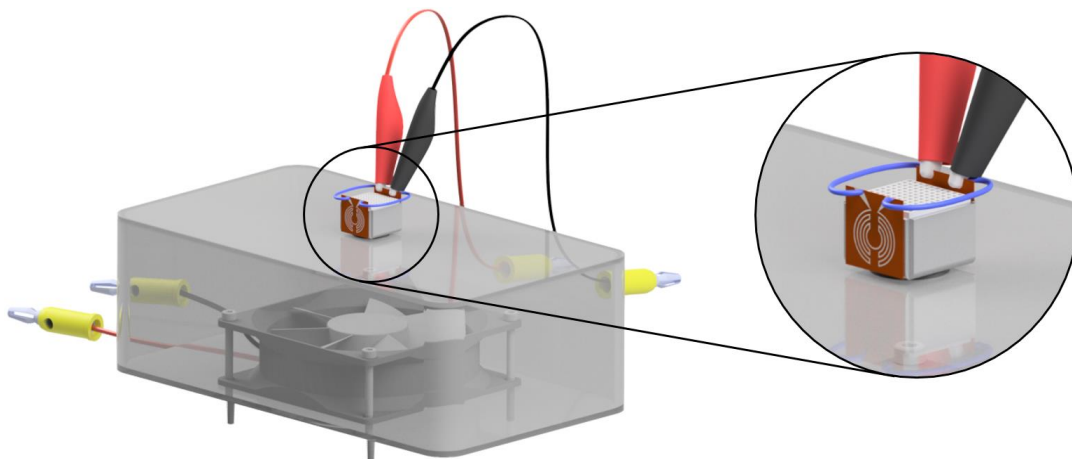


Figuur 2.11: Spraycoaten met Impact nozzle zonder gasstroom waarbij $T_{\text{kookplaat}} = \text{uit}$ (links) en $T_{\text{kookplaat}} = 100 \text{ °C}$ (rechts)

Aan de linkerzijde kan men zien, dat bij het spraycoatproces met de uitgeschakelde kookplaat, de spraydruppels gewoon door het substraat kunnen stromen. Aan de rechterkant kan er daarentegen gezien worden dat de spray gedeeltelijk geblokkeerd wordt omwille van de hoge temperatuur van de kookplaat. Door de sterke verwarming van de kookplaat kunnen er dus problemen bij het coatingproces ontstaan. Ten gevolge van de hogere temperaturen zouden er opwaartse luchtstromen gevormd worden. Hierdoor zou de spray zich niet meer homogeen door de cellen kunnen verplaatsen en zou het solvent hierin zodanig snel kunnen verdampen dat er een slecht hechtende coating zou ontstaan.

Toch leek het verwarmen van het substraat een interessante optimalisatietechniek, aangezien er anders slechts zeer lage debieten zouden ingesteld moeten worden, hetgeen industrieel gezien niet gunstig zou zijn.

Om deze redenen werd er een verwarmingselement ontwikkeld dat het substraat homogener doet verwarmen, waardoor het effect dat hierboven werd verklaard voor het grootste deel of volledig teniet wordt gedaan. Kleine opwaartse luchtstromingen in de cellen zouden theoretisch gezien nog mogelijk kunnen zijn, maar doordat de verwarmingsgradiënten op deze manier komen vanuit een radiale richting doorheen het substraat in plaats van axiaal doorheen de cellen, wordt dit effect quasi verwaarloosbaar. Het verwarmingselement wordt in Figuur 2.12 getoond in combinatie met het luchtzuigstelsel.



Figuur 2.12: Verwarmingselement in combinatie met het luchtzuigstelsel

Het verwarmingselement is opgebouwd uit een metalen huls die het substraat aan alle zijden buiten de bovenkant omhult. Aan de onderkant is er wel een opening voorzien voor de spray door te kunnen laten stromen. Verder is deze opening ook onmisbaar voor het element in combinatie te gebruiken met de luchtzuigmodule. Aan twee zijdes van de metalen mantel werden er twee kleine verwarmingen bevestigd. Deze bestaan uit een gezeefdrukte zilverpasta op een warmtebestendige polymeerfolie die kapton wordt genoemd. Deze kleine verwarmingen werden in parallel met elkaar verbonden, zodat er maar twee krokodillenklemmen nodig zijn om dit element aan te sturen en omdat er op die manier de spanning over de twee elementen kan geregeld worden. Aan de hand van deze opstelling kon de invloed van de verwarming van het substraat bestudeerd worden door een spanning aan te leggen over de verwarmingsmodule.

2.2.6. Bewegen van het substraat

Een laatste optimalisatiemethode van dit proces was door een soort van turbulente omgeving te maken voor de spray in de celstructuur van het substraat. Het idee hierbij kwam initieel door de theorie van laminaire en turbulente stromingen doorheen kanalen te bestuderen, waarbij een enkele celdoorgang dan kon beschouwd worden als een (lucht)kanaal. Het doel van deze thesis was om een manier te zoeken waarbij de spray zich op de celwanden vastzet. Het oorspronkelijke idee was dan ook om een turbulente omgeving te creëren aan de hand van de luchtstromingsnelheid en zo dus ook het Reynoldsgetal voor kanalen. Aangezien er bij Reynoldsgetalen van boven de 3500 wordt verondersteld dat een fluïdum zich turbulent zal gedragen in een kanaal, kan de lineaire snelheid van de luchtstroom berekend worden die nodig is voor de creatie van turbulentie. De formules en berekeningen hiervoor worden hieronder weergegeven [44].

$$Re = \frac{u \cdot \rho \cdot D_H}{\mu} \quad (2.2)$$

Hieruit volgt

$$u = \frac{Re \cdot \mu}{\rho \cdot D_H} = \frac{3500 \cdot 1,813 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}}{1,204 \text{ kg/m}^3 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 48 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (2.3)$$

Met:

- Re (/): Het Reynoldsgetal
- u (m/s): De lineaire snelheid van het fluïdum
- μ (kg/m.s): De dynamische viscositeit van het fluïdum
- ρ (kg/m³): De massadichtheid van het fluïdum
- D_H (m): De hydraulische diameter van het kanaal¹³

Verder is er bij deze toepassing nog een ander Reynoldsgetal dat relevant is, namelijk het Reynoldsgetal voor partikels (Re_p). Aangezien de spraydruppels allemaal als partikels kunnen beschouwd worden met een constante diameter, kan ook dit dimensieloos getal berekend worden. Hierbij wordt er wel de veronderstelling gemaakt dat de partikeldiameter constant is, hetgeen in realiteit niet het geval is aangezien deze normaal (of Gaussvormig) verdeeld is zoals er al in paragraaf 1.5.2 werd aangehaald. Aangezien de gemiddelde druppeldiameter ligt tussen 20 μm en 40 μm , wordt er bij deze berekeningen een diameter verondersteld van 30 μm . Omdat er turbulente omstandigheden ontstaan bij dit Reynoldsgetal, moet dit getal groter zijn dan 1000. Onderstaande vergelijkingen geven de nodige fluïdumsnelheid weer die nodig is voor turbulentie van de partikels te veroorzaken [45], [46].

$$Re_p = \frac{|u_{rel}| \cdot \rho \cdot d_p}{\mu} \quad (2.4)$$

Waar

$$u_{rel} = u_p - u_f \quad (2.5)$$

Hieruit volgt

$$u_{rel} = \frac{Re \cdot \mu}{\rho \cdot d_p} = \frac{1000 \cdot 1,813 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}}{1,204 \text{ kg/m}^3 \cdot 30 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 502 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (2.6)$$

¹³ In dit geval is dat de kanaalbreedte van één enkele cel.

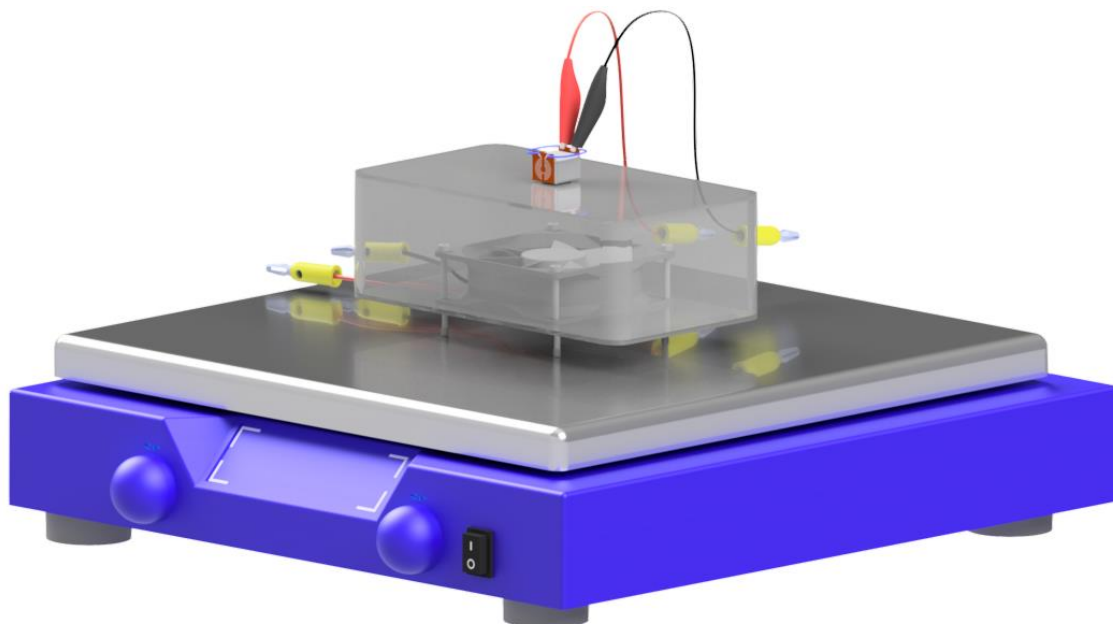
Met:

- Re_p (/): Het Reynoldsgetal voor partikels
- u_{rel} (m/s): De relatieve lineaire snelheid van het partikel ten opzichte van het fluïdum
- u_p (m/s): De absolute lineaire snelheid van het partikel
- u_f (m/s): De absolute lineaire snelheid van het fluïdum
- ρ (kg/m³): De massadichtheid van het fluïdum
- μ (kg/m.s): De dynamische viscositeit van het fluïdum
- d_p (m): De partikeldiameter

Uit bovenstaande berekeningen blijkt dat de relatieve snelheid van het partikel 502 m/s zou moeten zijn vooraleer deze zich turbulent zou gedragen. Hierbij moet er op gewezen worden dat, indien men deze snelheid zou willen bereiken door middel van een grote onderdruk of zuiging doorheen de kanalen, de fluïdumsnelheid hoger zou moeten zijn. Dit komt doordat het partikel zelf ook al een snelheid heeft door de verlating van de nozzle en vaak ook door de versnelling door de inerte gasstroom.

Een luchtstroom doorheen het substraat creëren met een lineaire snelheid van 48 m/s of 502 m/s is vanzelfsprekend moeilijk realiseerbaar. Daarbij is de kans groot dat, zelfs in het geval dat er een opstelling zou gerealiseerd zou worden waarmee deze snelheid wel haalbaar is, de spray gewoon de cellen zou verlaten zonder enige afzetting van de coating, ook al is deze turbulent.

Om deze reden werd er een alternatief bedacht voor de creatie van een turbulente omgeving, namelijk door het substraat zelf te bewegen. Hiervoor werd er gebruik gemaakt van een orbital shaker, zoals er te zien is in Figuur 2.13.



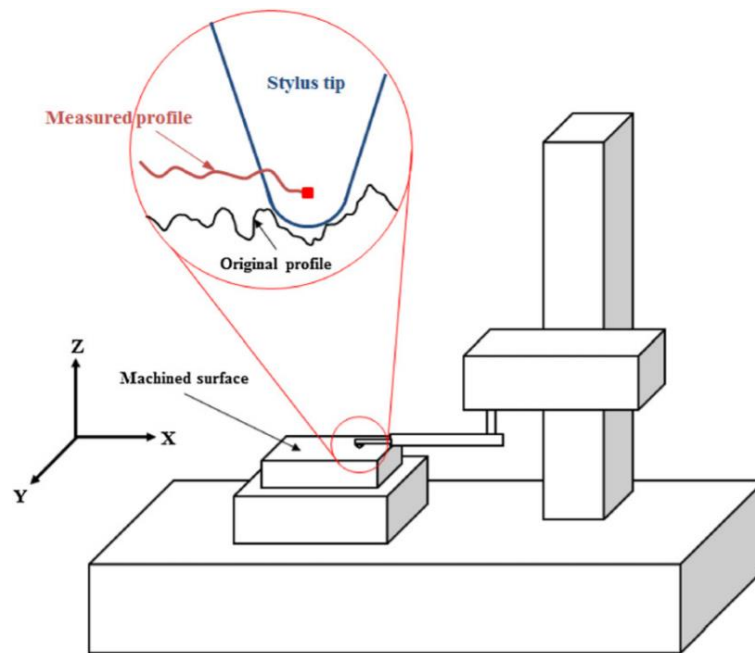
Figuur 2.13: Orbital shaker in combinatie met het verwarmingselement en het luchtzuigsysteem

Belangrijk om te vermelden bij dit onderdeel van het onderzoek is dat er enkel gebruik gemaakt kan worden van de Impact nozzle zonder het gebruik van de stikstofgasstroom omwille van de beperkte toegelaten hoogte bij deze opstelling.

2.3. Karakterisatietechnieken

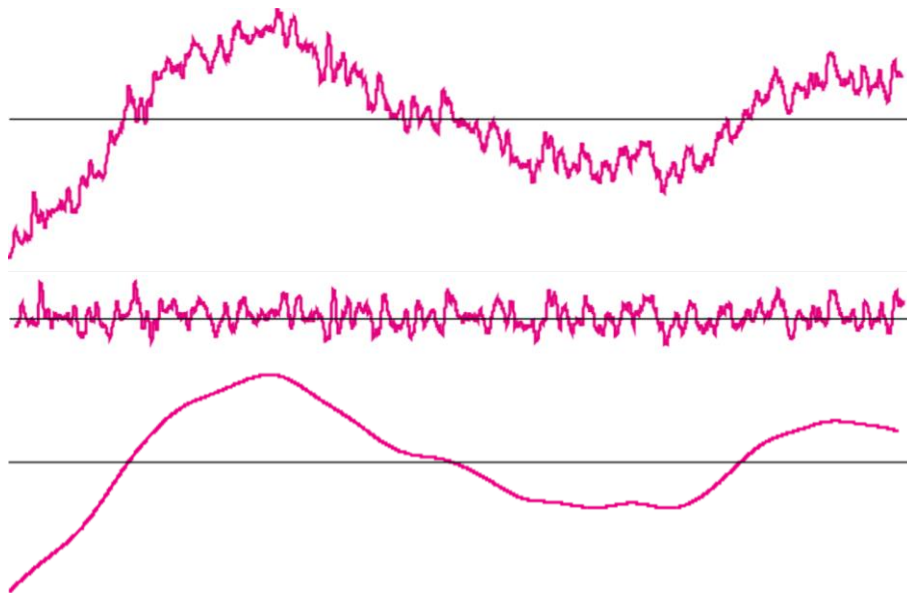
2.3.1. Profilometrie

Om het oppervlakteprofiel van een materiaal in kaart te kunnen brengen, wordt er gebruikt gemaakt van profilometrische analysetechnieken. Deze analyses kunnen over het algemeen van twee verschillende types zijn, namelijk het contact- of stylustype en het optisch type. Alhoewel het optische type steeds voor snelle en niet-destructieve analyses zorgt, worden contacttype metingen nog steeds veel gebruikt in een breed spectrum van toepassingen. Het grote nadeel bij deze techniek is het effect van de stylusradius. Door de grootte en vorm van de stylustip, kan het meettoestel niet altijd het exacte profiel opmeten van een materiaal zoals er ook te zien is in Figuur 2.14 [47], [48].



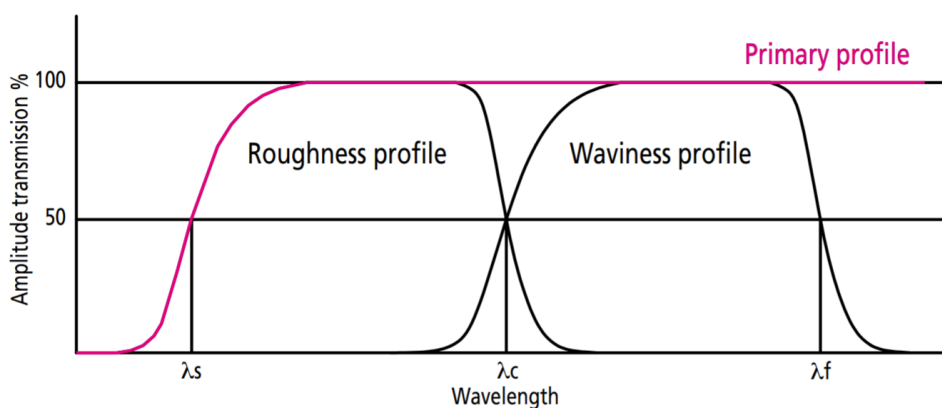
Figuur 2.14: Schematische weergave van een stylusprofielometer samen met het effect van de stylusradius [47]

Op bovenstaande figuur kan er ook gezien worden hoe de meting verloopt in functie van de tijd. De stylustip zal over de x-richting verplaatst worden terwijl de data van het oppervlakteprofiel verzameld wordt. Die data bestaat dan uit een hoogteprofiel dat na verschillende filteringen kan opgedeeld worden in drie verschillende profielen, namelijk het primaire, ruwheids- en golvingsprofiel (Figuur 2.15) [49], [50].



Figuur 2.15: Primaire (boven), ruwheids- (midden) en golwingsprofiel (onder) bij een profilometrische analyse [49]

Het primaire profiel (P) is het resultaat van een elektronische lage-doorlaatfiltering van het opgemeten profiel bij een afkapgolflengte van λ_s . Door golflengtes weg te filteren kleiner dan λ_s worden de meest niet-relevante componenten van de meting weg gefilterd. Het ruwheidsprofiel (R) wordt verkregen door elektronische wegfiltering van golflengtes die een waarde hebben van groter dan λ_c aan de hand van hoge-doorlaatfilter. Deze filtering gebeurt op het primaire profiel. Ten slotte is het golwingsprofiel (W) het resultaat van twee verschillende filters, namelijk een lage-doorlaatfilter die alle golflengtes onder λ_c wegfiltert en een hoge-doorlaatfilter die golflengtes boven λ_f verwijdert. In Figuur 2.16 worden de voorgaande verklaringen weergegeven door hun doorgelaten signaal in functie van de golflengte uit te zetten [49], [50].



Figuur 2.16: Het doorgelaten signaal bij de drie verschillende profielen met hun bijhorende afkapgolflengte

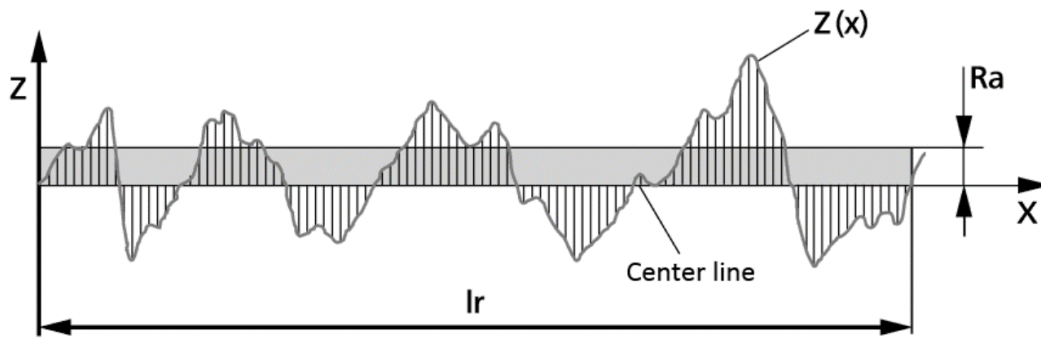
Uit de drie besproken profielen kunnen steeds verschillende parameters bepaald worden die wiskundige info geven over het profiel, de ruwheid of de golwing van een oppervlak. Eén van de meest gebruikte parameters hiervan is het rekenkundig gemiddelde van de profielen. Deze parameter heeft als index 'a' bij de verschillende profielen en de bijhorende formule hiervoor wordt hieronder weergegeven [49].

$$P_a, R_a, W_a = \frac{1}{l_{p,r,w}} \cdot \int_0^{l_{p,r,w}} |Z(x)| dx \quad (2.7)$$

Met:

- P_a, R_a, W_a (nm): Het rekenkundige gemiddelde van respectievelijk het primaire profiel, het ruwheidsprofiel en het golavingsprofiel
- $l_{p,r,w}$ (mm): De lengte waarover de berekening wordt uitgevoerd, afhankelijk van het type profiel
- $|Z(x)|$ (nm): De absolute waarde van de hoogte van het profiel op een bepaalde positie x

In het geval van het rekenkundig gemiddelde van de ruwheid, R_a , kan dit op het ruwheidsprofiel voorgesteld worden zoals op Figuur 2.17.



Figuur 2.17: De aanduiding van het rekenkundig gemiddelde van de ruwheid R_a op het ruwheidsprofiel [51]

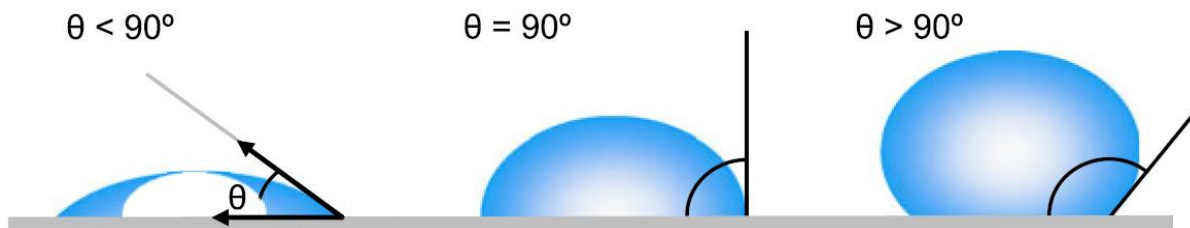
Deze laatste zal in deze thesis steeds gehanteerd worden voor het kwantificeren van de ruwheid van de opgemeten stalen. Het opmeten van deze zal gebeuren met een Dektak XT van het merk Bruker (Figuur 2.18).



Figuur 2.18: Profilometer DektakXT van Bruker [52]

2.3.2. Contacthoekmeting

Bij een contacthoekmeting wordt er een druppel van een bepaalde vloeistof aangebracht op een substraat. Deze druppel zal samen met het substraat een contacthoek θ vertonen, wat ook te zien is in Figuur 2.19.



Figuur 2.19: Verschillende contacthoeken van vloeistofdruppels [53]

Aan de hand van contacthoekmetingen kan de *wetting* bepaald worden van een vaste stof met een vloeistof. Met de wetting wordt er bedoeld hoe goed een vloeistof zal interageren met het oppervlak van een vaste stof. Dit kan gekwantificeerd worden onder de vorm van contacthoeken. Zo houdt een heel kleine contacthoek in dat een substraat een zeer goede wetting vertoont met een bepaalde vloeistof (linkerzijde Figuur 2.19), terwijl een grotere contacthoek aangeeft dat de wetting van een substraat minder goed is (rechterzijde Figuur 2.19) [53].

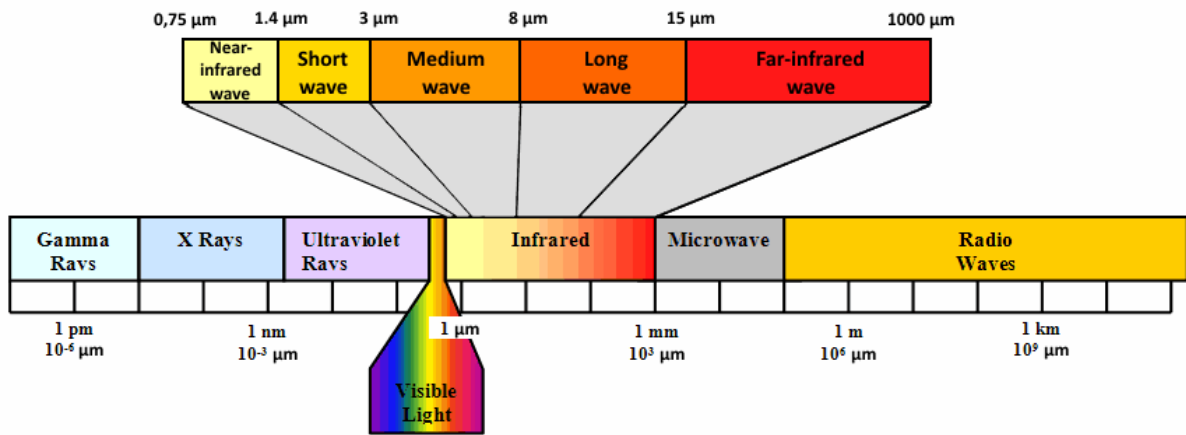
Om deze metingen uit te voeren voor dit onderzoek werd er gebruik gemaakt van een OCA 15EC contacthoekmeter van het merk DataPhysics Instruments (Figuur 2.20).



Figuur 2.20: Contacthoekmeter OCA 15EC van DataPhysics Instruments [54]

2.3.3. Warmtebeeldcamera

Het elektromagnetisch spectrum bestaat uit een verzameling van verschillende klassen van straling die opgedeeld zijn volgens frequentie of golflengte. De verschillende hoofdklassen zijn gammastraling, X-straling, UV-straling, zichtbaar licht, infraroodstraling, microgolflengte en radiogolven (Figuur 2.21) [55], [56].



Figuur 2.21: Elektromagnetisch spectrum [57]

Voor thermische beelden te kunnen vormen, wordt er gebruik gemaakt van een gedeelte van de infrarode straling. Door conversie van de straling die zich situeert in het bovenste gebied van het infrarode spectrum, namelijk van 0,9 tot 14 micron, kan de temperatuur van een object bepaald worden. Objecten met een temperatuur van boven 0 kelvin zenden straling uit die zich in dit gebied bevindt. Hierom kunnen eigenlijk alle objecten via thermische beeldvorming gevisualiseerd worden, omdat zelfs de koudste materialen een temperatuur hebben die hoger is dan 0 kelvin. Des te warmer een object is, des te meer infrarode straling het object zal uitzenden. Om deze reden kan er via thermische beeldvorming ook een onderscheid gemaakt worden tussen warmere en koudere gebieden. Zoals er bij gewone camera's beelden kunnen vastgelegd worden van straling binnen het spectrum van het visuele licht, zijn er ook camera's ontwikkeld die een specifiek gedeelte van het infrarode gebied kunnen vastleggen om een beeld te krijgen van de warmte van objecten. Deze camera's, ook wel warmtebeeldcamera's genoemd, kunnen dan via conversie van deze straling een visueel beeld scheppen dat ook voor ons zichtbaar is. Dit wordt gerealiseerd door het temperatuursverloop te voorzien van een kleurenverdeling [55], [56]. Een voorbeeld hiervan wordt geïllustreerd in Figuur 2.22.



Figuur 2.22: Vergelijking van een beeldopname met een gewone camera (links) en een warmtebeeldcamera (rechts)

In het verloop van dit onderzoek werd er steeds gebruik gemaakt van een warmtebeeldcamera van het merk FLIR met het type E40 (Figuur 2.23).



Figuur 2.23: Warmtebeeldcamera E40 van Flir [58]

2.3.4. Microscopie

2.3.4.1. *Lichtmicroscopie*

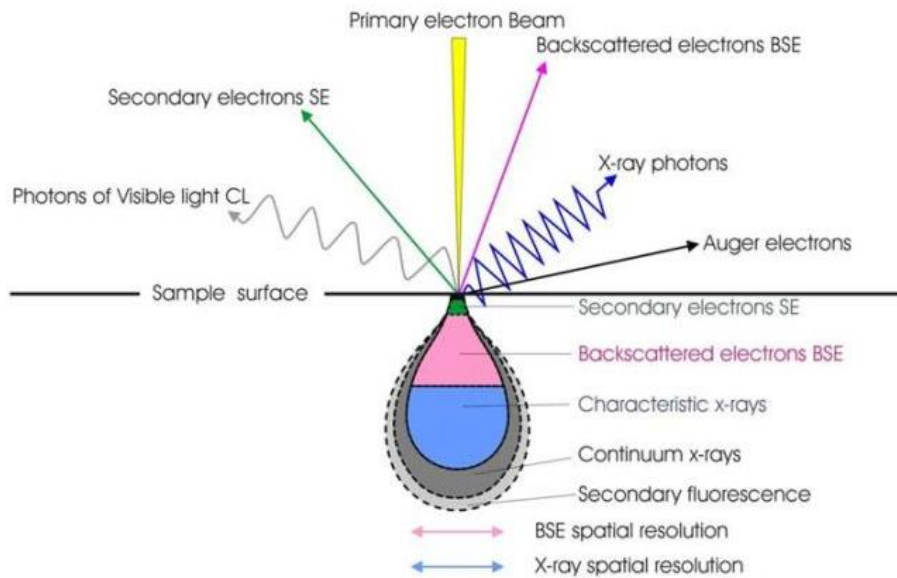
Bij lichtmicroscopie wordt er gebruik gemaakt van een toestel dat zichtbaar licht en versterkingslenzen gebruikt voor het vergroten en bestuderen van kleine voorwerpen. Het principe van deze apparaten steunt niet enkel op de vergroting van objecten, maar ook op het zorgen voor voldoende detail bij de vergroting. Een vergroting zonder toegevoegde detaillering zal enkel zorgen voor een groter maar waziger beeld. Daarom is de bedoeling van lichtmicroscopen dat ze een hogere resolutie¹⁴ hebben dan het menselijk oog [59].

Tijdens deze studie werd er gebruik gemaakt van een SZ-4 van fabrikant Cambridge Instruments in combinatie met een microscopcamera van het type AxioCam MRc 5 van producent Zeiss.

2.3.4.2. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

In tegenstelling tot lichtmicroscopie, wordt er bij SEM gebruik gemaakt van een gefocuseerde straal van hoogenergetische elektronen die signalen produceren aan de oppervlaktes van vaste voorwerpen. Die signalen worden gegenereerd door interacties tussen de elektronen en het substraat dat onderzocht wordt. Aan de hand van deze techniek kunnen er verschillende soorten informatie uit een materiaal gehaald worden, zoals bijvoorbeeld de oppervlaktetextuur, de kristallijne structuur en de chemische samenstelling van een sample [60]. Op Figuur 2.24 wordt er weergegeven welke signalen er allemaal geproduceerd worden bij het gebruik van een SEM.

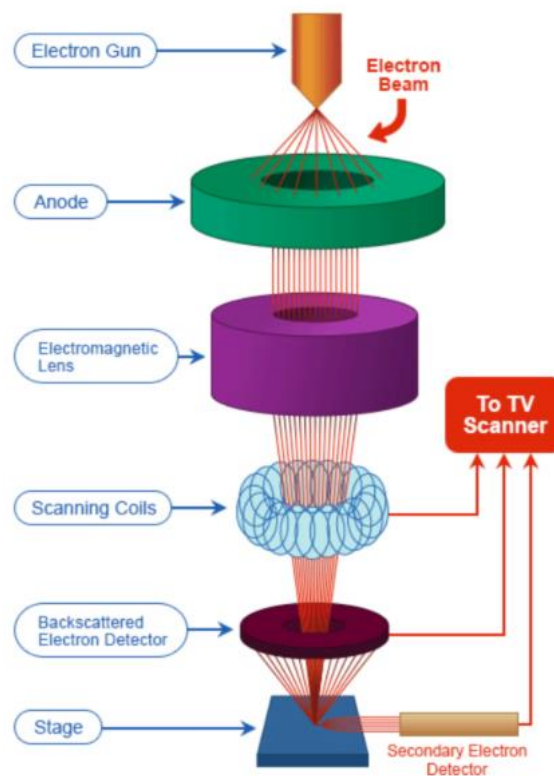
¹⁴ Met resolutie wordt de mogelijkheid bedoeld om twee aparte entiteiten van elkaar te onderscheiden.



Figuur 2.24: Gegeneerde signalen bij een SEM [61]

De versnelde elektronen in de straal die gestuurd wordt naar een sample bevatten een significante hoeveelheid aan kinetische energie. Als die elektronen in contact komen met een staal worden de verschillende signalen, die in voorgaande figuur werden getoond, gegenereerd. Van alle gecreëerde signalen, zijn de secundaire en de teruggekaatste elektronen. Deze eerste groep van elektronen geeft voornamelijk informatie over de morfologie en de topografie van samples, terwijl de tweede soort elektronen het waardevolst is om de verschillen in samenstelling van meefasige samples te illustreren [60].

Op Figuur 2.25 wordt de schematische bouw weergegeven van een SEM.



Figuur 2.25: Schematische bouw en werkingsprincipe van een SEM [62]

Tijdens het gebruik van het toestel, worden er elektronen afgevuurd door de *electron gun*, waarna deze versneld worden tot enkele tientallen keV. Daarna wordt de straal van elektronen gefocust doorheen een elektromagnetische lens en dringt deze het sample binnen. Door de signalen die teweeg worden gebracht, kunnen via de detectoren in het apparaat verschillende beelden gevormd worden aan de hand van bijvoorbeeld secundaire of teruggekaatste elektronen [62].

Hoofdstuk 3

Resultaten en besprekingen

3.1. Algemeen

In dit hoofdstuk worden de proeven besproken die uitgevoerd werden aan de hand van de opstellingen die in hoofdstuk 2 werden behandeld. In het verdere verloop van dit hoofdstuk worden de waarnemingen en resultaten verduidelijkt met verschillende figuren en grafieken en worden er conclusies gemaakt in verband met de optimale parameters en proefopstellingen. Aan de hand van deze resultaten was het mogelijk om in het volgende hoofdstuk algemene conclusies te trekken en een beeld te scheppen op wat de mogelijkheden en aanbevelingen zijn naar verder onderzoek.

3.2. Coatingeigenschappen op vlakke substraten

3.2.1. Contacthoekmetingen

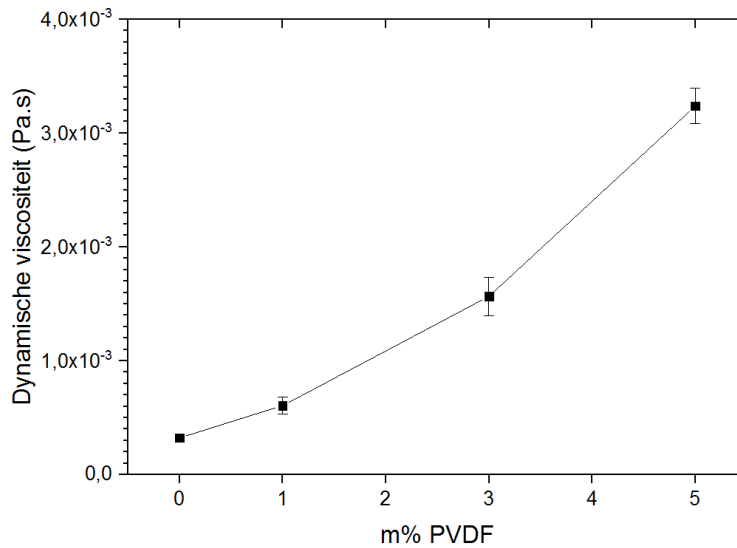
Allereerst werd de wetting van het substraat bekeken door middel van contacthoekmetingen uit te voeren op vlak gemaakte cordierietsubstraten. Voor de contacthoekmetingen werden er 5 oplossingen bereid met een verschillend gewichtspercentage PVDF-acetonoplossing. Uit de metingen bleek dat het massapercentage geen invloed had op de wetting, omdat de druppels zich steeds volledig verspreiden over het substraat zoals er is te zien in Figuur 3.1.



Figuur 3.1: Contacthoekmeting van een 4 m% PVDF-acetondruppel op een vlak cordierietsample vlak voor het vallen van druppel (links), net na het vallen van druppel (midden) en na volledige absorptie van druppel (rechts)

De bovenstaande contacthoekmeting werd uitgevoerd met een 4 m% PVDF-acetonoplossing. Op de afbeeldingen is te zien hoe de druppel na afzetting volledig in het substraat wordt geabsorbeerd. Hierdoor kon de contacthoek niet gemeten worden door de software van de contacthoekmeter, maar aan de hand van de theorie mag er verondersteld worden dat de contacthoek hier 0° is. Hetzelfde gold ook voor alle andere bereide oplossingen. Het enige merkbare verschil was de absorptiesnelheid van de druppel in het substraat, dat licht daalde bij hogere gewichtspercentages PVDF. Dit valt te verklaren door de stijgende viscositeit bij een stijgend gewichtspercentage van PVDF in aceton (Figuur 3.2).

Dynamische viscositeit in functie van m% PVDF in aceton

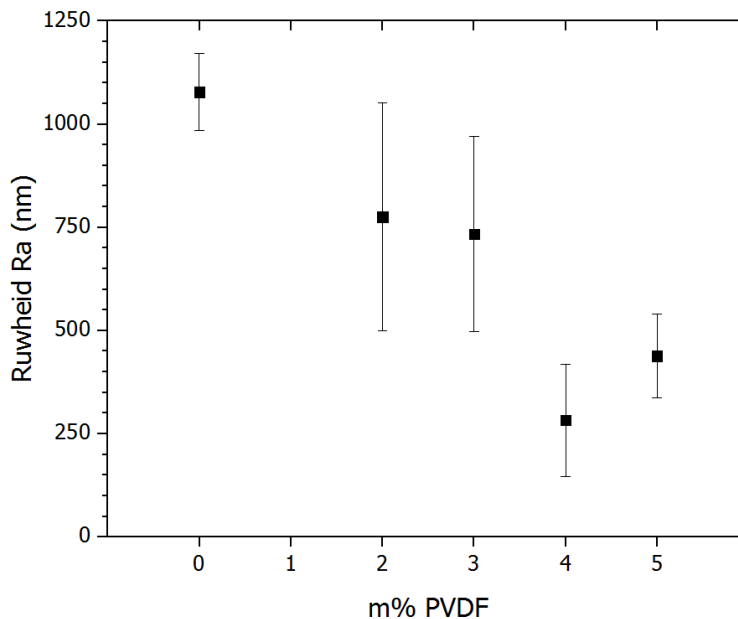


Figuur 3.2: Dynamische viscositeit van een PVDF-acetonoplossing in functie van het massapercentage PVDF in aceton

3.2.2. Ruwheidsmetingen

Vervolgens werden er vlakke samples van de cordierietsubstraten gespraycoat met de parameters die in paragraaf 2.2.2 werden getoond. Na het ultrasoon spraycoaten en het curen van deze stalen, werden er ruwheidsmetingen uitgevoerd op de coatinglaag. Door de ruwheid Ra te meten bij alle stalen en deze uit te zetten in functie van het massapercentage PVDF in aceton, konden de volgende gegevens uitgezet worden (Figuur 3.3).

Ruwheid (Ra) in functie van m% PVDF in aceton bij vlakke substraten



Figuur 3.3: Ruwheid (Ra) in functie van het massapercentage PVDF in aceton bij het ultrasone spraycoaten van vlakke substraten

Uit de vorige figuur kan er afgeleid worden dat er bij een 4 m% coatingoplossing een maximale ruwheidsreductie werd verkregen. Bij lagere massapercentages kan er besloten worden dat de inktoplossing niet geconcentreerd genoeg is om de ruwheid van het cordieriet significant naar beneden te halen. Bij een hoger massapercentage stijgt de ruwheid opnieuw, waardoor er geconcludeerd worden dat de 4 m% PVDF-acetonoplossing voor het coaten van de vlakke substraten het meest geschikt is naar ruwheidsreductie toe.

3.2.3. Besluit

Uit de contacthoekmetingen kan er besloten worden dat alle oplossingen een goede affiniteit hebben voor het cordieriet, waardoor modificatie van de inksamenstelling niet meer nodig is. Wat het gewichtspercentage betreft, zou er in eerste instantie kunnen verondersteld worden aan de hand van de ruwheidsmetingen dat de oplossing met 4 m% PVDF het meest gunstig zou zijn. Hierbij moet er wel op gelet worden dat er in het verder verloop van het onderzoek er steeds getracht werd een laag af te zetten op oppervlaktes die quasi parallel liepen met de ultrasone spray. Dit is bijna volledig het tegenovergestelde van wat er in deze paragraaf werd onderzocht, waar de spray zo goed als loodrecht op het cordierietoppervlak werd gedeponeed. Hierdoor kan er niet zomaar besloten worden dat de oplossing met een gewichtspercentage van 4% de meest geschikte oplossing is voor het coaten van de katalysatorsamples. Verder is het belangrijk om aan te geven dat de bedoeling is van een washcoat om een laag te creëren met een groot specifiek oppervlak [5], hetgeen logisch is aangezien er een groot katalyserend oppervlak gewenst is. Hierdoor is een grote ruwheidsreductie zelfs eerder ongewenst dan gewenst.

Ondanks bovenstaande redenen werd er in het verdere verloop van het onderzoek toch gekozen voor de 4 m% oplossing. Eén van de redenen hiervoor is dat er enerzijds gewenst wordt om zoveel mogelijk coating af te zetten op het substraat. Een lager gewichtspercentage zou dan inhouden dat de sprayduur sterk zou toenemen. De reden dat er niet gekozen wordt voor de 5 m% oplossing of hoger, kan geargumenteed worden doordat er bij deze hogere concentraties een grotere kans is dat de nozzle zal verstopten met het PVDF-polymeer door verdamping van het solvent.

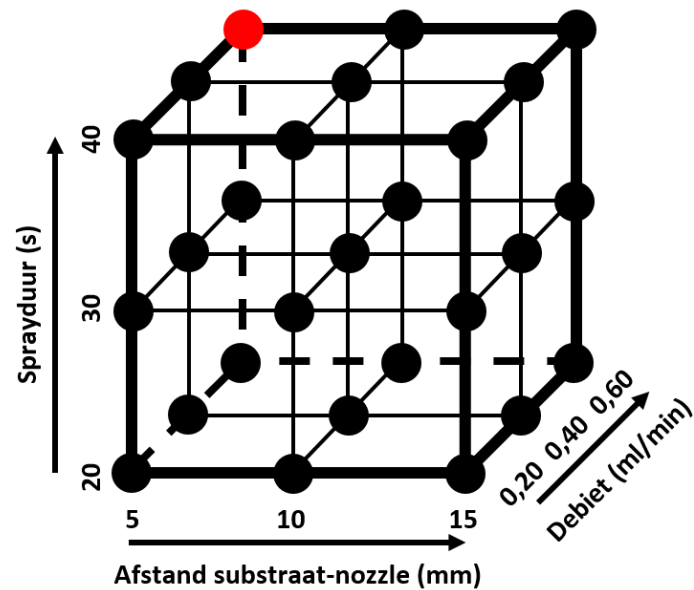
3.3. Bepalen van meest geschikte nozzle

3.3.1. AccuMist nozzle

3.3.1.1. DoE-experimenten en waarnemingen

De eerste nozzle die onderzocht werd, was de AccuMist nozzle. In tegenstelling tot de andere nozzles werd er bij deze gebruik gemaakt van een 2 m% PVDF-acetonoplossing. De reden hiervoor is dat er bij het gebruik van hogere gewichtspercentages een te grote kans ontstaat op het verstopten van de spuitkop. Verder werd de druk in het begin constant gehouden op een waarde van 14 kPa. Wat de sprayduur betreft, werd er gekozen voor gebruik te maken van een sprayprogramma waarbij er steeds 5 s werd gesprayd, gevolgd door 5 s niet sprayen. Deze pauzeringen in het sprayproces werden toegepast om de aceton in de coatingoplossing tijd te geven om te kunnen verdampen uit de celstructuur. Hierdoor moet men wel in het achterhoofd houden dat de werkelijke programmaduur dubbel zo lang is als de effectieve sprayduur.

Zoals er vermeld werd in paragraaf 2.2.3, werd het optimum gezocht door een 3^3 -experiment uit te voeren. Vooraleer dit werd uitgevoerd, werden er eerst enkele iteratieve testen gedaan om de domeinen van de variërende parameters af te kunnen bakenen. Na deze testen, kon de matrix uitgevoerd worden die in Figuur 3.4 wordt weergegeven.



Figuur 3.4: Design of Experiments van een 3^3 -experiment bij Accumist nozzle

De zwarte bollen duiden de experimenten aan die zonder verstopping van de cellen konden uitgevoerd worden. De rode bol daarentegen duidt een experiment aan waarbij verschillende cellen van het sample verstopt geraakten met de inktoplossing. In het verdere verloop van deze scriptie zullen deze conventies blijven toegepast worden op de volgende DoE-matrices.

Uit de cross-sections van de samples van deze experimenten kon er visueel geconcludeerd worden dat het staal dat, zonder verstopping van de cellen, gecoat werd met een debiet van 0,20 ml/min, een afstand substraat-nozzle van 5 mm en een sprayduur van 40 s voorzien was met de dikste coating. Dit werd afgeleid door de kleurintensiteit die te zien was op het sample (Figuur 3.5).



Figuur 3.5: Doorsnede van sample gespraycoat met AccuMist nozzle en parameters $Q = 0,20$ ml/min, $x = 5$ mm en $t = 40$ s

Aangezien de cellen van het sample pas verstopten na 40 s spraycoaten bij een debiet van 0,60 ml/min, een nozzle-substraatafstand van 5 mm en het leek alsof bij deze parameters de beste coating ontstond, werd er getest wat de coatingeigenschappen zijn indien het debiet zou ingesteld worden op 0,20 ml/min en de sprayduur zou verhoogd worden tot 120 s. Op deze manier wordt er een even groot volume inkt gesprayd, maar heeft het solvent meer mogelijkheid tot verdamping. Bij het testen van

deze parameters ($Q = 0,20$ ml/min; $x = 5$ mm; $t = 120$ s) bleek dat de cellen van de structuur net niet verstopt geraakten. Om deze reden werd de sprayduur steeds met 20 s verhoogd. De test op 120 s en de volgende testen worden weergegeven in Tabel 3.1.

Tabel 3.1: Experimenten bij AccuMist nozzle waarbij de sprayduur verhoogd wordt

Sprayduur (s)	Verstopping
120	Nee
140	Nee
160	Ja
180	Ja

Uit deze experimenten werd er geconcludeerd dat de onderzochte parameters hun optimum bereikten bij een debiet van 0,20 ml/min, een afstand nozzle-substraat van 5 mm en een sprayduur van 140 s. Deze experimenten hielden echter nog geen rekening met de invloed van de druk van de stikstofgasstroom. Om deze reden werd dan, met het gebruik van bovenstaande parameters, de gasdruk veranderd. Deze werd gevarieerd tussen de 7 kPa en de 14 kPa in stappen van 1,75 kPa¹⁵.

Uit deze testen was het optisch moeilijk uit te maken welke stalen de beste coatingeigenschappen vertoonden. De stalen leken immers allemaal over een gelijkaardige, maar inhomogene coating te beschikken. De enige indicatie die kon gebruikt worden, was de intensiteit van de kleurstof, maar deze zegt niet altijd alles. Door diffusie doorheen de poreuze structuur van het cordieriet zijn de kleurintensiteit en de afgezette coatinglaag niet per se evenredig met elkaar. Uiteindelijk werd er dan besloten om de 'ideale' druk gelijk te stellen aan 14 kPa. Aan de hand van deze druk en de voorgaande parameters konden op die manier ruwheidsmetingen uitgevoerd en microscopische beelden gemaakt worden van repetities van stalen met deze parameters. Een overzicht van de optimale parameters bij de AccuMist nozzle wordt in onderstaande tabel weergegeven (Tabel 3.2). Parameters die constant werden gehouden tijdens dit proces worden niet getoond.

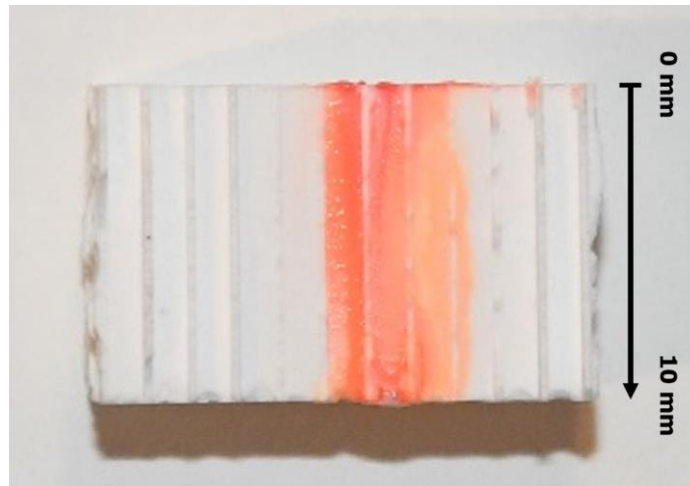
Tabel 3.2: Optimale parameters bij AccuMist nozzle

Parameter	Waarde
Debiet (ml/min)	0,20
Afstand nozzle tot substraat (mm)	5
Sprayduur (s)	140
Druk stikstofgasstroom (kPa)	14

3.3.1.2. Ruwheidsmetingen

Voor de ruwheden te kwantificeren doorheen dit onderzoek, werd er steeds de ruwheid Ra doorheen één enkele cel gemeten. Dit werd uitgevoerd door bij ieder gemeten staal de ruwheid op te meten over een diepte van 0,5 mm tot 8,5 mm in een cel. Om dit te illustreren wordt deze conventie verduidelijkt in onderstaande figuur waarin de doorsnede van een staal te zien is dat gespraycoat werd met de optimale parameters (Figuur 3.6).

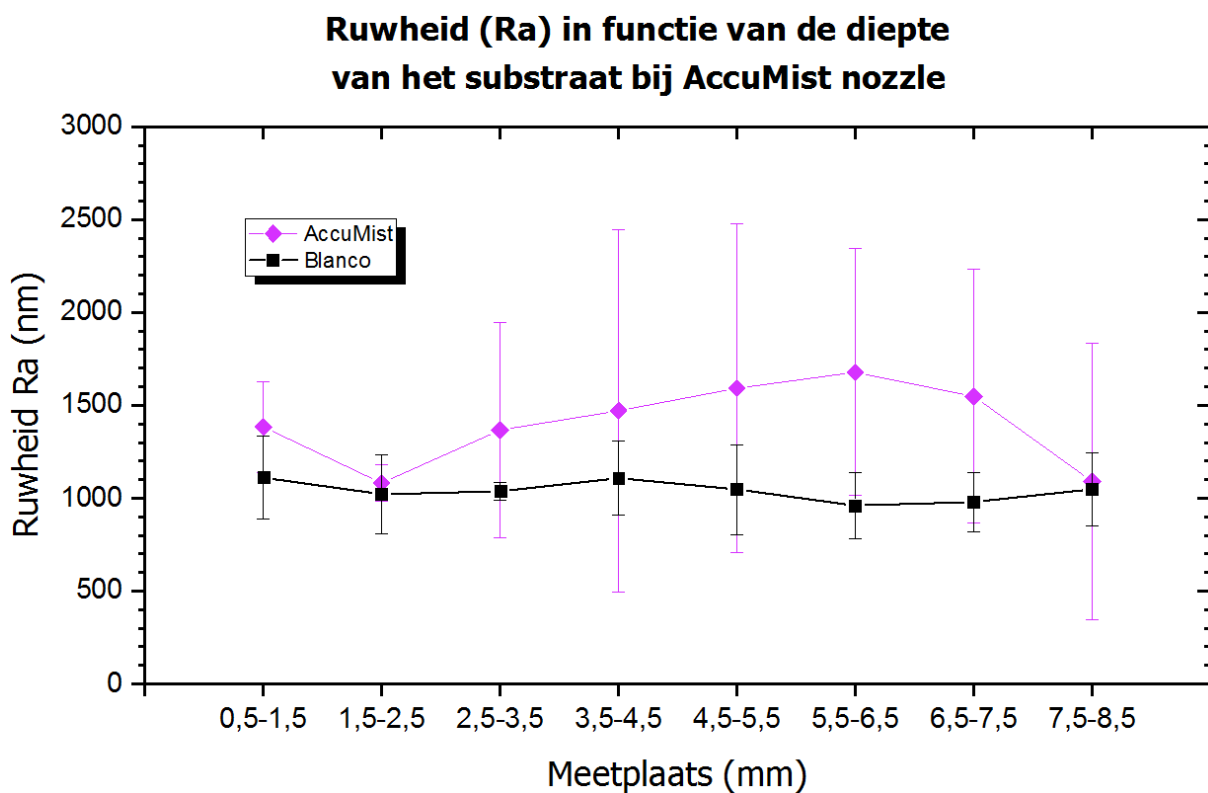
¹⁵ De niet-afgeronde waarde die als stapgrootte werd geselecteerd, werd gekozen omdat deze overeenkwam met 0,25 psi. Deze nozzle bevond zich in de Exactacoat, dewelke gebruik maakt van drukken uitgedrukt in psi. De Exactacoat^{OP2} maakt daarentegen gebruik van drukken uitgedrukt in kPa.



Figuur 3.6: Doorsnede van sample gespraycoat met AccuMist en optimale parameters met aanduiding van conventie in verband met meetafstand van indringdiepte

De reden dat er slechts wordt gemeten op een diepte tussen 0,5 mm en 8,5 mm is uit voorzorg om de stylus van de profilometer niet te beschadigen. Indien deze van het substraat zou vallen tijdens het uitvoeren van een meting zou deze onbruikbaar kunnen worden door schade aan de tip van de stylus.

Door de ruwheid Ra telkens op te meten over intervallen van 1 mm doorheen de cellen kon het ruwheidsverloop uitgezet worden in functie van de diepte in de cellen van het sample. In Figuur 3.7 wordt het resultaat hiervan getoond, waarbij de gegevens vergeleken worden met een reeks metingen van een blanco staal¹⁶.



Figuur 3.7: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij de AccuMist nozzle

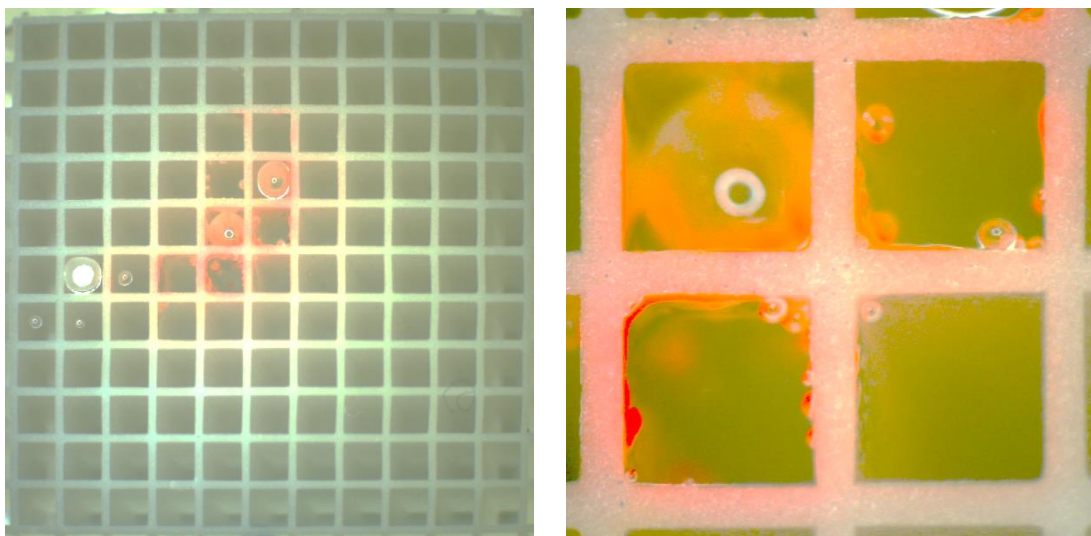
¹⁶ Een staal zonder coating op aangebracht

Uit deze grafiek kan er afgeleid worden dat er duidelijk overal een coating is afgezet doorheen het celverloop van de substraten. Aan de hand van de grootte van de foutbalken is het ook duidelijk dat er een relatief grote spreiding aanwezig is op de ruwheden van de verschillende stalen per meetafstand.

Verder werd ook de ruwheid bepaald waarbij R_a werd berekend over de totale diepte van 0,5 mm tot 8,5 mm. Deze bedroeg $(1,4 \pm 0,5) \mu\text{m}$.

3.3.1.3. Microscopiebeelden

Eén staal dat gespraycoat werd met de optimale parameters werd ook ingebed en vervolgens loodrecht gepolijst op de cellen tot op een diepte van 1,5 mm in het substraat. Op die manier konden de volgende microscoopbeelden gemaakt worden (Figuur 3.8).



Figuur 3.8: Microscoopbeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door AccuMist nozzle van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)

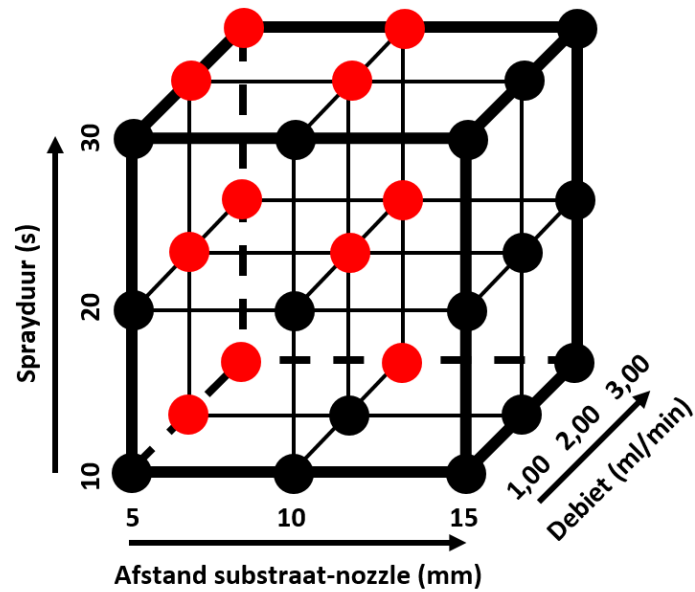
Op deze beelden is er duidelijk te zien dat er een significante afzetting is van de coating op het substraat, maar dat deze inhomogeen en ongelijk verdeeld is over de cellen. Hieruit kan er verondersteld worden dat, zelfs indien er een continu proces¹⁷ ontwikkeld zou worden met het gebruik van deze nozzle, er geen homogene coating zou kunnen aangebracht worden op deze substraten.

3.3.2. Vortex nozzle

3.3.2.1. DoE-experimenten en waarnemingen

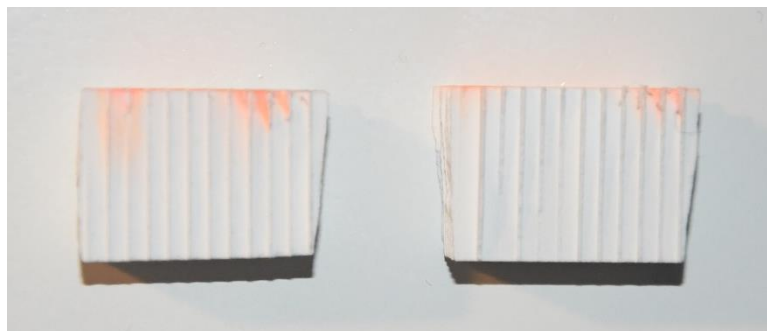
Ook voor de vortex nozzle werd er een 3³-experiment uitgevoerd na enkele iteratieve tests om de parameterdomeinen af te bakenen (Figuur 3.9). Daarbij wordt er ook bij deze nozzle het sprayprogramma aangehouden waarbij er 5 s gesprayd wordt, gevolgd door 5 s niet sprayen. Ook de druk werd hier initieel constant gehouden, maar dan op een waarde van 32 kPa.

¹⁷ Een proces waarbij de nozzle wel zou bewegen in tegenstelling tot deze testen.



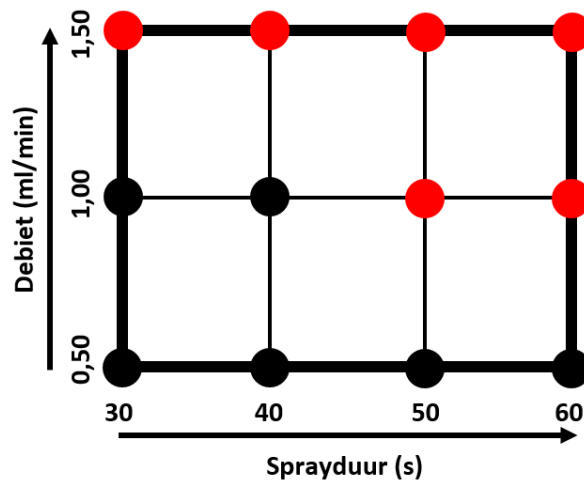
Figuur 3.9: Eerste Design of Experiments van een 3^3 -experiment bij Vortex nozzle

Het aanbrengen van de coating lijkt bij deze nozzle niet tot diep in de cellen te gebeuren. De beste resultaten lijken verkregen te worden bij een afstand tussen de nozzle en het substraat van 5 mm. Dit wordt verduidelijkt in onderstaande afbeelding door substraten weer te geven die met dezelfde parameters zijn gecoat, afgezien van de afstand tussen de nozzle en het substraat (Figuur 3.10).



Figuur 3.10: Doorsnedes van samples gespraycoat met Vortex nozzle en parameters $Q = 1,00 \text{ ml/min}$, $t = 30 \text{ s}$ en $x = 5 \text{ mm}$ (links) of $x = 10 \text{ mm}$ (rechts)

Hierdoor werd er opnieuw een DoE opgesteld, waarbij de afstand nozzle-substraat constant werd gehouden op 5 mm en het debiet en de sprayduur werden gevarieerd. Er werd ervoor gekozen om het debiet op 3 niveaus te laten variëren, terwijl de tijd gevarieerd werd op 4 niveaus (Figuur 3.11).



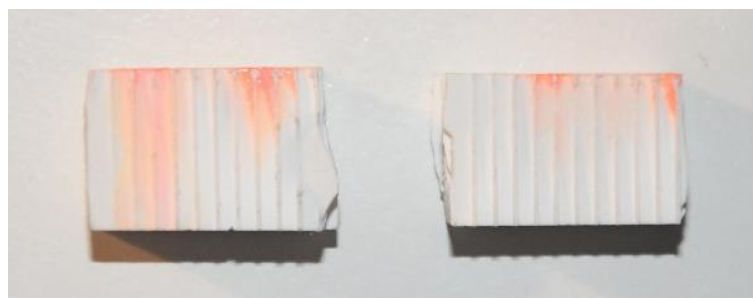
Figuur 3.11: Tweede Design of Experiments bij Vortex nozzle

Uit cross-secties van deze stalen kon er beslist worden dat de optimale parameters zich bevonden bij een debiet van 1,0 ml/min, een afstand nozzle-substraat van 5 mm en een sprayduur van 40 s. Vervolgens werden deze parameters constant gehouden, terwijl de nozzlegasdruk gevarieerd werd tussen de 5 kPa en 70 kPa (Tabel 3.3).

Tabel 3.3: Experimenten bij Vortex nozzle waarbij de nozzlegasdruk gevarieerd wordt

Druk nozzlegas (kPa)	Verstopping
5	Ja
10	Ja
20	Nee
30	Nee
40	Nee
50	Nee
60	Nee
70	Nee

Opnieuw lijken de samples amper gecoat, maar het staal dat gespraycoat werd met een druk van 20 kPa lijkt iets beter gecoat te zijn dan de rest (Figuur 3.12).



Figuur 3.12: Doorsnedes van samples gespraycoat met Vortex nozzle en parameters $Q = 1,00 \text{ ml/min}$, $t = 40 \text{ s}$, $x = 5 \text{ mm}$ en $p = 20 \text{ kPa}$ (links) of 40 kPa (rechts)

De optimale parameters die gevonden werden bij het uittesten van de Vortex nozzle worden getoond in Tabel 3.4.

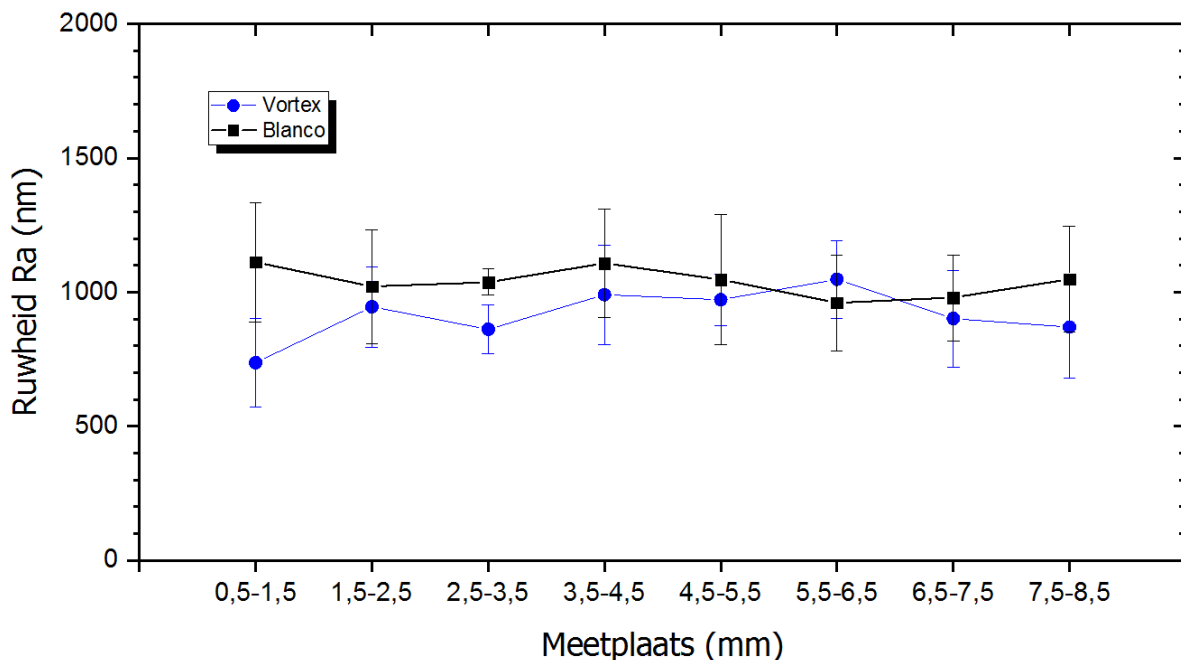
Tabel 3.4: Optimale parameters bij Vortex nozzle

Parameter	Waarde
Debiet (ml/min)	1,00
Afstand nozzle tot substraat (mm)	5
Sprayduur (s)	40
Druk stikstofgasstroom (kPa)	20

3.3.2.2. *Ruwheidsmetingen*

Uit de optimale parameters konden net als bij de AccuMist nozzle ruwheidsmetingen uitgevoerd worden doorheen het substraat (Figuur 3.13).

Ruwheid (Ra) in functie van de diepte van het substraat bij Vortex nozzle

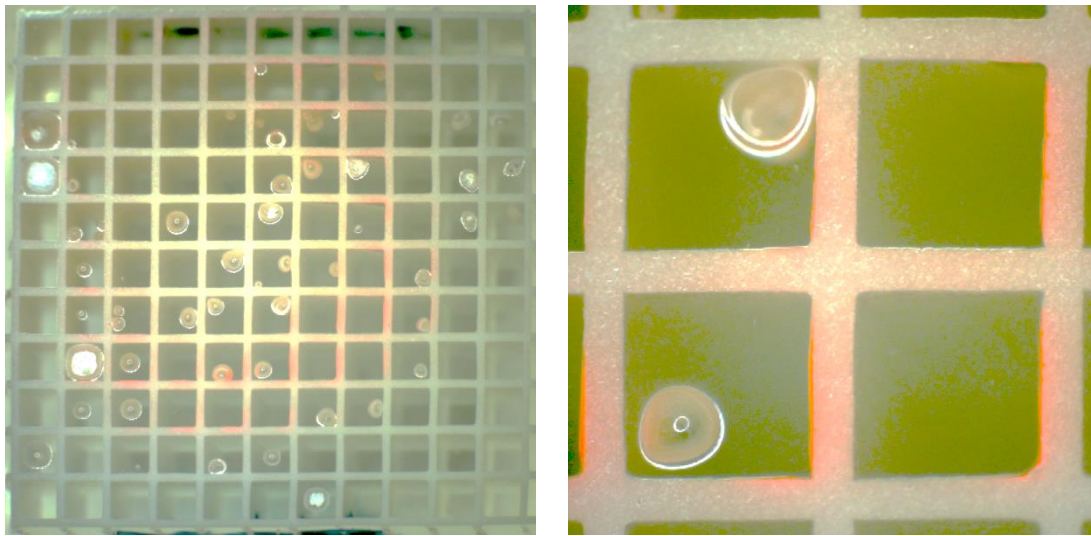


Figuur 3.13: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij de Vortex nozzle

Zoals te verwachten was uit de doorsnedes van de samples, wat ook te zien was in Figuur 3.12, is er bijna geen verandering van de ruwheid doorheen de cellen van de samples in vergelijking met de blanco stalen. Doordat er bijna geen coating werd afgezet, verandert de ruwheid ook niet. Enkel in het begin van de ingang van de cellen, namelijk tussen 0,5 mm en 1,5 mm, is er een zichtbare daling te zien in de ruwheid Ra. Deze daling in ruwheid valt te wijten aan de opvulling van de poriën van het cordierietsubstraat aan de bovenzijde. Dieper in het substraat is er nog amper of geen afzetting van de coating, waardoor de ruwheid ongeveer overeenkomt met die van de blanco's.

3.3.2.3. *Microscopiebeelden*

Opnieuw werd er een staal dat gespraycoat werd met de beste parameters ingebed, gepolijst tot op 1,5 mm en bestudeerd onder de microscoop (Figuur 3.14).



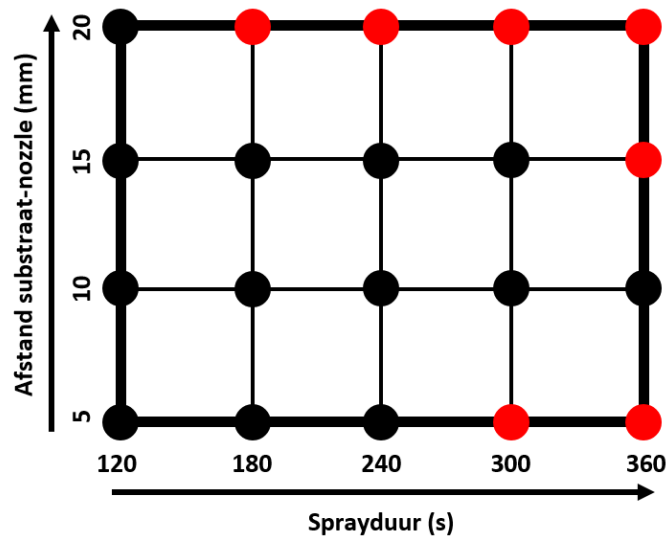
Figuur 3.14: Microscopiebeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door Vortex nozzle van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)

Op de microscopiebeelden is er duidelijk te zien dat er op verschillende cellen een vrij homogene laag werd afgezet. Dit wil zeggen dat er op een diepte van 1,5 mm nog relatief homogene lagen kunnen afgezet worden. Toch kan er besloten worden aan de hand van de beelden van de doorsnedes in de lengterichting van de cellen en de ruweheidsmetingen dat deze laag niet veel dieper in de structuur zal doorgedrongen zijn. Dit bevestigt de specificatie van de Vortex nozzle die in paragraaf 1.5.3.3 werd uitgelegd. Daar werd er uitgelegd dat de nozzle zeer geschikt is voor het spraycoaten van inkepingen en moeilijk bereikbare oppervlaktes. Deze indringdiepte is zoals er te zien was uit de voorgaande doorsnedes beperkt tot ongeveer 1 mm à 2 mm diep in het geval van deze substraten, waardoor de nozzle niet geschikt is voor dit soort toepassing.

3.3.3. Impact nozzle zonder gebruik van inerte gasstroom

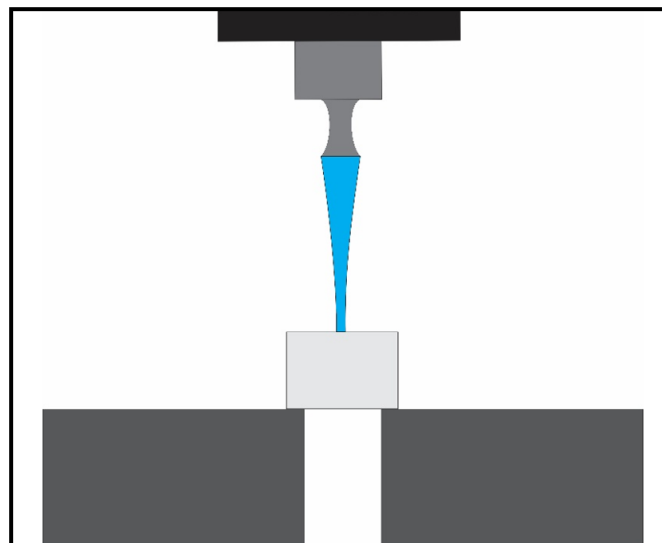
3.3.3.1. *DoE-experimenten en waarnemingen*

Net als bij de vorige nozzles werd er een sprayprogramma gehanteerd waarbij er 5 s gesprayd wordt en 5 s niet voor de aceton de kans tot verdamping te geven. Bij deze proefopstelling is het niet mogelijk om de nozzlegasdruk te variëren, aangezien deze hier afwezig is. Daarom werd eerst het debiet constant gehouden in plaats van de druk, terwijl de afstand van de nozzle tot het substraat en de sprayduur gevarieerd werden (Figuur 3.15).



Figuur 3.15: Tweede Design of Experiments bij Impact nozzle zonder gasstroom

Opvallend bij deze testen is dat er bij een hogere afstand tussen de nozzle en het substraat er meer kans is op het verstopen van de cellen. De verklaring hiervoor ligt bij de vorm van de spray. De sprayvorm kent een versmallend verloop na het verlaten van de nozzle, waardoor de spray geconcentreerder is naarmate de afstand van de nozzle toeneemt. Dit fenomeen wordt geïllustreerd in Figuur 3.16.



Figuur 3.16: Voorstelling van het sprayverloop bij het spraycoaten met de Impact nozzle zonder het gebruik van de gasstroom

Om deze reden waren de beste resultaten bij een zo klein mogelijk afstand tussen de nozzle en het substraat, namelijk op 5 mm. Op een afstand van 5 mm verstopten de cellen pas bij een sprayduur van 240 s, maar in de volgende stap werd het debiet gevarieerd, waardoor er besloten werd om de sprayduur lager te kiezen. Daarom werd de sprayduur gelijkgesteld aan 120 s en werd het debiet gevarieerd tussen 0,10 ml/min en 0,50 ml/min.

Vervolgens werd het debiet gevarieerd, waaruit het maximale debiet kon bepaald worden (Tabel 3.5).

Tabel 3.5: Experimenten bij Impact nozzle zonder gasstroom met variërend debiet

Debiet (ml/min)	Verstopping
0,10	Nee
0,20	Nee
0,30	Ja
0,40	Ja
0,50	Ja

Hieruit konden de optimale parameters verondersteld worden bij het gebruik van deze opstelling met de Impact nozzle. Merk hierbij op dat, zelfs met deze beste parameters, het leek alsof er amper of geen coating was afgezet op het substraat. De enige indicatie was hier de weinige kleurstof wat zichtbaar was, maar zoals er al eerder werd aan gehaald is de hoeveelheid kleurstof niet per definitie recht evenredig met de afgezette coatinglaag (Figuur 3.17).



Figuur 3.17: Doorsnede van staal gespraycoat met optimale parameters bij gebruik van Impact nozzle zonder gasstroom

De optimale parameters bij het gebruik van deze proefopstelling konden als volgt genoteerd worden (Tabel 3.6).

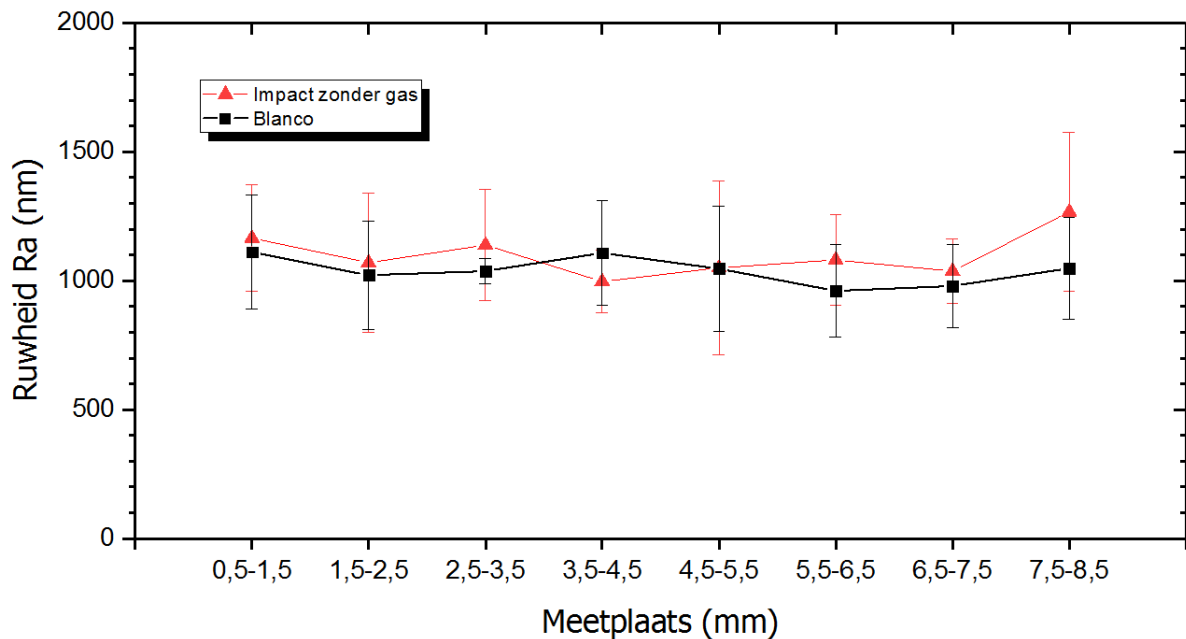
Tabel 3.6: Optimale parameters bij Impact nozzle zonder gasstroom

Parameter	Waarde
Debiet (ml/min)	0,20
Afstand nozzle tot substraat (mm)	5
Sprayduur (s)	120

3.3.3.2. *Ruwheidsmetingen*

Ook bij deze proefopstelling werd het verloop van de ruwheid Ra opgemeten in het verloop van de meetplaats in de cellen (Figuur 3.18).

Ruwheid (Ra) in functie van de diepte van het substraat bij Impact nozzle zonder gasstroom

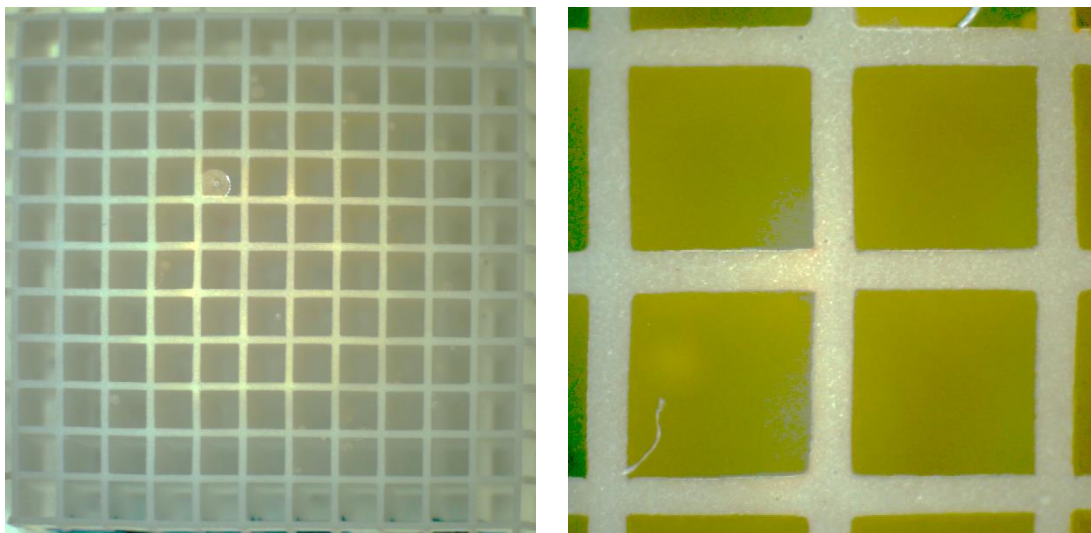


Figuur 3.18: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij de Impact nozzle zonder gasstroom

Zoals verwacht komen de ruwheden zo goed als volledig overeen met die van de blanco stalen, wat al een eerste indicatie geeft dat er weinig of geen afzetting is van de inktoplossing op het substraat.

3.3.3.3. Microscopiebeelden

Bij deze proefopstelling werd er met de optimale parameters een staal geprepareerd da vervolgens ingebed en gepolijst werd tot op een diepte van 1,5 mm (Figuur 3.19).



Figuur 3.19: Microscopiebeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle zonder gasstroom van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)

Uit de microscopiebeelden van dit staal is er zo goed als helemaal geen coating te zien op de celstructuur van het cordieriet, buiten op de aangeduide omcirkelde plaatsen.

Dat er geen coatinglaag wordt afgezet op de celwanden van de structuur valt te verklaren aan het feit dat de spray zonder druk door de cellen wordt uitgestuurd. Hierdoor wordt de spray niet tegen de cellen geforceerd en wordt de sprayluchtstroom zodra deze de cellen binnendringt volledig laminair. Doordat deze stroming zich volledig laminair zal gedragen, verlaat deze de onderkant van de cellen zonder enige afzetting op het substraat.

Dit kan geïllustreerd worden door het Reynoldsgetal uit te rekenen. Uit de literatuur is er geweten dat de spray de nozzle verlaat met een snelheid van tussen de 3 tot 5 inch/s [24]. Met de veronderstelling dat de spray zich aan 4 inch/s of 0,1 m/s door de cel voortbeweegt kan het Reynoldsgetal als volgt berekend worden.

$$Re = \frac{u \cdot \rho \cdot D_H}{\mu} \quad (3.1)$$

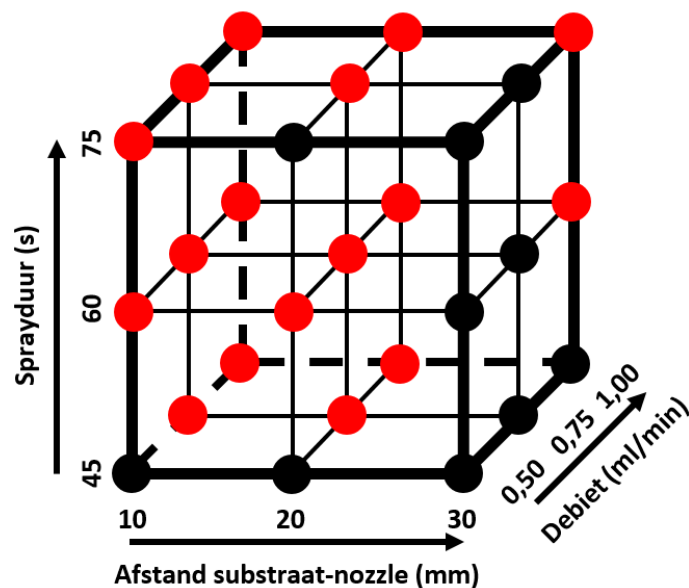
$$Re = \frac{0,1 \text{ m/s} \cdot 1,204 \text{ kg/m}^3 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}}{1,813 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}} = 7,3 \quad (3.2)$$

Aangezien een Reynoldsgetal kleiner dan 2100 inhoudt dat een stroming doorheen een kanaal laminair is [44], is het onbetwistbaar dat deze spray zich ook laminair zal gedragen door de celkanalen van de structuur.

3.3.4. Impact nozzle met gebruik van inerte gasstroom

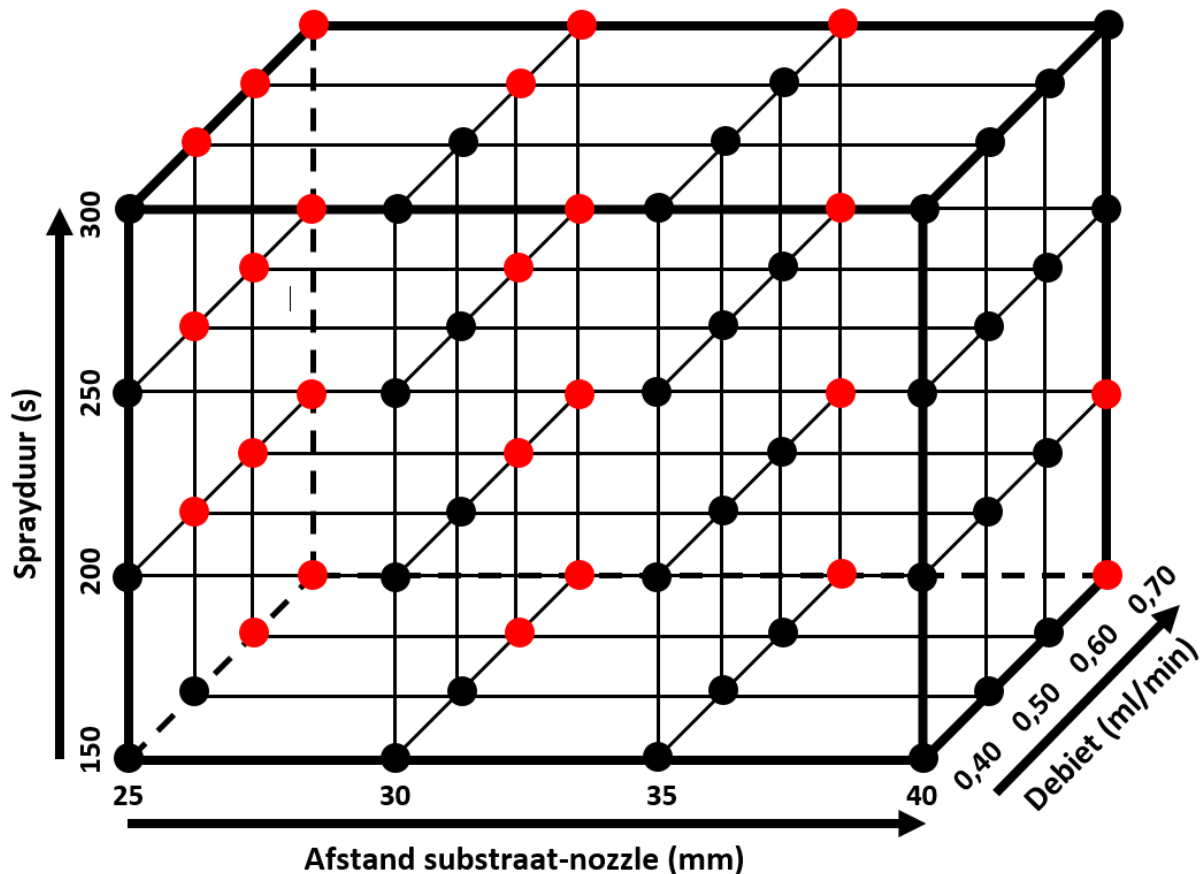
3.3.4.1. DoE-experimenten en waarnemingen

Bij deze laatste nozzleopstelling wordt het sprayprogramma nog steeds aangehouden om na 5 s te sprayen, een pauze in te lassen van 5 s. De nozzlegasdruk wordt initieel constant gehouden op een druk van 14 kPa. Opnieuw werden er na verschillende iteratieve spraytesten de parameters afgebakend om een 3³-DoE-experiment te kunnen opstellen en vervolgens uit te voeren (Figuur 3.20).



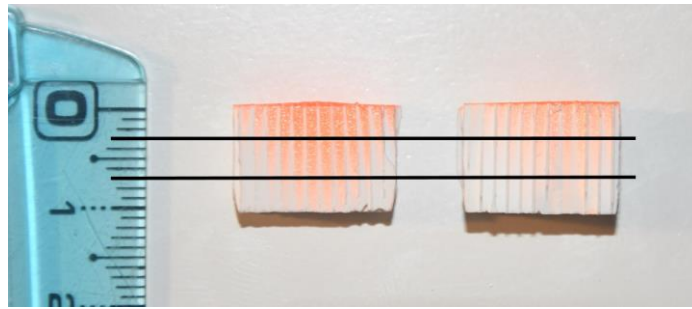
Figuur 3.20: Eerste Design of Experiments van een 3³-experiment bij Impact nozzle met gasstroom

Uit doorsnedes van de resultaten van deze matrix kon er besloten dat het sample dat gesprayd werd met een debiet van 1 ml/min, een sprayduur van 75 s en een afstand tussen de nozzle en het substraat van 30 mm zorgde voor de beste coating die tot diep in de celstructuur drong. Het enige probleem hierbij was dat de cellen bij deze parameters toeliepen. Daarom werd er gekozen om het debiet te halveren en de sprayduur te verdubbelen, zodat het versprayde volume hetzelfde bedroeg, maar meer tijd had om de aceton te laten verdampen. Dit bleek succesvol te zijn. Aan de hand van deze waarneming en de vorige DoE, werd er een nieuwe matrix opgesteld. Omdat de voorgaande resultaten hoopvol uitzagen (grote indringdiepte, relatief dikke coating indien kleurintensiteit ~ coatinglaagdikte), werd er een 3^4 -experiment ontworpen (Figuur 3.21).



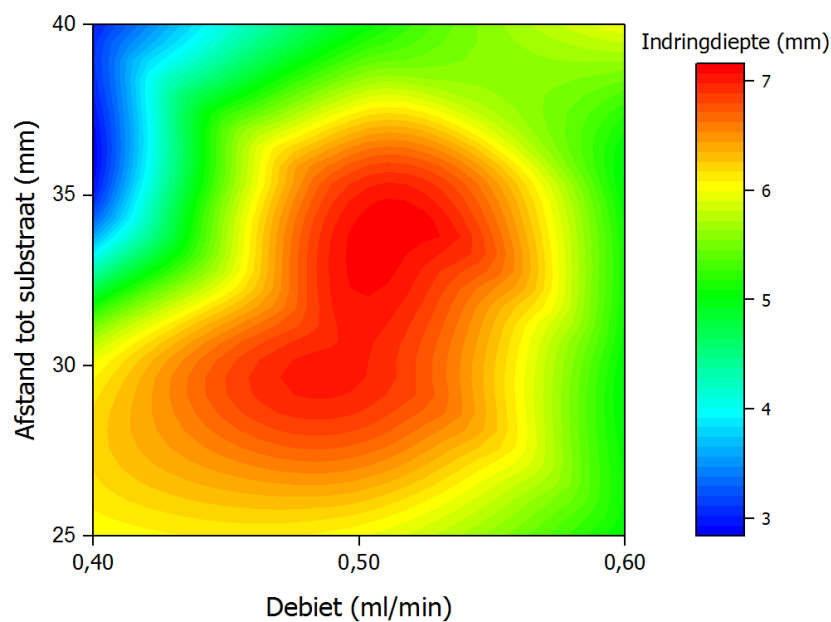
Figuur 3.21: Tweede Design of Experiments van een 3^4 -experiment bij Impact nozzle met gasstroom

Om de indringdiepte in kaart te kunnen brengen, werd de veronderstelling gemaakt dat de sprayduur geen invloed heeft op de indringdiepte in de substraten. Deze veronderstelling wordt gemaakt omdat er met zodanig lage debieten wordt gespraycoat zodat dit ook wellicht het geval is. Op die manier kan er van 16 van de 64 stalen de indringdiepte gemeten wordt en uitgezet in een diagram. Merk op dat deze opmeting zeer subjectief zijn en enkel rusten op visuele waarneming van de coating. Op de meeste samples lijkt de kleurstof volledig door te dringen in de structuur, dus voor de indringdiepte visueel te kunnen kwantificeren werd er gekeken onder een bepaalde hoek met het licht totdat de coatinglaag reflecteerde (Figuur 3.22).



Figuur 3.22: Indringdieptebevestiging met als voorbeelden de stalen die gecoat zijn met $Q = 0,50 \text{ ml/min}$ en $x = 35 \text{ mm}$ (links) en $Q = 0,40 \text{ ml/min}$ en $x = 40 \text{ mm}$ (rechts) bij een sprayduur van 300 s

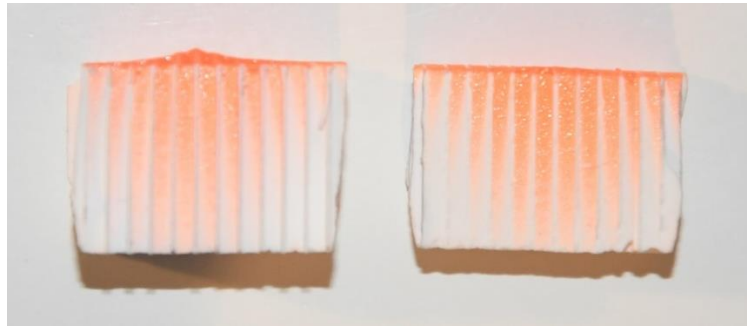
Tot op welke diepte de coatinglaag reflecteerde werd opgenomen in het volgende diagram (Figuur 3.23).



Figuur 3.23: Indringdiepte van de coating in functie van de afstand tot het substraat en het debiet bij een constante sprayduur van 300 s

Voor het hoogteverloop van dit diagram een dynamischer en vloeiender effect toe te kennen, werd er via een *best-fit* de vloeiende voorstelling gecreëerd die op bovenstaande afbeelding is terug te vinden. Ook al is dit diagram een erg subjectieve waarneming, geeft het een goede indicatie op waar en hoe nauw het werkingsoptimum ligt van deze nozzle op het spraycoaten van deze substraten.

Uit bovenstaande voorstelling werd er afgeleid dat het optimum lag bij een debiet van 0,50 ml/min en bij een nozzleafstand tot het substraat tussen 30 mm en 35 mm. Uit de kleurintensiteit van beide stalen met deze parameters werd er besloten om als afstand voor 35 mm te kiezen, ook al is het verschil quasi niet te merken (Figuur 3.24).



Figuur 3.24: Samples gespraycoat met Impact nozzle met parameters $Q = 0,50$ ml/min, $t = 300$ s en $x = 30$ mm (links) of 35 mm (rechts)

Vervolgens werd de nozzlegasdruk gevarieerd tussen de 5 kPa en 25 kPa. Het optimum leek bereikt te zijn bij een druk van 20 kPa. Op die manier kan er in Tabel 3.7 weergegeven worden wat de optimale parameters zijn bij deze proefopstelling.

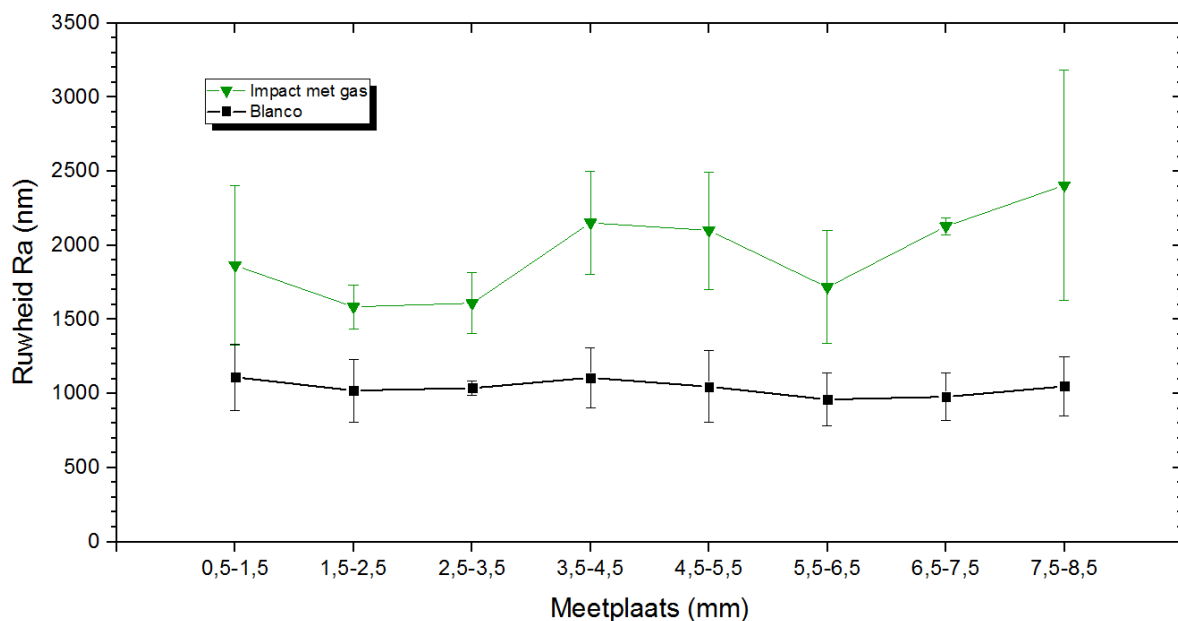
Tabel 3.7: Optimale parameters bij Impact nozzle met gebruik van de gasstroom

Parameter	Waarde
Debiet (ml/min)	0,50
Afstand nozzle tot substraat (mm)	35
Sprayduur (s)	300
Druk stikstofgasstroom (kPa)	20

3.3.4.2. Ruwheidsmetingen

Bij deze nozzleopstelling werd dezelfde methode gehanteerd voor het beschrijven van de ruwheid in functie van de diepte in het substraat (Figuur 3.25).

Ruwheid (Ra) in functie van de diepte van het substraat bij Impact nozzle met gasstroom

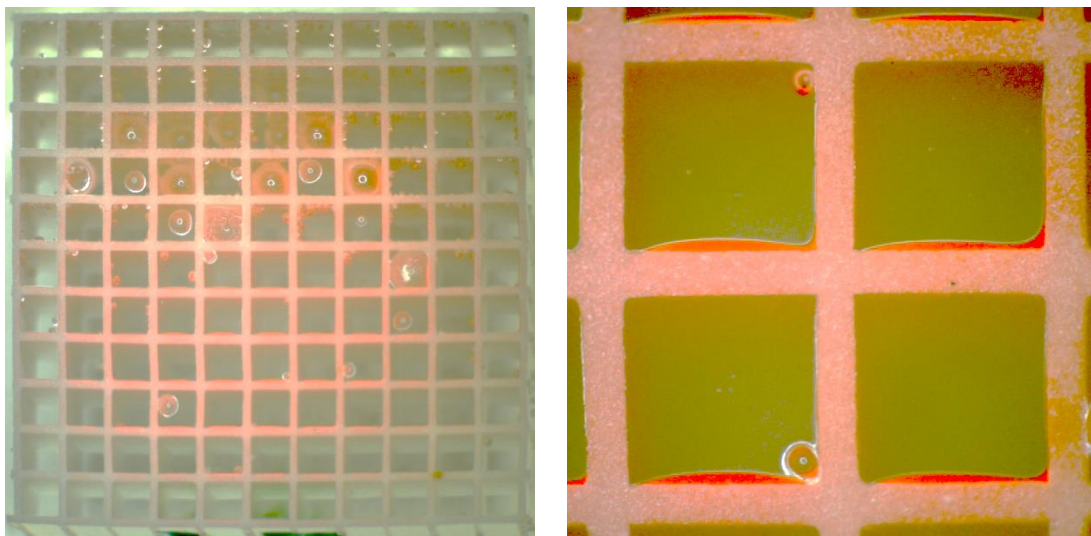


Figuur 3.25: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij de Impact nozzle met gasstroom

Uit deze grafiek is het duidelijk dat de ruwheid doorheen substraat met de optimale parameters duidelijk anders is in vergelijking met die van de blanco substraten. Net als bij de AccuMist nozzle werd ook hier de ruwheid Ra berekend doorheen het hele substraat gemeten (van 0,5 mm van de bovenkant tot 8,5 mm diep). Deze bedroeg $(1,9 \pm 0,2) \mu\text{m}$, hetgeen aangeeft dat de ruwheid Ra van de coating al een veel kleinere spreiding heeft dan die van de met AccuMist gecoate samples, aangezien deze een ruwheid hadden van $(1,4 \pm 0,5) \mu\text{m}$.

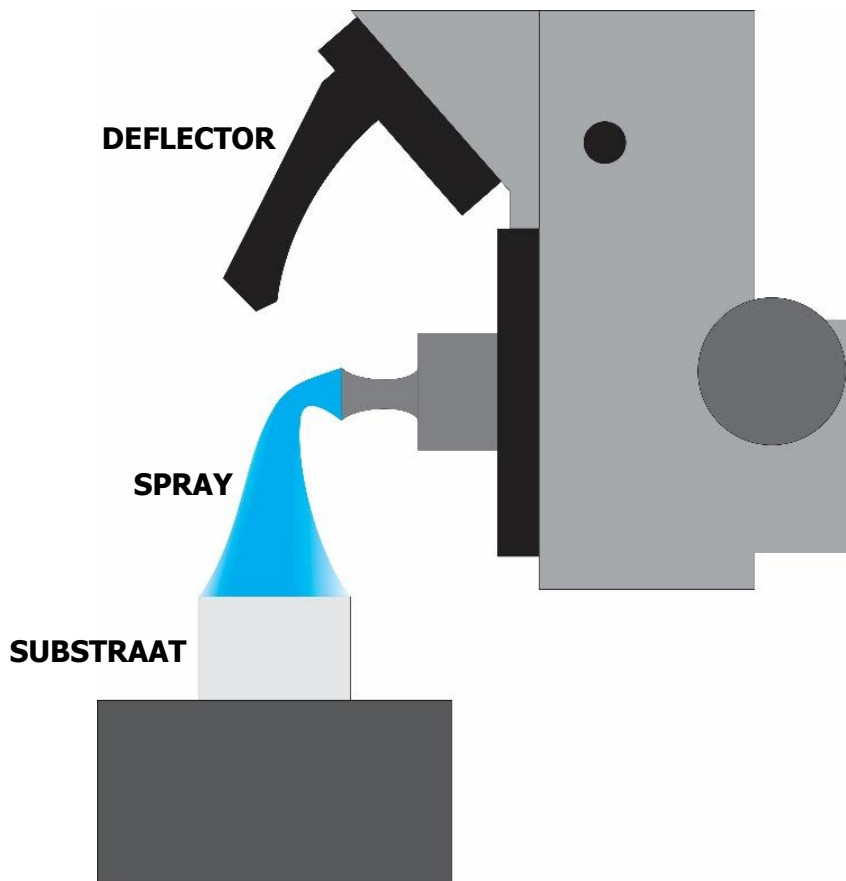
3.3.4.3. Microscopiebeelden

Op onderstaande figuur zijn de microscopische beelden te zien die gemaakt zijn van ingebedde samples die gespraycoat zijn met de optimale parameters bij deze nozzle en vervolgens gepolijst zijn tot op een diepte van 1,5 mm (Figuur 3.26).



Figuur 3.26: Microscopiebeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle met gasstroom van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)

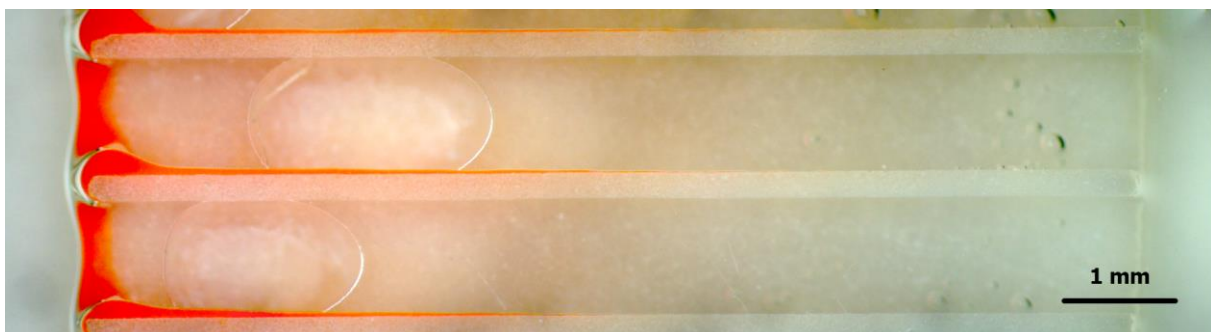
Op deze beelden is het duidelijk te zien dat er een homogene afzetting is van de coating tegen voornamelijk één van de celwanden. Verder lijkt de coating ook vaak te zitten aan één van de twee aanliggende wanden, wat te verklaren valt doordat het sample tijdens het spraycoaten wellicht niet perfect recht gepositioneerd stond. Het resultaat dat slechts (voornamelijk) één van de vier celwanden wordt gecoat tijdens het proces, valt te verklaren aan de hand van onderstaande voorstelling (Figuur 3.27).



Figuur 3.27: Schets van sprayverdeling tijdens coatingproces bij het gebruik van Impact nozzle met gasstroom

In deze voorstelling is er te zien hoe het meest geconcentreerde deel van de spray (intensier blauw gekleurd) niet exact onder een hoek van 90° wordt afgebogen door de deflector, maar eerder onder een iets stompere hoek. Hierdoor komt het meest geconcentreerde deel van de spray onder een hoek aan op het substraat en wordt de spray als het ware met een impact op één van de vier celwanden gedeponereerd.

Door voorgaande waarnemingen werd er beslist om een staal met optimale parameters in te bedden en te polijsten in de lengterichting van de cellen, waardoor volgend microscopisch beeld kon verkregen worden (Figuur 3.28).

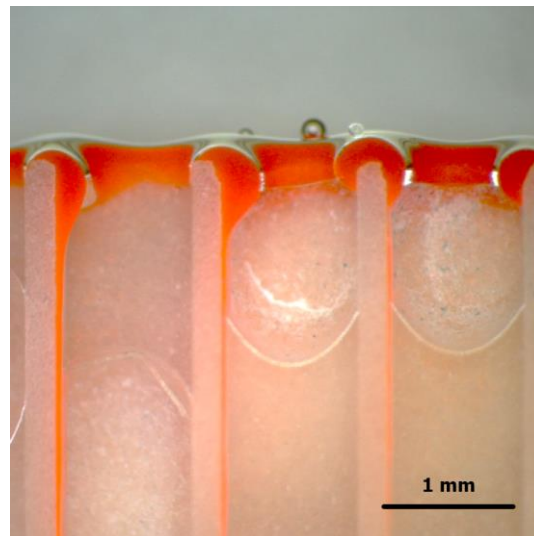


Figuur 3.28: Microscopiebeeld van volledige doorsnede parallel met de celstructuur bij coating door Impact nozzle met gasstroom

Op deze afbeelding is er goed te zien aan de hand van de kleurstof dat de spray tot dieper dan in de helft van het substraat is ingedrongen. Aan de hand van de ruwheidsmetingen kon er wel

geconcludeerd worden dat dit minstens tot een diepte van 8,5 mm was, dus de coatinglaag op het einde is zodanig klein dat deze niet met de microscoop kon waargenomen worden.

Op Figuur 3.29 wordt er een ingezoomde weergave getoond van de coatingstructuur die te zien is aan de bovenkant van het substraat.

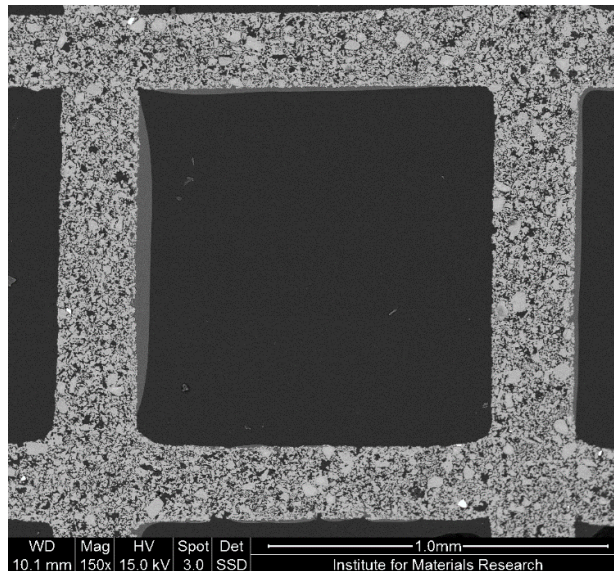


Figuur 3.29: Microscoopbeeld van doorsnede parallel met de celstructuur aan de bovenzijde van het substraat bij coating door Impact nozzle met gasstroom

De druppels die op deze afbeelding te zien zijn, zijn het gevolg van de coating die wordt afgezet op de rasterstructuur aan de bovenkant van het substraat. Tijdens het curen, zal de PVDF-coating zich begeven in zijn smeltfase, waardoor deze coating onder invloed van de zwaartekracht zal verzakken naar beneden. De oriëntatie van de druppels valt te verklaren door de verschillende hoeken waaronder de spray wordt verdeeld door stilstand van de nozzle. Zo is er op de twee linkse ribben te zien dat de druppel zich rechts bevindt van de ribben. Dit komt doordat de spray langs de rechterkant naar het substraat wordt toegebracht. De derde rib stond wellicht bijna perfect loodrecht onder de spray, terwijl de vierde rib nog een beetje werd gecoat van links.

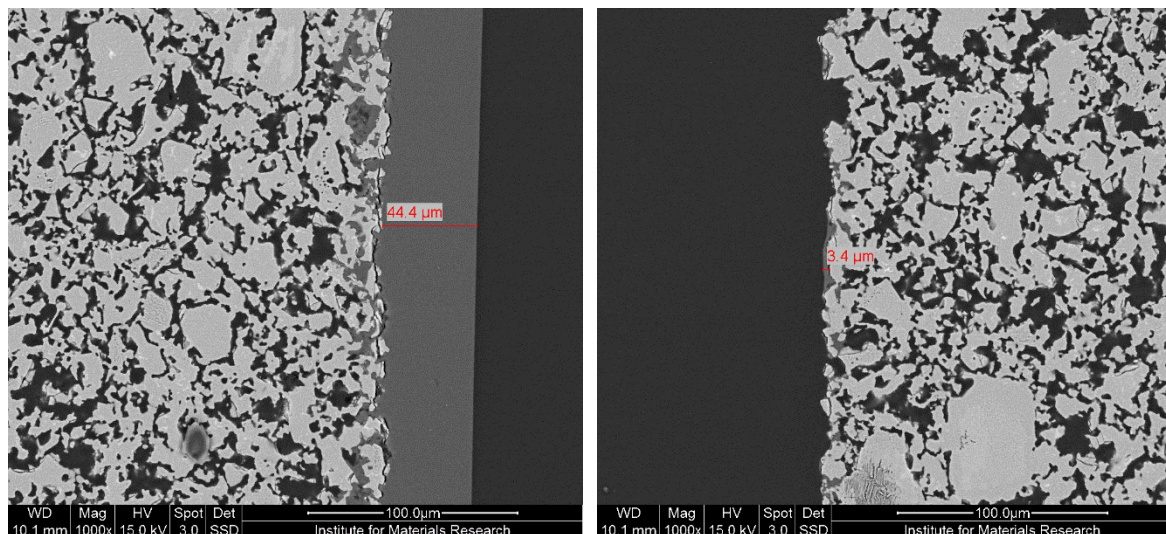
3.3.4.4. SEM-beelden

Omwille van de gunstige resultaten van het gebruik van deze nozzle werden er verschillende SEM-beelden gemaakt van de doorsnede loodrecht op de cellen op een diepte van 1,5 mm in het substraat. Een opname van één enkele cel wordt getoond op Figuur 3.30.



Figuur 3.30: SEM-beeld doorsnede van één enkel cel op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle met gasstroom bij een versterking van 150x

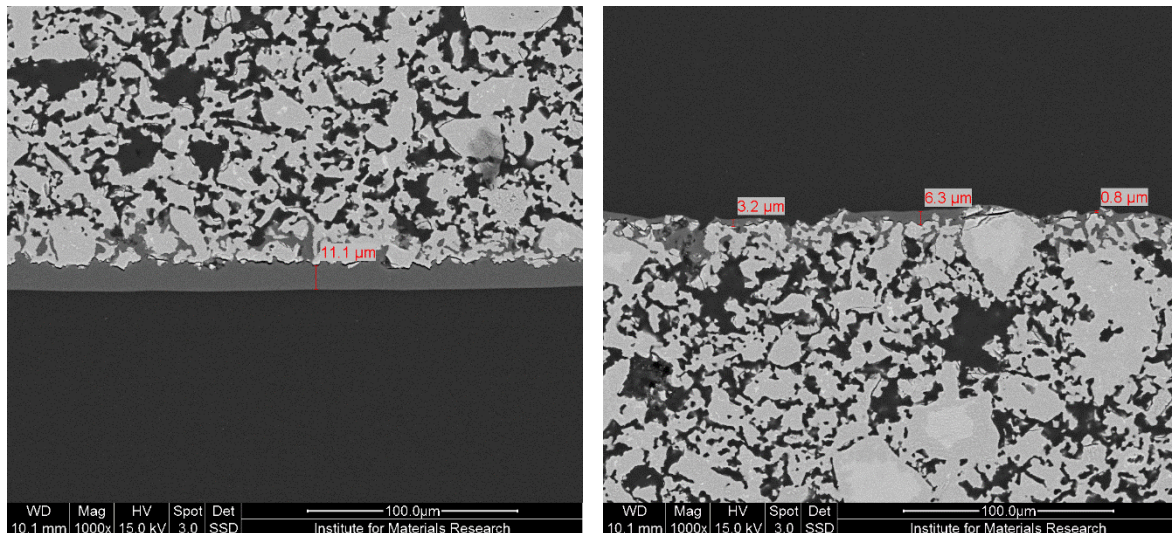
Op dit beeld is er te zien dat er duidelijk een relatief dikke coatinglaag is afgezet op de linkercelwand. Verder is er ook een afzetting te zien op de bovenste celwand. Om dit nog beter in kaart te kunnen brengen werden er close-ups genomen van de celwanden met de daarop afgezette coatinglagen (Figuur 3.31).



Figuur 3.31: SEM-beelden van linker- (links) en rechtercelwand (rechts) op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle met gasstroom bij een versterking van 1000x

Op de linkercelwand werd er een coatinglaag gemeten van rond de 45 µm. Aangezien de dikte van een washcoat ligt tussen de 20 µm en 100 µm [63], is dit al een aanzienlijke afgezette laag. Aan de tegenoverliggende celwand is er ook op bepaalde plaatsen een coatinglaag terug te vinden in de grootteorde van enkele micron. Dit wil zeggen dat de spray niet volledig tegen de ene celwand wordt afgezet, maar dat er ook een beetje bounce back is van de druppels of dat er toch lichte turbulenties zijn in de spray door de aangelegde nozzlegasdruk op de spray.

Op Figuur 3.32 worden de onderste en bovenste celwanden weergegeven van de eerder getoonde cel.



Figuur 3.32: SEM-beelden van bovenste (links) en onderste celwand (rechts) op 1,5 mm diepte bij coating door Impact nozzle met gasstroom bij een versterking van 1000x

Zoals er ook al op de microscoopbeelden te zien was, is er toch een aanzienlijke laag afgezet op één van de twee aanliggende zijdes van de celwand die het meest gecoat is. Dit komt enerzijds door, zoals er eerder werd aangehaald, een minder goede positionering van het substraat ten opzichte van de nozzle, waardoor de spray tegen twee celwanden op werd geforceerd in plaats van één. Daarnaast is er altijd een deel van de spraydruppels dat toch op de zijdelingse celwanden wordt geforceerd, wat ook te zien is op de onderste celwand. Op deze celwand is er wel slecht een coatinglaag van enkele micron terug te vinden, omdat deze wand niet zodanig georiënteerd was zodat de spray er recht op zou kunnen afgezet worden.

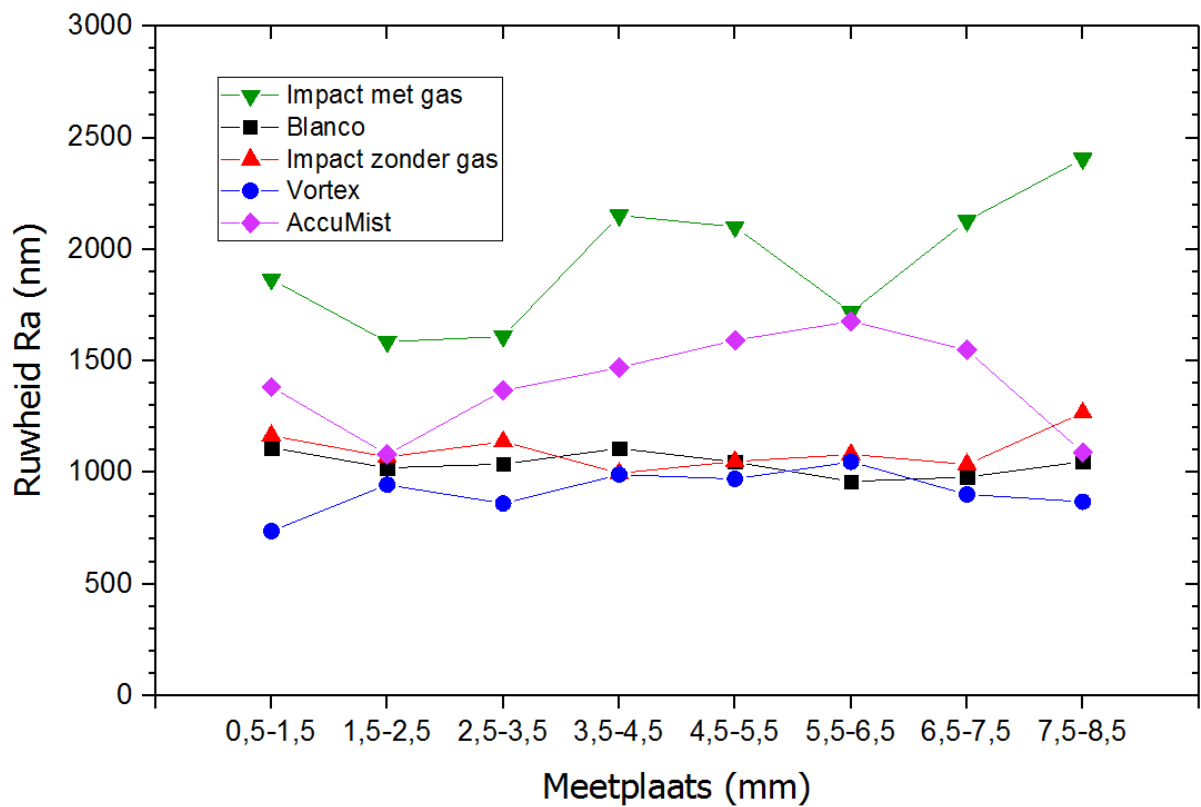
3.3.5. Vergelijking van de nozzles

3.3.5.1. *Ruwheidsmetingen*

Op Figuur 3.33 worden de ruwheden R_a doorheen het substraat getoond voor alle verschillende nozzles. Voor de overzichtelijkheid worden de foubalken bij deze voorstellingen achterwege gelaten, omdat deze een onoverzichtelijk beeld zouden scheppen van de gegevens.

Zoals er eerder besproken werd, zorgden enkel de AccuMist en Impact nozzle met het gebruik van de stikstofgasstroom voor een aanzienlijke coatinglaag, wat ook te zien is in bovenstaande figuur. Van beide nozzles werd ook de ruwheid R_a bepaald over de volledige gemeten afstand door het substraat. De waarde van R_a bedroeg hiervan bij de AccuMist ($1,4 \pm 0,5$) μm terwijl die van de Impact nozzle met het gebruik van de gasstroom ($1,9 \pm 0,2$) μm bedroeg. Hieruit kan er besloten worden dat de ruwheid bij deze tweede constanter verdeeld is bij het spraycoaten van verschillende samples.

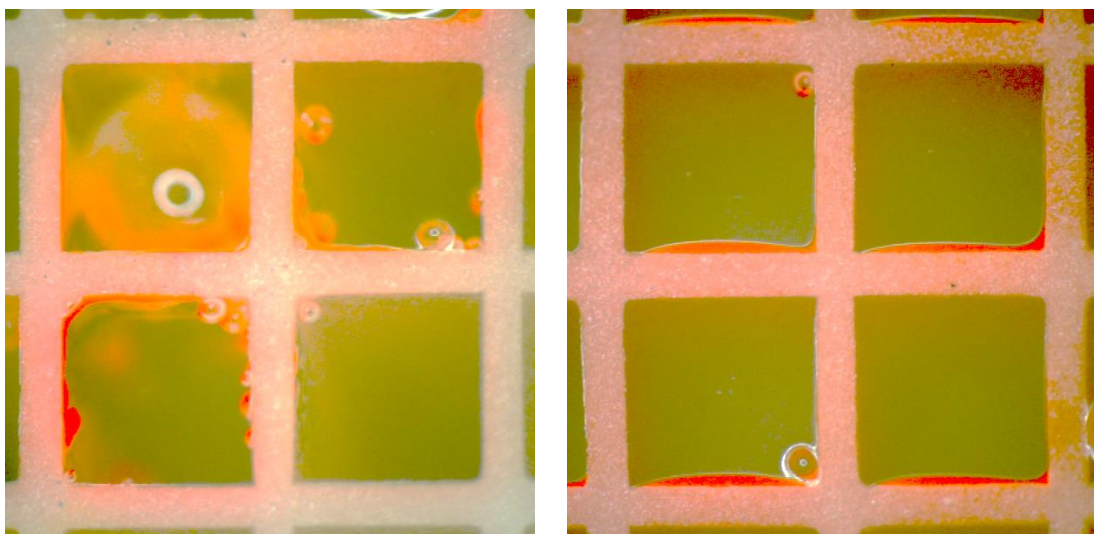
Vergelijking van ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij alle verschillende nozzles



Figuur 3.33: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij alle gebruikte nozzles

3.3.5.2. Microscopiebeelden

In onderstaande figuur worden de microscopische beelden vergeleken van de AccuMist en de Impact met het gebruik van de gasstroom (Figuur 3.34).



Figuur 3.34: Microscopiebeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij coating door AccuMist nozzle (links) en Impact nozzle met gebruik van gasstroom (rechts)

Deze beelden verduidelijken het verschil in uniformiteit tussen de coatingafzettingen tussen beide nozzles. Bij de AccuMist wordt er ook een aanzienlijke laag gedeponerd op het substraat, maar deze is in vergelijking met de Impact met gebruik van de gasstroom veel minder homogeen.

3.3.5.3. Besluit

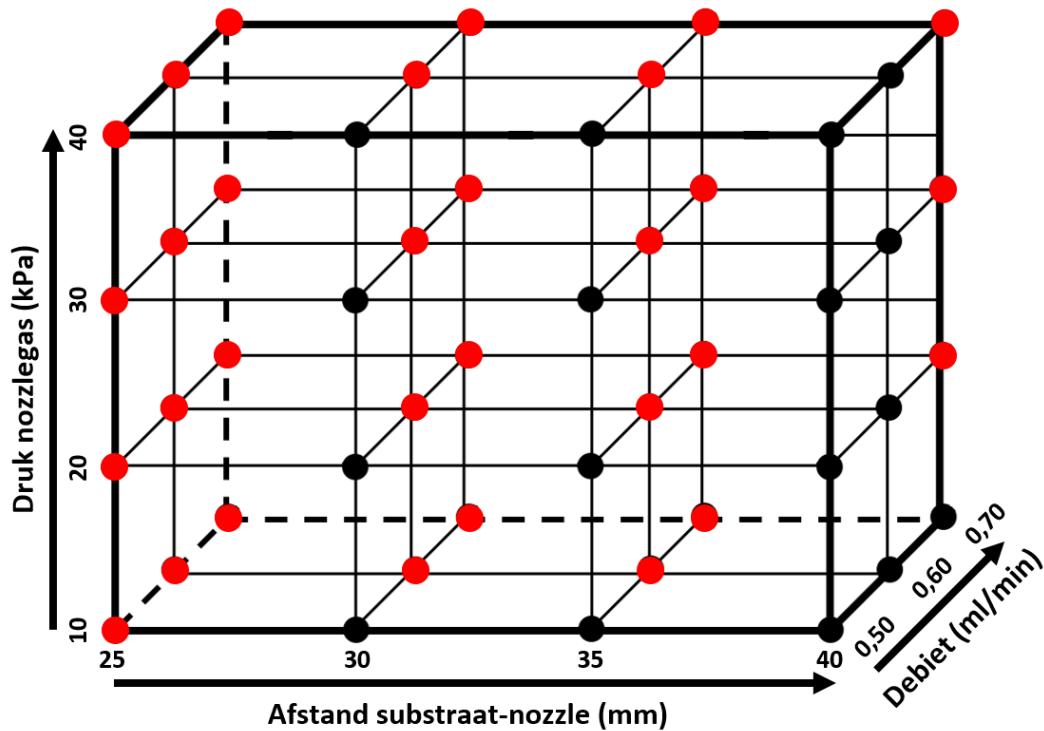
Door het verschil in homogeniteit optisch waar te nemen met zowel camerabeelden als microscopiebeelden kan er besloten worden dat de Impact nozzle met het gebruik van de stikstofgasstroom een duidelijke voorkeur heeft. Daarbij kan er met de AccuMist veel minder goed voorspeld worden op welke celwand de coating zal afgezet worden, terwijl dit met de Impact nozzle wel het geval is. Het creëren van een continu proces waarbij de nozzle beweegt is dan ook veel gemakkelijker in het geval van de Impact nozzle. Om deze redenen werd er in het verder verloop van het onderzoek verder gewerkt met de Impact nozzle met gebruik van de gasstroom.

3.4. Aanleggen van onderdruk aan onderzijde van substraat

3.4.1. DoE-experimenten en waarnemingen

In het volgende stadium van het onderzoek werd de invloed van een onderdruk aan de onderzijde van het substraat bestudeerd op de coatingeigenschappen van deze. Bij dit deel wordt er, zoals er in vorige paragraaf vermeld werd, gebruik gemaakt van de Impact nozzle met het gebruik van de regelbare stikstofgasstroom.

Omdat er verwacht werd dat de optima van deze proefopstelling zouden liggen in de buurt van de optima zonder het gebruik van het onderdrukstelsel, kon er de DoE voor dit onderdeel gebaseerd worden op dat van de vorige paragraaf. Hierdoor was in eerste instantie het idee om een 3⁴-DoE-experiment uit te voeren, maar doordat er al bij een debiet van 0,70 ml/min bijna alle cellen verstopten met de coatingoplossing, werd het sprayen bij een 0,80 ml/min niet meer uitgevoerd en kon de uitgevoerde matrix als volgt voorgesteld worden (Figuur 3.35).



Figuur 3.35: Eerste Design of Experiments van een 3^4 -experiment bij Impact nozzle met gasstroom in combinatie met luchtzuigsysteem

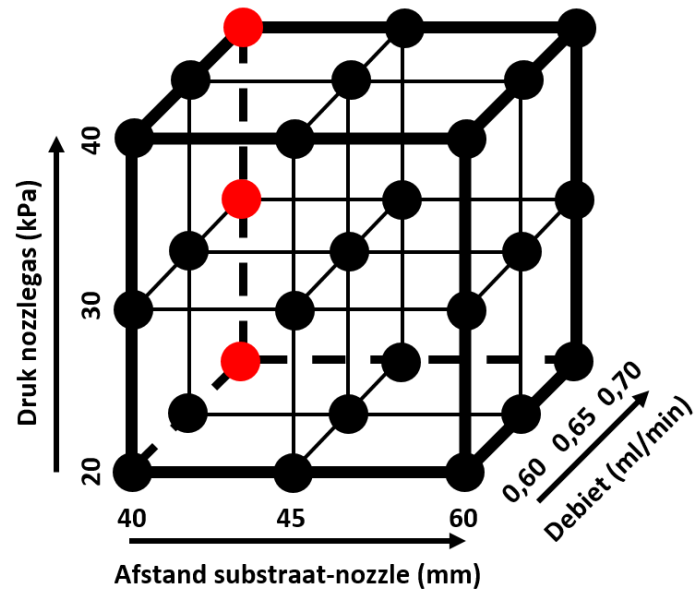
Belangrijk om te vermelden bij deze Design of Experiments is dat de derde variërende factor hier niet meer de sprayduur is, maar de druk van het nozzlegas. De sprayduur wordt namelijk constant gehouden op 300 s. Op die manier kunnen de afgezette coatinglagen beter vergeleken worden met de afgezette lagen zonder het gebruik van het luchtzuigsysteem.

De best gecoate samples van deze matrix leken te liggen bij een debiet van 0,60 ml/min, een afstand tussen nozzle en substraat van 40 mm en gasdrukken van 20 tot 40 kPa (Figuur 3.36).



Figuur 3.36: Samples gespraycoat met Impact nozzle met gebruik van gasstroom met parameters $Q = 0,60$ ml/min, $x = 40$ mm en $p = 20$ kPa (links), 30 kPa (midden) of 40 kPa (rechts)

Doordat de optimale afstand tussen de nozzle en het substraat nog misschien hoger ligt dan 40 mm, werd er een nieuwe 3^3 -matrix uitgevoerd om het optimum van dit proces te zoeken (Figuur 3.37).



Figuur 3.37: Tweede Design of Experiments van een 3^3 -experiment bij Impact nozzle met gasstroom in combinatie met luchtzuigsysteem

Na het uitvoeren van deze matrix en het maken van cross-sections van de samples, kon er visueel geconcludeerd worden dat de coating het diepst en het dikst werd aangebracht op de samples wat gespraycoat worden met een debiet van 0,65 ml/min, een afstand tussen de nozzle en het substraat van 45 mm en drukken van 20 tot 40 kPa (Figuur 3.38).



Figuur 3.38: Samples gespraycoat met Impact nozzle met gebruik van gasstroom en luchtzuigsysteem met parameters $Q = 0,65$ ml/min, $x = 45$ mm en $p = 20$ kPa (links), 30 kPa (midden) of 40 kPa (rechts)

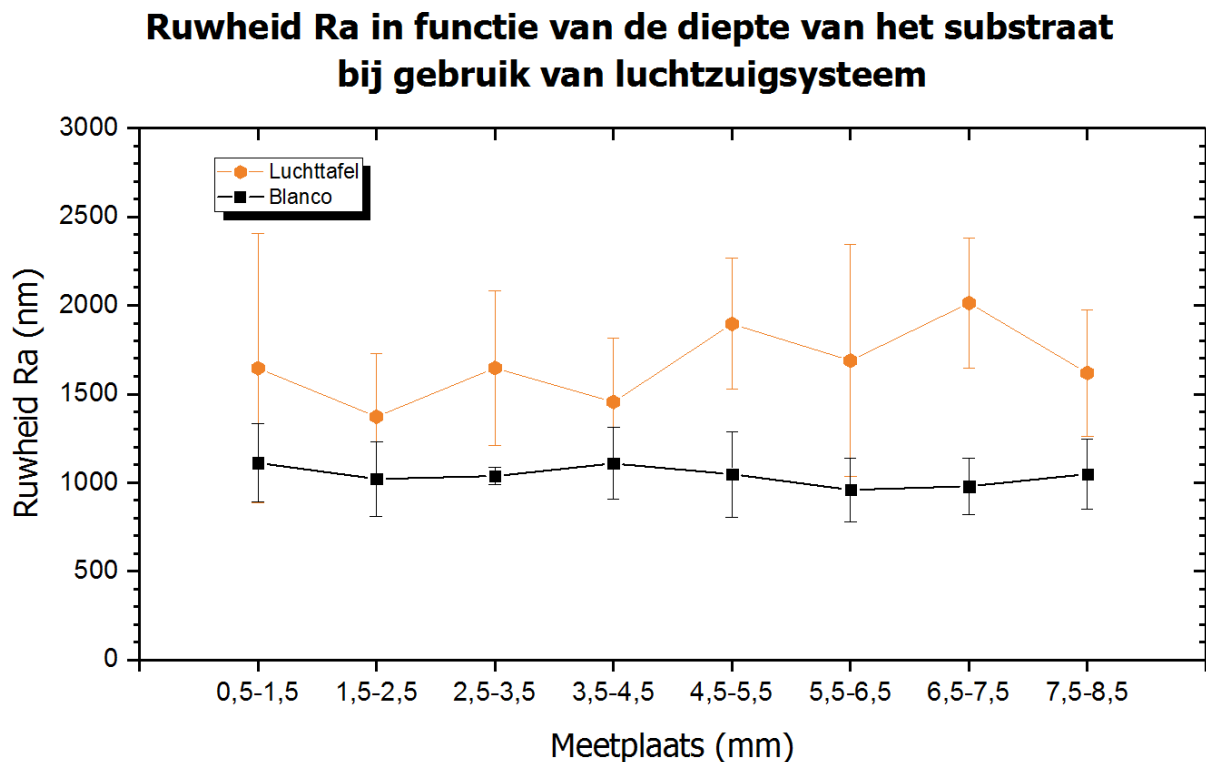
De druk lijkt tussen deze waarden weinig invloed te hebben op de coating van de substraten. Om die reden wordt het gemiddelde genomen als optimum, met andere woorden een druk van 30 kPa. De optimale parameters bij dit onderdeel worden getoond in Tabel 3.8.

Tabel 3.8: Optimale parameters met het gebruik van het luchtzuigsysteem

Parameter	Waarde
Debiet (ml/min)	0,65
Afstand nozzle tot substraat (mm)	45
Sprayduur (s)	300
Druk stikstofgasstroom (kPa)	30

3.4.2. Ruwheidsmetingen

De ruwheden doorheen de cellen van het substraat in vergelijking met blanco stalen worden getoond op Figuur 3.39.



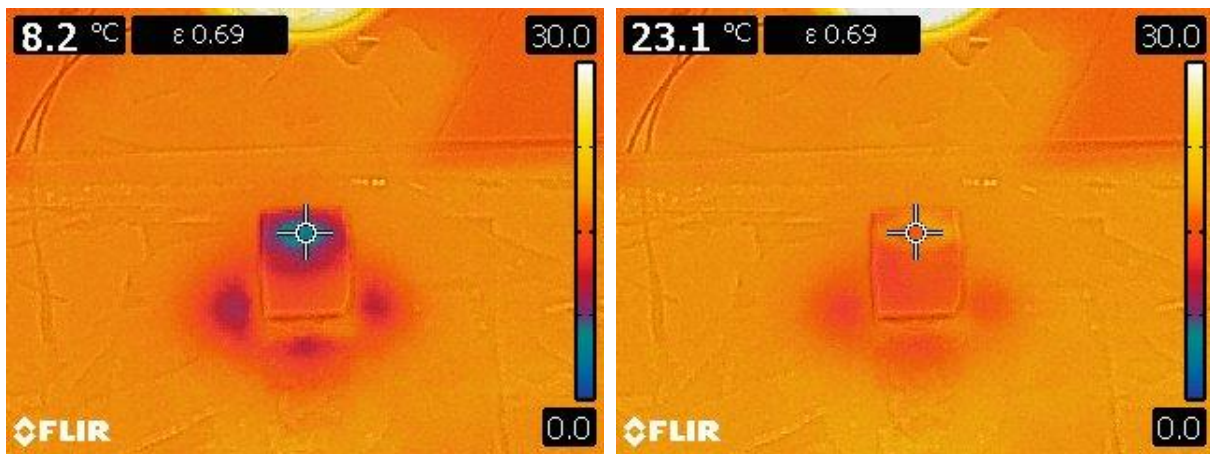
Figuur 3.39: Ruwheid Ra in functie van de diepte van het substraat bij gebruik van het luchtzuigsysteem

De ruwheid doorheen het gecoate substraat lijkt een relatief constant verloop te kennen dat gelijk is op het verloop van de ruwheden uit de grafiek van de Impact nozzle zonder gebruik van de onderdrukmodule.

Naast de ruwheid in functie van de diepte in het substraat, werd hier ook de ruwheid berekend over een diepte van 0,5 mm tot 8,5 mm. Na berekening kon er besloten worden dat deze $(1,7 \pm 0,2) \mu\text{m}$ bedroeg. De fout op deze ruwheid ligt met andere woorden even hoog als die van de opstelling zonder gebruik van het luchtzuigsysteem, maar de ruwheid is hier gemiddeld met 2 micron gedaald.

3.4.3. Warmtecamerabeelden

Op Figuur 3.40 wordt de invloed van de luchttransport doorheen de cellen van het substraat op de temperatuur weergegeven.



Figuur 3.40: Warmtecamerabeelden bij het gebruik van het luchtzuigsysteem na 5 s sprayen (links) en na 5 s niet sprayen (rechts)

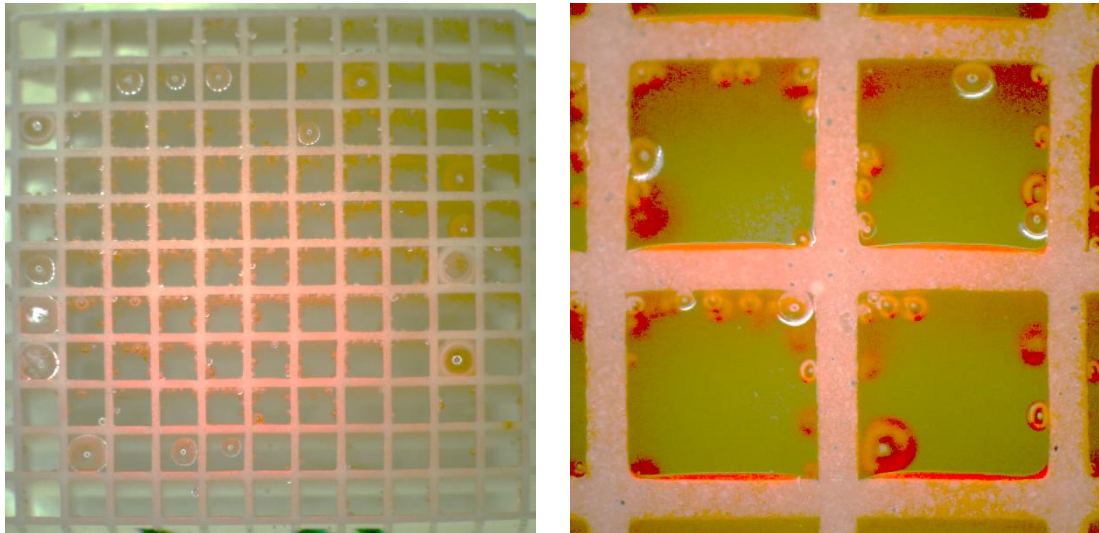
Op het linkse beeld is er te zien dat er na 5 s spraycoaten een daling is van de temperatuur. Dit is een te verwachten waarneming, aangezien de aceton in de coatingoplossing warmte zal onttrekken van het substraat om zich van de vloeistoffase naar de gasfase te kunnen begeven.

Op de rechtse afbeelding wordt er getoond wat de situatie is nadat er 5 s niet meer gespraycoat wordt. Hierop is er te zien dat het substraat terug een temperatuur bereikt die ongeveer overeenkomt met de omgevingstemperatuur. Deze observatie kan volledig verklaard worden aan de hand van het principe van convectie. Doordat er continu verse lucht op kamertemperatuur wordt getransporteerd door de cellen van het substraat, zal er constant warmte worden onttrokken wordt van de warmere lucht door het afgekoelde substraat en de coatingoplossing. Omdat het substraat beschikt over een dunwandige structuur die goed verdeeld is in de ruimte, kan deze warmtewisseling snel en efficiënt gebeuren. Dit heeft als gevolg dat het substraat na slechts 5 s al terug over een temperatuur beschikt die (ongeveer) gelijk is aan de omgevingstemperatuur.

Dit fenomeen heeft tot gevolg dat er iets hogere debieten kunnen ingesteld worden tijdens het coatingproces. Zo was het maximaal instelbare debiet zonder het gebruik van het luchtzuigsysteem gelijk aan 0,50 ml/min, terwijl het debiet met het gebruik van dit systeem kan verhoogd worden tot 0,65 ml/min. Merk op dat deze debietstijging van 30% niet enkel te wijten is aan betere warmtewisseling met de omgeving, maar ook aan de afstand tussen de nozzle en het substraat. Deze is met 10 mm gestegen, wat wilt zeggen dat de spray over een iets groter oppervlak verdeeld wordt.

3.4.4. Microscopiebeelden

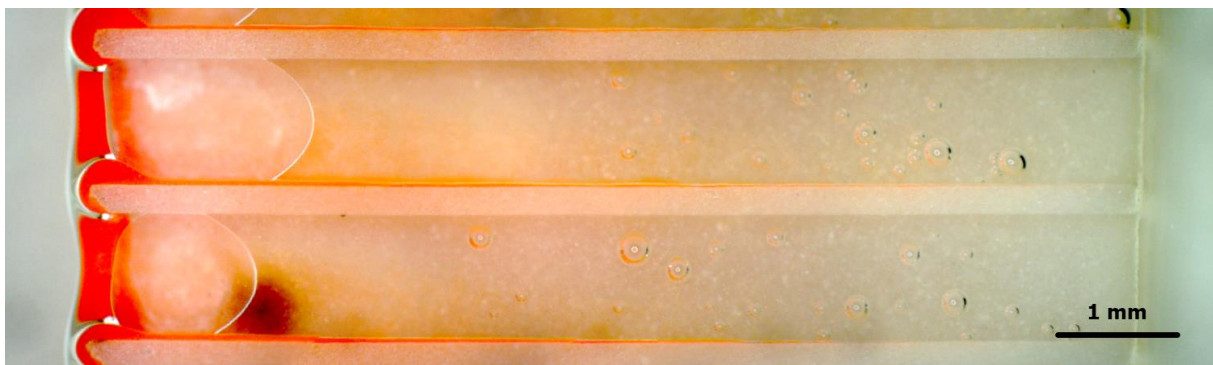
Net zoals bij de vergelijking van de verschillende nozzles werden er ook microscopische beelden gemaakt op een diepte van 1,5 mm in de celstructuur (Figuur 3.41).



Figuur 3.41: Microscoopbeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij gebruik van luchtzuigsysteem van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)

Net als bij het ultrasone spraycoaten met de Impact nozzle zonder het gebruik van het luchtzuigsysteem, is er ook hier een afzetting zichtbaar die voornamelijk aan één van de vier zijdes lijkt te zitten in de cellen. Een merkbaar verschil is dat deze laag wel dunner lijkt in vergelijking met de coatinglaag op 1,5 mm bij het spraycoaten zonder de onderdrukmodule.

Aan de hand van bovenstaande afbeeldingen, de ruwheidsmetingen en de beelden van de doorsnedes van de best gecoate samples, kon er met grote zekerheid geconcludeerd worden dat er een coating was afgezet over de gehele celdoorgang. Om deze reden werd er ook een microscopisch beeld gemaakt van de doorsnede van een staal in de lengterichting van de cellen (Figuur 3.42).



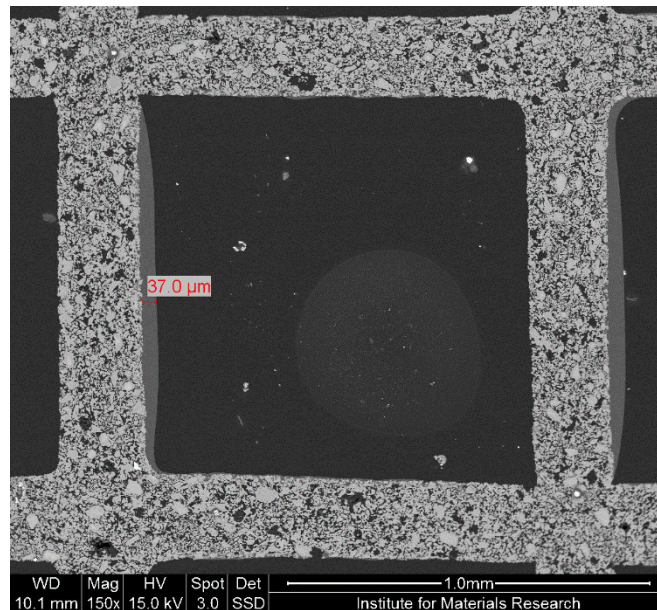
Figuur 3.42: Microscoopbeeld van volledige doorsnede parallel met de celstructuur bij gebruik van luchtzuigsysteem

In vergelijking met het microscopisch beeld van het staal dat gecoat werd zonder gebruik van de aanlegging van een onderdruk (Figuur 3.28), valt er op bij dit beeld dat de coating inderdaad minder dik is aan de bovenkant van de cellen. Meer naar de onderkant toe van de cellen is het tegengestelde hiervan echter waar te nemen. De laag met de rode kleurstof lijkt bijna de onderkant te bereiken van het sample. Om deze reden werden er van dit staal ook SEM-beelden gemaakt van deze inbedding en werden er hierbij diktemetingen uitgevoerd die een beter beeld kunnen scheppen op het laagdikteverloop van de coating doorheen de cellen.

Verder is er op bovenstaande figuur opnieuw de druppelvorming te zien die ook zichtbaar was bij het gebruik van de Impact nozzle zonder het luchtzuigsysteem. De verklaring voor de vorm van deze is dan ook volledig analoog.

3.4.5. SEM-beelden

Op Figuur 3.43 wordt een close-up getoond van de opname van één enkele cel op een diepte van 1,5 mm van het gecoate staal.

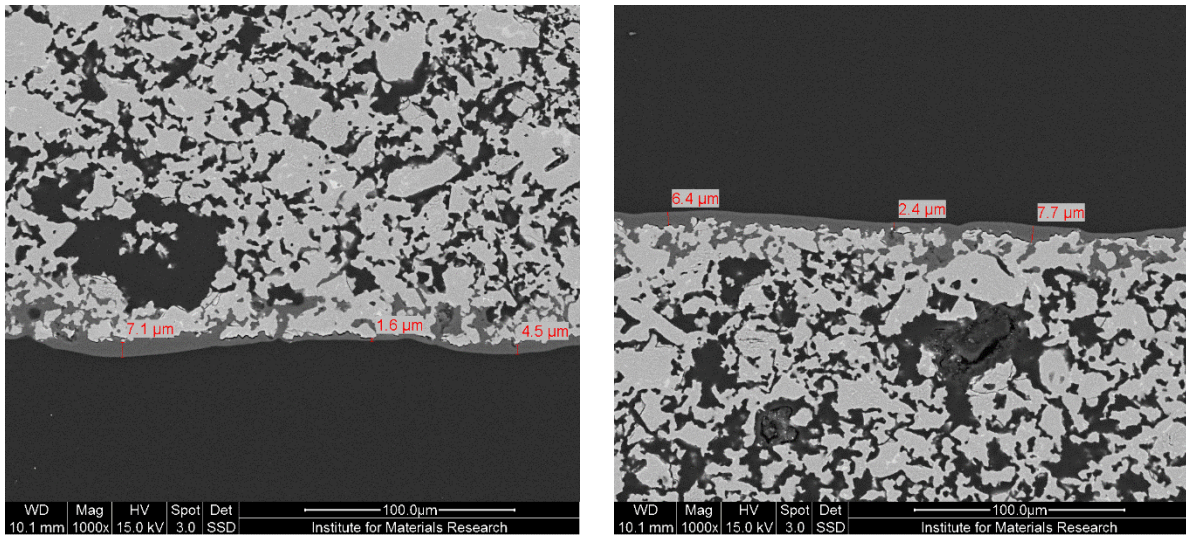


Figuur 3.43: SEM-beeld doorsnede van één enkel cel op 1,5 mm diepte bij gebruik van luchtzuigsysteem met een versterking van 150x

Net als bij de gewone microscoopbeelden is er hier te zien dat één van vier celwanden voorzien is van een aanzienlijke coatinglaag. Het grootste verschil ten opzichte van het SEM-beeld van één enkele cel die gespraycoat werd zonder het gebruik van het onderdrukstelsel, is de dunnere afgezette laag op 1,5 mm diepte in de cellen. Bij deze celdoorsnede kan er een laagdikte gemeten worden van 37,0 µm, terwijl er bij de celdoorsnede uit Figuur 3.31 een laagdikte gemeten was van 44,4 µm.

Een ander merkbaar verschil is dat er hier geen tweede celwand voorzien is van een zichtbare coatinglaag. De verklaring hiervoor is simpelweg dat het substraat beter was gepositioneerd en dat de spray dus niet tegen een tweede celwand op werd geforceerd.

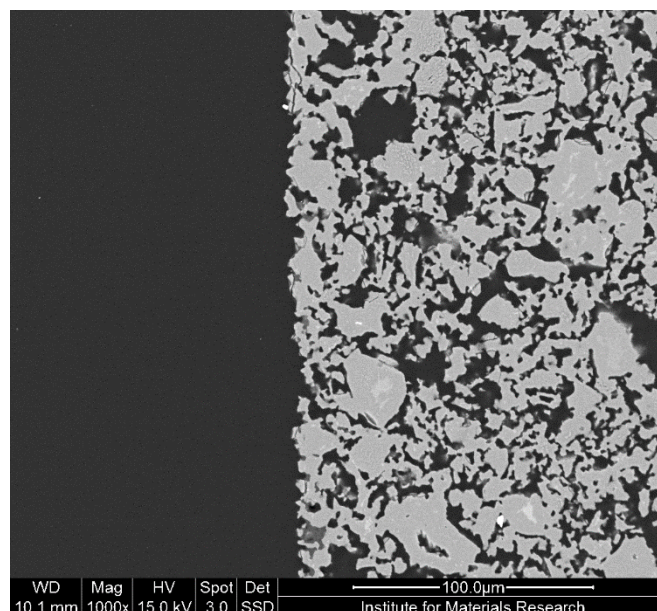
Op Figuur 3.44 worden de ingezoomde afbeeldingen getoond van de bovenste en de onderste celwand van de voorgaande cel.



Figuur 3.44: SEM-beelden doorsnede van bovenste (links) en onderste celwand (rechts) op 1,5 mm diepte bij gebruik van luchtzuigsysteem met een versterking van 1000x

Zoals bij de samples die gecoat werden zonder het gebruik van een onderdruk, is hier ook een relatief kleine afzetting van coating waar te nemen aan de aanliggende celwanden van de meest gecoate celwand, omdat er ook tegen deze wand een kleine hoeveelheid coating tegen wordt geforceerd tijdens het spraycoaten. Zoals bij vorige figuur werd aangehaald, is er wel niet meer een celwand te zien die voorzien is van een relatief dikke coatinglaag, wat te maken heeft met een goede plaatsing van het substraat tijdens het spraycoaten.

Eén van de meest opmerkelijke verschillen met het spraycoaten zonder het gebruik van een onderdrukstelsysteem wordt weergegeven op Figuur 3.45.

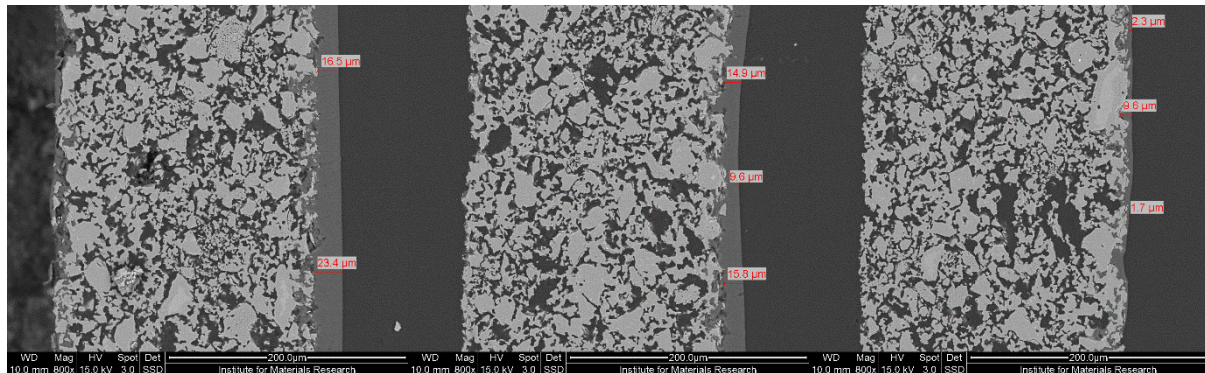


Figuur 3.45: SEM-beeld doorsnede van rechtse celwand op 1,5 mm diepte bij gebruik van luchtzuigsysteem met een versterking van 1000x

Uit deze close-up van de celwand die aan de tegenovergestelde zijde ligt van de meest gecoate celwand, is het duidelijk dat hier volledig geen afzetting van de coatinglaag is. Bij het SEM-beeld van het gecoate sample zonder gebruik van een onderdruk is er nochtans wel een laag op deze plaats te zien van enkele micron dik. Het verschil in deze waarnemingen ligt waarschijnlijk bij het zuigende effect

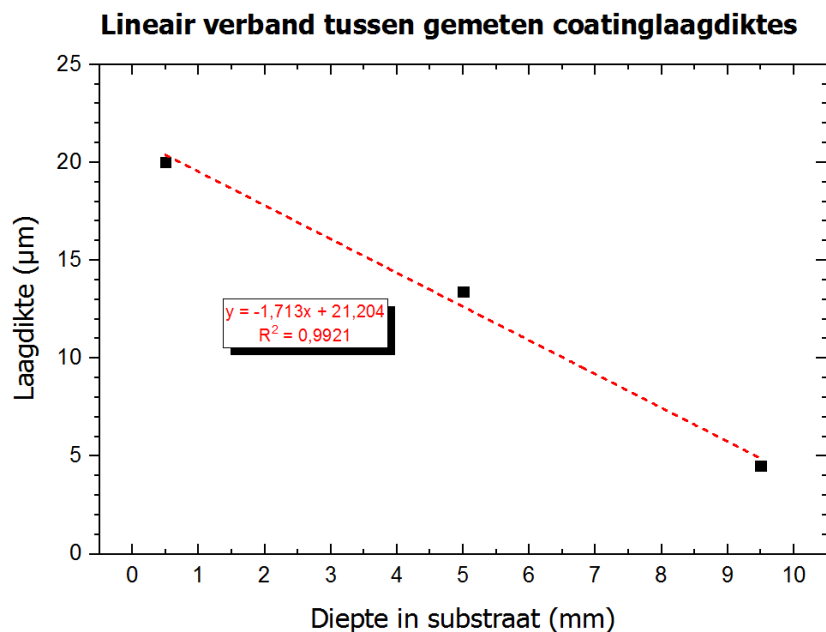
van het onderdrukstelsel. De spray wordt in dit geval niet alleen tegen de celwand geforceerd door de druk van het nozzlegas, maar deze wordt ook naar beneden gezogen door de gecreëerde onderdruk. Hierdoor hebben de spraydruppels in de cellen niet de tijd om vrij te bewegen in de celwand indien ze niet onmiddellijk tegen een celwand kleven, maar worden ze door de cellen heen gezogen.

Zoals er in de vorige paragraaf werd aangehaald, werden er SEM-beelden gemaakt in de lengterichting van de cellen, zodat er een beeld kon verkregen worden op het dikteverloop van de coatinglaag doorheen een cel van het substraat. Hierbij werden er op 3 plaatsen diktemetingen gedaan, namelijk op een diepte van 0,5 mm, 5mm en 9,5 mm (Figuur 3.46).



Figuur 3.46: SEM-beelden van doorsnedes parallel met de celstructuur bij gebruik van luchtzuigsysteem op een diepte van 0,5 mm (links), 5 mm (midden) en 9,5 mm (rechts) met een versterking van 800x

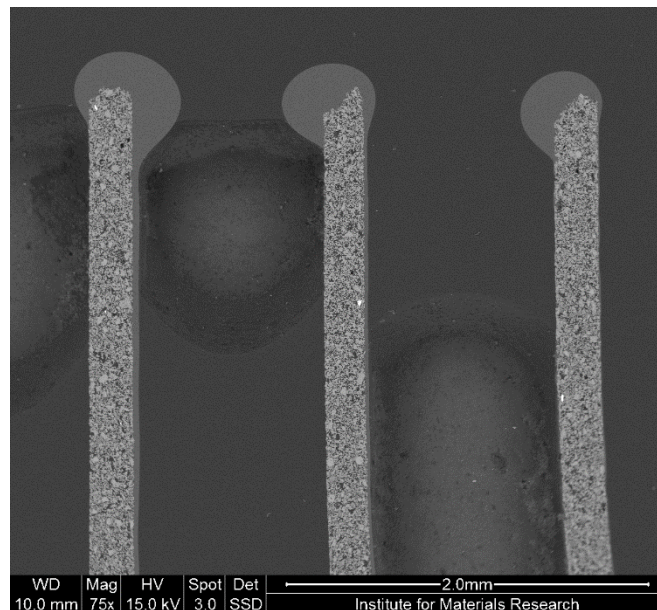
Door op iedere meetpositie een gemiddelde te nemen van de meetpunten, konden de punten uitgezet worden in een grafiek die het dikteverloop van de coating beschrijft doorheen het substraat (Figuur 3.47).



Figuur 3.47: Lineair verband tussen de gemeten coatinglaagdiktes bij gebruik van het onderdrukstelsel

Uit deze grafiek valt er af te lezen dat er een sterk lineair verband is tussen de laagdiktes van de coating doorheen het substraat. Het is belangrijk om te vermelden bij deze voorstelling dat er geen rekening

is gehouden met de druppelvorm die terug te vinden is aan de bovenkant van het substraat (Figuur 3.48).



Figuur 3.48: SEM-beeld doorsnede in lengterichting van de cellen bij gebruik van luchtzuigsysteem met een versterking van 75x

Verder moet men er rekening mee houden dat dit slechts beelden zijn van één sample. Hiermee wordt er bedoeld dat er een spreiding zit op deze gegevens die niet in rekening kon gebracht worden.

3.4.6. Besluit

Het gebruik van het onderdrukstelsel kent duidelijk een positieve impact op het coatingproces van de cordierietsamples. Hiervoor zijn er twee hoofdredenen. Allereerst kunnen er hogere debieten gesprayd worden, wat enerzijds te wijten is aan convectie doorheen het sample en anderzijds door de grotere afstand tussen het substraat en het sample. De tweede belangrijke reden voor deze verbetering is de afbuiging van de spray doorheen de celstructuur door inwerking van de luchtzuiging. Hierdoor zijn er dikkere coatings mogelijk op diepere plaatsen in de structuur.

3.5. Verwarming van substraat

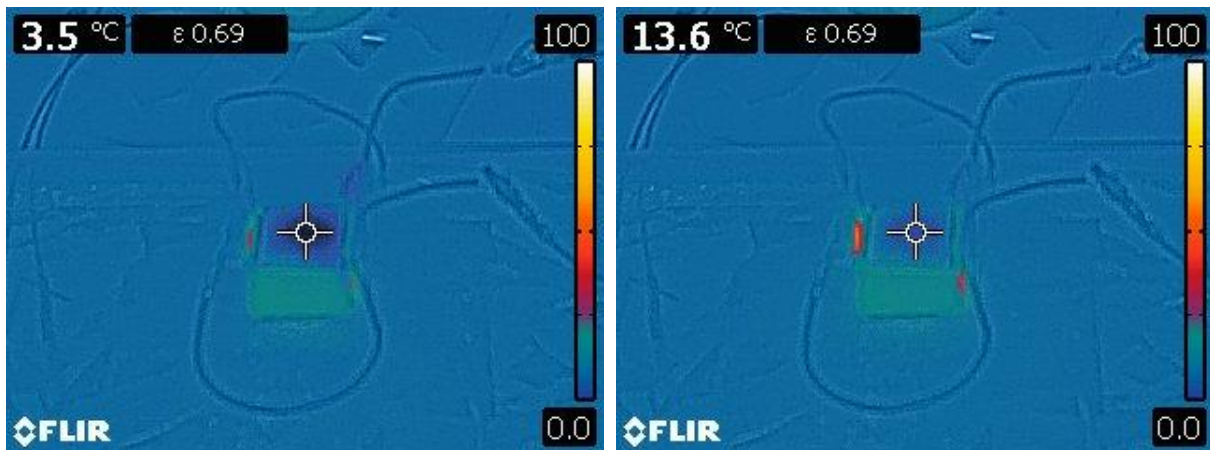
3.5.1. Warmtecamerabeelden

Het idee van het verwarmingselement was om ervoor te zorgen dat de aceton van de coatingoplossing sneller kon verdampen van het substraat. Hiervoor werd een cordierietsample geplaatst in het verwarmingselement en werd deze opgewarmd tot een temperatuur van ongeveer 70 °C alvorens het spraycoatproces van start ging (Figuur 3.49).



Figuur 3.49: Warmtecamerabeelden bij het opwarmen van het verwarmingselement

Vervolgens werd het spraycoatproces in gang gezet, nog steeds met het sprayprogramma waarbij er telkens 5 s werd gesprayd en 5 s niet (Figuur 3.50).



Figuur 3.50: Warmtecamerabeelden bij het gebruik van het verwarmingselement na 5 s sprayen (links) en na 5 s niet sprayen (rechts)

Tijdens het spraycoaten daalde de temperatuur van het sample erg snel, zoals er verwacht werd. Maar in plaats van het substraat snel terug op te warmen tijdens de 5 s dat er niet gesprayd werd, warmde het substraat slechts licht op tot een temperatuur van ongeveer 10 °C à 15 °C. Dit ongewenste resultaat kan verklaard worden door de lage radiale verwarmingsgradiënten van de buitenkant van het substraat naar binnen toe. Het substraat bestaat namelijk vooral uit luchtholtes waardoor er bijna geen warmtegeleiding is. Hierdoor moet het warmtetransport gebeuren via de celwanden van het cordieriet, maar dit was helaas niet snel genoeg om dit nadelige effect teniet te doen.

3.5.2. Besluit

Als deze optimalisatietechniek vergeleken wordt met de creatie van een onderdruk, kan er geconcludeerd worden dat deze techniek zelfs een slechter warmtewisselend effect heeft dan wanneer er een luchtstroom op kamertemperatuur door de cellen heen wordt gestuurd. Daarenboven zou het helemaal geen nut hebben om deze verwarmingsmodule te combineren met het luchtzuigsysteem, omdat de weinige opwarming die gerealiseerd zou kunnen worden door het verwarmingselement compleet verloren zou gaan door het warmtewisselend effect van de

luchtstroom door middel van convectie. Om deze redenen werd er besloten om geen verder onderzoek te verrichten aan de hand van deze methode.

3.6. Beweging van substraat

3.6.1. Warmtecamerabeelden

Alvorens er werd overgegaan op het opstellen van een DoE bij dit onderdeel van de studie werd er eerst onderzocht wat de invloed was van het luchtzuigsysteem bij deze proefopstelling. Eerst werden er warmtebeelden gemaakt zonder het gebruik van de aanlegging van een onderdruk (Figuur 3.51).



Figuur 3.51: Warmtecamerabeelden bij het gebruik van de orbital shaker na 30 s sprayen (links), na 60 s sprayen (midden) en 30 s na afloop van het sprayprogramma (rechts)¹⁸

Op bovenstaande beelden is er te zien hoe snel het substraat afkoelt in functie van de tijd. Daarbij daalt de temperatuur na het spraycoatproces nog sterker na afloop omdat de aceton in de oplossing dan pas de mogelijkheid krijgt om te ontsnappen in de gasfase, waardoor er temperaturen bereikt worden tot wel -10 °C. Het verschil is duidelijk merkbaar in vergelijking met het gebruik van de luchtzuigmodule (Figuur 3.52).

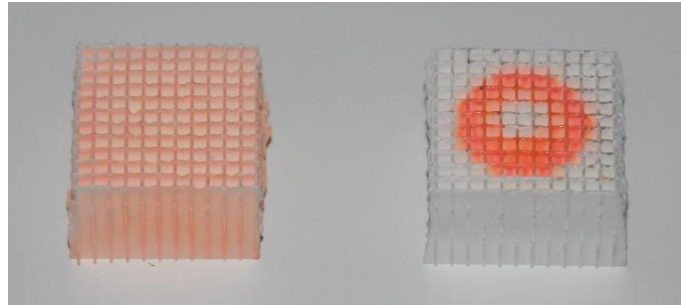


Figuur 3.52: Warmtecamerabeelden bij het gebruik van de orbital shaker en het luchtzuigsysteem na 30 s sprayen (links), na 60 s sprayen (midden) en 30 s na afloop van het sprayprogramma (rechts)

Hierop is er duidelijk zichtbaar dat het substraat wel in een bepaalde mate afkoelt, maar dat dit voor het grootste deel verholpen wordt door convectie van de luchtstroming doorheen het substraat. Na afloop van het sprayprogramma stijgt de temperatuur van het substraat dan ook langzaam terug naar de omgevingstemperatuur.

¹⁸ De opnametijd die te zien is op de warmtecamerabeelden geeft niet aan hoe lang het spraycoatproces reeds aan de gang was

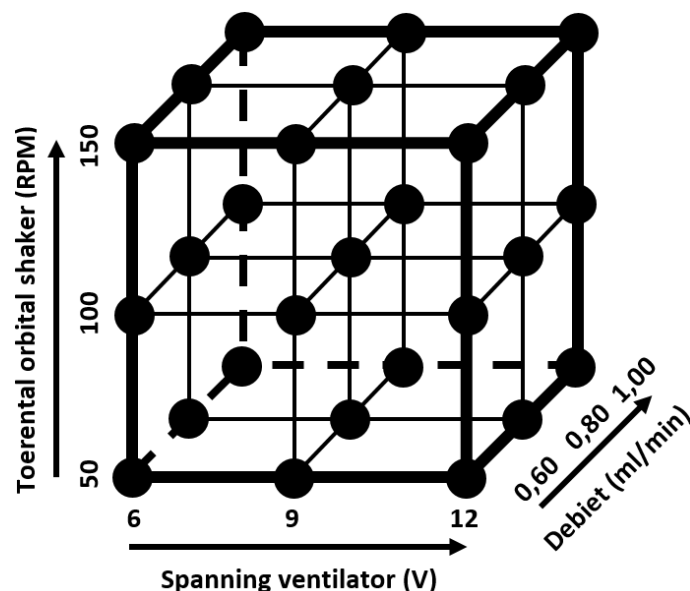
Daarbij is het belangrijk om het gedrag van de coatingoplossing op het substraat te beschrijven bij de twee voorgaande proefopstellingen. Doordat de oplossing in het eerste geval niet de tijd krijgt om te verdampen van het substraat, diffundeert de oplossing doorheen het volledige substraat, waardoor er volledig geen coating wordt afgezet op de celwanden van de structuur. De oplossing zal er eerder voor zorgen dat de poriën van het substraat opgevuld worden met PVDF, hetgeen geheel ongewenst is voor de gewenste toepassing. Bij het geval waarbij er wel gebruik gemaakt wordt van de luchtzuigmodule verdampt de aceton wel tijdig en wordt het spraycoatproces positief beïnvloed (Figuur 3.53).



Figuur 3.53: Stalen gespraycoat met gebruik van orbital shaker zonder het gebruik van het luchtzuigsysteem (links) en met het gebruik ervan (rechts)

3.6.2. DoE-experimenten en waarnemingen

Aan de hand van voorgaande bevindingen en enkele iteratieve testen kon er een DoE-matrix opgesteld worden om de optimale parameters te zoeken bij deze opstelling (Figuur 3.54).

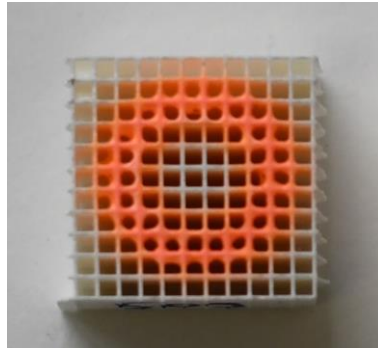


Figuur 3.54: Design of Experiments van een 3^3 -experiment bij gebruik van orbital shaker

Bij deze DoE werden, zoals er te zien is op de bovenstaande figuur, het toerental van de orbital shaker, de spanning van de ventilator en het debiet gevarieerd. Bij deze matrix was het van groot belang om het toerental en de spanning in te variëren, omdat deze een grote invloed hebben op de indringdiepte. Het toerental heeft namelijk een grote invloed op hoe zeer of hoe snel de spray tegen de wanden van de cellen wordt geforceerd, terwijl de spanning over de ventilator bepaald hoe sterk deze zal zorgen

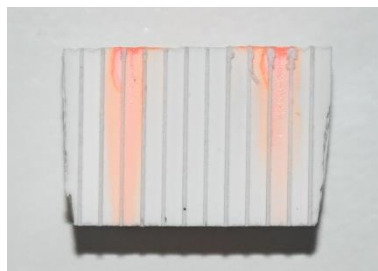
voor het zuigend effect van de spray doorheen de cellen. Beide factoren zijn dus van groot belang en wellicht ook de interactie tussen de twee.

Opvallend bij deze matrix is dat er cellen niet verstopt geraakten, maar bij hogere debieten werd er waargenomen dat de bovenkanten van de cellen wel bijna dichtvloeiden (Figuur 3.55).



Figuur 3.55: Bovenaanzicht van staal gespraycoat met gebruik van orbital shaker en parameters $Q = 1$ ml/min, $U = 6$ V en $n = 50$ RPM

Om deze reden werd het debiet niet hoger ingesteld dan 1,00 ml/min. Bovenstaande afbeelding was ook het sample dat bij doorsnede leek voorzien te zien van de dikste coatinglaag (Figuur 3.56).



Figuur 3.56: Doorsnede van staal gespraycoat met gebruik van orbital shaker en parameters $Q = 1,00$ ml/min, $U = 6$ V en $n = 50$ RPM

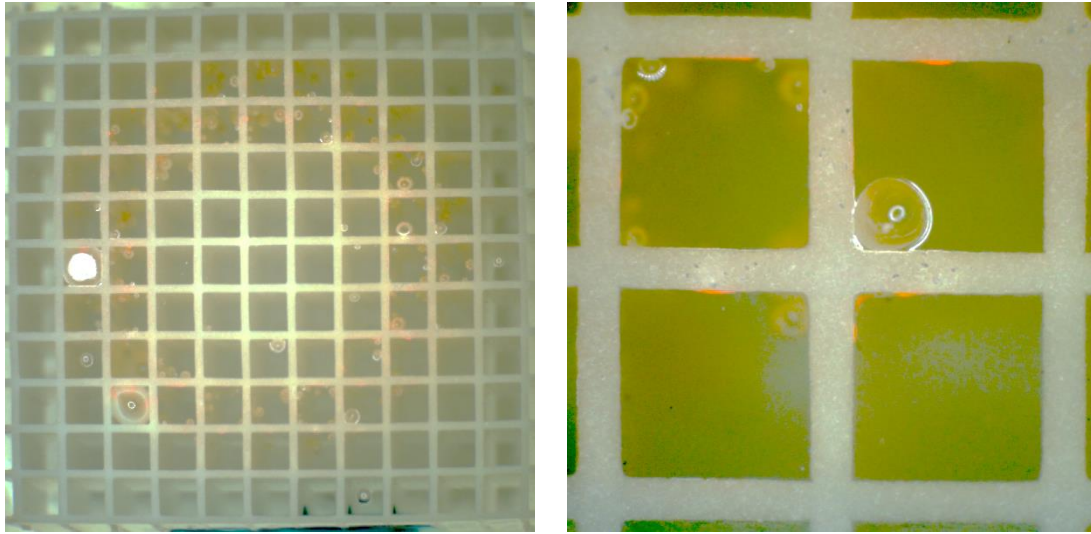
Bij deze methode konden de optimale parameters als volgt genoteerd worden (Tabel 3.9).

Tabel 3.9: Optimale parameters bij het gebruik van de orbital shaker

Parameter	Waarde
Debiet (ml/min)	0,65
Afstand nozzle tot substraat (mm)	45
Sprayduur (s)	300
Druk stikstofgasstroom (kPa)	30

3.6.3. Microscopiebeelden

Vervolgens werd er een staal gemaakt met de optimale parameters, ingebed en vervolgens gepolijst tot op een diepte van 1,5 mm (Figuur 3.57).



Figuur 3.57: Microscopiebeeld van doorsnede loodrecht op de celstructuur op 1,5 mm diepte bij gebruik van orbital shaker en luchtzuigsysteem van het volledige substraat (links) en ingezoomd (rechts)

Aan de hand van deze microscopische beelden kan er besloten worden dat er een coatinglaag werd afgezet op de celwanden, maar dat deze allesbehalve homogeen is en dat het moeilijk te voorspellen is waar deze zich zal bevinden door de circulaire beweging van de orbital shaker.

3.6.4. Besluit

Het gebruik van de orbital shaker blijkt geen gepaste methode te zijn om een homogene coating aan te brengen tegen de celwanden. Dit is in principe geen onverwacht resultaat, omdat door de draai beweging van het toestel het moeilijk te voorspellen is waar de coating zal afgezet worden. Het voordeel van op deze manier een coating proberen af te zetten op de wanden is dat, in tegenstelling tot het gebruik van de Impact nozzle met gebruik van de gasstroom, de indringdiepte niet gelimiteerd is omdat deze niet onder een hoek tegen de wanden wordt geforceerd.

Hoofdstuk 4

Conclusies en aanbevelingen

4.1. Conclusies

Uit de vergelijking van de verschillende nozzles kon er besloten worden dat de Impact nozzle met het gebruik van de stikstofgasstroom de meest geschikte nozzle was voor het ultrasone spraycoaten van de cordierietsubstraten. De Impact zonder het gebruik van de gedeflecteerde luchtstroom gaf de minst goede resultaten, aangezien er zowel microscopisch als aan de hand van de ruwheidsmetingen kon besloten worden dat de cellen amper gecoat waren. De Vortex nozzle zorgde wel voor een coatinglaag, maar deze was slechts gelimiteerd tot ongeveer 1 à 2 mm diep in de celstructuur. Verder zorgde de AccuMist nozzle voor een aanzienlijke afgezette laag, maar deze was niet homogeen. Daarnaast is het aan de hand van deze nozzle moeilijk te voorspellen waar er coating wordt afgezet. Bij de Impact nozzle met het gebruik van de stikstofluchtstroom is dit niet het geval. Bij deze kan er volledig voorspeld worden op welke celwand de dikste coatinglaag zal afgezet worden.

Daarnaast werd er geconcludeerd dat de aanleg van een onderdruk aan de onderzijde van het substraat een positieve invloed had op het coatingproces. De afgezette coatinglaag bleek dunner te zijn aan de bovenkant van de cellen in vergelijking met het proces zonder het gebruik van het luchtzuigsysteem, maar de coatinglaag was wel dikker dieper in de cellen van het substraat. Zo was er op de SEM-beelden te zien dat er, afgezien van de druppelvorming bovenaan het substraat, een dalend lineair verloop van de coatingdikte ontstond in functie van de indringdiepte. De laagdikte neemt met andere woorden lineair af naarmate de diepte van de cel vordert.

Verder werden er naast het aanleggen van een onderdruk nog twee andere methodes getest om het ultrasone spraycoatproces mogelijk te kunnen optimaliseren. Als eerste werd er getest of het verwarmen van het substraat een positieve invloed had op het aanbrengen van de coatinglaag. Dit bleek echter zinloos te zijn voor de sterk vernette substraten, omdat de verwarming van het gehele substraat verhinderd werd door de slecht geleidende en sterk vernette honeycombstructuur. Ten slotte werd er nagegaan of het zinvol was om een soort van turbulente omgeving te ontwikkelen door middel van het substraat te voorzien van een beweging. Deze beweging, gecreëerd door een orbital shaker, bleek slechts te zorgen voor een kleine en niet-homogene coatinglaag in de cellen van het cordieriet. Dit was te wijten aan de orbitale beweging waaraan het substraat onderhevig was. Aangezien deze beweging niet perfect afgestemd is om de spray homogeen tegen de celwanden te forceren, kan er geen uniforme laag afgezet worden zoals bij de Impact nozzle met het gebruik van de gasstroom.

Kortom, het vooropgestelde doel om een uniforme coating af te zetten op de celwanden van een honeycombstructuur met een CPSI van 400 tot 10 mm diep, is gedeeltelijk volbracht. Er werd een coating afgezet op de celwanden tot 10 mm diep met een Ra van $(1,7 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Eén van de problemen van deze gedeponeerde laag is dat deze in dikte afneemt in functie van de indringdiepte, wat dus inhoudt dat de laag niet homogeen is naar dikteverloop toe. Een tweede probleem bij het afzetten van een coating af te zetten op deze manier, is de vorming van de coatingafzetting boven op het raster van de cellen, wat steeds goed te zien was op de microscoopbeelden.

4.2. Aanbevelingen

4.2.1. Overtollige afzetting op bovenzijde van substraat

Zoals er in de vorige paragraaf werd aangehaald, is één van de grootste problemen van het ultrasone spraycoaten van dit soort substraten, de coatinglaag die bovenop de celstructuur wordt afgezet zoals er te zien was op de microscoopbeelden. Verder onderzoek zou zich kunnen focussen om ervoor te zorgen dat de spray met nog een lagere kinetische energie naar het substraat zou gebracht worden.

Een potentiële techniek hiervoor zou het optimaliseren zijn van het spraycoaten met beweging van het substraat. Dit kan mogelijk gerealiseerd worden door de spray met een minimale kinetische energie naar het substraat te brengen, gecombineerd met een onderdrukeffect aan de onderzijde van het substraat. Op die manier zou de spray amper op de bovenkant van de celstructuur geforceerd worden, waardoor een grote afzetting hier kan vermeden worden.

Een andere mogelijke oplossing voor dit probleem zou zijn om de bovenste laag, waar de overtollige coating zich bevindt, te verwijderen aan de hand van een subtractieve verwerkingstechniek. Deze oplossing zou echter meerdere nadelen kennen, zoals bijvoorbeeld tijd- en materiaalverlies.

4.2.2. Beperkingen door proefopstelling

Zoals er werd onderzocht tijdens deze studie, bleek het verwarmen van het substraat geen oplossing te zijn voor het versnellen van de verdamping van de aceton uit de oplossing. Dit komt door de slechte warmtegeleiding doorheen de honeycombstructuur. Door de omgeving waarin het proces plaatsvindt te klimatiseren naar betere omstandigheden, kan dit mogelijk wel positief beïnvloed worden. Dit zou enerzijds kunnen door de volledige omgeving op te warmen waar het proces plaatsvindt, of anderzijds door de creatie van een onderdruk. Beide van deze hypothetische oplossingen zouden wel het nadelige gevolg kunnen hebben dat de spray te vroeg verdampt vooraleer de spraydruppels zich hebben kunnen afzetten op het substraat, waardoor er mogelijk een slecht hechtende coating zou ontstaan.

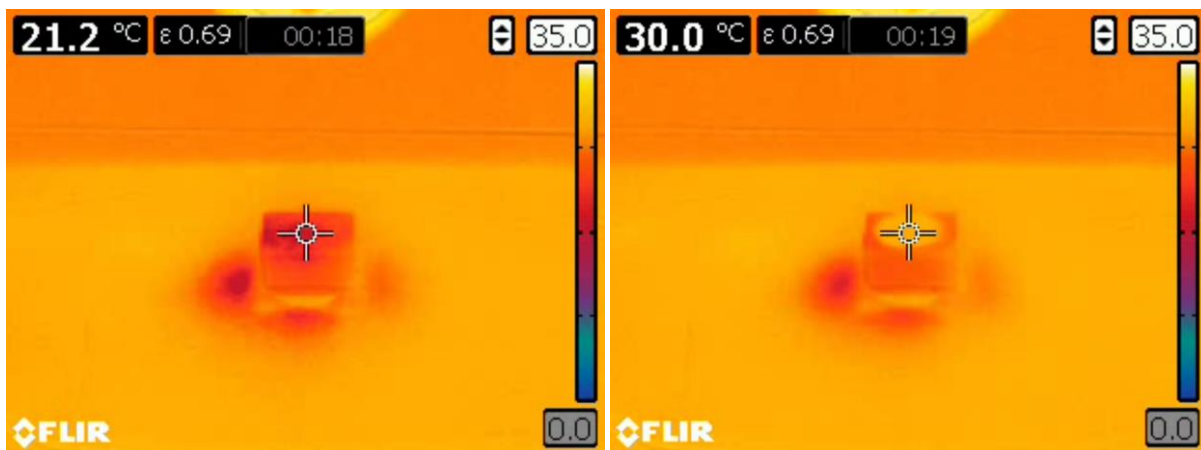
Ook was de creatie van een onderdruk tijdens dit onderzoek gelimiteerd tot de maximale capaciteit van de PC-ventilator. Het is mogelijk dat het effect nog meer positief beïnvloed zou kunnen worden indien er een grotere onderdruk zou kunnen aangelegd worden. Op die manier bestaat de mogelijkheid dat de spray door de Impact nozzle met het gebruik van de stikstofgasstroom nog meer afgebogen zou kunnen worden, waardoor er misschien grotere indringdieptes realiseerbaar zijn. Verder zou de convectie doorheen het substraat nog meer bevorderd worden, waardoor er mogelijk hogere debieten kunnen instelbaar zijn.

Verder waren de omstandigheden voor het uitvoeren van de proeven met beweging van het substraat niet optimaal. De orbital shaker voert circulaire bewegingen uit, waardoor het moeilijk regelbaar is op welke celwanden er een coatinglaag wordt afgezet. Indien er een proces ontwikkeld zou worden dat perfect afgestemd is om de celwanden tegen de spray op te forceren op een zeer precieze wijze, biedt de techniek om het substraat te bewegen ten opzichte van de spray toch nog mogelijk een oplossing.

4.2.3. Substraten met een hogere CPSI

Na afloop van het hoofddoel van het onderzoek, namelijk het spraycoaten van substraten met een CPSI van 400, werden er ook testen uitgevoerd op het spraycoaten van substraten met een CPSI van 900. Omdat er bij de substraten met een CPSI van 400 de beste resultaten werden verkregen met het gebruik van het luchtzuigsysteem, werd deze ook hier gebruikt. Dit gebeurde natuurlijk in combinatie met het gebruik van de Impact nozzle met inerte gasstroom. Het uitgevoerde DoE-experiment voor de optimumbepaling bij deze 10 mm hoge substraten, samen met de optimale parameters, zijn terug te vinden in Bijlage B.

Uit de uitgevoerde proeven bleek dat het debiet bij het spraycoaten nog hoger kon ingesteld worden in vergelijking met de substraten met een CPSI van 400. Dit kan verklaard worden aan de hand van Figuur 4.1.



Figuur 4.1: Warmtecamerabeelden bij het spraycoaten van een 900 CPSI substraat na 5 s sprayen (links) en na 1 s niet sprayen (rechts)

Net zoals in de rest van het verloop van het onderzoek, werd er ook hier gebruik gemaakt van een sprayprogramma waarbij er 5 s gesprayd wordt en 5 s niet. Het grote verschil was dat er bij het spraycoaten van de substraten van 400 CPSI pas na 5 s een temperatuur werd bereikt die in de buurt lag van de omgevingstemperatuur, terwijl dat bij deze substraten al na minder dan 1 s was. Door de dunnere celwanden van deze structuur (2 milli-inch) gebeurt de warmteoverdracht via convectie veel sneller als er lucht getransporteerd wordt door de cellen, wat dan ook heel duidelijk is te zien op bovenstaande figuur.

Ondanks de veel kleinere celstructuur van deze substraten, werd er toch een aanzienlijke indringdiepte behaald bij het spraycoaten. Een doorsnede van een substraat gecoat met de optimale parameters wordt getoond op Figuur 4.2.



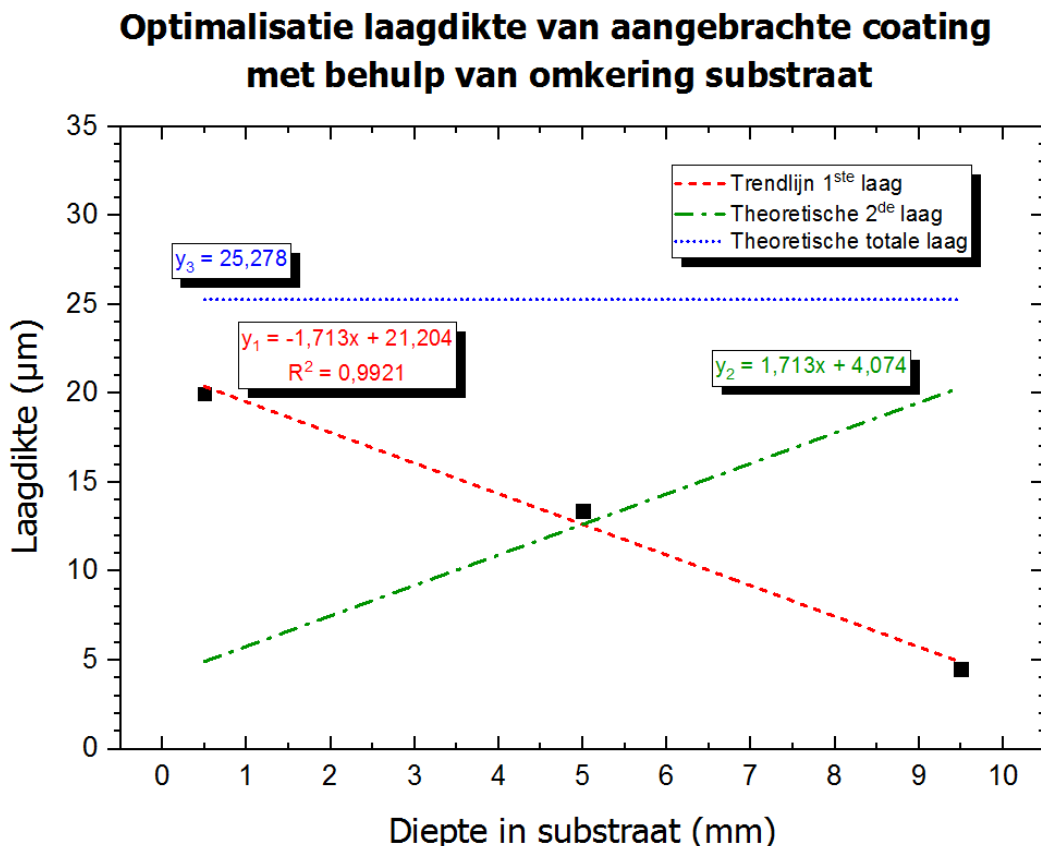
Figuur 4.2: Doorsnede van een sample met een CPSI van 900 en een hoogte van 10 mm dat gespraycoat is met de optimaal gevonden parameters

Op deze doorsnede is er te zien dat er zelfs bij een veel meer vernette structuur een aanzienlijke afzetting van de coating is op het substraat. Hierdoor kan er besloten worden dat het ultrasoon spraycoaten ook kan gebruikt worden voor het coaten van nog fijnere en complexe structuren. Verder onderzoek kan hier dus mogelijk op verder gaan. Dit kan zowel voor het coaten van honeycombstructuren met een hoge CPSI, maar ook mogelijk voor het coaten van 3D-geprinte substraten.

4.2.4. Zorgen voor een constante laagdikte

Aan de hand van de diktemetingen van de coatinglaag die zijn uitgevoerd op het best gecoate sample met gebruik van de Impact nozzle met gasstroom en het luchtzuigsysteem, kan er volledig theoretisch en hypothetisch bepaald worden hoe men een laag zou kunnen aanbrengen met een constante dikte. Door de gemeten punten uit te zetten en er een lineaire regressie op te laten uitvoeren, wordt er een trendlijn bekomen met een R^2 van nagenoeg 1, wat wilt zeggen dat de punten een sterk lineair verband hebben met elkaar.

Indien het substraat van 10 mm hoog na de eerste coatinglaag zou omgedraaid en opnieuw gecoat worden, kan er eenzelfde rechte bekomen worden, maar dan georiënteerd in de andere richting. Indien er dan berekend wordt wat de totale laagdikte zou zijn, worden beide rechten gesuperponeerd en wordt er een constante laagdikte bekomen (Figuur 4.3). De berekeningen voor het bekomen van de vergelijkingen van deze rechten kunnen teruggevonden worden in Bijlage C.



Figuur 4.3: Grafische voorstelling van de optimalisatie van de laagdikte met behulp van de omkering van het substraat

Volgens deze berekeningen is er op deze wijze een totale coatingdikte haalbaar van ongeveer 25 µm.

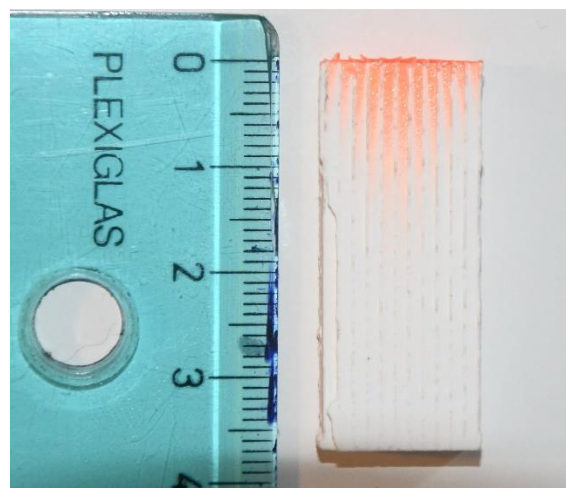
Bij deze theoretische totale laagdikte moeten er wel enkele opmerkingen gemaakt worden. Ten eerste wordt er hier verondersteld dat de tweede afgezette laag exact hetzelfde dikteverloop volgt als de eerste. Dit klopt als er verondersteld wordt dat de tweede coatinglaag opnieuw wordt afgezet op een volledig vlak substraat. Dat is echter niet het geval, aangezien er al een coatinglaag op het substraat zit met een dikteverloop. Deze laag is wel relatief dun, waardoor dit effect wellicht verwaarloosd mag worden.

Daarbij mag er niet vergeten worden dat men waarschijnlijk uiteindelijk alle celwanden wenst te coaten. Hierbij moet het substraat steeds een kwartslag geroteerd worden. In hoofdstuk 3 werd er aangehaald dat ook steeds de aanliggende celwanden steeds worden gecoat naast de celwand waarop de spray voornamelijk gericht is. Daardoor moet deze extra afzetting ook in rekening worden gebracht.

Ten slotte is dit volledig hypothetisch en is dit uitgerekend op één staal dat met de SEM geanalyseerd werd. Om deze redenen is er verder onderzoek nodig om dit beter in kaart te kunnen brengen en zo mogelijk ook te optimaliseren.

4.2.5. Industrialisatie

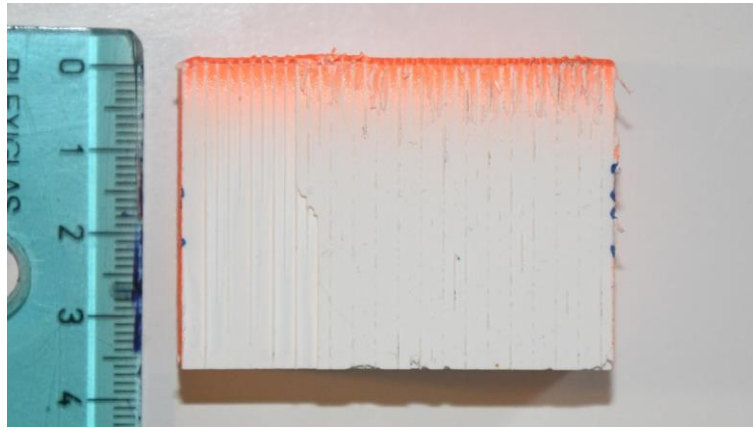
Ook naar industrialisatie toe werden de eerste testen uitgevoerd tijdens dit onderzoek. Hierbij werd er allereerst getest wat de indringdiepte is van de coating op hogere substraten van 15 x 15 x 40 mm (l x b x h). Dat gaf het resultaat dat te zien is op Figuur 4.4.



Figuur 4.4: Indringdiepte bij het spraycoaten van een hoger substraat zonder het gebruik van het luchtzuigsysteem

Merk hierbij op dat hier het gebruik van de luchtzuigmodule achterwege wordt gelaten, omdat in een volgende stap de nozzle zou bewegen over een groter substraat waarbij er toch geen onderdruk kon aangelegd worden met de proefopstelling die was ontworpen voor dit onderzoek.

Vervolgens werd er een bewegingspatroon ontwikkeld om een groter substraat te kunnen coaten van 50 x 50 x 40 mm (l x b x h). De methode om dat spraypatroon te bekomen, is terug te vinden in Bijlage D. De verkregen coating aan de binnenkant van de cellen na het uitvoeren van het continue programma wordt getoond op Figuur 4.5.



Figuur 4.5: Doorsnede van een groot sample dat gespraycoat werd door middel van een continu proces

Op deze figuur is er duidelijk te zien dat de indringdiepte kleiner is dan wanneer de nozzle niet bewogen wordt. Dit kan te wijten zijn aan de te hoge bewegingssnelheid van de nozzle. Vandaar dat verder onderzoek interessant kan zijn voor het optimaliseren van dit continue coatingproces.

Dit proces was verder ook zeer tijdsintensief. Vandaar dat er in de industrie gebruik zou kunnen gemaakt worden van een hele reeks Impact nozzles langs elkaar, zoals hieronder wordt weergegeven (Figuur 4.6).



Figuur 4.6: Set-up van verschillende Impact nozzles naast elkaar om grotere oppervlaktes te spraycoaten [64]

Bibliografie

- [1] R. Renugadevi, V. Rajkumar, en R. K. A, "International Journal of Aerospace and Mechanical Engineering MODELLING AND ANALYSIS OF DAMPING EFFECT IN EXHAUST SYSTEM USING ANSYS International Journal of Aerospace and Mechanical Engineering", vol. 3, nr. 5, pp. 38–43, 2016.
- [2] E. Sato en T. Tanoue, "Present and Future Trends of Materials for Automotive Exhaust System". pp. 13–19, 1995.
- [3] R. M. Heck en R. J. Farrauto, "Automobile exhaust catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 221, nr. 1–2, pp. 443–457, nov. 2001.
- [4] "Catalytic Coating & Materials". [Online]. Beschikbaar op: https://www.dieselnet.com/tech/cat_mat.php. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [5] R. J. Farrauto, S. T. Gulati, en R. M. Heck, "The preparation of Catalytic Materials: Carriers, Active Components and Monolithic Substrates", *Catal. Air Pollut. Control Commer. Technol.*, pp. 24–38, 2013.
- [6] "Over VITO". [Online]. Beschikbaar op: <https://vito.be/nl/over-vito>. [Geraadpleegd: 10-nov-2017].
- [7] "Over VITO". [Online]. Beschikbaar op: <https://vito.be/nl/over-vito>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [8] "About imo-imomec". [Online]. Beschikbaar op: <http://www.uhasselt.be/UH/IMO/About-IMO-IMOMECC>. [Geraadpleegd: 10-nov-2017].
- [9] "FUNCTIONAL MATERIALS ENGINEERING (FME)". [Online]. Beschikbaar op: [https://www.uhasselt.be/UH/IMO/Visit-the-groups/Functional-materials-engineering-\(FME\).html](https://www.uhasselt.be/UH/IMO/Visit-the-groups/Functional-materials-engineering-(FME).html). [Geraadpleegd: 10-nov-2017].
- [10] J. Riemer, "Ultrasonic spray coating of nanoparticles", 2011, pp. 26–28.
- [11] O. US EPA, "History of Reducing Air Pollution from Transportation in the United States".
- [12] M. N. Rao en H. V. Rao, "Chapter 2: Sources and Classification of Air Pollutants", in *Air pollution*, New Delhi: McGraw-Hill, 1988, pp. 4–12.
- [13] J. M. Pardiwala, F. Patel, en S. Patel, "Review paper on Catalytic Converter for Automotive Exhaust Emission", *Int. Conf. Curr. Trends Technol. 'NUICONE-2011'*, nr. x, pp. 1–6, 2011.
- [14] A. Bawdekar, S. Singh, R. Kumar, en M. Kaur, "A Detailed Study on CATALYTIC CONVERTER – A Review Paper", pp. 329–333, 2016.
- [15] J. R. Richards, "NOx Formation in Combustion Processes", in *Control of Nitrogen Emissions*, Research Triangle Park, NC: Environmental Research Center, 2000, pp. 2-5,2-6.
- [16] R. Foust, "Photochemical Smog". [Online]. Beschikbaar op: <http://mtweb.mtsu.edu/nchong/Smog-Atm1.htm>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [17] K. Wark, G. Warner, en W. Davis, "10. Mobile sources", in *Air pollution and its control*, Knoxville: Pearson, 1997, p. 489.
- [18] R. M. Harrison, "Pollution : causes, effects and control", Royal Society of Chemistry, 2001, p. 221.
- [19] Y. Traa, B. Burger, en J. Weitkamp, "Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO x with hydrocarbons", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 30, pp. 3–41, 1999.

- [20] "Cellular Monolith Substrates". [Online]. Beschikbaar op: https://www.dieselnet.com/tech/cat_substrate.php.
- [21] F. Händle, "Production of Honeycomb Catalyst Carriers", in *Extrusion in Ceramics*, Muhlack: Springer, 2009, pp. 251–260.
- [22] S. Lee, C. Bae, Y. Lee, en T. Han, "Effects of Engine Operating Conditions on Catalytic Converter Temperature in an SI Engine", 2002.
- [23] C. Gable en S. Gable, "What Is Spark Ignition?", 2017. [Online]. Beschikbaar op: <https://www.thoughtco.com/what-is-spark-ignition-85381>. [Geraadpleegd: 09-jun-2018].
- [24] "Ultrasonic Atomization Technology". [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/ultrasonic-nozzle-technology/>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [25] "General Information: Spray Procedure (Technical Information Sheet)", 2013. [Online]. Beschikbaar op: https://www.valsparindustrialmix.com/americas/en/downloads/G7_Spray_Procedure_USA.pdf. [Geraadpleegd: 10-jun-2018].
- [26] "Drop Size and Distribution". [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/drop-size-and-distribution/>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [27] P. B. Kowalczyk en J. Drzymala, "Physical meaning of the Sauter mean diameter of spherical particulate matter", *Part. Sci. Technol.*, vol. 34, nr. 6, pp. 645–647, 2016.
- [28] F. Liang-Shih en Z. Chao, "Size and Properties of Particles", in *Principles of Gas-Solid Flows*, 1ste ed., Ohio: Cambridge University Press, 1998, p. 6.
- [29] "Ultrasonic Spray Shaping". [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/spray-shaping/>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [30] "Supplemental Impact Guide for Systems Utilizing Impact Air Shaping Jets".
- [31] "Impact Ultrasonic Nozzle". [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/impact/>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [32] "AccuMist Ultrasonic Nozzle". [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/accumist/>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [33] Sono-Tek, "AccuMist Fact Sheet", 2003.
- [34] "Vortex Ultrasonic Nozzle". [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/vortex/>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [35] "Photoresist Coating System for Semiconductor Lithography - Sono-Tek Corporation". [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/photoresist-coating-system-for-semiconductor-lithography/>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [36] "Impact - Controllable Ultrasonic Atomized Spray for Uniform Coatings (data sheet)".
- [37] "Vortex ultrasonic nozzle (data sheet)".
- [38] "ExactaCoat Programmable Coater (data sheet)", 2008.
- [39] M. Linzas en S. Slegers, "Het reduceren van de oppervlakteruwheid van additive manufacturing producten met behulp van ultrasoon spraycoaten", Universiteit Hasselt, 2017.
- [40] "TECHNICAL DATA SHEET - Radglo® GF(S)", 2017.
- [41] "RADGLO® GF / GFS SERIES - Technical Information GF and GFS series", 2012.

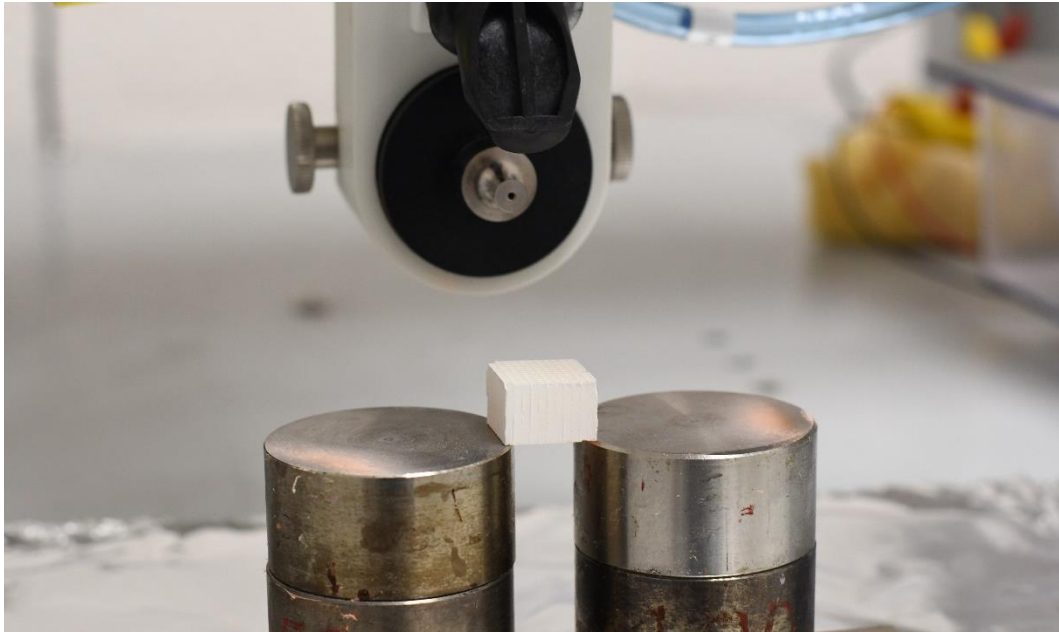
- [42] “Sono-Tek Corporation to Exhibit ExactaCoat at SEMICON West 2011”, 2011. [Online]. Beschikbaar op: https://smtnet.com/news/index.cfm?fuseaction=view_news&news_id=10060. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [43] “ExactaCoatOP2 (data sheet)”, 2010.
- [44] C. L. Smith, “Reynolds number”, in *Basic process measurements*, Wiley, 2009, p. 272.
- [45] E. Loth en A. J. Dorgan, “An equation of motion for particles of finite Reynolds number and size”, *Env. Fluid Mech*, vol. 9, pp. 187–206, 2009.
- [46] D. A. Vallero, “Particulate Matter Control Device Physics”, in *Fundamentals of Air Pollution*, 5de ed., Durham, North Carolina, 2014, pp. 838–839.
- [47] D. Lee, “Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer”, nr. July, 2014.
- [48] “How a Profilometer Works”. [Online]. Beschikbaar op: <https://www.nanoscience.com/technology/optical-profiler-technology/how-profilometer-works/>. [Geraadpleegd: 03-jun-2018].
- [49] “Quick Guide to Precision Measuring Instruments: SurfTest (Surface Roughness Testers)”.
- [50] “QUICK GUIDE TO SURFACE ROUGHNESS MEASUREMENT Reference guide for laboratory and workshop”, 2016.
- [51] “Surface texture is the nature of a surface”, 2016. [Online]. Beschikbaar op: <http://tolerancing.net/engineering-drawing/surface-texture.html>. [Geraadpleegd: 03-jun-2018].
- [52] “DektakXT Stylus Profiler - 10th Generation Stylus Profiling System”.
- [53] Y. Yuan en T. R. Lee, “Contact Angle and Wetting Properties”, 2013, pp. 3–34.
- [54] “OCA 15EC”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.dataphysics.de/2/start/products/contact-angle-measuring-and-contour-analysis-systems/oca-measuring-instruments/oca-15ec/>. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [55] V. Karneichyk, “Infrared and thermal imaging design”, 2015. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.opticsforhire.com/blog/2015/7/15/design-of-ir-lenses>. [Geraadpleegd: 03-jun-2018].
- [56] P. Battalwar, J. Gokhale, en U. Bansod, “Infrared Thermography and IR Camera”, *International J. Res. Sci.*, pp. 9–14.
- [57] V. Karneichyk, “Infrared and thermal imaging design”, 2015. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.opticsforhire.com/blog/2015/7/15/design-of-ir-lenses>. [Geraadpleegd: 10-jun-2018].
- [58] “Flir e40 Thermal Imaging Camera”. [Online]. Beschikbaar op: https://ajaxrentals.com/rental-instruments/product/flir-e40-thermal-imaging-camera/category_pathway-78. [Geraadpleegd: 21-mei-2018].
- [59] K. S. Saladin en S. E. Miller, “Light Microscopy”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.biologyreference.com/La-Ma/Light-Microscopy.html>. [Geraadpleegd: 10-jun-2018].
- [60] S. Swapp, “Scanning Electron Microscopy (SEM)”. [Online]. Beschikbaar op: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html. [Geraadpleegd: 11-jun-2018].

- [61] "Scanning Electron Microscopy (SEM)". [Online]. Beschikbaar op: <https://www.gla.ac.uk/schools/ges/researchandimpact/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/>. [Geraadpleegd: 11-jun-2018].
- [62] "SEM Technology Overview – Scanning Electron Microscopy". [Online]. Beschikbaar op: <http://www.nanoimages.com/sem-technology-overview/>. [Geraadpleegd: 11-jun-2018].
- [63] A. K. M. Mohiuddin en M. Nurhafez, "Experimental Analysis and Comparison of Performance Characteristics of Catalytic Converters Including Simulation", vol. 2, nr. 1, pp. 1–7, 2007.
- [64] "New TCO Spray Pyrolysis System Provides Cost Effective Alternative to Solar Manufacturers", 2012. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/new-tco-spray-pyrolysis-system-provides-cost-effective-alternative-to-solar-manufacturers/>. [Geraadpleegd: 07-jun-2018].

Bijlagen

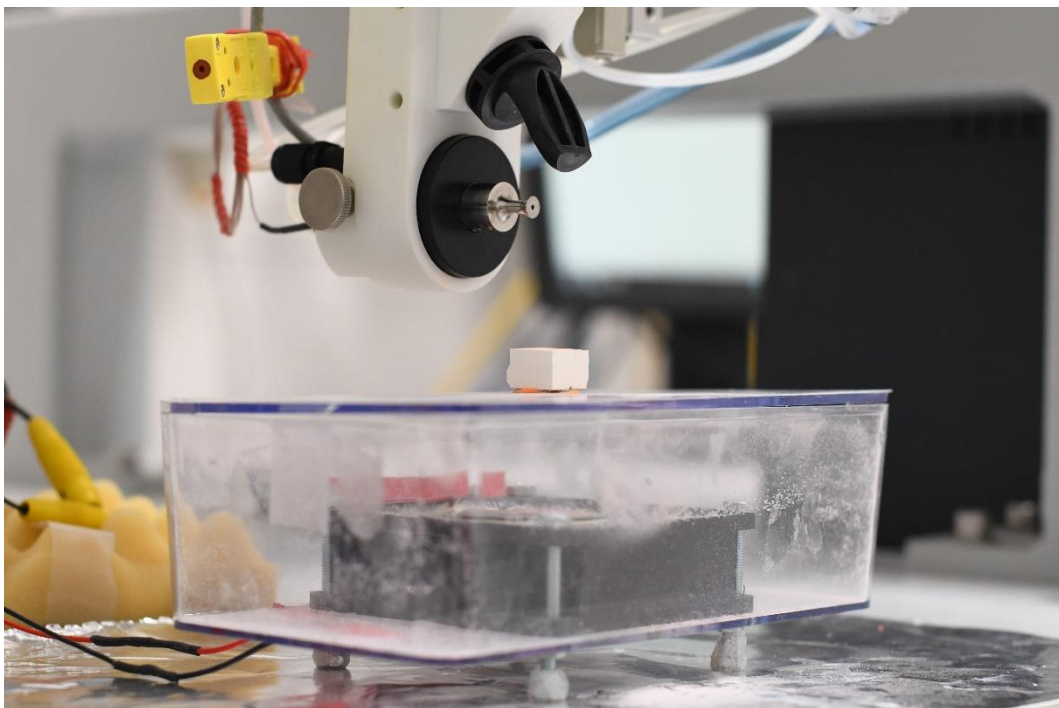
Bijlage A: Praktische proefopstellingen

A.1. Bepaling van de beste nozzle



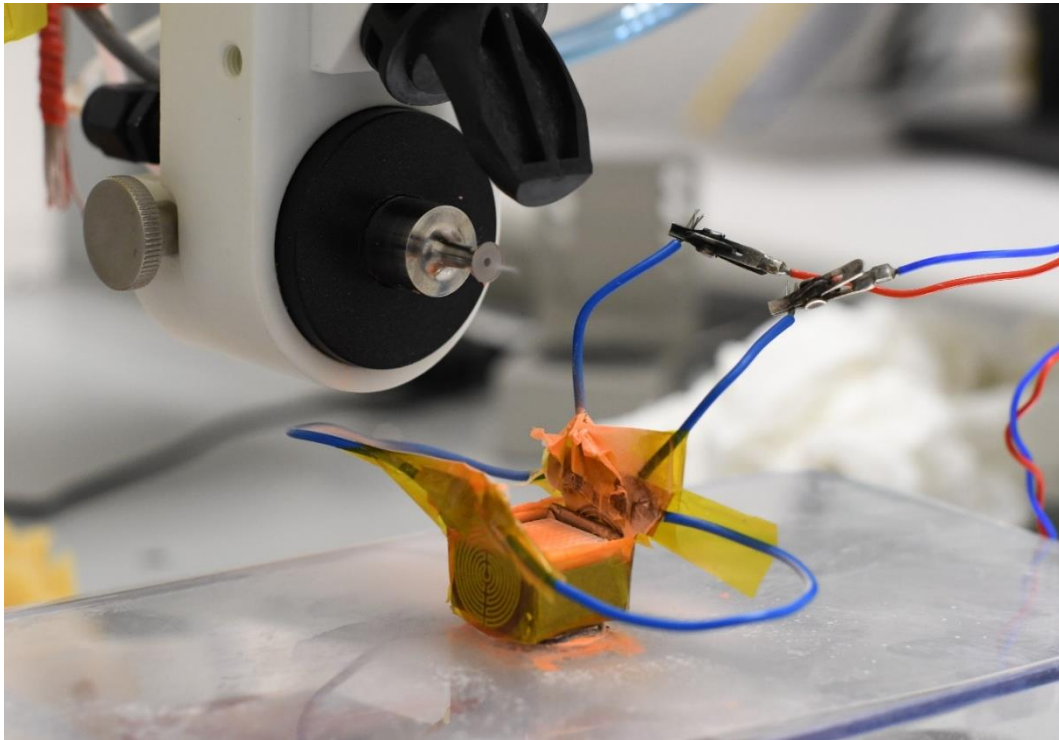
Figuur A.1: Proefopstelling bij de bepaling van de beste nozzle

A.2. Luchtzuigsysteem



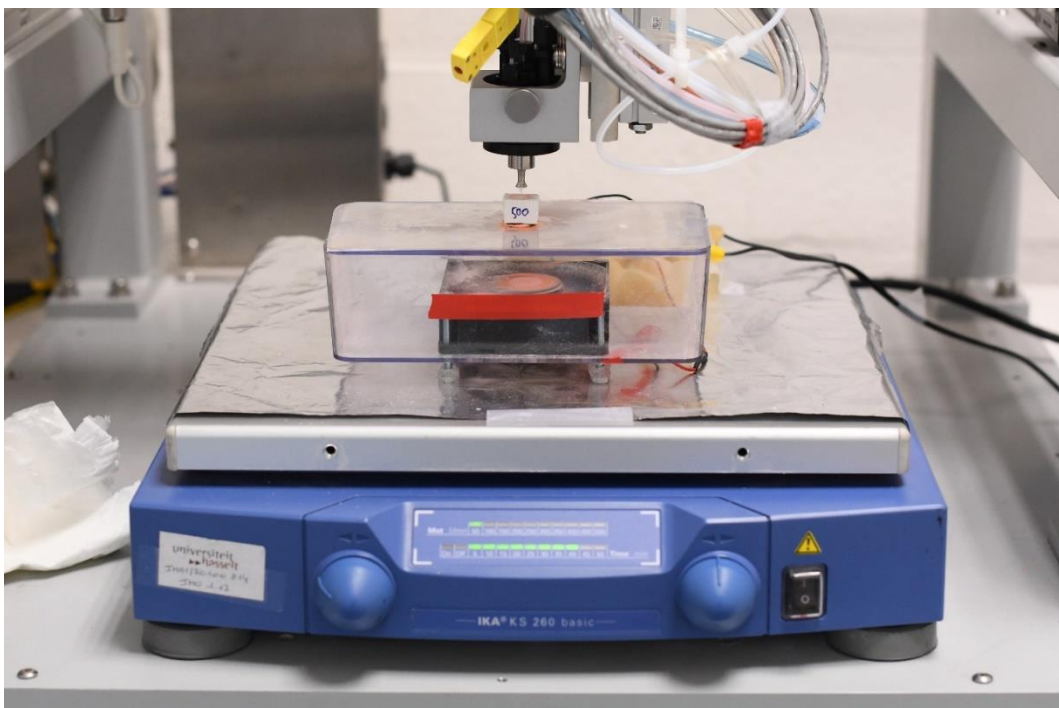
Figuur A.2: Proefopstelling bij het gebruik van het luchtzuigsysteem

A.3. Verwarmingsmodule



Figuur A.3: Proefopstelling bij het gebruik van het verwarmingselement

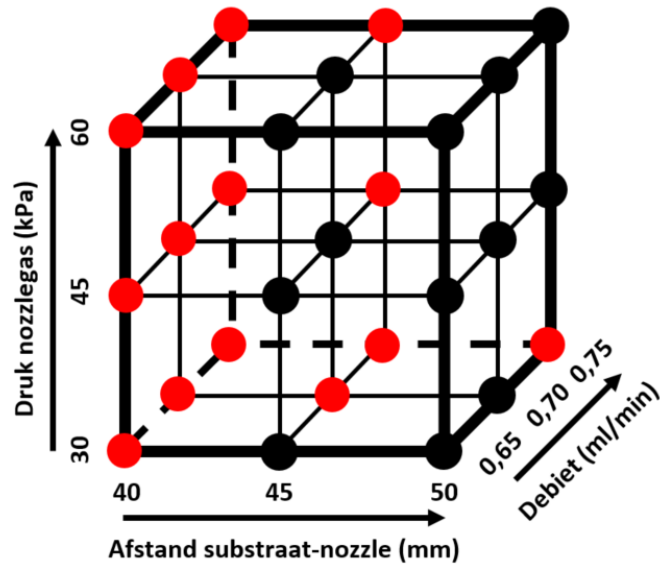
A.4. Orbital shaker



Figuur A.4: Proefopstelling bij het gebruik van de orbital shaker

Bijlage B: Optimumbepaling bij ultrasoon spraycoaten van 900 CPSI

Net als de andere testen bij het spraycoaten van de samples van 400 CPSI met het gebruik van de luchtzuigmodule, werd hier ook een sprayduur van 300 s aangehouden. Aan de hand van enkele iteratieve testen kon er een 3³-experiment opgesteld en uitgevoerd worden (Figuur B.1).



Figuur B.1: Design of Experiments van een 3³-experiment bij substraten van 900 CPSI

Door de cross-secties met de gekleurde PVDF-laag te bestuderen, kon er besloten worden dat het staal met de parameters uit Tabel B.1 het diepst en dikst gecoat was.

Figuur B.1: Optimale parameters bij het spraycoaten van substraten met een CPSI van 900

Parameter	Waarde
Debiet (ml/min)	0,70
Afstand nozzle tot substraat (mm)	45
Sprayduur (s)	300
Druk stikstofgasstroom (kPa)	60

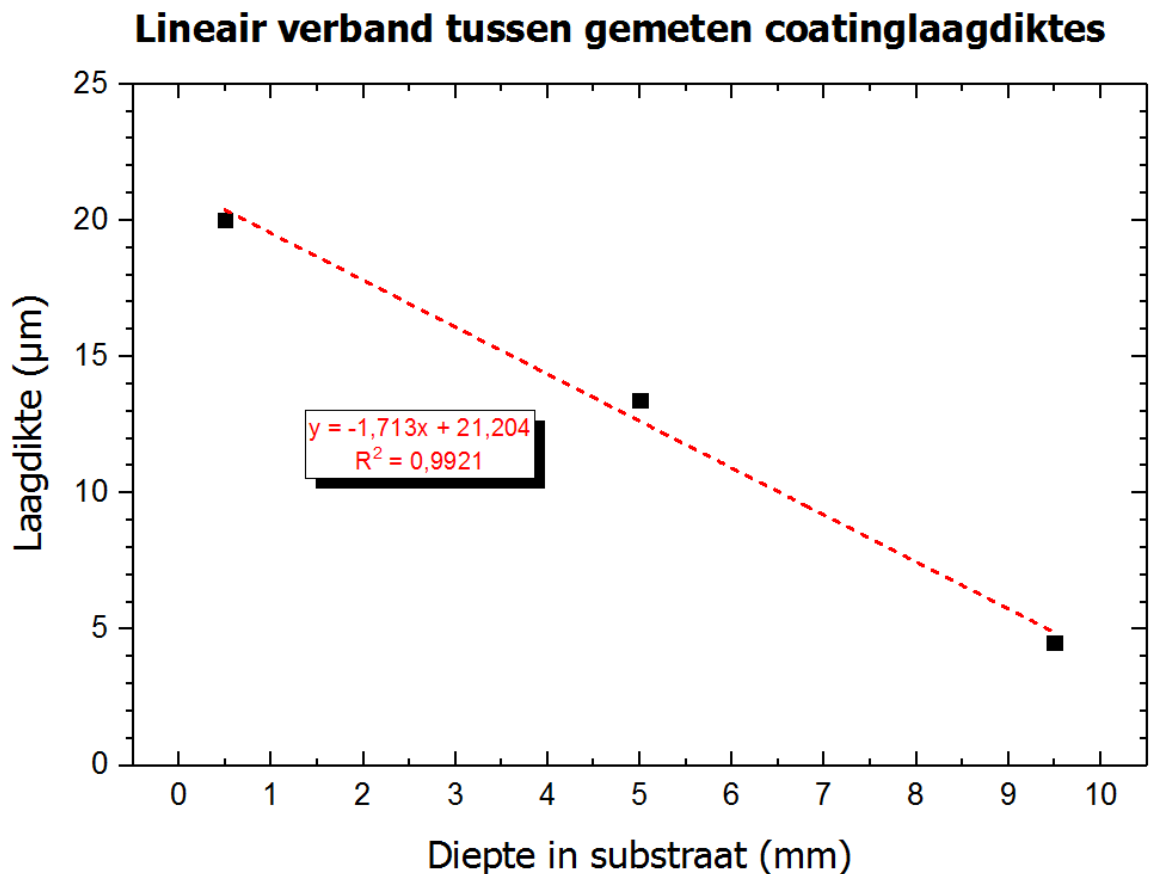
Bijlage C: Berekening optimalisatie laagdikte

De laagdiktes die worden gebruikt voor deze berekeningen zijn terug te vinden op Figuur 3.46.

Op elke meetplaats wordt er een gemiddelde genomen van deze coatingdiktes, waardoor de volgende tabel kan opgesteld worden.

Diepte substraat (mm)	Laagdikte (μm)
0,5	20,0
5,0	13,4
9,5	4,5

Aan de hand van deze gegevens kunnen de verschillende laagdiktes uitgezet worden in functie van de diepte in het substraat, wat zich vertaalt in de onderstaande figuur (Figuur C.1).



Figuur C.1: Lineaire verband tussen de gemeten coatingdiktes bij gebruik van luchtzuigsysteem

Door de veronderstelling te maken dat er door omkering van het substraat opnieuw dezelfde laag zal afgezet worden, maar dan met een omgekeerde oriëntatie, kan er een vergelijking opgesteld worden van dit hypothetische laagdikteverloop. De berekening van deze vergelijking wordt hieronder getoond.

$$\text{Rechte 1:} \quad y_1 = -1,713x + 21,204 \quad (\text{C.1})$$

$$\text{In midden cel:} \quad y_1 = -1,713 \cdot 5 + 21,204 = 12,639 \quad (\text{C.2})$$

$$\text{Rechte 2:} \quad y_2 = 1,713x + b \quad (\text{C.3})$$

$$\text{In midden cel:} \quad 12,639 = 1,713 \cdot 5 + b \quad (\text{C.4})$$

$$b = 4,074 \quad (\text{C.5})$$

$$y_2 = 1,713x + 4,074 \quad (\text{C.6})$$

Met:

- y_1 (μm): De laagdikte van de eerste coatinglaag volgens de trendlijn
- y_2 (μm): De laagdikte van de tweede theoretische coatinglaag
- x (mm): Diepte in het substraat

De verklaring bij deze berekeningen is dat beide coatinglagen verondersteld worden een exacte spiegeling te zijn van elkaar om de verticale as. Die spiegeling gebeurt dan theoretisch gezien in het midden, namelijk op 5 mm diep in het substraat.

Vervolgens worden beide vergelijkingen gesuperponeerd zodat de totale theoretische coatingdikte kan bepaald worden.

$$y_1 = -1,713x + 21,204 \quad (\text{C.7})$$

$$+ \quad y_2 = 1,713x + 4,074 \quad (\text{C.8})$$

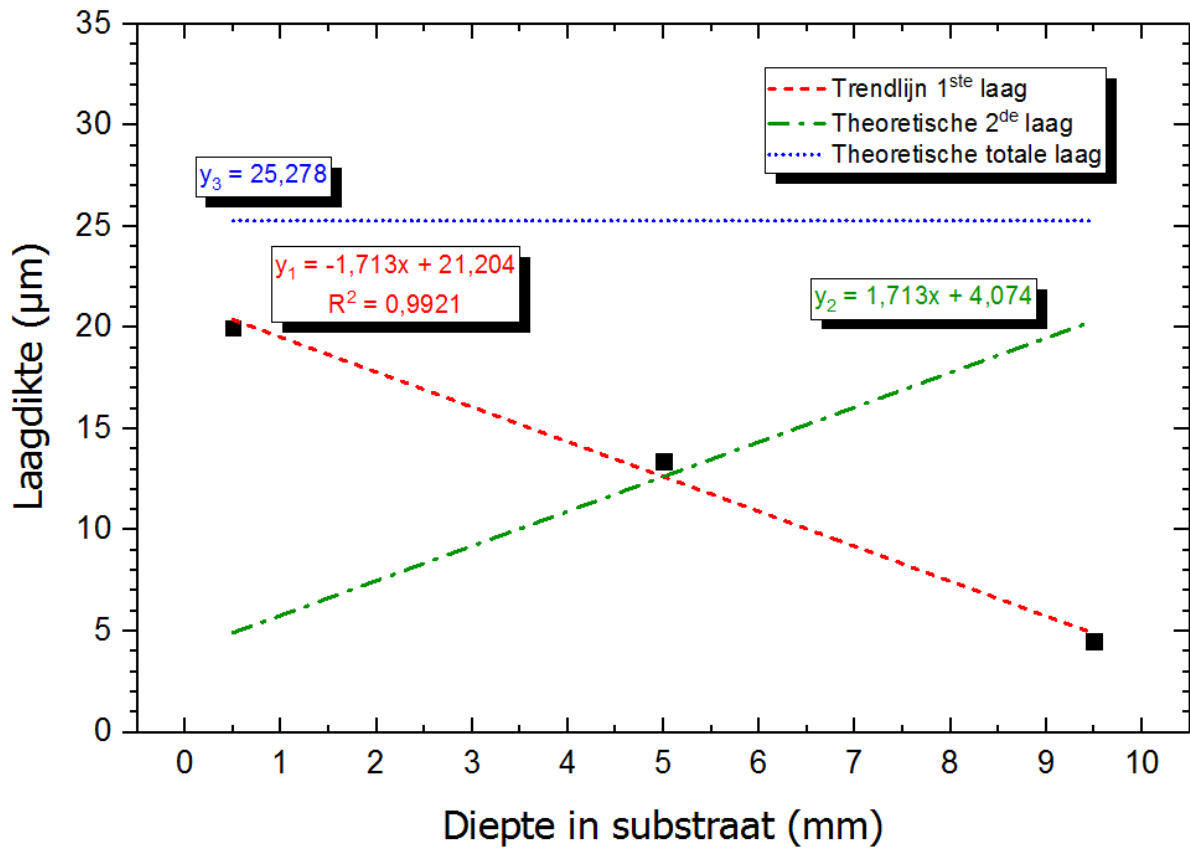
$$y_3 = 25,278 \quad (\text{C.9})$$

Met:

- y_3 (μm): De laagdikte van de totale theoretische coatinglaag

Bovenstaande vergelijkingen van de berekende rechten, samen met de trendlijn die werd uitgezet in Figuur C.1, kunnen weergegeven worden op één grafische voorstelling zoals er op Figuur C.2 wordt getoond.

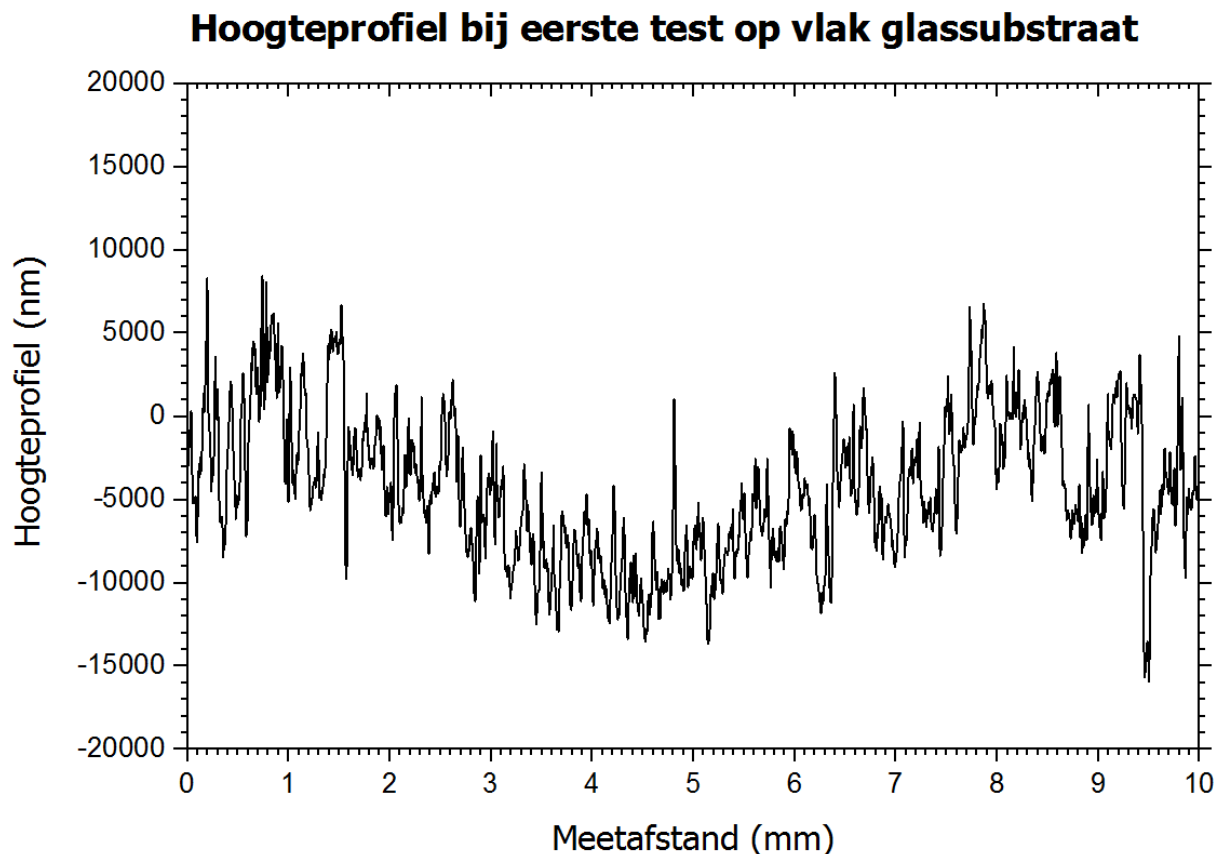
Optimalisatie laagdikte van aangebrachte coating met behulp van omkering substraat



Figuur C.2: Grafische voorstelling van de optimalisatie van de laagdikte met behulp van de omkering van het substraat

Bijlage D: Bewegingspatroon van de nozzle bij industrialisatie

Voor een geïndustrialiseerd proces na te bootsen op laboschaal, werd er een sprayprogramma ontwikkeld met beweging van de nozzle aan 5 mm/s. Hierbij werd eerst het programma getest op een vlak glassubstraat om de overlapping van de afgezette spraylagen te kunnen optimaliseren. Initieel werd dit gerealiseerd door de nozzle coatinglagen parallel van mekaar te laten afzetten met een spatiëring¹⁹ van 10 mm. Als er op deze afgezette laag een profilometrische meting werd uitgevoerd, loodrecht op de bewegingslijnen van de gedeponeerde spray, werd het volgende hoogteprofiel verkregen (Figuur D.1).

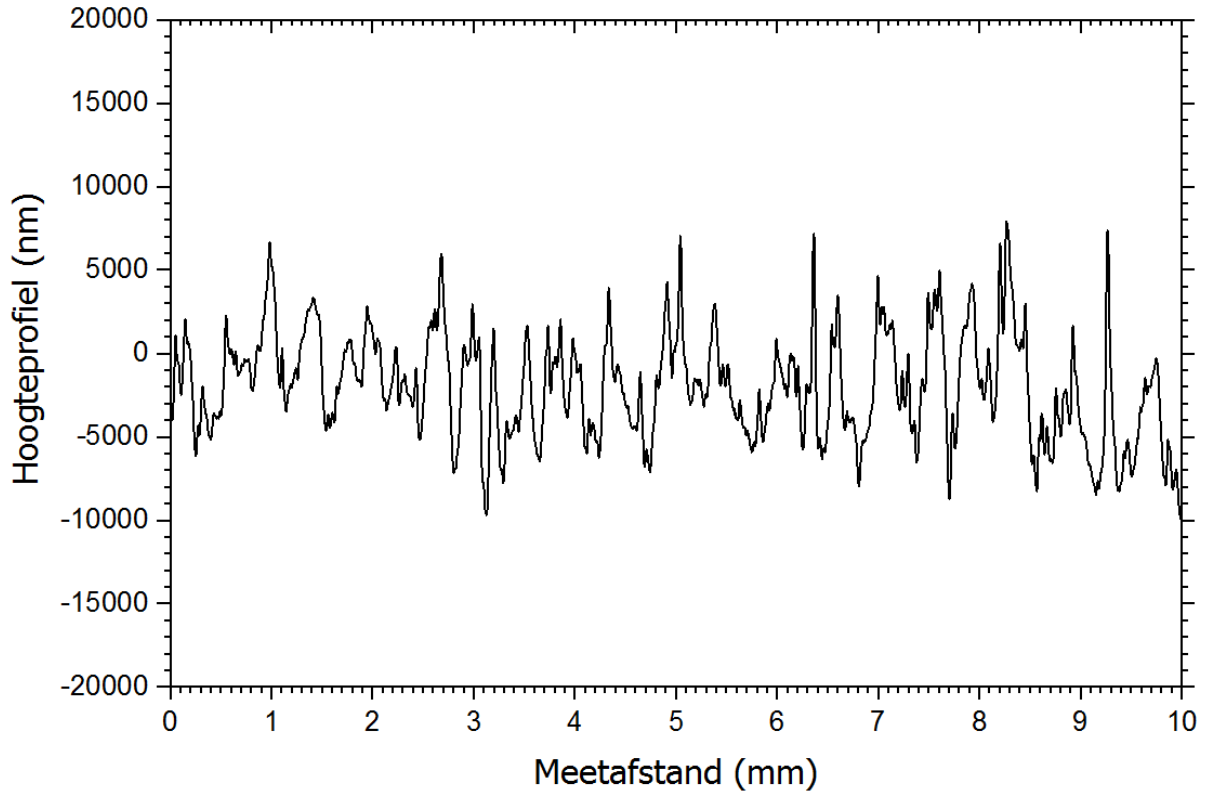


Figuur D.1: Hoogteprofiel bij een sprayprogramma met bewegende nozzle met een spatiëring van 10 mm

Uit bovenstaand profiel kon er afgeleid worden dat er minder dik gecoate plaatsen waren met het gebruik van een spatiëring bij iedere lijn van 10 mm. Om deze reden werd het lijnenpatroon van het programma zodanig gekozen dat de nozzle nog maar telkens 5 mm per lijn opschoof in plaats van 10 mm. Met dit programma werd het volgende profiel bekomen (Figuur D.2).

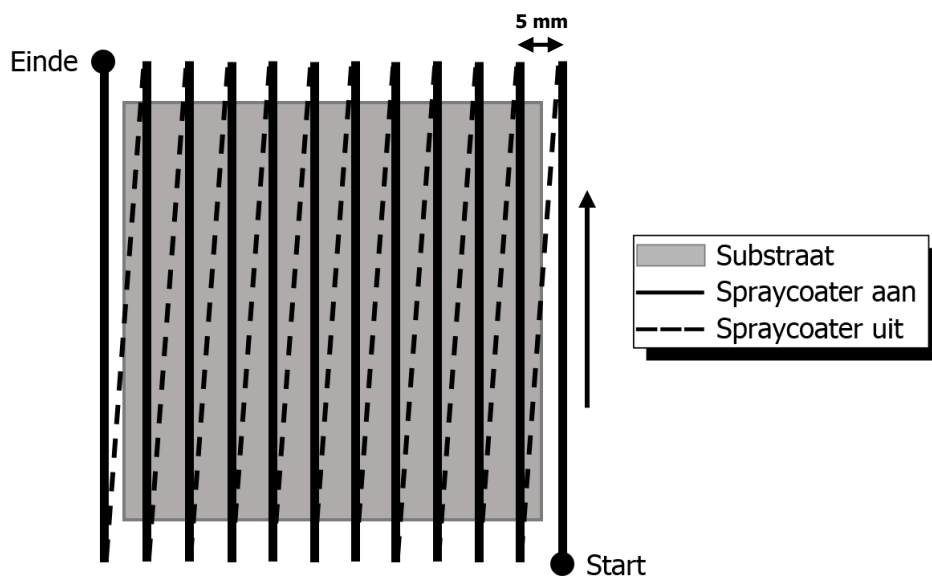
¹⁹ Met de spatiëring wordt er verwezen naar de positie van de nozzle, niet de afgezette coatinglagen.

Hoogteprofiel bij tweede test op vlak glassubstraat



Figuur D.2: Hoogteprofiel bij een sprayprogramma met bewegende nozzle met een spatiëring van 5 mm

Op dit profiel is er te zien dat er geen plaatsen meer zijn in de afgezette laag met opvallend dunnere of dikkere plaatsen. Om die reden werd er een programma opgesteld waarbij er steeds een spatiëring per lijn werd aangehouden van 5 mm (Figuur D.3).



Figuur D.3: Hoogteprofiel bij een sprayprogramma met bewegende nozzle met een spatiëring van 5 mm

Auteursrechtelijke overeenkomst

Ik/wij verlenen het wereldwijde auteursrecht voor de ingediende eindverhandeling:
Onderzoek naar het aanbrengen van een coating op keramische monolieten via ultrasoon spraycoaten

Richting: **master in de industriële wetenschappen: chemie**
Jaar: **2018**

in alle mogelijke mediaformaten, - bestaande en in de toekomst te ontwikkelen - , aan de Universiteit Hasselt.

Niet tegenstaand deze toekenning van het auteursrecht aan de Universiteit Hasselt behoud ik als auteur het recht om de eindverhandeling, - in zijn geheel of gedeeltelijk -, vrij te reproduceren, (her)publiceren of distribueren zonder de toelating te moeten verkrijgen van de Universiteit Hasselt.

Ik bevestig dat de eindverhandeling mijn origineel werk is, en dat ik het recht heb om de rechten te verlenen die in deze overeenkomst worden beschreven. Ik verklaar tevens dat de eindverhandeling, naar mijn weten, het auteursrecht van anderen niet overtreedt.

Ik verklaar tevens dat ik voor het materiaal in de eindverhandeling dat beschermd wordt door het auteursrecht, de nodige toelatingen heb verkregen zodat ik deze ook aan de Universiteit Hasselt kan overdragen en dat dit duidelijk in de tekst en inhoud van de eindverhandeling werd genotificeerd.

Universiteit Hasselt zal mij als auteur(s) van de eindverhandeling identificeren en zal geen wijzigingen aanbrengen aan de eindverhandeling, uitgezonderd deze toegelaten door deze overeenkomst.

Voor akkoord,

Loyen, Arno

Datum: **11/06/2018**