

Möglichkeiten der Plastizit tseinstellung über unterschiedliche Wirkmechanismen von Additiven

(veröffentlicht in cfi / Ber. DKG 74, No.1-2/98 in englischer Sprache)

1. Einleitung

"Plastizität ist wie die Ehrlichkeit: etwas undefinierbares, was man jedoch mit bestimmten Eigenschaften verknüpft."

Scott Blair hat mit dieser These die Vielschichtigkeit des Zusammenhangs sehr passend wiedergegeben. Wird nun versucht, das Phänomen Plastizität zu beschreiben oder sogar zu beeinflussen, ist es aber dennoch unumgänglich, genauere Definitionen zu finden und zu verwenden, um die Plastifizierung von Massen zum Zweck der plastischen Formgebung optimieren zu können.

Die allgemein anerkannte Definition der Plastizität als einer Eigenschaft von Festkörpern, unter Einwirkung von äußeren Kräften Flieeffekte zu zeigen, die bei Wegnahme der Kräfte zu bleibenden Verformungen führen, ist vorerst für alle plastisch zu verformenden Massen angebracht. Aus dem Blickwinkel der Plastizit tsbeeinflussung ist aber eine klare Abgrenzung hinsichtlich der zu verarbeitenden Massen einerseits und des Formgebungsverfahrens andererseits vorzunehmen.

Die angewandten Formgebungsverfahren unterscheiden sich dabei in Bezug auf:

- Verformungsgeschwindigkeit
- Verformungskräfte in Abhängigkeit von Wassergehalt und Tonmineralanteil
- Bauteilgeometrie
- notwendigen maschinellen Aufwand
- Einsatz von Additiven

Die zu verarbeitenden Massen können natürlich plastische (bildsame) Massen oder unplastische Massen sein. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Verarbeitungsfeuchte.

Sind die Einflussfaktoren auf die stoffliche Eigenschaft Plastizität und deren Unterschiede hinsichtlich differierender Rohstoffe und verschiedener Formgebungsverfahren erkannt, ist es grundlegend möglich, die Verarbeitungseigenschaften natürlicher plastischer Massen zu optimieren oder ursprünglich unplastischen Massen die Fähigkeit zur plastischen Verformung zu verleihen.

Eine klare Unterscheidung der zu verformenden Massen sowie der verwendeten Formgebungsverfahren bildet also den Ausgangspunkt der Überlegungen. Die sich daraus ableitenden Anforderungen machen bei Kenntnis der chemischen und physikalischen Wirkmechanismen eine Entscheidung über den Einsatz von Additiven sowie die Auswahl des optimalen Additivs möglich.

2. Charakterisierung der Massen und Formgebungsverfahren

2.1. Charakterisierung der Massen

Den betrachteten Massen ist das Vorhandensein als heterogenes Stoffgemisch mit Wasser als fluider Phase gemeinsam. Als solche unterliegen sie bei einer plastischen Verformung den folgenden Einflussfaktoren:

- Art und Anteil der Feststoffphasen
- Anteil der fluiden Phase
- Korngröße und Korngrößenverteilung
- Kornform
- Ionenbelegung der Feststoffoberflächen
- Deformation und Kompaktierung sowie deren Geschwindigkeit

Je nach Werkstoff sowie dem für den jeweiligen Formgebungsprozess erforderlichen Wassergehalt ist der Einfluss der einzelnen genannten Faktoren auf den technologischen Schritt der Formgebung unterschiedlich zu bewerten.

Der Anteil der fluiden Phase für den betrachteten Bereich der Formgebung mit plastischen Eigenschaften liegt je nach Verfahren zwischen ca. 2 und 35 Masse -%.

Die Einteilung der Werkstoffe ergibt sich folgendermaßen [1]:

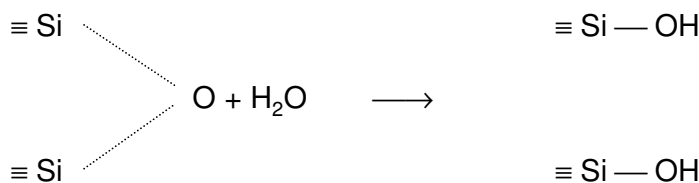
- silikatkeramische Werkstoffe
 - tonkeramische Werkstoffe (z.B. Dachziegel)
 - sonstige silikatkeramische Werkstoffe (z.B. Cordierit)
- oxidische Werkstoffe (z.B. Aluminiumoxid)
- nichtoxidische Werkstoffe (z.B. Siliciumcarbid)

2.2. Charakterisierung der Rohstoffoberfl achen

Zur Betrachtung der Oberflächen von Körnern in silikatkeramischen, oxidkeramischen und nichtoxidkeramischen Massen als Grenzflächen zwischen Festkörpern und Wasser als umgebende fluide Phase wird davon ausgegangen, dass die Ionen der äußeren Schicht des Festkörpers wegen ihres ungesättigten Bindungszustandes zur Ladungskompensation deformierbar sein müssen.

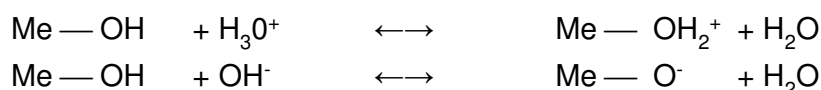
Da in einem Festkörper Umlagerungsprozesse zur Erzielung einer Ladungsneutralität nur sehr begrenzt möglich sind, wird diese Kompensation in wasserhaltigen Systemen durch die Anlagerung von H₂O-Molekülen erreicht. Bei den betrachteten Rohstoffen ist diese äußere Schicht aus O²⁻-Ionen aufgebaut, da diese im Vergleich zu den Kationen infolge ihrer größeren Polarisierbarkeit leichter deformierbar sind. Diese Ionen stammen entweder aus dem Aufbau der Kristalle selbst oder aus einer Anlagerung von Sauerstoff aus der Atmosphäre, welche zur ersten Absättigung durch Adsorption erfolgt.

In Kontakt mit Wasser ergibt sich beispielsweise für ein Metallion Me=Si⁴⁺ folgende chemische Reaktion:



Neben der auf der Oberfläche von Festkörpern vorhandenen Ladung infolge einer Grenzfläche entstehen auch neue Oberflächen durch mechanische Zerstörung der Festkörper. Auch die nach dem Bruch freiliegenden Bindungen haben ein starkes Bestreben, sich abzusättigen. Es ergibt sich die gleiche chemische Reaktion mit dem Unterschied, dass die Bindung zwischen dem Metallion (z.B. Si) und dem Sauerstoff aufgrund äußerer Krafteinwirkung teilweise aufgespalten ist.

Hieraus leitet sich ebenfalls das pH-Wert-abhängige Verhalten der Wechselwirkungen zwischen keramischen Partikeloberflächen, Wasser und chemischen Additiven, wie nachfolgend dargestellt, ab. [2]



2.3. Charakterisierung der Formgebungsverfahren

Die Formgebungsverfahren, in denen plastische Eigenschaften im weiteren Sinne erforderlich sind, gliedern sich wie folgt:

- uniaxiales Pressen
 - trocken, 2 - 6% Feuchte
 - halbnass, 5 - 9 % Feuchte
 - nass, 8 - 22 % Feuchte
- isostatisches Pressen
- Extrusion

Bild 1 gibt die bestehenden vielschichtigen Wechselwirkungen zwischen Formgebungsverfahren, Massezusammensetzung und Faktoren, die die plastische Verformung beeinflussen, wieder.

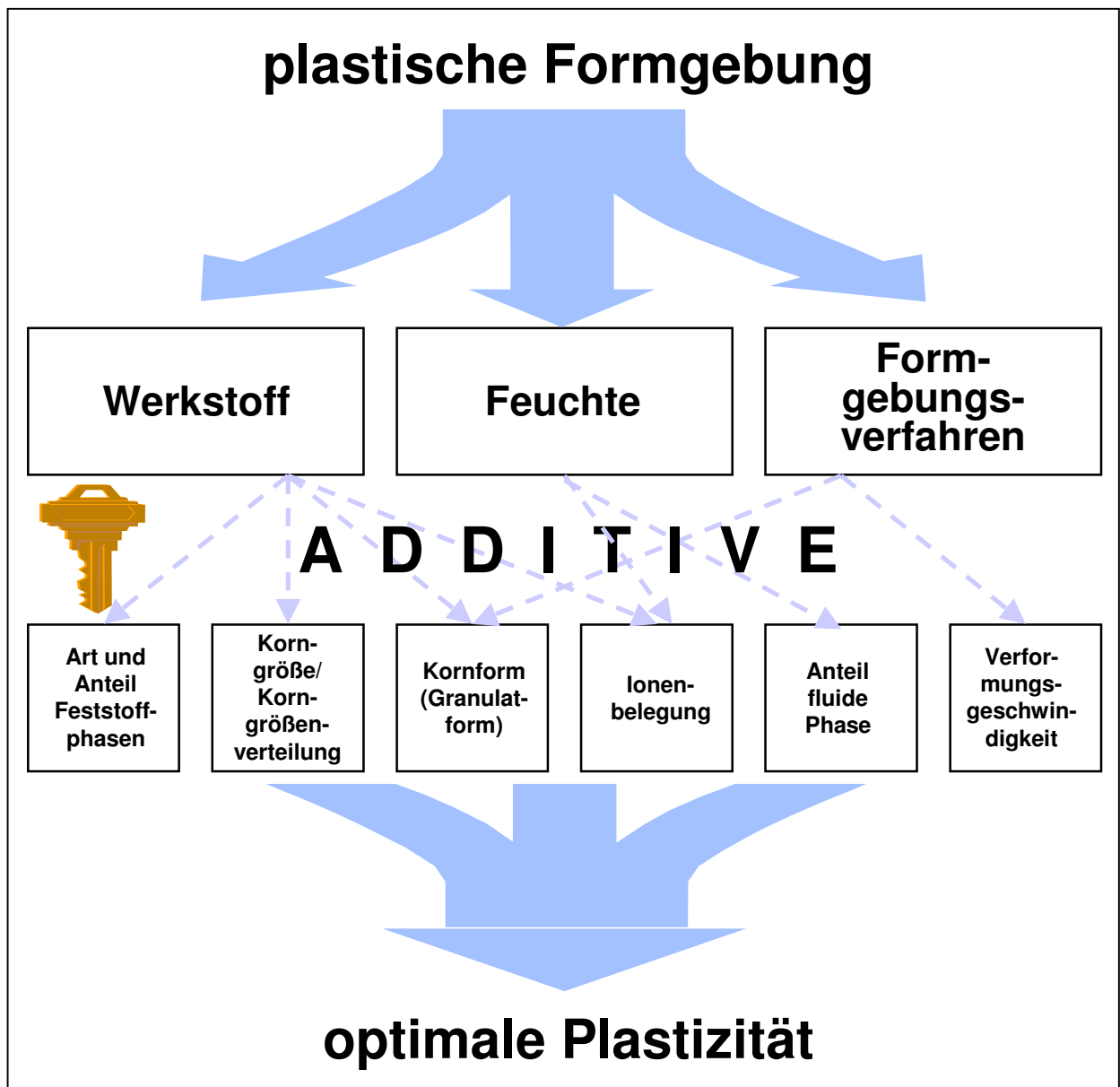


Abb. 1 Wechselwirkung zwischen Formgebungsfaktoren und Plastizität

3. Funktionen plastifizierender Additive

In Abhängigkeit der Kombination aus Werkstoff, Verarbeitungsfeuchte und Formgebungsverfahren ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die Wirkungsweise einzusetzender Additive. Für sehr viele Anwendungsgebiete ist der Einsatz von Additiven unabdingbar, um die Formgebung zu ermöglichen. Für andere können die Verarbeitungseigenschaften der Massen und damit auch die Eigenschaften der Fertigprodukte mit Hilfe von Additiven optimiert werden.

Plastifizierende Effekte können durch den Einsatz von Quellmitteln, Gleithilfsmitteln, Netzmitteln, Presshilfsmitteln, temporären Bindemitteln sowie Trennmitteln herbeigeführt werden. Ihr Einfluss auf die Masse kann sein:

- quellend (Quellmittel, temporäre Bindemittel)
- schmierend
 - innerhalb der Masse (Presshilfsmittel)
 - zwischen Masse und Werkzeug (Gleithilfsmittel, Trennmittel)
- benetzend (Netzmittel)

In vielen Fällen ist der positive Einfluss eines Additivs Ergebnis des gleichzeitigen Auftretens mehrerer Effekte. Anhand einiger Anwendungsbeispiele für die Produktion keramischer Erzeugnisse sollen die unterschiedlichen Funktionen von Additiven für die Formgebung hinsichtlich ihrer plastifizierenden Eigenschaften veranschaulicht werden.

Brennhilfsmittel

Werkstoff: Siliciumcarbid
 Formgebungsverfahren: uniaxiales Pressen - trocken
 Ziel: Optimierung der Plastizität:
 Verbesserung der Rieselfähigkeit
 Optimierung des Formfüllverhaltens
 Reduzierung des Dichtegradienten
 Funktion der Additive: Presshilfsmittel

Dachziegel

Werkstoff: tonkeramische Masse
 Formgebungsverfahren: uniaxiales Pressen - halbnass / nass
 Ziel: Optimierung der Plastizität:
 Plastifizierung im Sinne einer Anmachwasserreduzierung,
 d.h. Erreichen gleicher Plastizität mit geringerer Verarbeitungsfeuchte
 Funktion der Additive: Netzmittel

Isolator für die Elektrotechnik

Werkstoff: Cordierit / Steatit
 Formgebungsverfahren: uniaxiales Pressen - nass
 Ziel: Optimierung der Plastizität:
 verbessertes Fließen unter Druck,
 damit optimale Konturenschärfe sowie Reduzierung des Dichtegradienten
 Reduzierung der Klebeneigung an Ober- und Unterstempel
 Funktionen der Additive: Presshilfsmittel / Trennmittel

Tonerdeporzellan

Werkstoff:	silikatkeramisch oder oxidkeramisch
Formgebungsverfahren:	isostatisches Pressen
Ziel:	Optimierung der Plastizität: Reduzierung des Dichtegradienten spannungsfreie Verpressung
Funktionen der Additive:	Quellmittel / Presshilfsmittel

Tragrollen für Schnellbrand fen

Werkstoff:	Aluminiumoxid
Formgebungsverfahren:	Extrusion
Ziel:	Schaffung plastischer Eigenschaften: Formstabilität bis zur Trocknung / Sinterung verzugsfreie Verpressung Erzeugung einer glatten Oberfläche
Funktionen der Additive:	Quellmittel / Gleithilfsmittel / Trennmittel

4. Wirkungsweise plastifizierender Additive

Die im Bereich der plastischen Verformung eingesetzten Additive erzielen durch die Art des Kontakts mit der Partikeloberfläche und durch ihre konstitutionell bedingte Wirkung Effekte, die den komplexen Anforderungen dieser Formgebungstechnologie gerecht werden.

Plastifizierende Effekte sind durch die Funktionsgruppen Polyether, polymere Alkohole und Fetts urezubereitungen zu erzielen. Diese Funktionsgruppen wirken in den auf die Anwendung bezogenen Additivgruppen Quellmittel, Gleithilfsmittel, Netzmittel, Presshilfsmittel, temporäre Bindemittel und Trennmittel.

4.1. Beschreibung der Funktionsgruppen

4.1.1. Polyether

Polyether (z.B. Polyethylenglycol = PEG) besitzen die Fähigkeit nichtionischer Substanzen, durch Nebervalenzen Wassermoleküle anzulagern. Dies ist begründet durch die regelm Big in ihrer Struktur vorkommende Ethergruppe - C - O - C -. Die Nebervalenzen entstehen bei der Veretherung der Monomeren und können durch die Anlagerung von Wasser abgesättigt werden. Es vollzieht sich bei dem genannten Beispiel eine Assoziation zwischen dem O-Atom der Ethergruppe des PEG mit dem H⁺-Ion der Me-OH-Oberfl chengruppe der Rohstoffpartikel (Bild 2). Die Folge sind gleichgeladene Partikel, die sich voneinander abstoBen und so leicht aneinander vorbeizugleiten können.

Unterstützend wirkt die Eigenschaft dieser Additive, nach der Anlagerung an die Partikeloberfläche eine H lle auszubilden, die den Effekt einer Morphologiemaskierung erfüllt. Das heiBt, dass Abweichungen der Oberflächenstruktur der Partikel von der eines idealen Kristalls, wie z.B. Vertiefungen oder Vorsprünge, nicht mehr eine Verzahnung bzw. mechanische Verbindung zwischen Partikeln bewirken können. Somit sind die oberflächenmodifizierten Partikel bei der Aufbringung  uBerer Kräfte in der Lage, sich ungestörter aneinander vorbeizubewegen.

In Abhängigkeit der mittleren Molmasse wird auBerdem in die Polymeren Wasser eingelagert, was zu einer Quellung führt. Je gr Ber diese Molmasse ist, um so stärker ist der Quelleffekt.

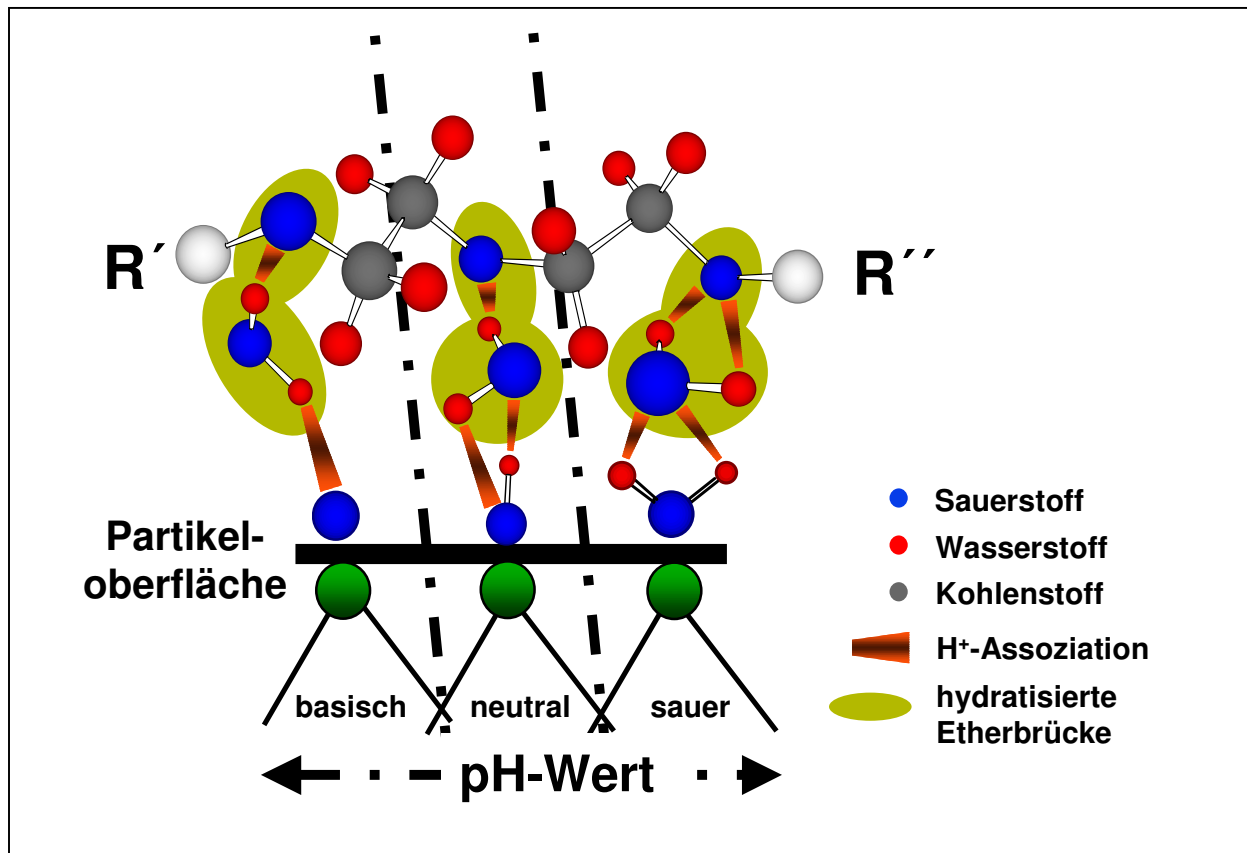


Abb. 2 Wechselwirkung Polyether / Keramikpartikeloberflache

4.1.2. Polymere Alkohole

Polymere Alkohole (z.B. Polyvinylalkohol = PVA) stellen als Reaktionspartner ihre OH-Gruppen (Hydroxylgruppen) zur Verfügung, die mit dem H⁺-Ion der Me-OH-oberflachengruppe der Keramikpartikel reagieren. Die Folge sind wiederum gleichgeladene Partikel, die sich voneinander abstoßen und so leicht aneinander vorbeigleiten können. Ebenso wie bei der Funktionsgruppe der Polyether erfolgt eine Morphologiemaskierung, und es gilt auch für die Funktionsgruppe der polymeren Alkohole, dass bei Vorliegen hoher Molekulargewichte durch die Einlagerung von Wasser in die Polymeren Quellungseffekte auftreten.

4.1.3. Fettsaurezubereitungen

Die Funktionsgruppe der Fettsaurezubereitungen kommt in emulgierter (wassermischbar) und in nicht emulgierter Form (wasserunlöslich) zum Einsatz. Bei den emulgierten Fettsaurezubereitungen erfolgt die Assoziation der H⁺-Ionen der Keramikpartikeloberflache sowohl mit Ethergruppen - C - O - C -, die durch den Emulgator vorhanden sind, als auch mit Carboxylgruppen -COOH des Additivs (Bild 3). Für die nicht emulgierten Zubereitungen findet die Assoziation der H⁺-Ionen nur mit Carboxylgruppen statt.

Die optimierte Funktionsweise der emulgierten Fettsaurezubereitungen gründet darauf, dass der Emulgator durch seinen hydrophilen Charakter eine zusätzliche Kontaktmöglichkeit zur Keramikpartikeloberflache schaffen kann. Der hydrophobe Fettrest erzeugt zum gleichartig modifizierten Nachbarpartikel einen Trenneffekt. Die Partikel sind somit unter reduziertem Kraftaufwand gegeneinander verschiebbar.

Aufgrund ihres hydrophoben Charakters wirken die Reste R' der Fettsaurezubereitungen darüberhinaus auf der Hullenoberflache schmierend.

Ebenso gilt auch wie bei den anderen Funktionsgruppen die Wirkungsweise als Oberflachenglattungsmittel im Sinne einer Morphologiemaskierung.

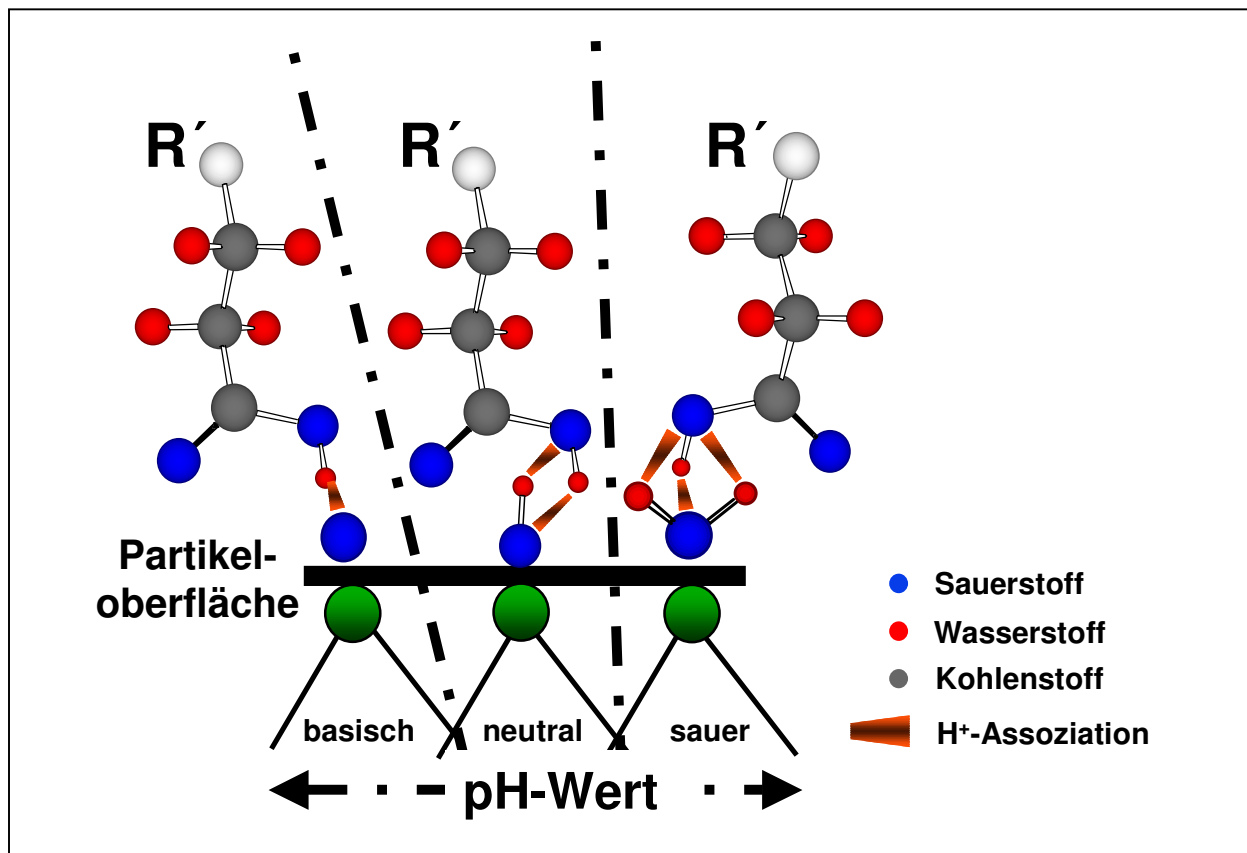


Abb. 3 Wechselwirkung Fettsäure / Keramikpartikeloberfl che

4.2. Beschreibung der Additivgruppen

4.2.1. Quellmittel

In dieser Additivgruppe kommen sowohl Rohstoffe der Funktionsgruppen Polyether und polymere Alkohole zum Einsatz als auch Rohstoffe, die Funktionen beider Gruppen beinhalten. Zur letztgenannten Gruppe gehören Polysaccharide sowie Cellulosederivate.

In diesem Zusammenhang ist die besondere Wirkungsweise der Carboxymethylcellulose (CMC) zu nennen. Die Carboxylgruppe $-COOH$ wirkt hierbei grenzfl chenaktiv gegenüber der keramischen Partikeloberfläche, indem sie über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Oberflächengruppen der Keramikpartikel reagiert. Die freien OH-Gruppen des Cellulosemolek ls fungieren dann in Bezug auf die Anlagerung von Wassermolekülen wie die der polymeren Alkohole.

4.2.2. Gleithilfsmittel

Rohstoffbasis dieser Additivgruppe sind Polyether und Fetts urezubereitungen.

Der Einsatzzweck der Additivgruppe Gleithilfsmittel ist insbesondere der Aufbau einer Gleitschicht zwischen Formwand und keramischer Masse. Spezielles Einsatzgebiet ist das Formgebungsverfahren Extrusion, bei dem eine Trennwirkung zwischen Masse und Mundstück des Extruders erfolgen soll.

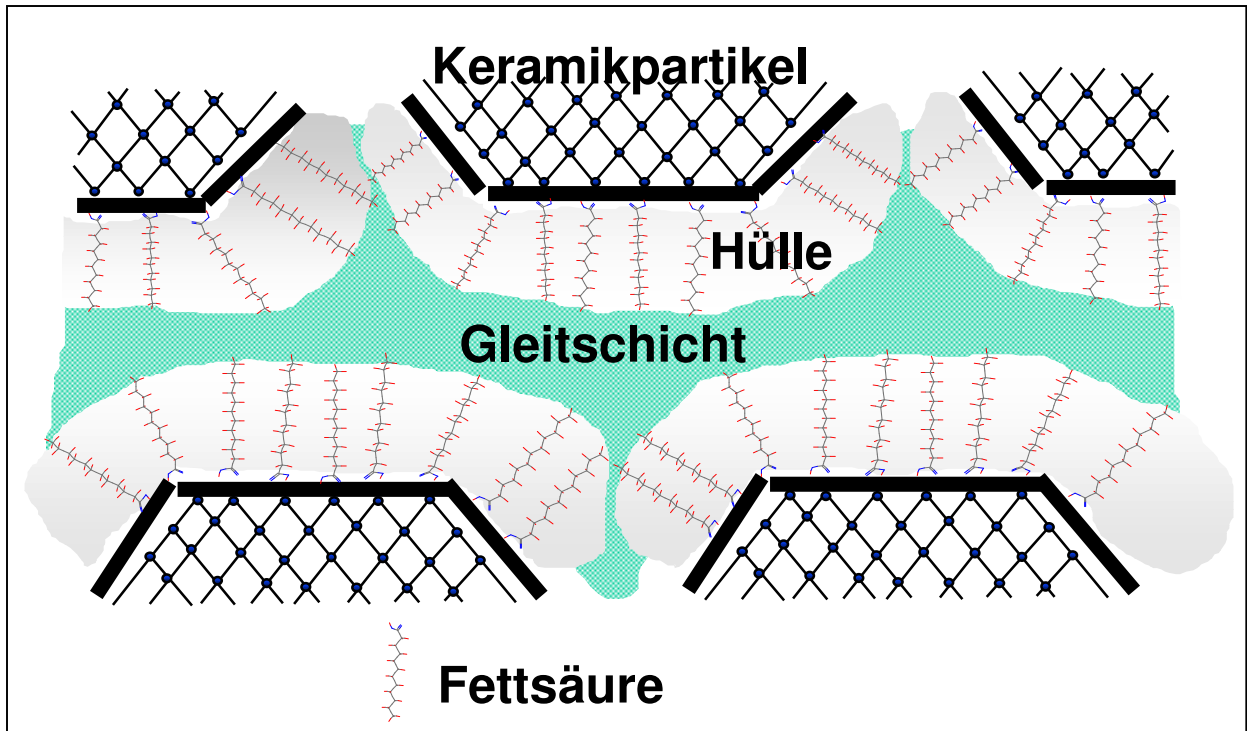


Abb. 4 Wirkungsweise von Presshilfsmitteln

4.2.3. Presshilfsmittel

Die Produkte dieser Additivgruppe wirken vergleichbar denen der Gleithilfsmittel. Beim Einsatz der Presshilfsmittel ist, im Gegensatz zu den Gleithilfsmitteln, insbesondere der Aufbau von Gleitschichten zwischen den keramischen Rohstoffpartikeln, also innerhalb der keramischen Masse, erwünscht (Bild 4).

Als Rohstoffe für diese Additive werden Fettsäuren sowie Polyether verwendet. Die Fettsäuren werden über eine Umsetzung, z.B. mit Ethylenoxid, emulgierbar gemacht.

4.2.4. Netzmittel

Netzmittel verringern die Oberflächenspannung des Wassers und führen so über eine Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche zu einer besseren Benetzung der Keramikpartikel. Ein optimierter Aufschluss der Massen mit weniger Anmachwasser durch die bessere Einlagerung des Wassers ist die Folge.

Netzmittel sind überwiegend Tenside, d.h. entweder anionische, kationische oder nichtionische oberflächenaktive Substanzen. Diese Stoffe sind aus einem hydrophoben Hauptmolek l R' (z.B. Alkyl- oder Arylrest) und den hydrophilen funktionellen Gruppen aufgebaut. Diese werden unterteilt in kationische (z.B. quarternäre Amingruppen), anionische (z.B. Sulfo-, Su.fat, Carboxylatgruppen) sowie nichtionische (z.B. Polyalkoholreste, Polyole, Polyether) Gruppen. Die Auswahl der funktionellen Gruppen orientiert sich an der Oberflächenladung der keramischen Partikel. Die Auswahl der Restmolek le erfolgt nach der Stärke der abstoßenden Wirkung der modifizierten Partikel, die über die Ausgepr agtheit der Hydrophobie erzielt wird.

Darüberhinaus können Netzmittel so konditioniert werden, dass sie einerseits eine Ionenaustauschf ahigkeit besitzen und andererseits als Komplexbildner mehrwertige, in der wässrigen Phase gelöste Kationen immobilisieren.

4.2.5. Temporäre Bindemittel

Additive dieser Gruppe werden auf der Basis von polymeren Alkoholen und Polysacchariden für den jeweiligen Anwendungsfall konfektioniert. Neben ihrer Wirkung als Klebemittel können sie in Abhängigkeit ihres Aufbaus und ihres Molekulargewichts auch quellende, und damit plastifizierende, sowie schmierende Effekte haben. Die Kontaktvermittlung der jeweiligen Rohstoffe zu den Keramikpartikeloberfl chen und ihre Wirkung als Initiator einer Gleitschicht zwischen den Partikeln wurden bereits in den vorangegangenen Ausführungen beschrieben.

Ebenfalls zum Einsatz kommen Ligninsulfonate. Hierbei wirkt das Lignin als hydrophober Rest und die Sulfo-Gruppe als hydrophile oberflächenaktive Gruppe.

4.2.6. Trennmittel

Rohstoffbasis dieser Additivgruppe sind Fetts urezubereitungen.

Der Einsatzzweck der Additivgruppe Trennmittel ist insbesondere der Aufbau einer Gleitschicht zwischen Formenwand und keramischer Masse, womit ein Ankleben verhindert wird. Im Unterschied zu den Gleithilfsmitteln ist das Einsatzgebiet hauptsächlich das uniaxiale Pressen.

5. Zusammenfassung

Die eingangs zitierte Aussage Blairs zur Plastizität fordert eine nähere Definition hinsichtlich der erwähnten "bestimmten Eigenschaften". Eine allgemeine Antwort gibt schon die gültige Definition der Plastizität als Eigenschaft von Festkörpern, unter Kraftereinwirkung Flieeffekte zu zeigen. Diese Flieeffekte sind nichts anderes als die Verschiebbarkeit der Keramikpartikel gegeneinander. Generell wird die Oberfläche der Partikel im Sinne der Ausbildung von Gleitschichten beeinflusst, die die Verschiebbarkeit erleichtern. Diese Gleitschichten entstehen durch das Herbeiführen einer Ladungskompensation an der Keramikpartikeloberfl che. Die Ladungskompensation ist das Ergebnis der Reaktion einer geladenen Partikeloberfläche mit funktionellen Gruppen der Additive. Diese erfolgt in Abhängigkeit des pH-Wertes der keramischen Masse. Eine kationische Partikeloberfläche ist im wässrigen System repräsentiert durch die H⁺-Ionen der Me-OH-Oberfl chengruppe.

Die funktionellen Gruppen der Additive sind je nach Rohstoffbasis verschieden:

- | | |
|--|--|
| • Polyether: | O -Atom der Ethergruppen – C – O – C – |
| • Polymere Alkohole: | Hydroxylgruppen – OH |
| • Fetts urezubereitung, nicht emulgiert: | Carboxylgruppen –COOH |
| • Fetts urezubereitung, emulgiert: | Carboxylgruppen –COOH und Ethergruppen – C – O – C – |

Außerdem besteht in den Funktionsgruppen der Polyether und der polymeren Alkohole in Abhängigkeit des Molekulargewichts die Möglichkeit der Quellung durch zusätzliche Wassereinlagerung in die Polymeren.

Kriterium für die Auswahl des richtigen Additivs ist neben der Zusammensetzung der keramischen Masse und dem Formgebungsverfahren auch die Zielrichtung der Plastifizierung.

Diesbezüglich lässt sich die Beeinflussung der Verschiebbarkeit und damit der Formbarkeit in Verbindung mit verbesserten Formgebungs- und Erzeugniseigenschaften im Wesentlichen in folgende Möglichkeiten gliedern:

- Herstellen der plastischen Verformbarkeit
z.B. für die Extrusion von Al₂O₃,
vorwiegend mit Hilfe quellender sowie schmierender Effekte
- Verformen mit geringerem Kraftaufwand
z.B. beim uniaxiales Pressen,
vorwiegend mit Hilfe schmierender Effekte
- Erreichen gleich guter Formbarkeit mit weniger Wasser
z.B. Anmachwasserreduzierung in Dachziegelmassen,
vorwiegend mit Hilfe benetzender Effekte

Das in Bild 5 dargestellte Anwendungsprofil verdeutlicht noch einmal die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten plastifizierender Additive, die sich aus den unterschiedlichen erzielbaren Effekten ergeben.

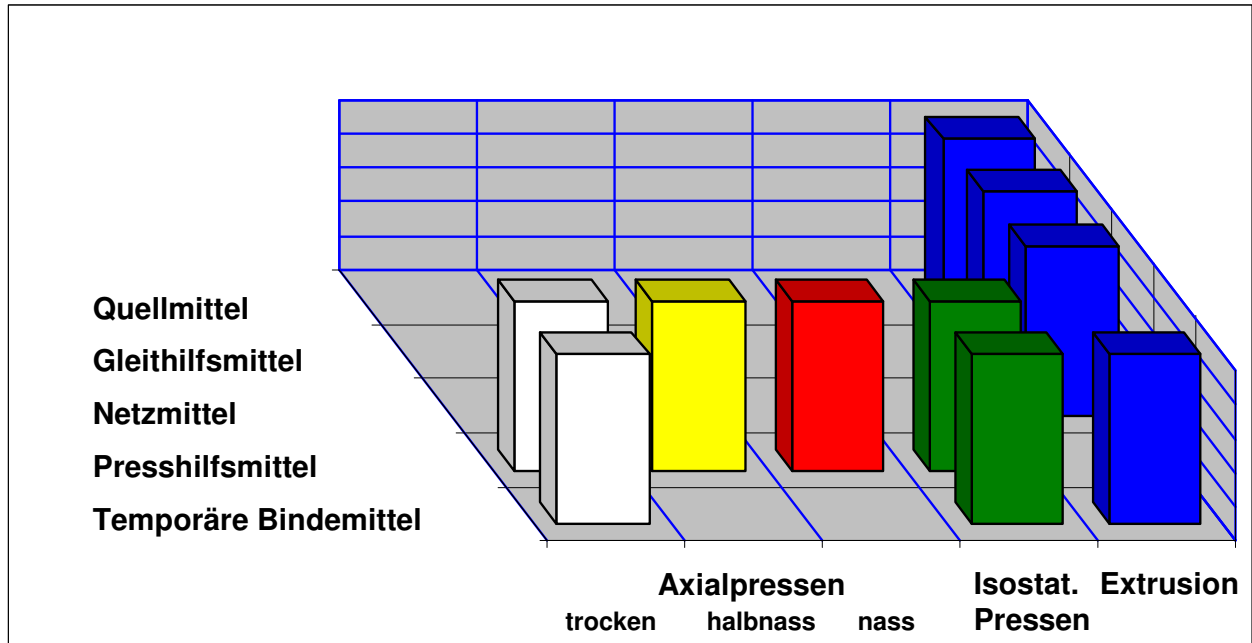


Abb. 5 Anwendungsprofil der Einsatzmöglichkeiten plastifizierender Additive

Die für die gegebenen Größen Formgebungsverfahren, keramische Rohstoffe sowie Zielsetzung der Plastifizierung erforderlichen "bestimmten" Eigenschaften einer optimalen Plastifizierung mit reproduzierbar guten Eigenschaften der Fertigprodukte sind mit Hilfe der richtig ausgewählten Additive und Additivkombinationen zu erreichen.

Literatur

- [1] J. Kriegesmann
Einteilung keramischer Werkstoffe in: Technische keramische Werkstoffe,
Hrsg. J. Kriegesmann, Deutscher Wirtschaftsdienst Köln, 1989, ISBN 3-87156-091-X
- [2] H. Salmang, H. Scholze
I.2.4 Oberflächen-Grenzflächen in: Keramik, Teil 2 Keramische Werkstoffe,
Springer-Verlag Berlin, 1983, ISBN 3-540-12598-7
- [3] H.W. Hennicke
Schlickerguss in: Technische Keramische Werkstoffe, 3.4.5.0,
Hrsg. J. Kriegesmann, Deutscher Wirtschaftsdienst Köln, 1989, ISBN 3-87156-091-X