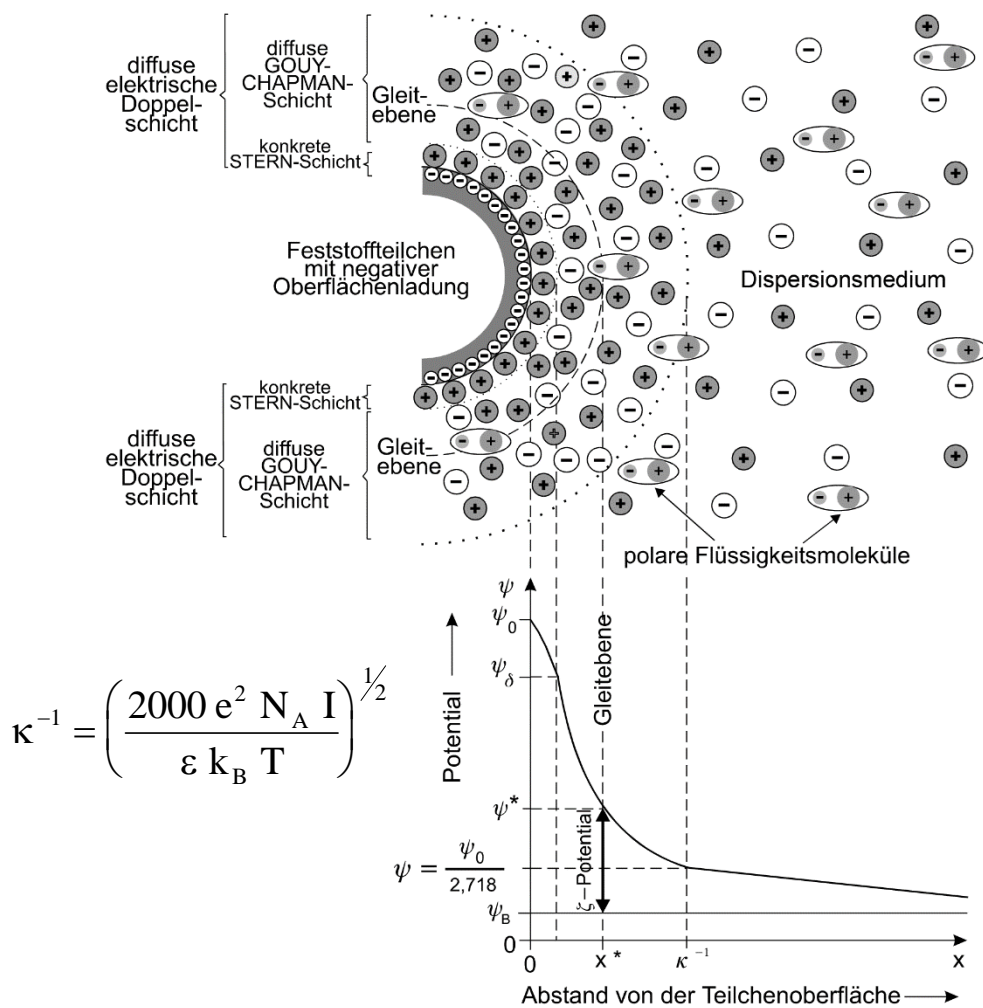


Einführung in die Technologie der Keramik

Jürgen G. Heinrich
Cynthia M. Gomes



Autoren



Jürgen G. Heinrich ist Professor für Ingenieurkeramik am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal. Er erhielt sein Fachhochschuldiplom in Werkstofftechnik am Johann Friedrich Böttger Institut in Selb, diplomierte und promovierte zum Dr. Ing. im Fachgebiet Werkstoffwissenschaft an der Technischen Universität Berlin. Nach mehreren Jahren Forschungstätigkeit am Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt in Köln und bei Hoechst CeramTec AG in Selb wechselte er 1995 an die TU Clausthal. Er war Präsident der Deutschen und der Europäischen Keramischen Gesellschaft und Geschäftsführer der International Ceramic Federation. Er ist Herausgeber des Journal of Ceramic Science and Technology und Senior Visiting Professor der Chinese Academy of Sciences.



Cynthia M. Gomes ist wissenschaftliche Mitarbeiterin an der BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung in Berlin. Sie absolvierte ihr Diplom in Werkstoffwissenschaft an der Bundesuniversität Paraíba, in Brasilien. Anschließend promovierte sie im Bereich der Materialwissenschaft und Werkstofftechnik an der Bundesuniversität Santa Catarina, Brasilien. Während der Promotion wurde Frau Gomes als Gastwissenschaftlerin an die Universität Erlangen-Nürnberg eingeladen, wo sie später als Post-Doc für weitere 2 Jahre arbeitete. In 2010 wechselte Frau Gomes an die BAM in den Fachbereich Keramische Prozesstechnik und Biowerkstoffe. Hier beschäftigt sie sich u.a. mit der generativen Fertigung keramischer Werkstoffen, mitwirkend in dieser Thematik ebenfalls in nationalen und internationalen Standardisierungsgremien (DIN, ISO).

Danksagung

In dieses Vorlesungsmanuskript sind zum besseren Verständnis der theoretischen Abhandlungen Videoclips und Computeranimationen eingearbeitet. Die Filme wurden bei verschiedenen Keramikherstellern sowie Maschinen- und Rohstofflieferanten vom Kameramann der TU Clausthal, Stefan Zimmer, aufgenommen. Wir bedanken uns an dieser Stelle sehr herzlich für seine professionell Arbeit und die exzellenten Aufnahmen. Folgenden Unternehmen danken wir für ihre Unterstützung:

ARBURG GmbH & Co KG, Loßburg, Deutschland

BHS tabletop AG, Weiden, Deutschland

CeramTec GmbH, Marktredwitz, Deutschland

Engineered Pressure Systems International N.V.

Oost-Vlaanderen, Belgien

Imerys Tableware GmbH, Tirschenreuth, Deutschland

Riedhammer GmbH, Nürnberg, Deutschland

Rosenthal GmbH, Selb, Deutschland

SGL Carbon GmbH, Meitingen, Deutschland








Hinweise
















Für die optimale Präsentation der PDF-Datei wird die aktuellste Adobe Reader Version empfohlen: <http://get.adobe.com/de/reader/otherversions>

In der Gliederung finden sich auf der linken Seite Hinweise auf die online-Vorlesung „Technologie der Keramik“ 1-7. Sie sind verlinkt mit dem Videosever der TU Clausthal. Dort finden sich unter „Institut für Nichtmetallische Werkstoffe“ die Aufzeichnungen der Vorlesung „Technologie der Keramik“. Für das Abspielen der Vorlesungsaufzeichnungen ist die Installation des Adobe Flash Player (<http://get.adobe.com/de/flashplayer/otherversions>) erforderlich.

Die Videoclips liegen in den Formaten mov, avi und mp4 vor. Für die meisten Betriebssysteme ist zum Abspielen der Adobe Flash Player (<http://get.adobe.com/de/flashplayer/otherversions>) geeignet. Falls keine Möglichkeit besteht die Videoclips im Manuskript zu öffnen, können diese unter <http://video.tu-clausthal.de/film/435.html> abgespielt werden.

Inhaltsverzeichnis

Vorlesung 1	1. Einführung 	3
	2. Rohstoffe	14
	2.1 Erdaufbau	14
	2.2 Lagerstätten 	24
	2.3 Natürliche keramische Rohstoffe	31
	2.3.1 Kaoline und Tone	31
	2.3.2 Feldspäte	37
	2.3.3 Quarzite und Sande	39
	2.3.4 Binäre und ternäre Silikate, hochtonerdehaltiger Rohstoffe	43
	2.4 Synthetische Rohstoffe	48
Vorlesung 2	2.4.1 Silikate	48
	2.4.2 Oxide	51
	2.4.3 Nichtoxide	54
Vorlesung 3	2.5 Organische Rohstoffe	56
	2.6 Aufbereitung von Rohstoffen 	67
	3. Masseaufbereitung	78
	3.1 Korngrößenveränderung 	78
3.2 Klassieren	90	
Vorlesung 4	4. Formgebung	96
	4.1 Einleitung	96
	4.2 Grundlegende Betrachtungen	97
	4.2.1 Charakterisierung von Suspensionen	97
	4.2.1.1 Partikeloberflächenladung in flüssigen Suspensionen	97
	4.2.1.2 Elektrische Doppelschicht an Pulverpartikeloberflächen	100
	4.2.1.3 Elektrokinetische Eigenschaften und Schlickerstabilität 	103
	4.2.1.4 Rheologische Eigenschaften keramischer Suspensionen	109
	4.2.2 Plastizität keramischer Massen	114
	4.2.3 Granulierung	117
4.2.3.1 Granulatherstellung 	118	
4.2.3.2 Granulatcharakterisierung	122	
Vorlesung 5	4.3 Formgebungsverfahren	125
	4.3.1 Gießverfahren	127
	4.3.1.1 Schlickergießen 	127
4.3.1.2 Druckschlickergießen	130	

Vorlesung 5	4.3.1.3 Foliengießen 	132
	4.3.2 Plastische Formgebung	139
	4.3.2.1 Rollerformgebung 	139
	4.3.2.2 Extrudieren 	141
Vorlesung 6	4.3.2.3 Spritzgießen 	145
	4.3.3 Pressverfahren	152
	4.3.3.1 Uniaxiales Trockenpressen 	152
	4.3.3.2 Isostatisches Pressen   	155
	4.3.4 Neuentwicklungen 	158
	4.4 Literaturverzeichnis zum Kapitel Formgebung	164
Vorlesung 7	5. Thermische Prozesse	170
	5.1 Trocknung	170
	5.2 Sintern	176
	5.2.1 Brennen von Porzellan, Silikat- und Oxidkeramik   	176
	5.2.2 Sintern und Infiltration von Nichtoxidkeramik 	185
	5.2.3 Drucksintern	187
	5.2.4 Mikrowellensintern	187
	6. Veredelung und Nachbearbeitung	191
	6.1 Glasieren 	191
	6.2 Dekorieren	200
	7. Spezielle Technologien der Keramik	206
	7.1 Porzellanfertigung	206
	7.2 Ziegelherstellung	208
	7.3 SiC-Fertigung	209
	7.4 Fertigung von Piezokeramik	210
7.5 Lasersintern 	210	
8. Literatur	211	

1. Einführung

Unter Technologie der Keramik versteht man die Beschreibung der Herstellprozesse keramischer Bauteile aus natürlichen und synthetischen Rohstoffen und Ihre Entsorgung.

Keramische Werkstoffe werden im Gegensatz zu Metallen, Polymeren oder Gläsern aus Pulvern als Ausgangsmaterial hergestellt. Diese Pulver werden in Form gebracht und danach werden Bauteile einer Temperaturbehandlung unterzogen (sintern). Die Ausgangsmaterialien können oxidischer oder nichtoxidischer Natur sein, die man nicht im gleichen Ofenaggregat einer Temperaturbehandlung unterziehen kann. Beispiel: Wenn man Siliziumnitrid in oxidierender Atmosphäre sintern würde, würde es verbrennen. Die Ofentechnologie für nichtoxidische Materialien muss daher eine andere sein als für oxidische Ausgangsmaterialien. Deshalb kann diese Vorlesung „Technologie der Keramik“ nur einen Überblick geben über die wichtigsten Materialien. Die Vielfalt technologischer Abläufe ist so groß, dass nicht alles im Einzelnen besprochen werden kann.

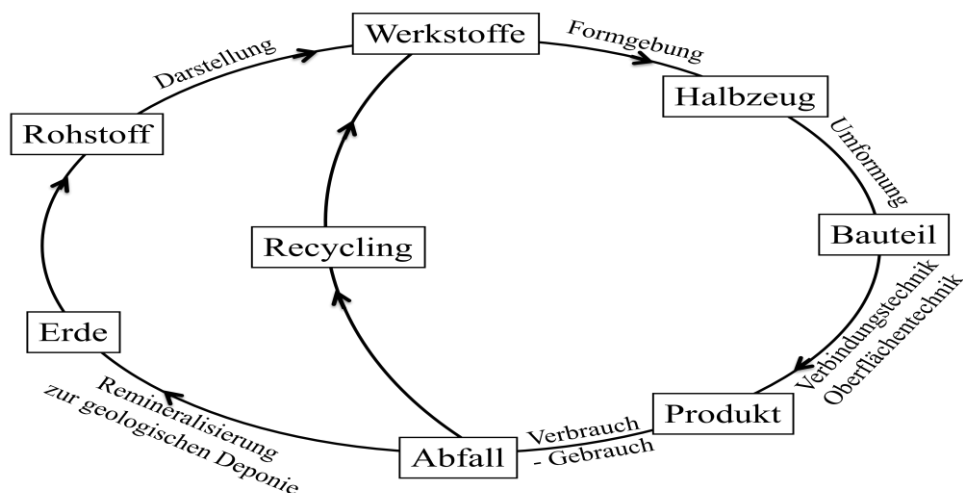


Abb. 1.1: Stoffkreislauf nach Ondracek

Die klassische Einteilung der wichtigsten Werkstoffgruppen unterscheidet natürliche und synthetische Werkstoffe. Natürliche Rohstoffe werden aus der Erde gewonnen. Diese Rohstoffe müssen aufbereitet werden. Sie werden in Steinbrüchen gesprengt, Felsbrocken werden abgebaut und zu Pulvern (Werkstoffen) verarbeitet (Abb. 1.1). Aus diesen Werkstoffen werden dann durch Formgebungsverfahren Halbzeuge hergestellt. Ein Bauteil entsteht bei Metallen durch Umformungsprozesse, keramische Bauteile entstehen durch Sinterprozesse. Dabei entsteht ein Produkt, das später durch Recycling oder Remineralisation entsorgt werden muss.

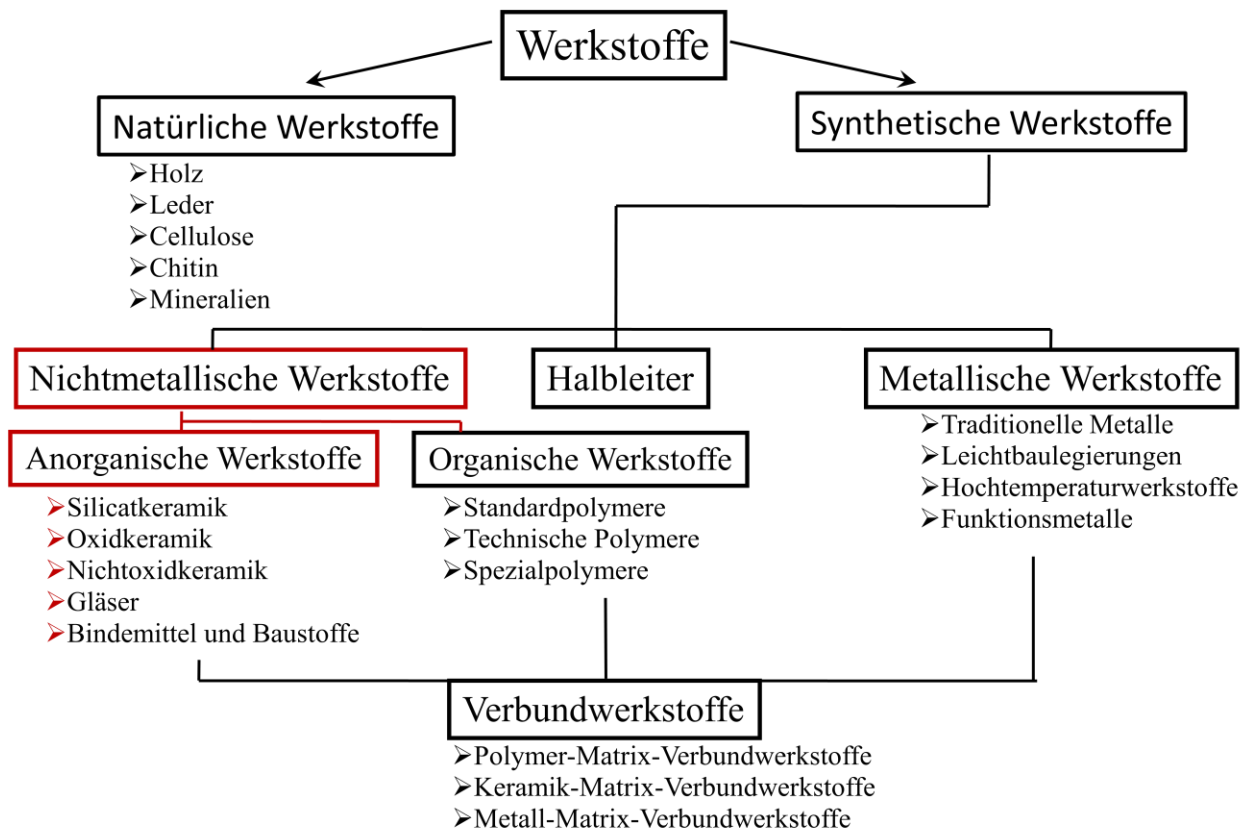


Abb. 1.2: Klassische Einteilung der wichtigsten Werkstoffgruppen

Synthetische Werkstoffe werden eingeteilt in nichtmetallische Werkstoffe, Halbleiter und in metallische Werkstoffe (Abb. 1.2). Nichtmetallische Werkstoffe sind Nichtleiter, also isolierende Materialien. Metallische Werkstoffe haben eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit, die Halbleiter liegen dazwischen. Die nichtmetallischen Werkstoffe werden eingeteilt in anorganische und in organische Werkstoffe. Zu den anorganischen Werkstoffen gehören Oxid- und Nichtoxidkeramiken sowie Gläser.

Um die Eigenschaften zu modifizieren, werden häufig keramische Werkstoffe zusammen mit organischen oder metallischen Materialien verarbeitet und es entsteht die Klasse der Verbundwerkstoffe.

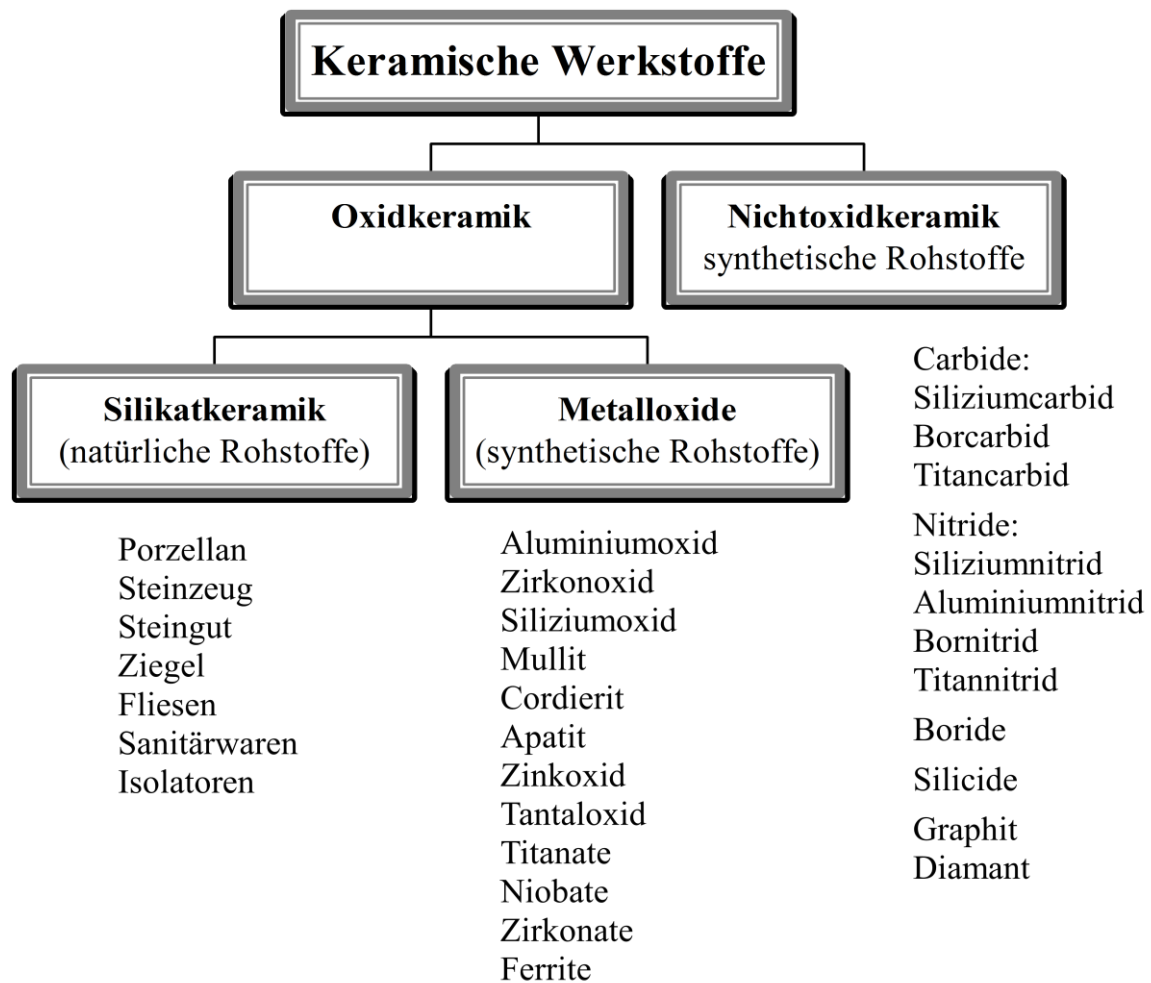
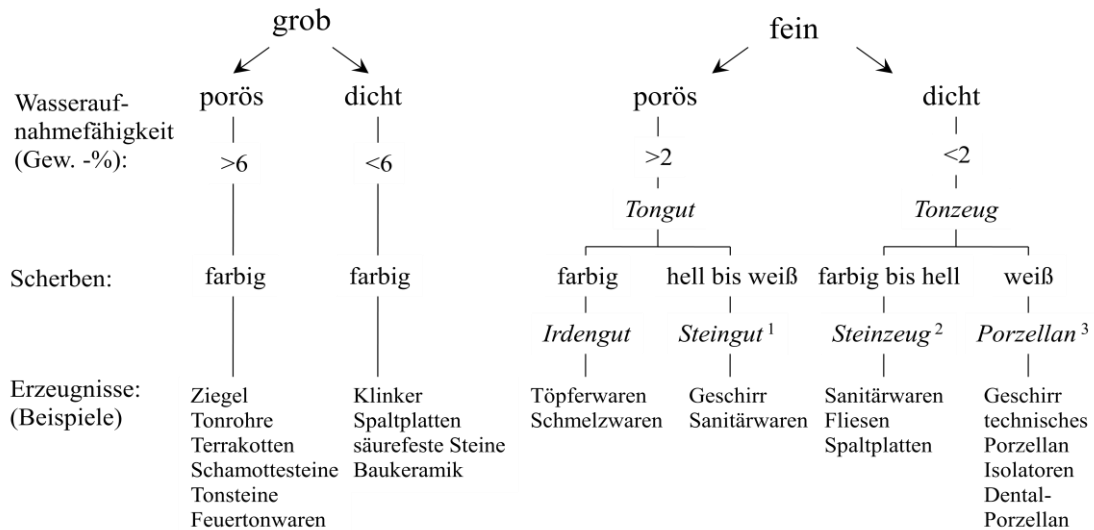


Abb. 1.3: Einteilung keramischer Werkstoffe

Aus chemischer Sicht teilen wir keramische Werkstoffe in Oxide und Nichtoxide ein (Abb. 1.3). Oxidische Keramiken können aus natürlichen oder synthetischen Rohstoffen hergestellt werden.

Die nichtoxidkeramischen Werkstoffe, die ebenfalls aus synthetischen Rohstoffen hergestellt werden, teilen wir ein in Carbide, Nitride, Boride, Silicide. Die gesamte Gruppe der Metalloxide im Periodensystem gehört zu den keramischen Werkstoffen, in der Regel hergestellt aus synthetischen Rohstoffen. Silikatkeramische Materialien werden aus natürlichen Rohstoffen hergestellt. Insbesondere in der Industrie hat sich eine andere Einteilung durchgesetzt, welche im Folgenden näher erläutert werden soll.



¹ Mit den Werkstoffen Ton-, Feldspat- und Kalksteingut
² Mit den Werkstoffen Feinsteinzeug, Vitreous China und Cordierit
³ Mit den Werkstoffen Hart- und Weichporzellan, Steatit und Li-Al-Silicate

Abb. 1.4: Einteilung silikatkeramischer Werkstoffe [1]

Die silikatkeramischen Materialien werden häufig in Grobkeramik und in Feinkeramik unterteilt, unterschieden nach ihren Gefügebestandteilen, (>1 mm Grobkeramik, <1 mm Feinkeramik). Man unterscheidet weiter poröse und dichte Materialien und je nach Verunreinigungsgrad der Rohstoffe z.B. hellbrennendes Porzellan (fast weiß) und farbige Materialien, wie Fliesen und Ziegel (Abb. 1.4).

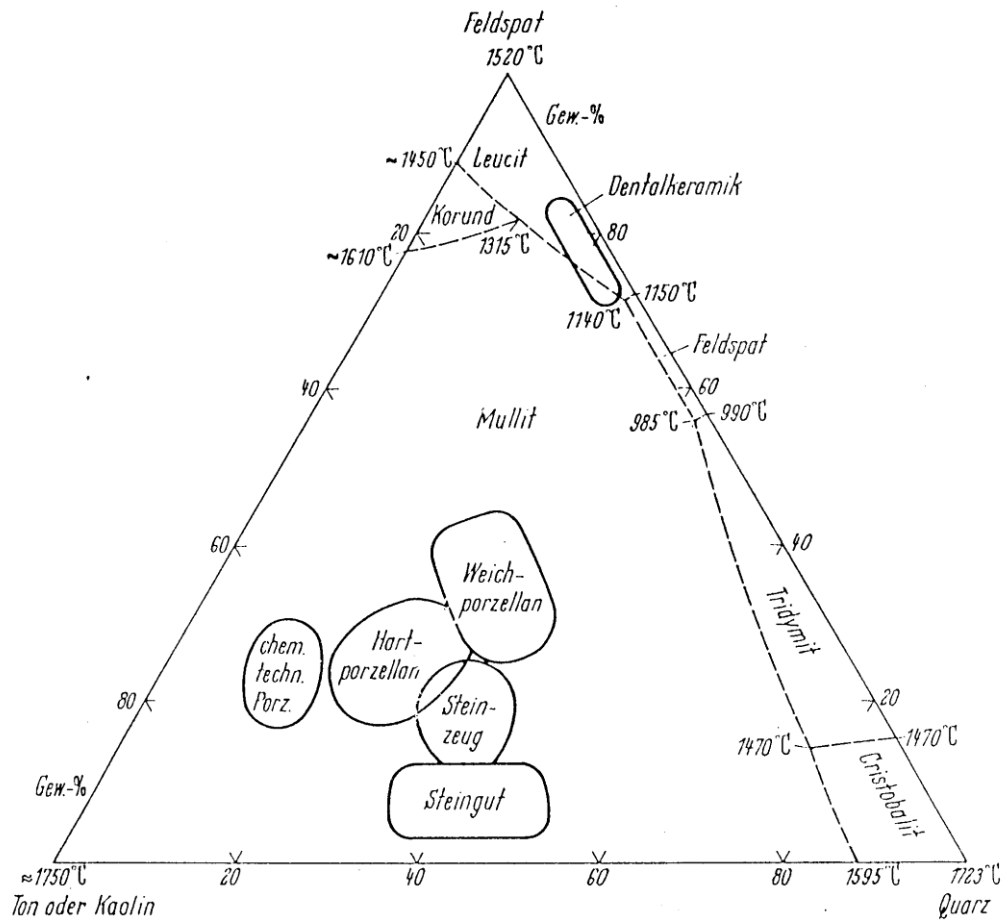


Abb. 1.5: Lage der Massen einiger Werkstoffe im Dreistoffsystem Ton bzw. Kaolin-Feldspat-Quarz mit Feldergrenzen und Temperaturen [1]

Eine weitere Übersicht silikatkeramischer Materialien geht aus dem Dreistoffdiagramm Ton oder Kaolin, Quarz und Feldspat hervor (Abb. 1.5). Porzellan ist eine Mischung aus Kaolin, Feldspat und Quarz und befindet sich etwa in der Mitte dieses Diagramms. Daneben liegen die Zusammensetzungen für Steinzeug oder Steingut. Wir haben es also mit einer Vielfalt von Materialien mit unterschiedlichen Herstelltechnologien, also mit unterschiedlichen Verfahrensabläufen vom Ausgangspulver bis zum Endprodukt, zu tun.

Oxid	Dichte g/cm ³	Schmelzpunkt °C	Spez. elektr. Widerstand bei 225 °C	Spez. elektr. Widerstand bei 1000 °C
BeO	3,01	2570	10 ¹⁴	10 ⁸
MgO	3,57	2840	10 ¹⁴	10 ⁷
CaO	3,32	2580	10 ¹⁴	10 ⁶
Al ₂ O ₃	3,99	2050	10 ¹⁴	10 ⁸
Y ₂ O ₃	4,50	2450	---	---
ZrO ₂	5,56 mon. 6,10	2680	10 ^{11a}	10 ^a
HfO ₂	9,68 mon. 10,0	2900	---	---
ThO ₂	10,05	3220	10 ¹⁴	10 ⁵

Abb. 1.6: Eigenschaften hochschmelzender Oxide [1]

Aus Abb. 1.6 wird deutlich, warum keramische Werkstoffe aus Pulvern verarbeitet werden, die nach der Formgebung einem Sinterprozess unterzogen und nicht wie metallische Materialien geschmolzen und in eine Form gegossen werden. Das liegt an den enorm hohen Schmelztemperaturen, die zum Teil bei weit über 2000°C liegen. Es ist technologisch extrem schwierig, Schmelzen mit so hohen Temperaturen herzustellen und sie dann in geeignete Gefäße zu gießen. Abb. 1.6 zeigt einen wesentlichen Unterschied zu den Metallen. Aufgrund der kovalenten bzw. Ionenbindung keramischer Werkstoffe ist die Elektronenleitfähigkeit quasi gleich null. Die Ionenleitfähigkeit ist extrem niedrig bzw. der spezifische elektrische Widerstand ist sehr hoch.

Verbindung	Schmelzpunkt °C	Dichte g/cm ³	Urandichte g Uran/cm ³	Wärmeleitfähigkeit bei 500 °C W/(m ·K)
U	1132	19,05	19,05	42
UO ₂	2800	10,97	9,67	3
UC	2390	13,63	12,97	23
UN	2850 (2,3 bar N ₂)	14,32	13,52	21

Abb. 1.7: Eigenschaften einiger Uranverbindungen [1]

Uranverbindungen mit ihrer hohen Dichte gehören ebenfalls zu den keramischen Werkstoffen (Abb. 1.7) und werden pulvertechnologisch, wie fast alle keramischen Werkstoffe verarbeitet.

Steintyp	t_a -Punkt
Schamottesteine	1300 – 1550 °C
Chrommagnesiasteine	> 1550 °C
Chromitsteine	> 1600 °C
Zirkonsilicatsteine	> 1600 °C
Korundsteine	1600 – 1750 °C
Silikasteine	> 1660 °C
Chrommagnesia-Hochbrandsteine	> 1700 °C
Dolomitsteine	> 1700 °C
Mullitsteine	> 1750 °C
Magnesiasteine (eisenarm u. C ₂ S-gebunden)	> 1750 °C
Zirkonoxidsteine	> 1750 °C

Abb. 1.8: Druckerweichung einiger feuerfester Werkstoffe [1]

Eine weitere Werkstoffgruppe sind die feuerfesten Werkstoffe (Abb. 1.8). Neben Schamott- und Chrommagnesiasteinen gehören Mischoxide aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Chromoxid und Magnesiumoxid zu dieser Gruppe. Feuerfeste Werkstoffe besitzen eine sehr hohe Temperaturbeständigkeit und sehr gute Korrosionsbeständigkeit, die in der Stahlindustrie, in der Bindemittelindustrie oder in der Glasindustrie zur Ausgleitung von Öfen eingesetzt werden.

Substanz		Kristallsystem	Schmelzpunkt °C	Dichte bei 20 °C g/cm ³	Spez. elektr. Widerstand bei 20 °C Ω·cm
Kohlenstoff	Diamant	kubisch	3800 ^a	3,52	10 ¹²
	Graphit	hexagonal	3800 ^a	2,26	0,5 · 10 ⁻⁴ ; 1 ^h
Carbide	Be ₂ C	kubisch	2150	2,26	10 ⁻³
	B ₄ C	rhomboedrisch	2450	2,52	400
	SiC	hexagonal	2300 ^a	3,21	> 5
	TiC	kubisch	3140	4,93	7 · 10 ⁻⁵
	ZrC	kubisch	3420	6,6	6 · 10 ⁻⁵
	HfC	kubisch	3890	12,3	4 · 10 ⁻⁵
	TaC	kubisch	3880	14,5	3 · 10 ⁻⁵
	WC	hexagonal	2780	15,7	2 · 10 ⁻⁵
Nitride	BN	hexagonal	3000 ^a	2,25	10 ⁹
	AlN	hexagonal	2300 ^a	3,25	10 ⁵
	Si ₃ N ₄	hexagonal	1900 ^a	3,2	10 ¹²
	TiN	kubisch	2950	5,4	3 · 10 ⁻⁵
	ZrN	kubisch	2980	7,3	2 · 10 ⁻⁵
Boride	TiB ₂	hexagonal	2900	4,5	10 ⁻⁵
	ZrB ₂	hexagonal	2990	6,1	10 ⁻⁵
Silicide	MoSi ₂	tetragonal	2030	6,2	2 · 10 ⁻⁵
	Ti ₃ Si ₃	hexagonal	2120	4,3	5 · 10 ⁻⁵
Sulfide	BaS	kubisch	>2200	4,3	10 ⁶
	CeS	kubisch	2450	5,9	6 · 10 ⁻⁵
	ThS	kubisch	>2200	9,5	2 · 10 ⁻⁵
Fluoride	CaF ₂	kubisch	1360	3,18	> 10 ¹⁵

^aSublimation oder Zersetzung ^bparallel/senkrecht zu c-Ebenen (bei 20° bis 200°C)

Abb. 1.9: Eigenschaften einiger nichtoxidischer Substanzen [1]

Nichtoxidische keramische Werkstoffe (Abb. 1.9) besitzen extrem hohe Schmelztemperaturen (bis über 3000°C) und sehr niedrige Dichte. Diese Werkstoffe werden heute im Maschinenbau oder in der Elektronik eingesetzt, wo man z.B. auf geringe Wärmeleitfähigkeit und geringes spezifisches Gewicht Wert legt. Bewegte und abriebfeste Teile finden im Automobilbau oder in der Luft- und Raumfahrt, wo man hochtemperaturbeständige Materialien mit geringem spezifischem Gewicht, und damit mit geringen bewegten Massen braucht, verstärkt Anwendung.

In Abb. 1.9 finden sich einige Werkstoffe, die man nicht zur Keramik zählt. Z.B. Titankarbid, Zirkonkarbid, Titanitrid oder Zirkonborid. Obwohl sie genauso hergestellt werden wie Keramik, weisen sie metallische Bindung auf, zeigen also Elektronenleitfähigkeit.

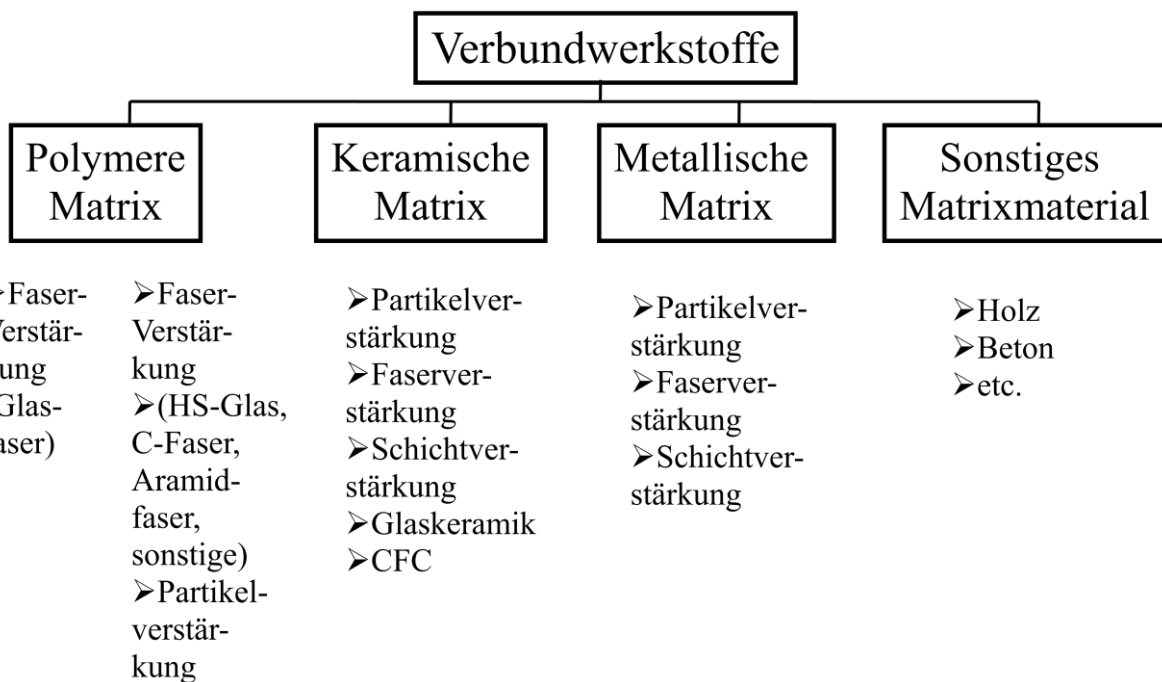


Abb. 1.10: Einteilung der Verbundwerkstoffe

Um die unterschiedlichen Vorteile der verschiedenen Werkstoffklassen zu kombinieren, wurden Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Matrizes und Verstärkungskomponenten entwickelt (Abb. 1.10).

Diese Vielfalt von Werkstoffen erfordert unterschiedliche Herstelltechnologien. Am Beispiel der Karbonbremsscheibe, die in einigen Nobelklasseautos verbaut wird, zeigt der folgende Videoclip, wie komplex die Herstellungstechnologie sein kann.



Videoclip: Herstellung von Karbonbremsscheiben

Ausgangsmaterial für die Herstellung keramischer Bremsscheiben sind Kohlenstofffasern gemischt mit Kohlenstoffpulver und organischen Additiven. Dieses Faser-Pulver-Gemisch wird zunächst in Form gebracht. Das Formgebungsverfahren, das hier zum Einsatz kommt, ist uniaxiales Trockenpressen. Fasermaterialien lassen sich sehr schwer automatisiert verarbeiten, deshalb geschieht hier vieles händisch: In die Werkzeugform wird ein Kunststoffmodell eingelegt. Dies wird später wieder ausgebrannt, die Kunststoffmodellgeometrie dient dann später als Kühlkanal für diese Bremsscheibe. Das uniaxiale Pressen erfolgt unter etwas

erhöhter Temperatur, um das polymere Material zu verflüssigen und die Verdichtung zu erleichtern. Aus diesem mehr oder weniger händischen Herstellungsablauf wird auch deutlich, warum diese Bremscheiben so teuer sind. Ein Satz für den Porsche Carrera kostet ca. 7.500 Euro. Nach der Entformung müssen die organischen Additive wieder ausgeheizt werden. Das geschieht in Schutzgasatmosphäre, wobei die Polymere gecrackt werden und Kohlenstoffrelikte im Gefüge zurückbleiben. Das Ausheizen der organischen Additive muss sehr sorgfältig geschehen, damit keine Risse entstehen, weil es mit Volumenexpansion verbunden ist. Die Gas-Zu- und Abführungen sind notwendig, um die Gasatmosphäre exakt einzustellen. Nun liegt die Carbonbremsscheibe in einem Zustand vor, in dem sie leicht bearbeitet werden kann – wie z.B. Graphit. Allerdings ist sie porös und hat noch nicht die Festigkeit, die sie braucht, um später im Auto eingesetzt zu werden. Für die konventionelle Bearbeitung, wie Löcher bohren, Fräsen, um die Kühlkanäle miteinander zu verbinden, ist dieser Zustand ideal. Nach dieser Grünbearbeitung wird die Carbonscheibe mit Silizium infiltriert. Dazu werden die Scheiben, auf Si-Pulver liegend, in einen Vakuumofen eingebracht. Dort wird die Temperatur über den Schmelzpunkt von Silizium erhöht – auf etwa 1500°C, wobei Silizium in die Porenkanäle eindringt. Ein Teil des Siliziums reagiert mit dem Kohlenstoff zu SiC, ein Teil bleibt als Silizium erhalten. Die Bremscheibe besteht also aus Kohlefasern, Siliziumcarbid und freiem Silizium.

Die technologischen Abläufe einer Porzellanfertigung oder die Herstellung von Aluminiumoxidsubstraten für die Elektronik sehen anders aus. Deshalb wird es auch nicht möglich sein, jeden verfahrenstechnischen Schritt in dieser Vorlesung zu beschreiben, sondern nur exemplarisch die wichtigsten Verfahrensabläufe der keramischen Fertigung aufzuzeigen.

Daraus resultiert folgende Gliederung dieser Vorlesung:

Zunächst werden natürliche, synthetische und organische Rohstoffe vorgestellt, die bei der Formgebung benötigt werden. Im Zusammenhang mit den natürlichen Rohstoffen wird über den Erdaufbau und über Lagerstätten gesprochen.

Keramische Rohstoffe müssen aufbereitet werden. Nach dem Abbau aus einer Grube, liegen sie häufig in Felsbrockengröße vor. Diese müssen auf eine verarbeitungsfähige Korngröße zerkleinert werden. Das wird im Kapitel „Aufbereitung von Rohstoffen“ besprochen. Wenn die Rohstoffe zerkleinert, separiert und fraktioniert wurden, werden sie in der Regel zu Massen zusammengemischt, die nicht mehr natürlichen Schwankungen unterworfen sind, sondern ein ganz definiertes Eigenschaftsprofil aufweisen.

Wenn Rohstoffe bzw. Massen entsprechend aufbereitet sind, müssen sie in Form gebracht werden. 95% aller Pulver kommen bei der Formgebung mit Wasser in Berührung. Deshalb wird zuerst der Frage nachgegangen, was an Teilchenoberflächen bei der Dispergierung im Wasser

passiert und wie man Oberflächen modifizieren kann. Ziel ist es, den Wassergehalt derartiger Suspensionen (die Keramiker nennen das Schlicker) zu reduzieren, weil vor dem eigentlichen Sinterbrand Wasser wieder ausgetrieben werden muss und jedes Kilogramm Wasser, das verdampft werden muss, Geld kostet.

Danach werden über die verschiedenen Formgebungsverfahren diskutiert, wobei man im Wesentlichen flüssige, plastische und trockene Verfahren unterscheidet.

Nach der Formgebung folgt die thermische Behandlung. Beim Trocknen wird Wasser ausgeheizt bzw. es werden organische Additive ausgetrieben. Das anschließende Sintern bedeutet eine Temperaturbehandlung der Werkstoffe deutlich unterhalb ihrer Schmelztemperatur. Es werden zunächst die theoretischen Grundlagen besprochen und danach im Speziellen das Brennen von Silikatkeramik, das Sintern von oxid- und nichtoxidkeramischen Werkstoffen und das Sintern unter erhöhtem Druck. Am Ende dieser Vorlesung wird die Veredelung und Nachbearbeitung keramischer Werkstoffe besprochen. Hierunter versteht man bei silikatkeramischen Materialien (z.B. Porzellan) das Glasieren und Dekorieren. Bei technischen keramischen Werkstoffen versteht man darunter fräsen, polieren oder beschichten. Am Ende der Vorlesungen werden aus dieser Vielzahl von speziellen Technologien noch einmal typische Beispiele herausgegriffen und die Verfahrensabläufe einer Porzellanfabrik und einer Ziegelfabrik verglichen bzw. die Herstellung von Piezokeramik und Siliziumkarbid vorgestellt.

2. Rohstoffe

2.1 Erdaufbau

Man muss zunächst wissen, wo Gesteine herkommen, aus denen dann keramische Rohstoffe hergestellt werden. Dann versteht man auch, warum die chemische Zusammensetzung dieser Rohstoffe schwankt und was man tun kann, um diese Schwankungen bei der Aufbereitung abzustellen.

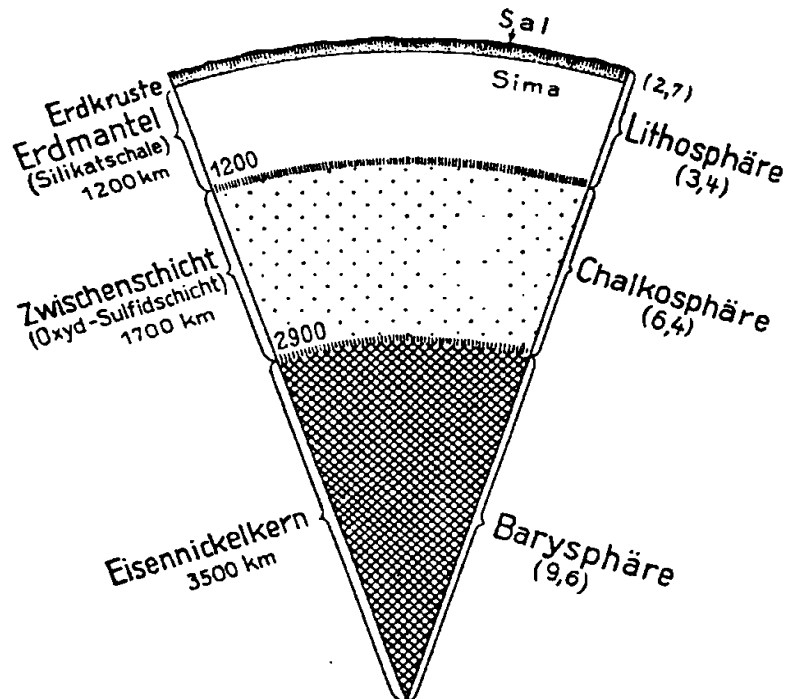


Abb. 2.1.1: Schematischer Schnitt durch den Erdkörper nach Suess-Wiechert [2]

Abb. 2.1.1 zeigt schematisch den Schnitt durch den Erdkörper. Der innere Bereich besteht aus einem Eisennickelkern mit einem Radius von 3500 km. Man nennt diesen Bereich Barysphäre mit einem spezifischen Gewicht von 9,6 g/cm³. Die Oxid-Sulfid-Zwischenschicht hat eine Dicke von 1700 km. Wir nennen diese Schicht Chalkosphäre mit einem spezifischem Gewicht von 6,4 g/cm³. Die Lithosphäre hat eine Dicke von 1200 km mit einem spezifischen Gewicht 3,4 g/cm³. Die Erdkruste mit nur ein paar Kilometern Dicke, hat ein spezifisches Gewicht von 2,7 g/cm³.

SiO ₂	59,07	CO ₂	0,35	V ₂ O ₅	0,03
Al ₂ O ₃	15,22	TiO ₂	1,03	MnO	0,11
Fe ₂ O ₃	3,10	ZrO ₂	0,04	NiO	0,03
FeO	3,71	P ₂ O ₅	0,30	BaO	0,05
MgO	3,45	Cl	0,05	SrO	0,02
CaO	5,10	F	0,03	Li ₂ O	0,01
Na ₂ O	3,71	S	0,06	Cu	0,01
K ₂ O	3,11	(Ce, Y) ₂ O ₃	0,02	C	0,04
H ₂ O	1,30	Cr ₂ O ₃	0,05		

Abb. 2.1.2: Mittlere chemische Zusammensetzung der Erdkruste bis zu 16 km Tiefe aus Barth, Correns, Eskola [2]

Die chemische Zusammensetzung dieser Erdkruste (Abb. 2.1.2), ist wichtig für die chemische Zusammensetzung der Rohstoffe. Die Erdkruste besteht aus Oxiden. Die wichtigsten sind SiO₂ und Al₂O₃. Eisenoxid ist häufig eine Verunreinigung in Rohstoffen, die uns stört, weil Eisenoxid eine kräftige rote Farbe hat. Magnesiumoxid, Kalziumoxid, Natrium- und Kaliumoxid sind weitere wichtige Bestandteile in natürlichen Rohstoffen, die bei der Herstellung keramischer Produkte zum Einsatz kommen.

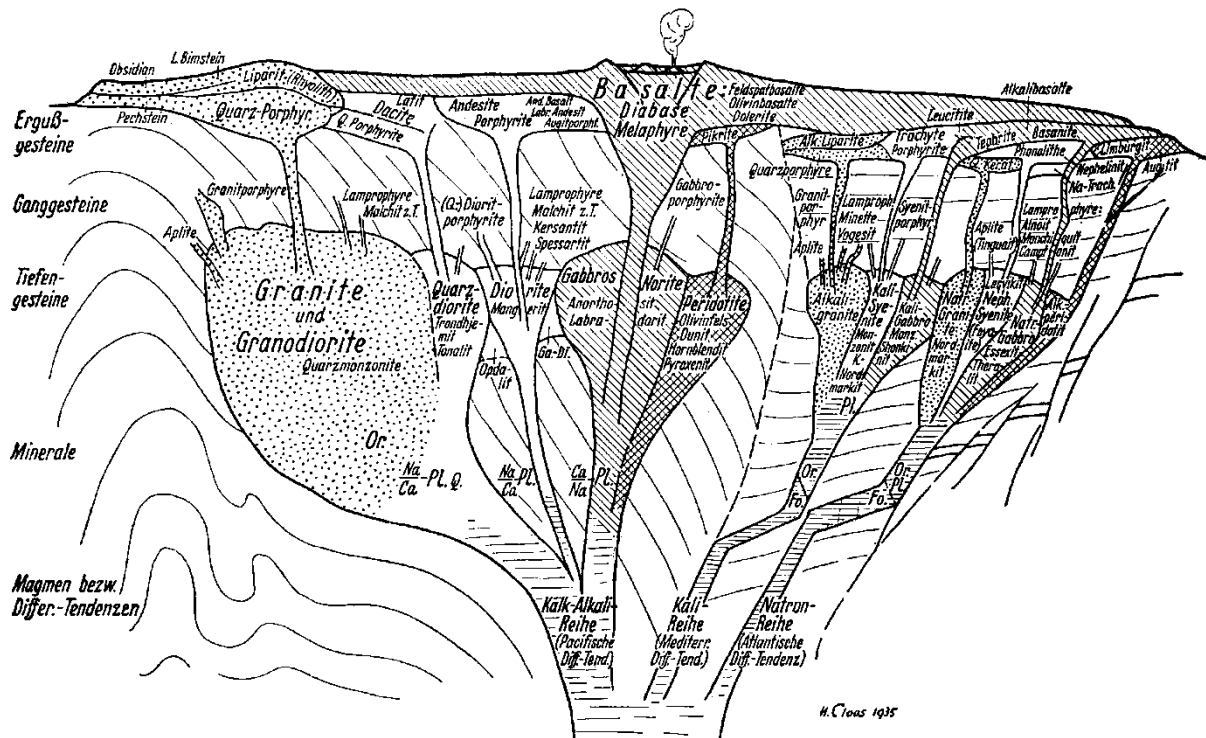


Abb. 2.1.3: Geologischer Stammbaum der Eruptivgesteine nach Cloos [2]

Das Erdinnere besteht aus flüssiger Magma. Wenn sie sich der Erdoberfläche nähert, erstarrt die Magma. Bei Erstarrungsgesteinen existiert eine sogenannte Kalk-Alkalreihe, also Gesteine, die kalk- und alkalireich sind, eine Kalireihe und die sog. Natronreihe. Bei langsamer Erstarrung sprechen wir von Tiefengesteinen, beispielsweise Granit. Wenn Magma an der Erdoberfläche über einen Vulkan ausbricht und sehr schnell erstarrt, sprechen wir z.B. von Quarzporphyren, Basalt oder Diabas, je nach chemischer Zusammensetzung (Abb. 2.1.3).

GESTEINE					MINERALE			
	basisch (kieselsäurearm)		sauer (kieselsäurereich)					
Oberflächengestein	Basalt	Andesit	Trachyt	Liparit				
	Diabas	Porphyrit	Porphyr	Quarzporphyr				
Tiefengestein					Olivin	(Mg, Fe) ₂ [Si O ₄]		Helligkeit ~ 7 -
					Augit	Ca (Mg, Fe) [Si ₂ O ₆]		dunkel 6-7 +
					Hornblende	(OH) ₂ Ca ₂ (Mg, Fe) ₅ [Si ₈ O ₂₂]		5-6 +
					Biotit	Glimmer K(OH) ₂ (Mg, Fe) ₃ [Si ₃ AlO ₁₀]		~ 3 +
					Muskovit		K(OH) ₂ Al ₂ [Si ₃ AlO ₁₀]	
		ca-reich		na-reich	Plagioklas	Feldspäte (Na, Ca) [(Si, Al) ₄ O ₈]		~ 6 +
					Kalifeldspat		K [Si ₃ Al O ₈]	
					Quarz	Si O ₂		7 -
Tiefengestein	Gabbro	Diorit	Syenit	Granit				

Abb. 2.1.4: Systematik der magmatischen Gesteine mit ihrer Mineralzusammensetzung

	Granit (sauer)	Quarzdiorit (intermediär)	Plateaubasalt (basisch)
SiO ₂	70,18	61,59	48,80
TiO ₂	0,39	0,66	2,19
Al ₂ O ₃	14,47	16,21	13,98
Fe ₂ O ₃	1,57	2,54	3,59
FeO	1,78	3,77	9,78
MnO	0,12	0,10	0,17
MgO	0,88	2,80	6,70
CaO	1,99	5,38	9,38
Na ₂ O	3,48	3,37	2,59
K ₂ O	4,11	2,10	0,69
H ₂ O	0,84	1,22	1,80
P ₂ O ₅	0,19	0,26	0,33
Summe	100,00	100,00	100,00

Abb. 2.1.5: Chemische Zusammensetzung von Gesteinen [2]

Die chemische Zusammensetzung, z.B. von Granit und Quarz-Porphyr ist die gleiche, die Kristallitgröße ist unterschiedlich. Granit hatte in der Tiefe lange Zeit, um auszukristallisieren (große Korngröße), Quarz-Porphyr erstarrte an der Oberfläche dagegen schnell (kleine Korngröße). Dazwischen gibt es sog. Ganggesteine, wie z.B. Quarz. In Abb. 2.1.4 sind die Gesteinsarten und ihre mineralogische Zusammensetzung beschrieben. Die chemische Zusammensetzung typischer Gesteine findet man in Abb. 2.1.5.

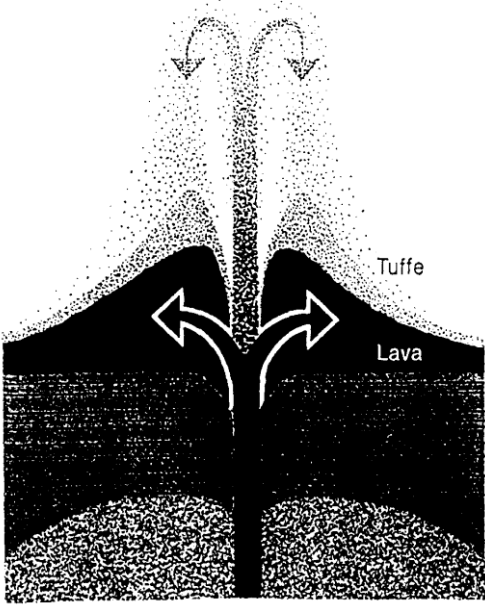


Abb. 2.1.6: Entstehung der Vulkanite

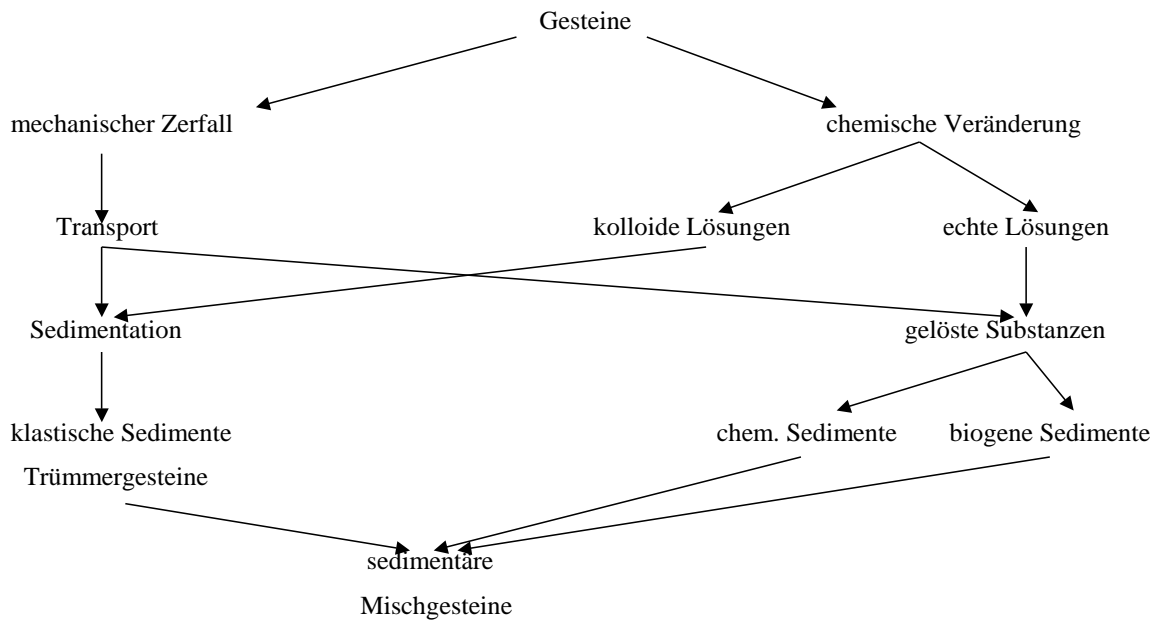


Abb. 2.1.7: Schema der Gesteinsumwandlung durch Verwitterung [1]

physikalische
Verwitterung

Ausgangsgestein \longrightarrow Verwitterungsschutt

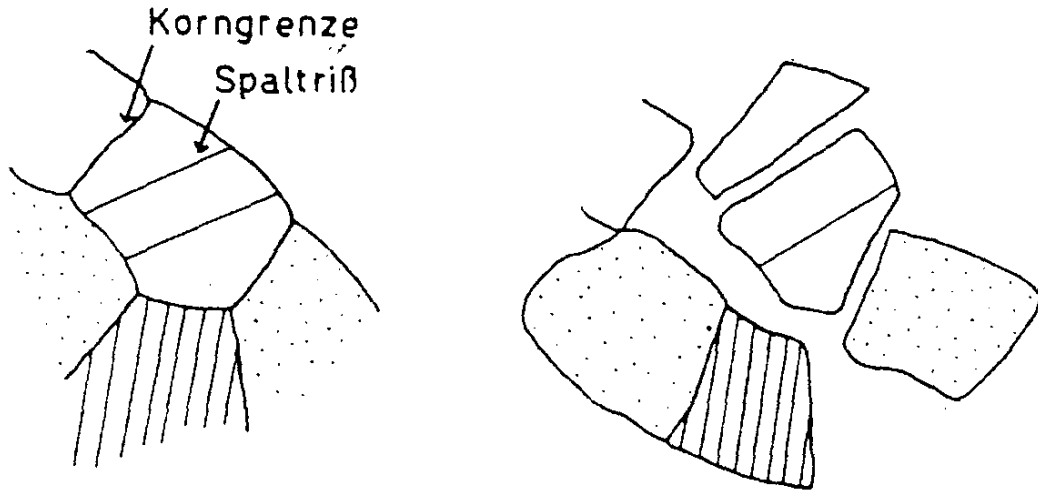


Abb. 2.1.8: Schematische Darstellung der physikalischen Verwitterung eines aus mehreren Mineralkomponenten bestehenden Gesteins

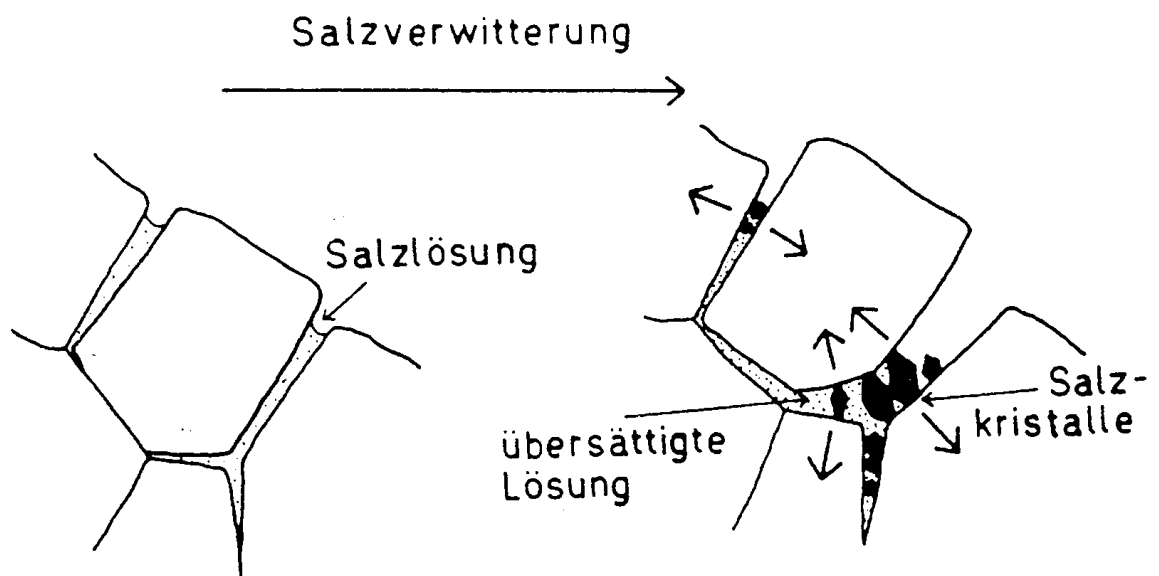


Abb. 2.1.9: Herauslösen eines Mineralkornes aus einem Gesteinsverband durch Salzverwitterung



Abb. 2.1.10: Gesteinsverwitterung aufgenommen im Süden Taiwans, Nov. 2007

Abb. 2.1.6 zeigt die Entstehung der Vulkanite. Flüssige Magma wird sehr schnell an die Oberfläche gebracht und kristallisiert dabei sehr fein aus. Die chemische Zusammensetzung ändert sich nicht wesentlich. Aus diesen primären Lagerstätten können sekundäre entstehen. Gesteine können mechanisch zersetzt werden oder sich chemisch verändern (Abb. 2.1.7), wodurch chemische oder biogene Sedimente entstehen. Bei mechanischem Zerfall dringt Wasser ins Gestein ein, das im Winter gefriert. Es entstehen Spannungen, das Material zerfällt (Abb. 2.1.8). Ein Gesteinsverband kann auch durch Herauslösen von Mineralkörnern in Salzlösungen verwittern (Abb. 2.1.9). Nach mechanischem Zerfall und Transport durch Wasser oder Luft entstehen mechanische Sedimente, nach chemischer Verwitterung chemische oder biogene Sedimente (Abb. 2.1.7). Dieser verwitterte Fels im Süden von Taiwan zeigt deutlich, dass die schematisch skizzierten Vorgänge in der Natur tatsächlich ablaufen (Abb. 2.1.10).

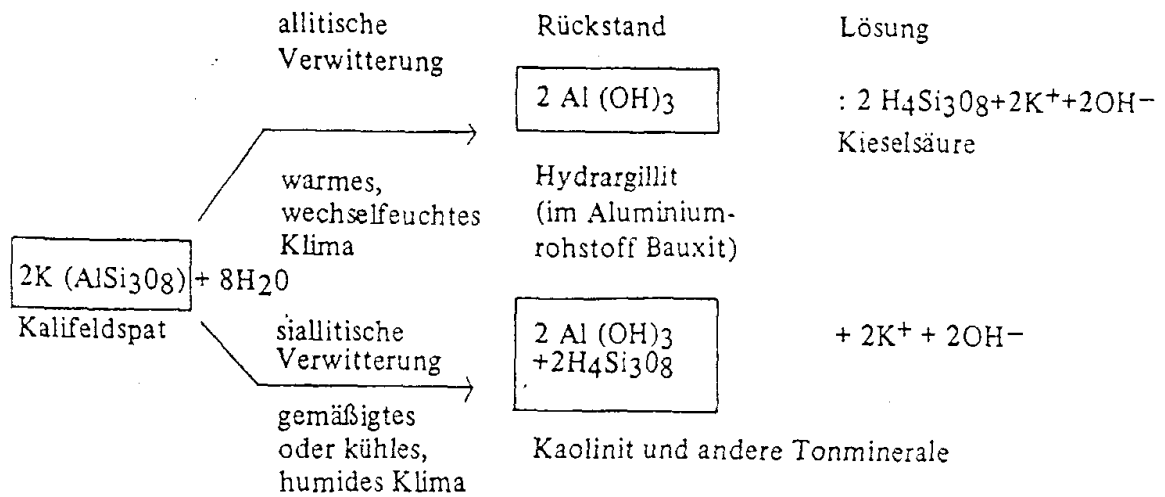


Abb. 2.1.11: Allitische und siallitische Verwitterung beim Kalifeldspat

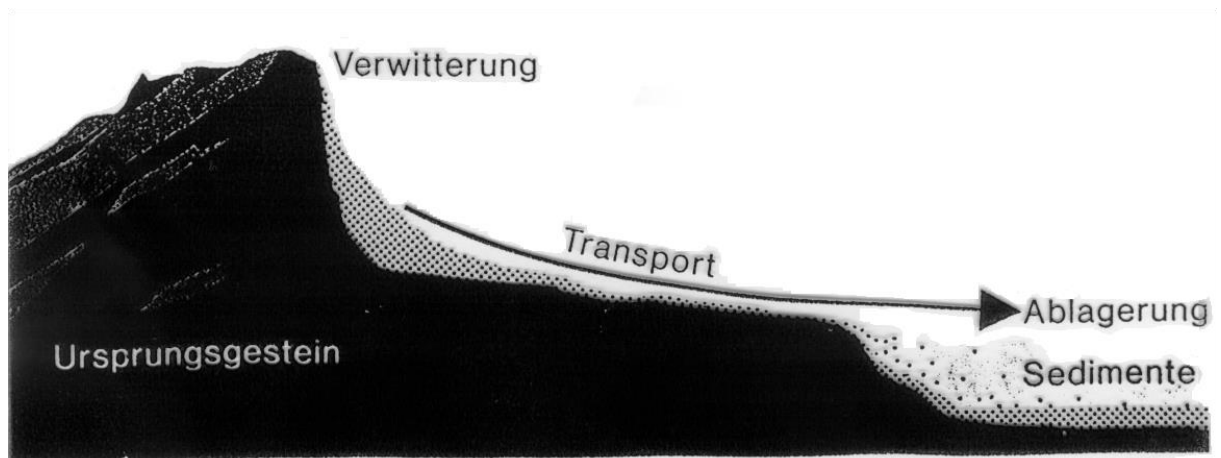


Abb. 2.1.12: Entstehung der Sedimentgesteine

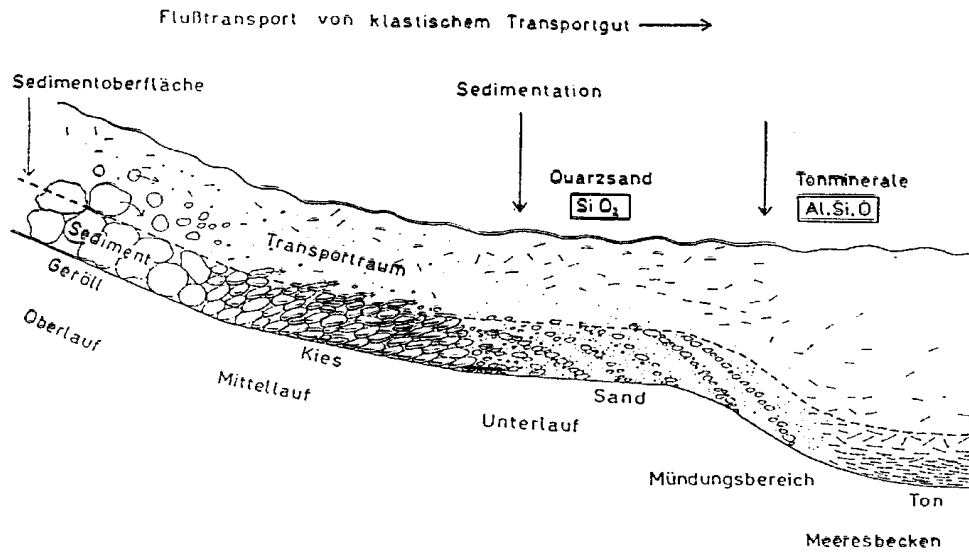


Abb. 2.1.13: Flusstransport und Ablagerung von klastischem Material

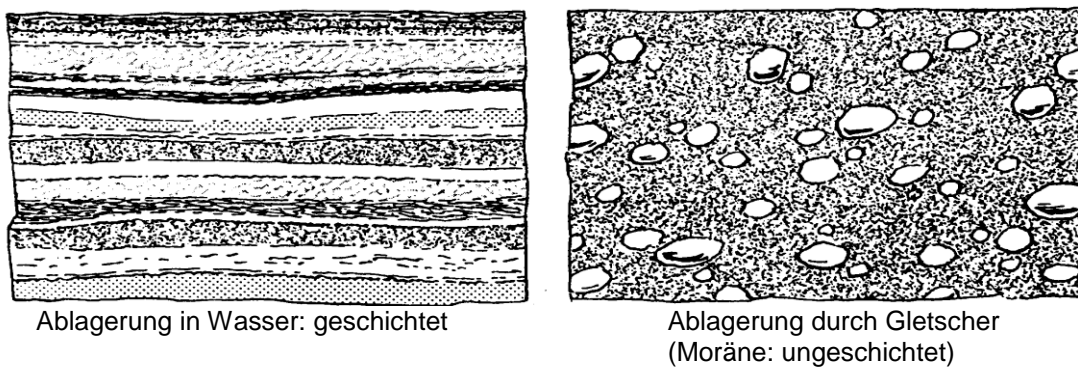


Abb. 2.1.14: Verschiedene Arten von Gesteinsablagerungen

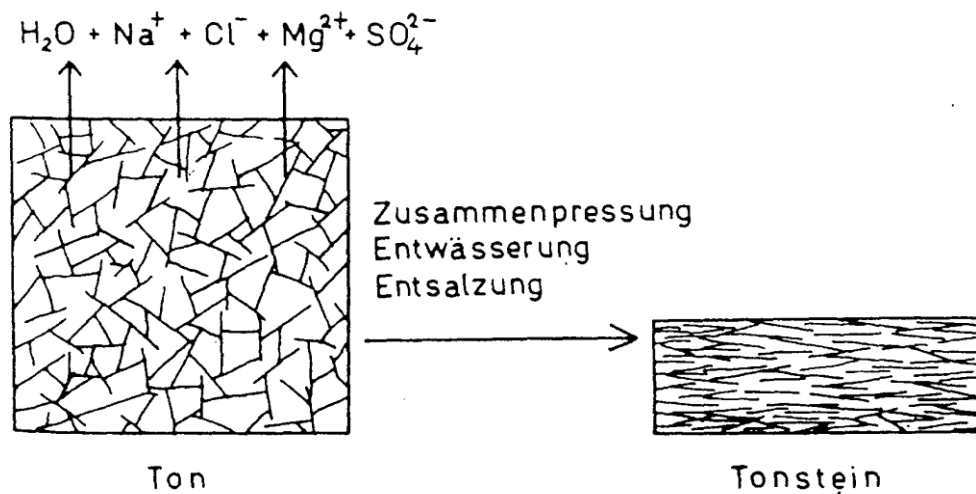


Abb. 2.1.15: Diagenese von Ton zu Tongestein

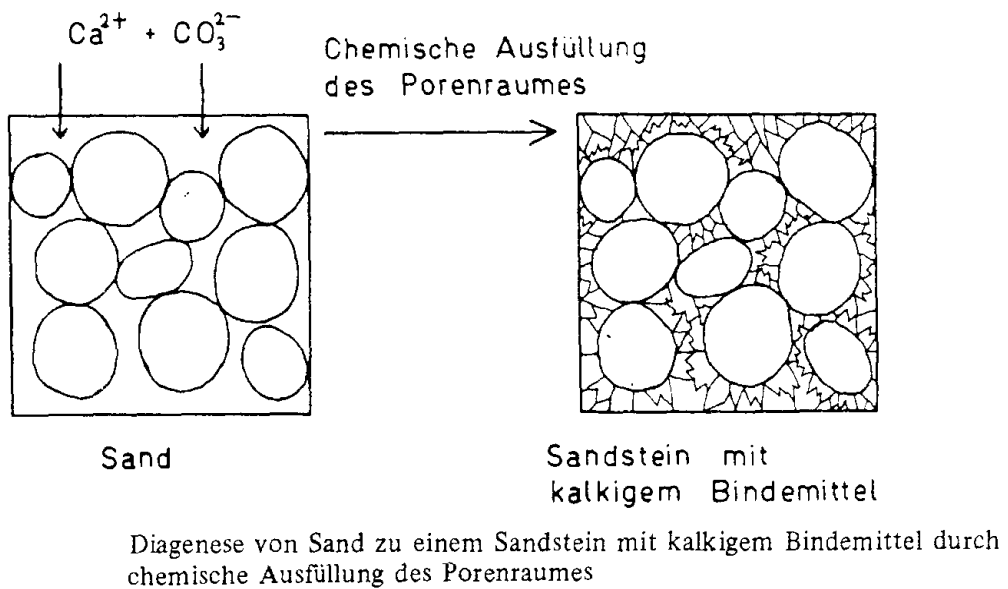
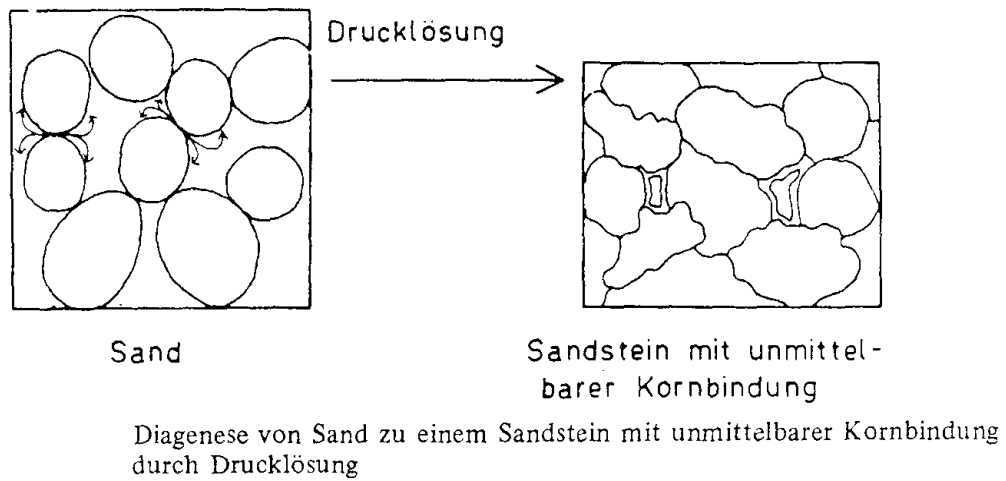
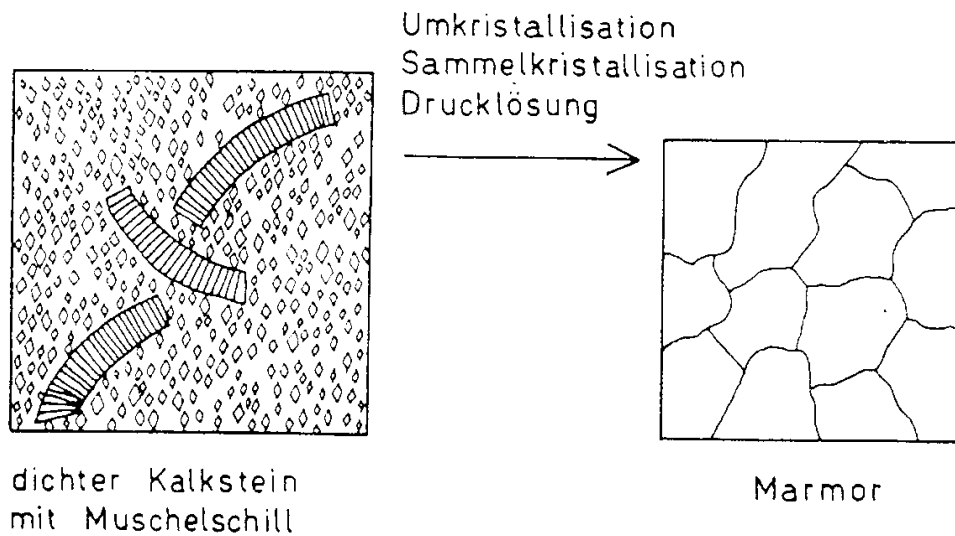
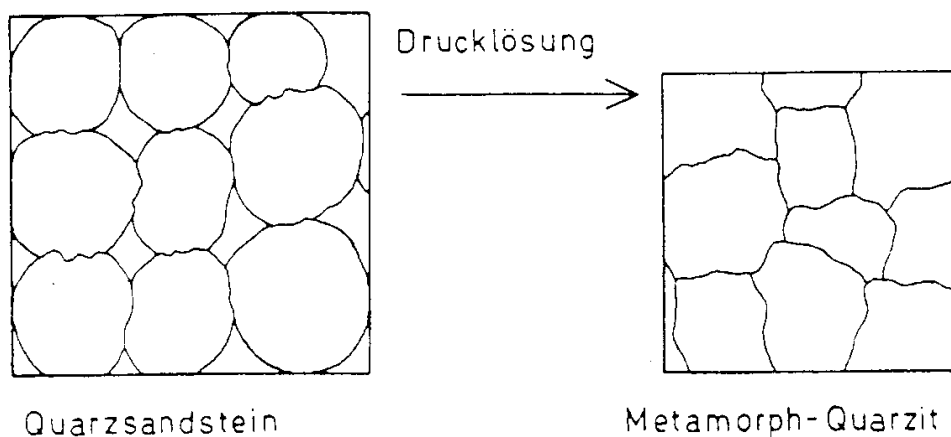


Abb. 2.1.16: Diagenese von Sand und Kalkschlamm



Metamorphose von Kalkstein zu Marmor



Metamorphose von Quarzsandstein zu Metamorph-Quarzit

Abb. 2.1.17: Metamorphose von Kalkstein und Quarzsandstein

Kaolin entsteht durch Verwitterung von Feldspat. Feldspat ist ein Kalium-Aluminum-Silikat. Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten der Verwitterung: Bei der sog. allitischen Verwitterung werden einige Komponenten über Jahrtausende aus der Feldspatstruktur herausgelöst und es bleibt Aluminiumhydroxid zurück. Wenn bei der siallitischen Verwitterung K_2O und Wasser das System verlassen, dann bleibt ein Mineral zurück, das wir als Kaolin bezeichnen (Abb. 2.1.11). Die Verwitterungsprodukte können durch Transport in Wasser oder Luft an sekundäre Lagerstätten transportiert werden (Abb. 2.1.12 und 2.1.13). Wenn Kaolin abtransportiert wird

und sich auf sekundären Lagerstätten wiederfindet, sprechen wir von Ton. Ton ist sehr viel feiner als Kaolin, weil durch den Transport die groben Kristalle weiter oben liegen bleiben, die feinen weiter unten. Er ist aber auch stärker verunreinigt, weil auf diesem Weg Metall- und organische Verunreinigungen zunehmen. Der Transport zu sekundärer Lagerstätte kann zu unterschiedlicher Strukturierung der Sedimente führen (Abb. 2.1.14). Wenn Sedimente durch Erdverwerfungen in tiefere Regionen transportiert werden und wieder unter Druck geraten, entstehen z.B. Tonstein (Abb. 2.1.15), Kalkstein (Abb. 2.1.16), Marmor oder Quarzit (Abb. 2.1.17). Die Verdichtung bezeichnet man als Diagenese, bei der auch chemische Änderungen von statten gehen können (Abb. 2.1.15 links). Abb. 2.1.18 fasst die Arten der Gesteinsbildung zusammen.

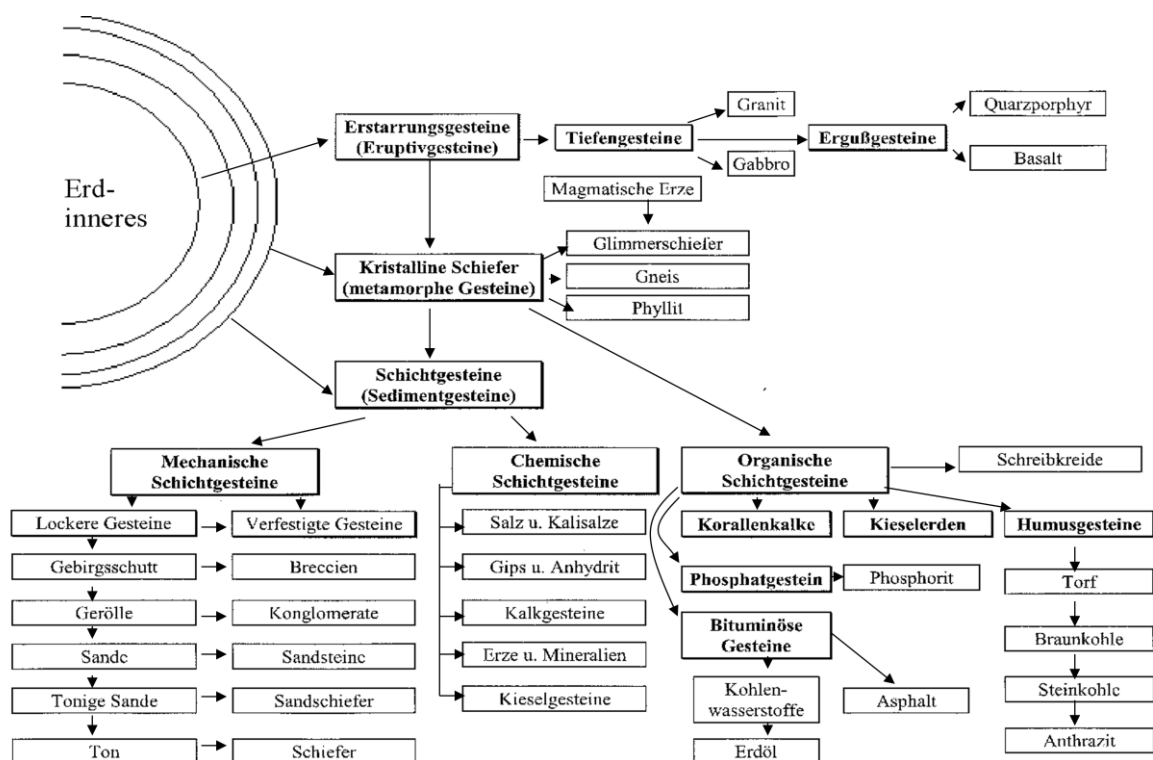


Abb. 2.1.18: Vereinfachte Darstellung der Gesteinsbildung nach Kukuk [2]

2.2 Lagerstätten

Die Feldspatlagerstätte in Abb. 2.2.1 weist neben reinen Feldspatbereichen einen Quarzstock und Pegmatit-Bereiche auf. Zunächst muss Abraum entfernt werden, bevor man mit den Abbau beginnen kann. Feldspäte existieren in drei reinen Formen, Kali-Feldspat, Natron-Feldspat und Kalk-Feldspat. Zwischen Kalk- und Kali-Feldspat gibt es in der Natur keine Mischvorkommen, wohl aber zwischen Natron- und Kalk-Feldspat oder Natrium- und Kali-Feldspat (Abb. 2.2.2).

Quarz wird aus Quarzgängen gewonnen. Auch bei diesem Rohstoff ist intensive Zerkleinerung notwendig. Die Reinheit von Quarzlagerstätten ist relativ hoch (Abb. 2.2.3). Es gibt Quarzlagerstätten mit SiO_2 -Gehalten $>99\%$. Derartige Rohstoffe werden insbesondere zur Glasherstellung verwendet, wo reine SiO_2 -Sorten besonders gefragt sind.

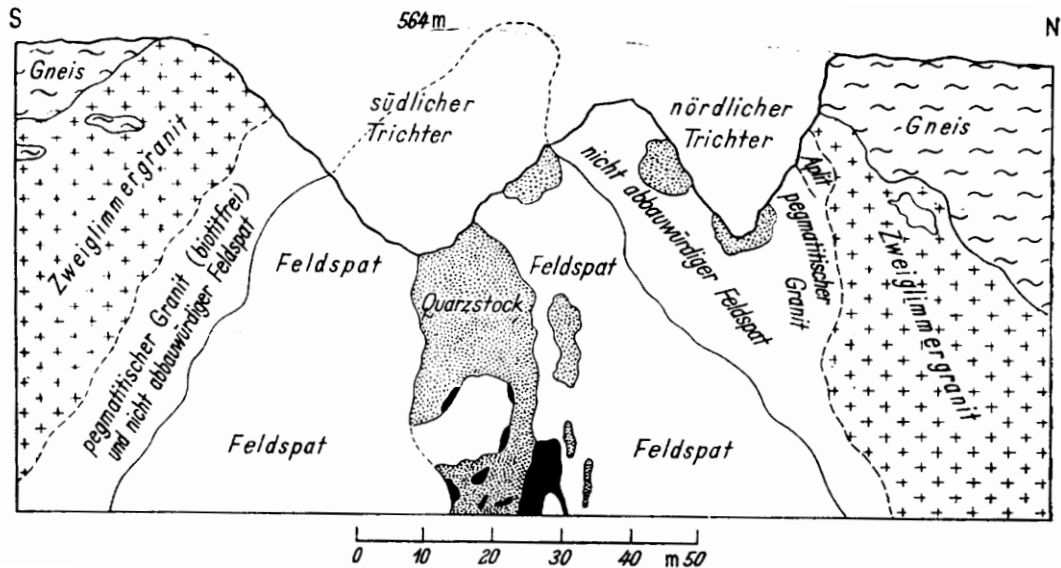


Abb. 2.2.1: Pegmatitlagerstätte von Hagendorf (Oberpfalz) [2]

Albit	0– 10 Mol.-% An
Oligoklas	10– 30 Mol.-% An
Andesin	30– 50 Mol.-% An
Labradorit	50– 70 Mol.-% An
Bytownit	70– 90 Mol.-% An
Anorthit	90–100 Mol.-% An

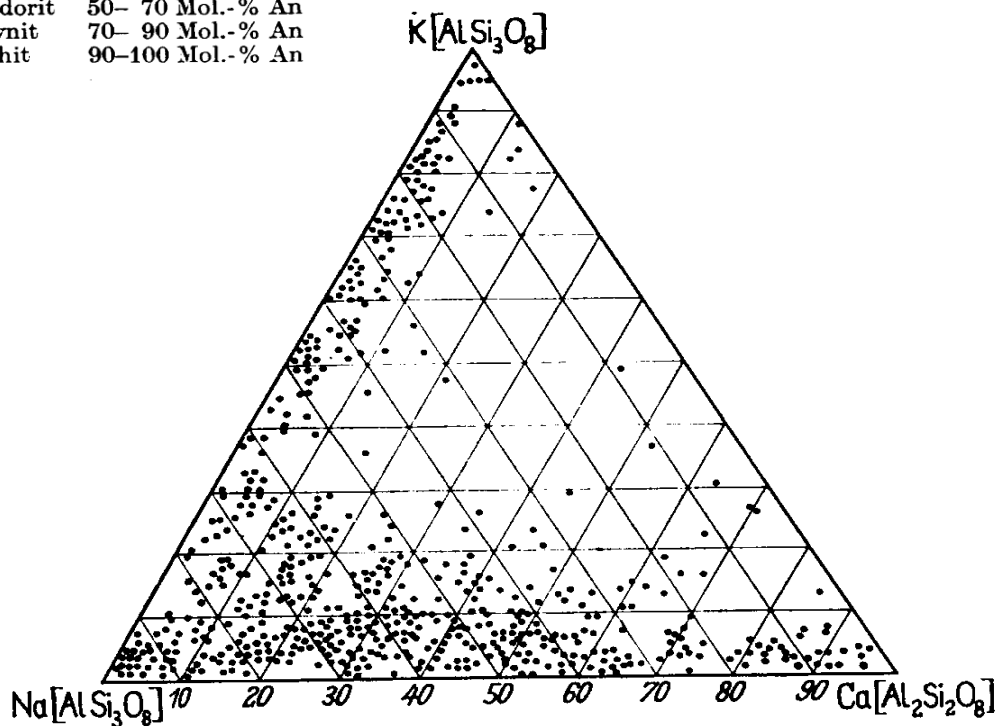


Abb. 2.2.2: Konzentrationsdreieck Orthoklas – Albit - Anorthit; Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung natürlicher Feldspäte (nach Betehtin)

Nr.	Herkunft	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Glüh- verlust %	SK
1	Deutschland Siebengebirge Wintermühlenhof	97,46	0,46		1,00	Spur	Spur	1,13	--
2	Westerwald Herschbach	97,94	0,92		0,19	Spur	Spur	0,18	>34
3	Vogelsberg Rainrod	98,42	0,58		0,19	0,20	0,19	0,50	34
4	Hessische Senke Marienrode	97,30	0,65	0,84	0,45	Spur	Spur	0,39	>34
5	Süd-Hannover Kattenbühl	98,30	0,17	0,64	0,69	0,07	Spur	0,15	>34
6	Sachsen Glossen	98,39	0,64		0,32	0,20	Spur	0,25	34
7	Italien	97,90	0,36	0,64	0,06	Spur	Spur	0,85	--
8	Südafrika	94,20	0,29	1,72	0,76	2,01	Spur	--	--

Abb. 2.2.3: Analysen verschiedener Zementquarzite

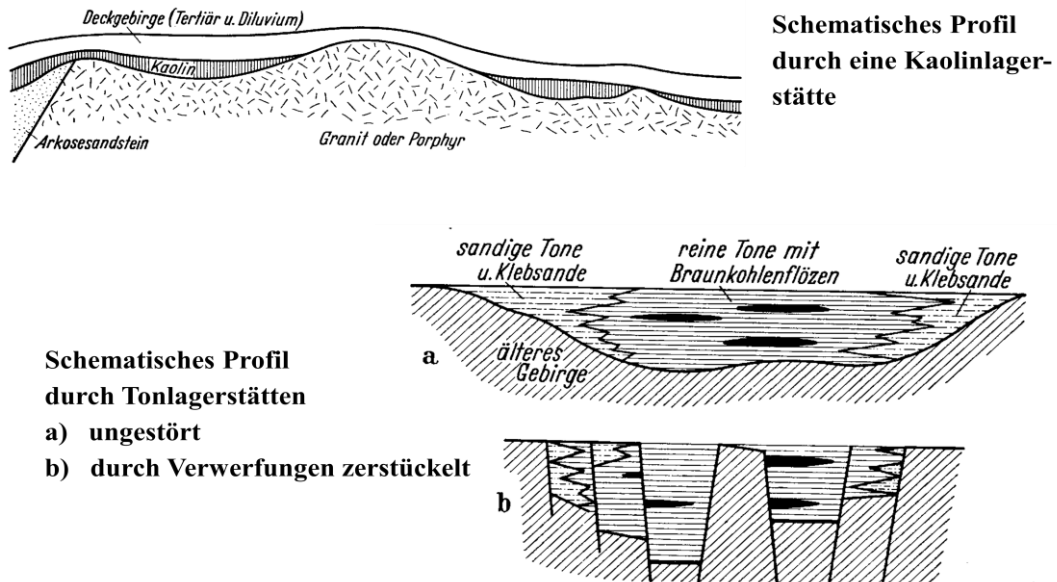


Abb. 2.2.4: Lagerstättenprofile [3]

Abb. 2.2.4 zeigt schematisch ein typisches Profil durch eine Kaolin-Lagerstätte. Bei der Verwitterung entstehen in der Regel nicht reinste Kaoline. Tone findet man auf sekundärer Lagerstätte häufig zusammen mit Braunkohlflözen. Verwerfungen im Laufe von Millionen Jahren führen zu Problemen beim Rohstoffabbau. Durch Verwerfungen liegen Schichten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung nebeneinander vor. Bei der Aufbereitung von Rohstoffen muss man daher Sorge tragen, dass diese unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen entweder durch Mischen ausgeglichen oder voneinander getrennt werden.

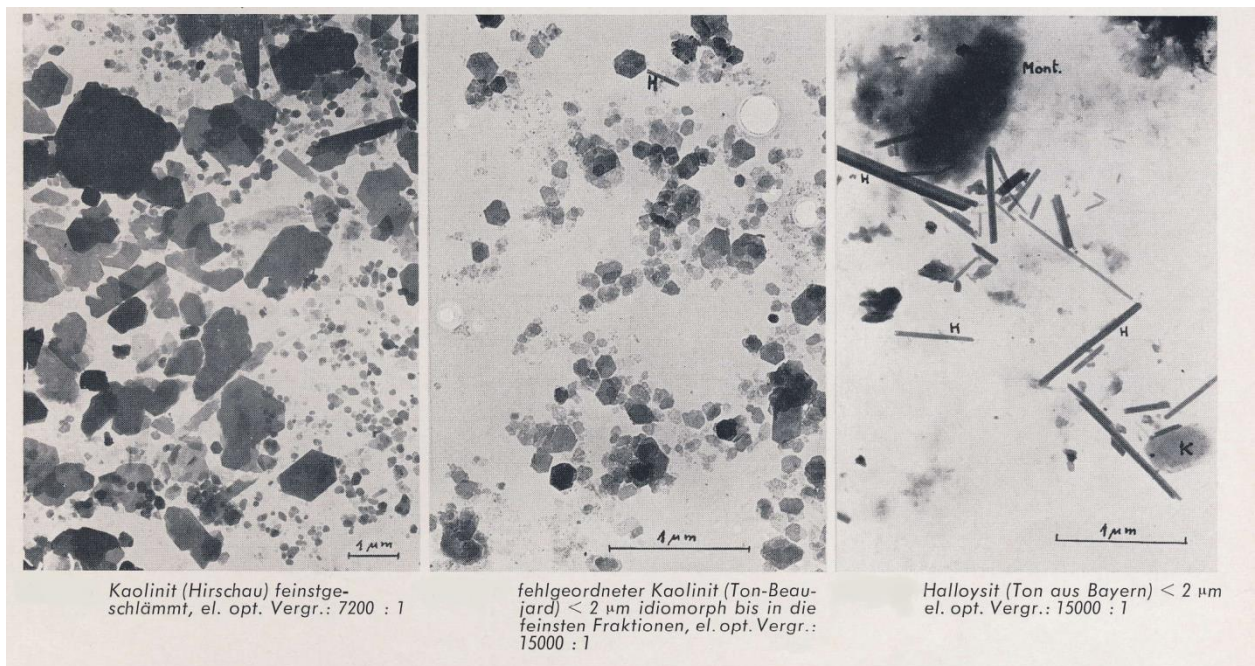


Abb. 2.2.5: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Tonmineralen [2]

Die Korngröße des verwitterten Kaolins ist extrem klein (Abb. 2.2.5), weswegen eine Zerkleinerung nicht notwendig ist. Man muss Kaolin daher nur dispergieren, also in Wasser aufschlämmen. Halloysit hat eine Kaolinitstruktur mit erhöhtem Wassergehalt. Bei diesem Mineral haben sich hexagonale Kaolinitplättchen, die aus unterschiedlichen Schichten bestehen, eingerollt, weil die Schichten unterschiedlich groß sind und chemische Bindungen zwischen den Schichten nur nach geometrischer Verformung möglich sind. Dieser Rohstoff ist für die Verarbeitung zu Bauteilen praktisch nicht zu gebrauchen, weil der Transport in Rohrleitungen für vollautomatische Fertigungsanlagen extrem schwierig ist.

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Alkalien %	Glühv. %	SK
reiner Kaolonit I. Qualität	46,6 46,25	39,50 39,28	0,14	0,64	0,14	Spur	0,15	13,9 13,40	36
Kaolin von Seilitz	56,49	30,66		0,57	0,25	0,30	0,96	10,84	--
Kaolin von Kemmlitz	56,47	30,58		0,81	0,11	0,06	0,64	11,39	34
Kaolin von Gösen	52,95	32,65		1,27	0,09	0,61	1,55	10,96	34
Schnaittenbacher Rohkaolin	84,58	11,32		0,52	--	--	0,24	3,34	33/34

Abb. 2.2.6: Analysen einiger Kaoline

Die chemische Zusammensetzung des reinen Kaolins lautet: 46,6 Gew.% SiO₂ – 39,5 Gew.% Al₂O₃ und 13 Gew.% Wasser (Abb. 2.2.6). Der Wassergehalt ist in Abb. 2.2.6 als Glühverlust zu erkennen, der auftritt, wenn man Kaolin einer thermischen Behandlung unterzieht, was später auch beim Sintern detailliert besprochen wird.

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Alkalien %	Glühv. %	SK
Blauton von Saarau	47,9	36,4		1,8	0,8	0,4	n. b.	12,3	34
Blauton von Rauske	50,4	34,8		2,1	0,6	0,5	n. b.	11,4	34/35
Glashafenton von Wiesau	51,3	33,7		1,8	0,9	0,5	2,2	9,7	32
Edelton von Zinzendorf	47,6	36,8		1,8	0,03	Spur	0,3	13,4	34
Ton von Groß-Saubernitz	57,0	28,0		3,5	--	0,6	1,9	9,2	31
Ton von Schwepnitz	48,8	35,3		1,9	0,03	--	1,0	12,9	34
Hohenbockaer-Edelton	48,8	34,0		1,3	0,15	0,3	1,8	13,6	33
Großalmeroder Fetton	48,1	35,1	1,4	2,2	--	--	n.b.	12,3	33

Abb. 2.2.7: Analysen einiger schlesischer, mitteldeutscher und hessischer Tone

Wie bereits erwähnt, sind Tone durch den Transport auf sekundäre Lagerstätte stärker verunreinigt als Kaoline (Abb. 2.2.7). Der hohe Eisenoxidgehalt führt bei gesinterten Produkten zu massiver Rotfärbung (Ziegel).

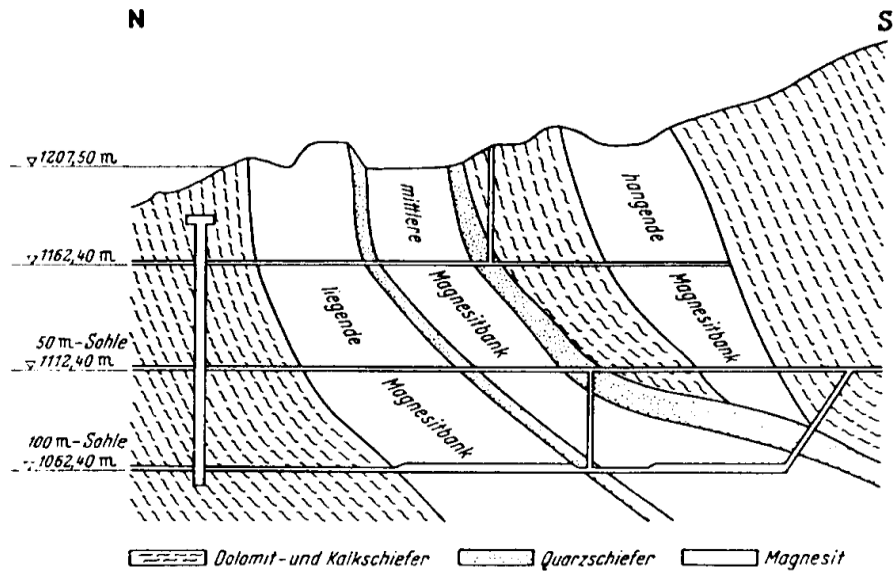


Abb. 2.2.8: Geologisches Profil durch die Magnesitlagerstätte Sunk bei Trieben nach Aufnahmen der Veitscher Magnesitwerke AG mit Eintragung der bergmannischen Aufschlüsse [3]

	SiO ₂ %	ZrO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Alkalien %	Glühv %
Zirkon von Madagaskar	33	66	1						-
Zirkon von Ceylon	33,86	64,25	-	-	1,08	-	-	-	-
Sand von Florida, gereinigt	98,5		1,5			-	-	-	-
Brasilianischer Baddeleyit	0,70	96,52	0,43	-	0,41	0,55	0,10	0,42	0,39
Zirkonfavas	0,48	97,19	0,40	0,48	0,92	Spur	-	-	0,38
Zirkonfavas, hellbraun	15,35	81,64	0,90	0,51	1,10	-	-	-	0,63

Abb. 2.2.9: Analysen einiger Zirkonrohstoffe [3]

Der Schnitt durch eine Magnesitlagerstätte (Abb. 2.2.8) macht aufgrund der Gesteinsverwerfungen deutlich, wie aufwendig der Abbau dieser Rohstoffe sein kann. Magnesit wird für die Herstellung von feuerfesten Materialien für die Stahl-, Zement- oder Glasindustrie verwendet.

Zirkon ist ein natürliches Zirkonsilikat, also ein Mischkristall aus Zirkonoxid und SiO₂. Die Rohstofflagerstätten befinden sich z.B. an den in Abb. 2.2.9 aufgeführten Orten.

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Alkalien %	Glühv. %
Südafrikanischer Silimanit	14,43	82,97	--	0,52	0,38	0,16	--	1,35
Indischer Silimanit	35,13	62,00	--	0,95	0,17	0,12	--	1,30
Indischer Cyanit, vorgebrannt	31,61	67,68	--	0,35	0,14	0,13	--	0,05
Französischer Bauxit	16,50	73,00	--	1,5	--	--	--	9,00 (H ₂ O)
Oberhessischer Bauxit	3,20	50,60	3,0	16,4	--	--	--	27,10
Bauxit von Belje Poljjane	24,7	55,7		3,7	0,30	0,40	n. b.	14,80
Sinterbauxit von Guayana	4,76	89,72	4,27	0,99	0,05	0,04	0,08	0,29
Bauxit von Katni bei Jubbulpure/Indien	1,85	59,22	6,46	2,32	0,46	0,05	0,22	29,55
Diaspor von Missouri	6,56	72,72	3,65	2,37	--	--	1,00	13,88
Naturkorund	bis 3	93-98	--	bis 1	--	--	--	--

Abb. 2.2.10: Analysen einiger hochtonerdehaltiger Rohstoffe

Hochtonerdhaltige Rohstoffe sind hochattraktive Rohstoffe zur Herstellung keramischer Bauteile für die Elektronik- und Maschinenbauindustrie und werden deshalb hier separat aufgeführt (Abb. 2.2.10).

Der folgende Videoclip zeigt die Rohstoffgrube der Firma IMERYS und verdeutlicht die Größe der Grube. Sie sehen ein Baggerfahrzeug, das in dieser Grube an unterschiedlichen Stellen Material abholt. Es handelt sich um eine sekundäre Lagerstätte, d.h. das Material ist durch Verwitterung schon vorzerkleinert.



Videoclip: Lagerstätten

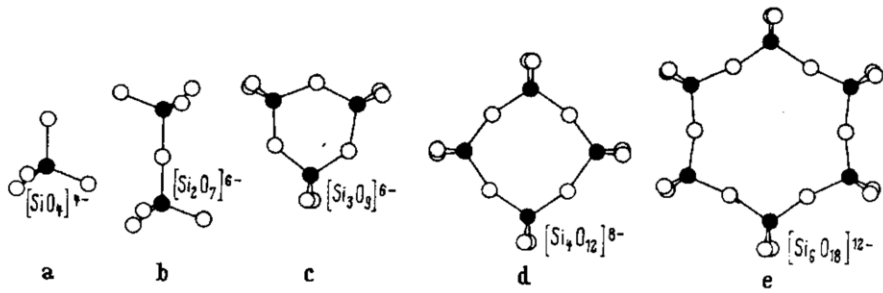
Im Hintergrund erkennt man Erdreich mit unterschiedlicher Farbtonung. Dies sind Rohstoffe mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Man muss bereits in der Grube entscheiden, wie man dieses Material zusammen mischt, damit sich eine einigermaßen konstante chemische Zusammensetzung der Rohstoffe ergibt, die dann später an Kunden geliefert werden.

2.3 Natürliche keramische Rohstoffe

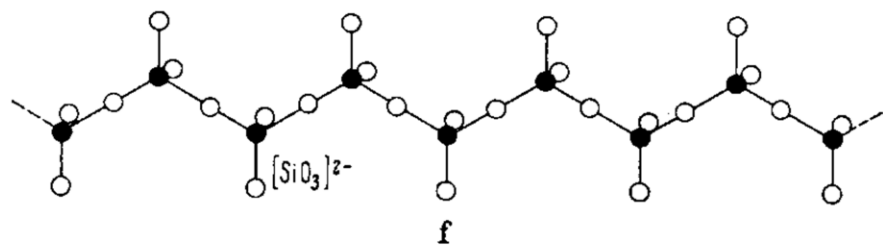
2.3.1 Kaoline und Tone

Bei den natürlichen Rohstoffen spielen die Silikate eine ganz wesentliche Rolle, weshalb ihr Aufbau und ihre Eigenschaften als erstes besprochen werden.

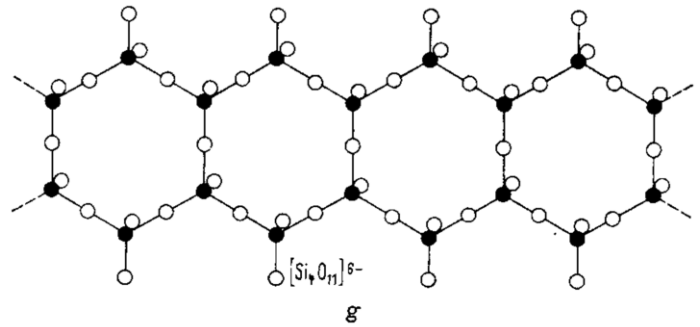
Kaoline und Tone sind im Wesentlichen aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut. Im SiO_4 -Tetraeder umgibt sich 4-wertiges Silizium mit vier Sauerstoffionen (Abb. 2.3.1.1a). Das Siliziumion ist vierfach positiv geladen, acht negative Ladungen weisen die 4 Sauerstoffionen auf, d.h. dieser SiO_4 -Tetraeder ist insgesamt vierfach negativ geladen. Zur Neutralisation muss er sich entweder mit anderen Tetraedern verbinden oder mit Kationen diese Ladungen absättigen. In Abb. 2.3.1.1 ist dargestellt, wie sich die SiO_4 -Tetraeder miteinander verknüpfen können, um z.B. Insel-, Ring- oder Kettensilikate zu bilden. Wenn sich zwei SiO_4 -Tetraeder über eine Ecke, also über ein Sauerstoffion, miteinander verbinden, enthält dieses Konstrukt zwei Siliziumionen und sieben Sauerstoffionen. Dieser Zweifach-Tetraeder hat somit eine Ladung von 6-. Wenn sich ein Ring bildet, führt das zur chemischen Formel Si_3O_9 mit ebenfalls sechs negativen Ladungen. Kettensilikate haben die Formel $[\text{SiO}_3]^{2-}$. Wenn die negativen Ladungen durch Kationen abgesättigt werden, entstehen Mineralien, die man in der Natur findet.



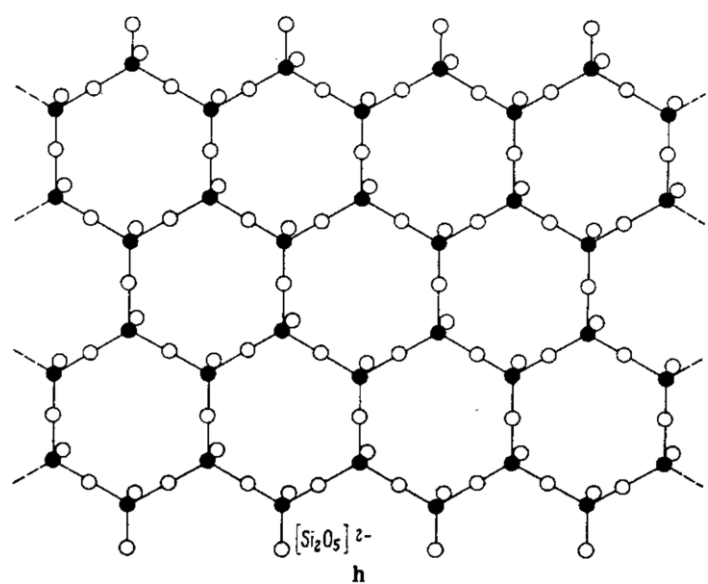
**Insel- bzw.
Ringsilikate**



Kettensilikate



Blattsilikate

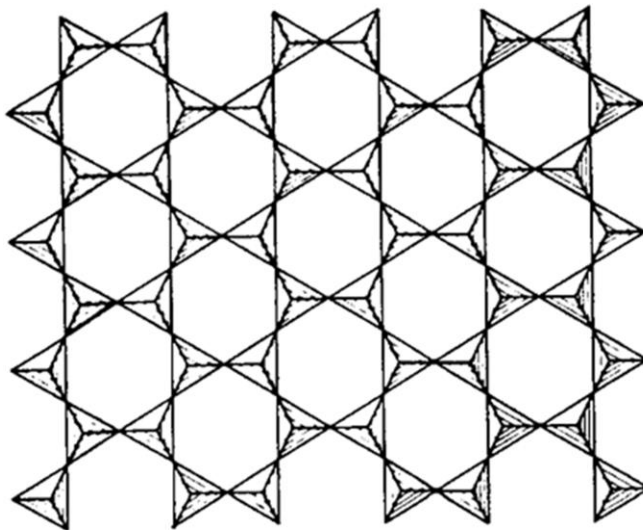


Bandsilikate

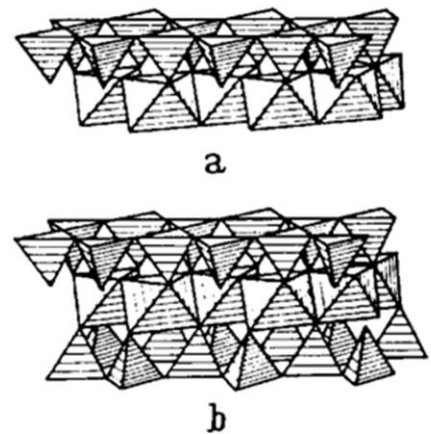
Abb. 2.3.1.1: Verknüpfung von $[SiO_4]$ -Tetraedern (● = Si^{4+} , ○ = O^{2-}) [1]

Wenn sich die SiO_4 -Tetraeder zu Blatt- oder Band-Silikaten verknüpfen, entstehen $[Si_4O_{11}]^{6-}$ oder $[Si_2O_5]^{2-}$ Strukturen. Diese haben also ebenfalls negative Ladungen.

Um elektrisch neutral zu werden, müssen sich wiederum Kationen oder andere positiv geladene Baugruppen anlagern. Das geschieht beispielsweise bei den Schichtsilikaten (Abb. 2.3.1.2), bei denen sich eine Tetraederschicht mit einer Oktaederschicht, bestehend aus Al-, O- und OH-Gruppen verbindet. Dieses Konstrukt heißt Zweier-Einfachschicht, weil sich in der Stapelfolge nach zwei Schichten (Tetraeder- und Oktaederschicht) die nachfolgende Schicht wieder in der gleichen geometrischen Anordnung wie die erste Schicht zeigt. Die Tetraederschicht hat im unteren Bereich, wo die drei Sauerstoffionen sitzen, einen Überschuss an negativen Ladungen und oben, wo über dem 4-wertigen Siliziumion nur ein Sauerstoffion sitzt, eine positive Überschussladung. Diese positiven Überschussladungen im oberen Teil des SiO_4 -Tetraeders werden abgesättigt, indem sich an die SiO_4 -Tetraederschicht die Oktaederschicht mit negativer Überschussladung anlagert.



Zweiereinfachschicht



Durch Oktaederschichten stabilisierte Zweiereinfachschichten: a) kaolinitartige, b) glimmerartige Schicht

Abb. 2.3.1.2: Zweiereinfachschichten [1]

Bei den Dreischichtmineralien lagert sich sowohl oben als auch unten an die Oktaederschicht eine Tetraederschicht an. Diese Schichtmineralien bilden die Grundlage von Kaolinen und Tonen, die im Folgenden ausführlicher besprochen werden.

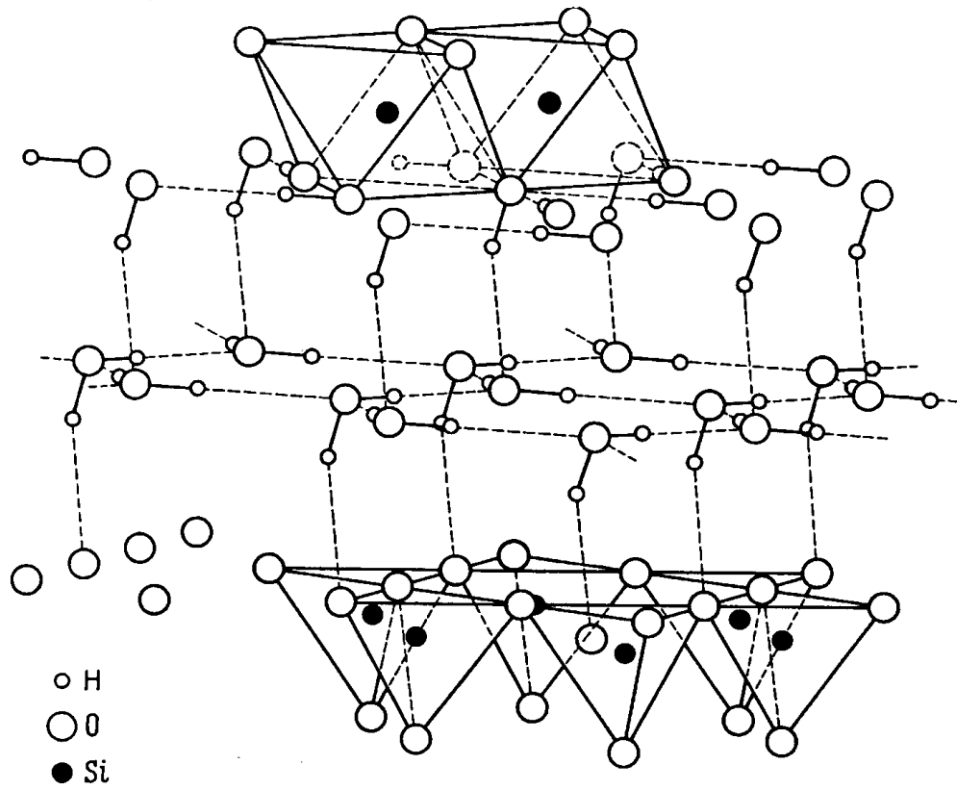


Abb. 2.3.1.3: In das Halloysitgitter orientierte eingelagerte Wasserschicht [3]
 Unten: Tetraederschicht; Oben: Oktaederschicht der nächsten Baugruppe

Zwischen den Schichten können sich Wassermoleküle einlagern (Abb. 2.3.1.3). Diese Einlagerung von Wassermolekülen beeinflusst die Verarbeitungseigenschaften von Tonen und Kaolinen ganz enorm. Die Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindung an die Sauerstoffionen oder an die OH-Gruppen der einzelnen Schichtpakete angelagert. Diese leichte Bindung führt bei Auftreten einer Scherspannung zu einer Verschiebung der Schichtpakete gegeneinander, was zu einer gewissen Plastizität führt (die mit der Plastizität von Metallen nichts zu tun hat), die bei der plastischen Formgebung genutzt wird.

Tonmineral	Kationen-	Anionen-
	austauschvermögen mval/100 g	
Kaolinit	0 – 15	7 – 20
Halloysit	5 – 50	80
Montmorillonit	60 – 150	20 – 30
Vermikulit	100 – 150	4
Chlorit	3 – 40	
Illit	3 – 40	

Abb. 2.3.1.4: Austauschvermögen von Tonmineralen [1]

Der Austausch von Siliziumatomen in den Tetraederschichten oder der von Aluminiumatomen in den Oktaederschichten führt zu einer Vielfalt von Mineralien. Wenn ein 4-wertiges Siliziumion durch ein 3-wertiges Aluminiumion ersetzt wird, sorgt in der Zwischenschicht ein Kation für den Wertigkeitsausgleich. Dieses Kation ist hochbeweglich in der Flüssigkeitsschicht und kann sehr leicht ausgetauscht werden. Man spricht dann von Ionenaustauschvermögen (Abb. 2.3.1.4). Dieses Austauschvermögen kann man z.B. zur Wasserenthärtung nutzen, wie später noch zu sehen ist. Es können auch Anionen eingelagert und ausgetauscht werden, wenn das 4-wertige Siliziumion durch ein 5-wertiges Ion ausgetauscht wird.

Relative Feuchtigkeit [%]	Gesamtadsorption in g Wasser pro g Trockensubstanz	Mittlerer Schichtpaketabstand d in Å	Zwischenschichtwasser (mittlere Zahl der Schichten)	Wasseranteil auf der Außenfläche der Primärteilchen in g pro g Trockensubstanz	Beobachtetes Quellen
I. { 0 ↓ 90	0 ↓ 0,40	9,6 ↓ 16,2	0 ↓ 2,2	0 ↓ 0,18	{ noch kein Quellen des Films Beginn des Quellens und der Verformbarkeit
	II. { 96 ↓ 99	0,60 ↓ 1,00	18,5 ↓ 19,5	3 ↓ 3,3	
III. Adsorption in Kontakt mit Wasser		etwa 5	Der Schichtabstand bleibt unverändert bei 19,4 bis 20 Å, aber die (00l)-Reflexionen verschwinden langsam Vollkommenes Verschwinden der (00l)-Reflexionen	↓	↓

Abb. 2.3.1.5: Quellen eines Filmes von Na-Montmorillonit bei zunehmender Luftfeuchtigkeit [3]

Darüber hinaus kann die Anzahl der Wassermoleküle in den Zwischenschichten variiert werden. Verändert man die Luftfeuchtigkeit von 90% über 96% bis 99% (Abb. 2.3.1.5), nehmen Tonminerale vermehrt Wasser auf. Von 0,4 Gramm Wasser pro Gramm Trockensubstanz bei 90% rel. Luftfeuchtigkeit steigt der Wassergehalt auf bis zu 1 g Wasser/g Trockensubstanz bei 99% Luftfeuchte. Mit zunehmender Feuchtigkeit wird der Schichtpaketabstand größer (von 9,6 Å über 16,2 Å bis hin zu 19,5 Å). Das bedeutet aber auch, dass sich die Verarbeitungseigenschaften dieser Materialien ändern.

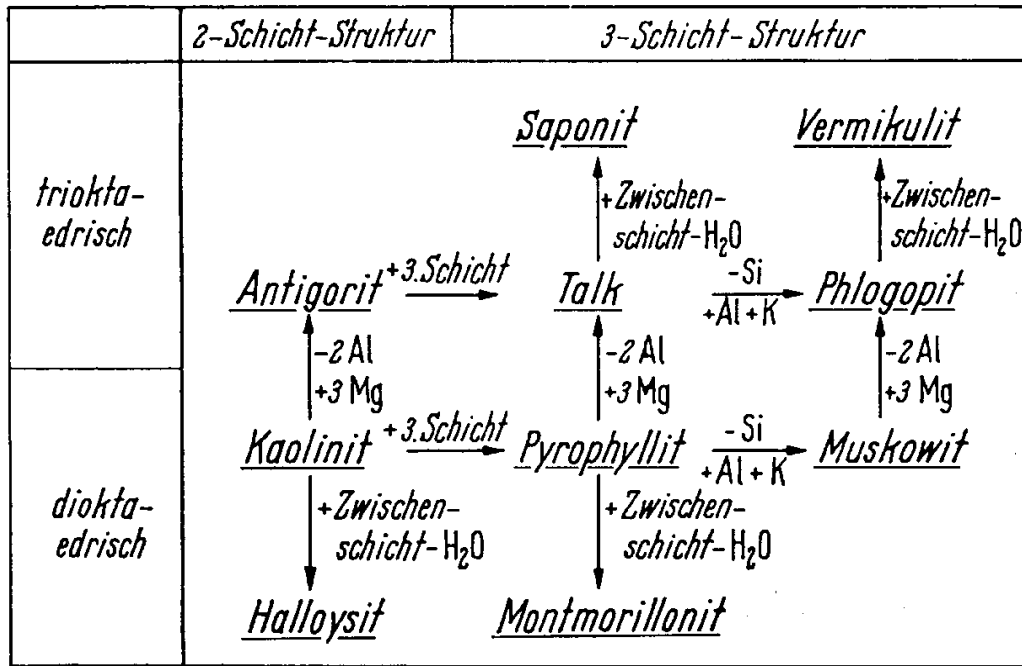


Abb. 2.3.1.6: Schematischer struktureller Zusammenhang der wichtigsten Silicatminerale mit Schichtstruktur [1]

Wie bereits erwähnt, werden in der Natur häufig Kationen in Tetraedern bzw. Oktaedern ausgetauscht (Siliziumionen in der Tetraederschicht, Aluminiumionen in der Oktaeder-schicht). Die Vielzahl von Mineralien, die man in der Natur findet, ist in Abb. 2.3.1.6 systematisch zusammengefasst.

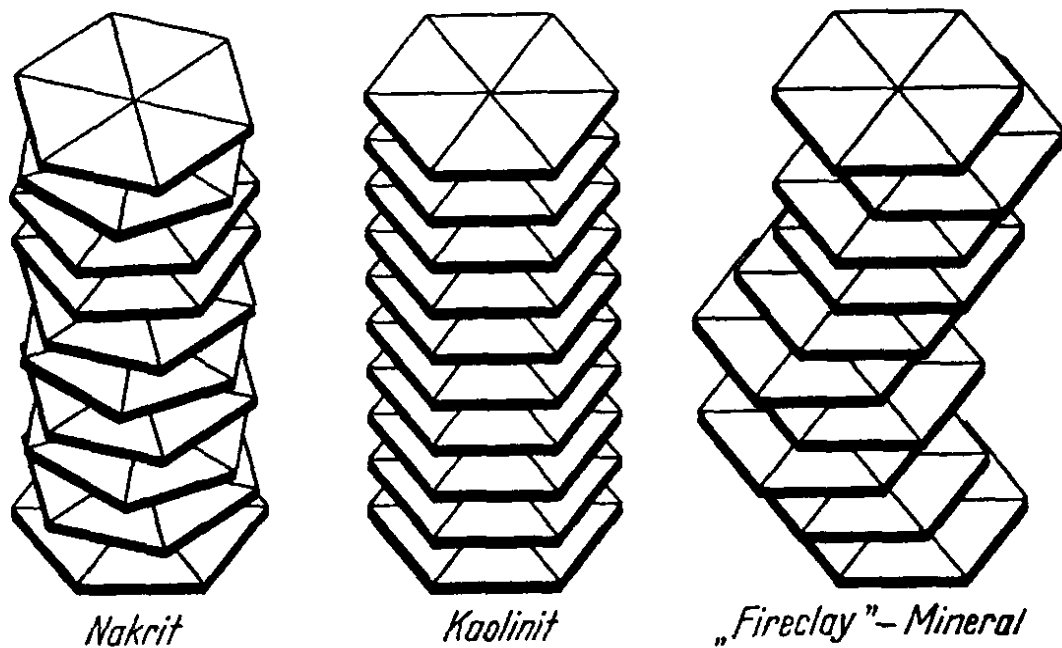


Abb. 2.3.1.7: Ordnung und Unordnung in Mineralien der Kaolinitgruppe [3]

Man findet in der Natur auch Mischungen zwischen all diesen Mineralien, was ihre Analyse z.T. sehr kompliziert macht. Wenn 3-wertige Aluminiumatome jeweils zwei Oktaeder besetzen, der dritte Oktaeder aber leer bleibt, nennt man diesen Aufbau dioktaedrisch. Wenn 3-wertige Aluminiumionen in den Oktaedern durch 2-wertige Magnesiumionen ersetzt sind, dann sitzt in jedem Oktaeder ein Magnesiumion und man spricht von trioktaedrischer Besetzung. Dies führt zum Mineral Antigorit. Wenn zusätzlich Wasser in die Zwischenschichten eingebaut wird, erhalten wir das Mineral Halloysit. Das einfachste Dreischichtmineral heißt Pyrophyllit. Wenn hier wieder die Aluminiumionen durch Magnesiumionen ersetzt werden, erhält man Saponit. Wird in Pyrophyllit Wasser eingebaut, erhält man Montmorillonit. Wenn im Pyrophyllit in der Tetraederschicht die vierwertigen Siliziumionen durch 3-wertige Aluminiumionen ersetzt werden, wird zum Wertigkeitsausgleich 1-wertiges Kation in die Zwischenschicht eingebaut (Muskowit) usw. Dieser Schichtaufbau führt makroskopisch zu Mineralplättchen (Abb. 2.3.1.7). Geometrische Veränderungen durch Verdrehung dieser Plättchen führen zu den Mineralien Nakrit oder „Fireclay“. Man kann sich an dieser Stelle schon vorstellen, dass sich derartige Rohstoffe beim Transport in einer Rohrleitung anders verhalten als kugelförmige Pulverteilchen. Tone und Kaoline sind sehr feinkörnig und müssen in der Regel nicht mehr gemahlen werden. Sie werden lediglich in Wasser aufgeschlämmt.

2.3.2 Feldspäte

In Gerüstsilikaten sind SiO_4 -Tetraeder dreidimensional miteinander verbunden (Abb. 2.3.2.1) Aus Zweier-, Dreier- und Viererketten entstehen durch Verknüpfung über die Ecken der Tetraeder entsprechende Raumnetze. Wenn in den SiO_4 -Tetraedern Siliziumionen durch Aluminiumionen ersetzt werden, wird die elektrische Neutralität durch den Einbau von Alkali- oder Erdalkalitionen auf Zwischengitterplätzen wieder hergestellt, wodurch Feldspäte entstehen.

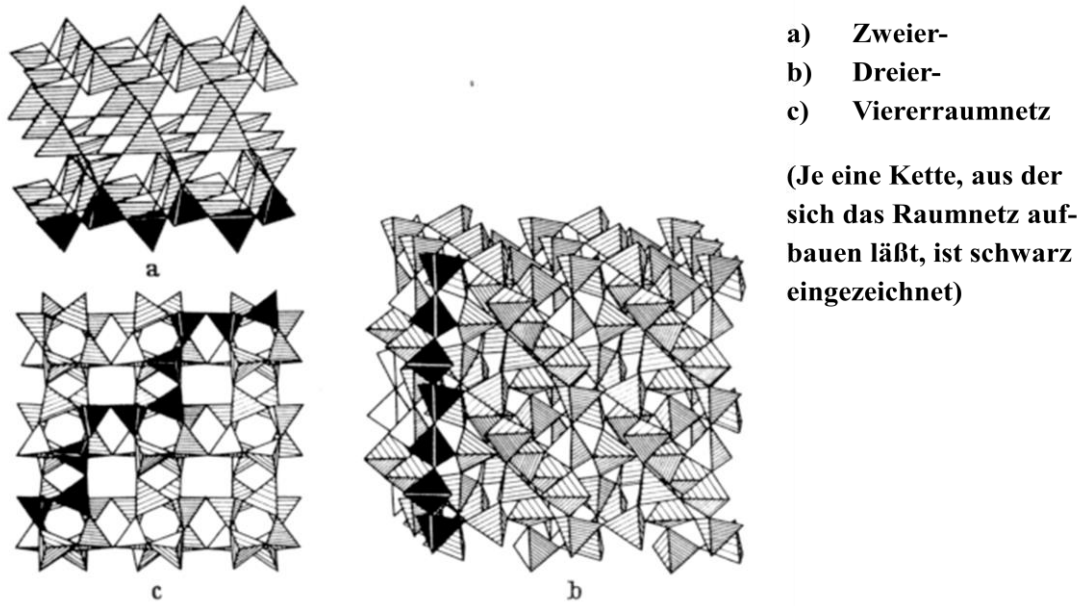


Abb. 2.3.2.1: Einige Typen von Tetraedergerüsten [1]

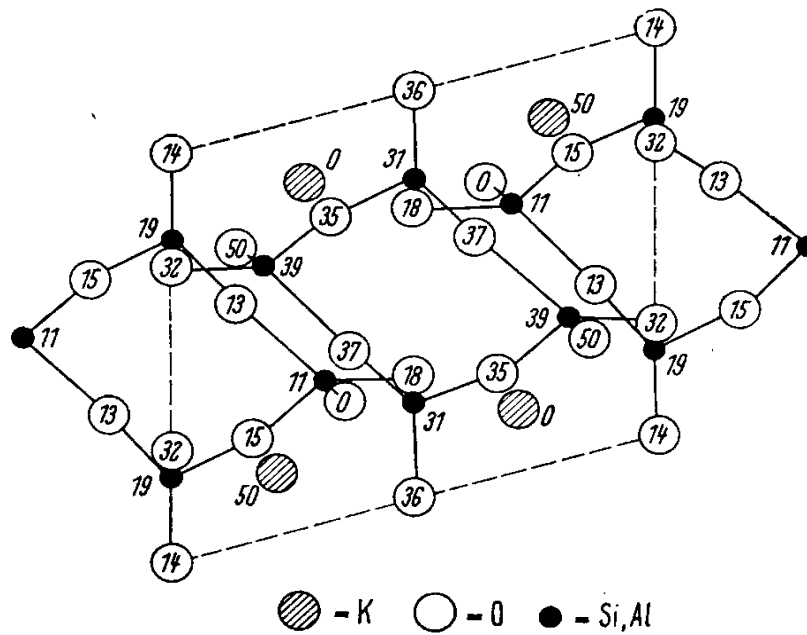


Abb. 2.3.2.2: Halbe Einheitszelle des Kaliumfeldspates, projiziert auf (010) [1]

Die Gitterstruktur projiziert auf die Basisebene ist in Abb. 2.3.2.2 dargestellt. Die Zahlen in dieser Abbildung sind Multiplikatoren mit dem Abstand des jeweiligen Sauerstoff- bzw. Siliziumions von der Basisebene. Die Kaliumatome sind hier im Gegensatz zu den Schichtmineralien auf Zwischengitterplätzen fest in die Struktur eingebunden.

Mineral	Formel	Kristall-system	Gitterkonstanten		Dichte (20 °C) g/cm ³	Bre- chungs- indizes n_α n_β n_γ	Bemerkungen
			a b c Å	α β γ			
Mikroklin	K[AlSi ₃ O ₈]	triklin	8,57 12,98 7,22	90° 41' 115° 59' 87° 30'	2,57	1,514 1,518 1,521	stabile Tiefform, geordnet stabile Hochform, ungeordnet
Sanidin	K[AlSi ₃ O ₈]	monoklin	8,56 13,03 7,18	— 115° 59' —	2,57	1,521 1,527 1,527	
Albit	Na[AlSi ₃ O ₈]	triklin	8,14 12,79 7,16	94° 19' 116° 34' 87° 39'	2,62	1,528 1,532 1,538	stabile Tiefform, geordnet instabile Form, ungeordnet
Analbit	Na[AlSi ₃ O ₈]	triklin	8,23 13,00 7,25	94° 03' 116° 20' 88° 09'	2,62	1,527 1,532 1,534	
Monalbit	Na[AlSi ₃ O ₈]	monoklin	7,52 12,98 6,41	— 116° 07' —		1,523 1,528 1,529	stabile Hochform, ungeordnet
Anorthit	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	triklin	8,18 12,88 14,17	93° 10' 115° 51' 91° 13'	2,77	1,576 1,583 1,589	geordnet
Celsian	Ba[Al ₂ Si ₂ O ₈]	monoklin	8,65 13,13 14,60	— 115° 02' —	3,8	1,587 1,593 1,600	

Abb. 2.3.2.3: Eigenschaften einiger Feldspäte [1]

Eine Auswahl von Feldspäten, die wir in der Natur finden, ist in Abb. 2.3.2.3 zusammengefasst. Im Mikroklin wurde ein Siliziumion im SiO₄-Tetraeder durch ein Aluminiumion ersetzt, für den Wertigkeitsausgleich sorgt ein Kaliumion (Kalifeldspat). Seine unterschiedlichen Kristallmodifikationen haben unterschiedliche Volumina, was zu Rissen beim Sintern von keramischen Massen unter Verwendung von Feldspäten führen kann. Erfolgt der Wertigkeitsausgleich mit Natriumionen oder mit Kalziumionen, entstehen Natronfeldspat und Kalkfeldspat, die ebenfalls in unterschiedlichen Modifikationen kristallisieren können.

2.3.3 Quarzite und Sande

Quarz ist auch durch eine dreidimensionale Verknüpfung von SiO₄-Tetraedern entstanden. Die Zahlen in Abb. 2.3.3.1 bezeichnen wieder den Abstand von der Basisebene, z.B. 0,33 mal die c-Achse. Die SiO₄-Tetraeder schrauben sich spiralförmig aus der Basisebene heraus.

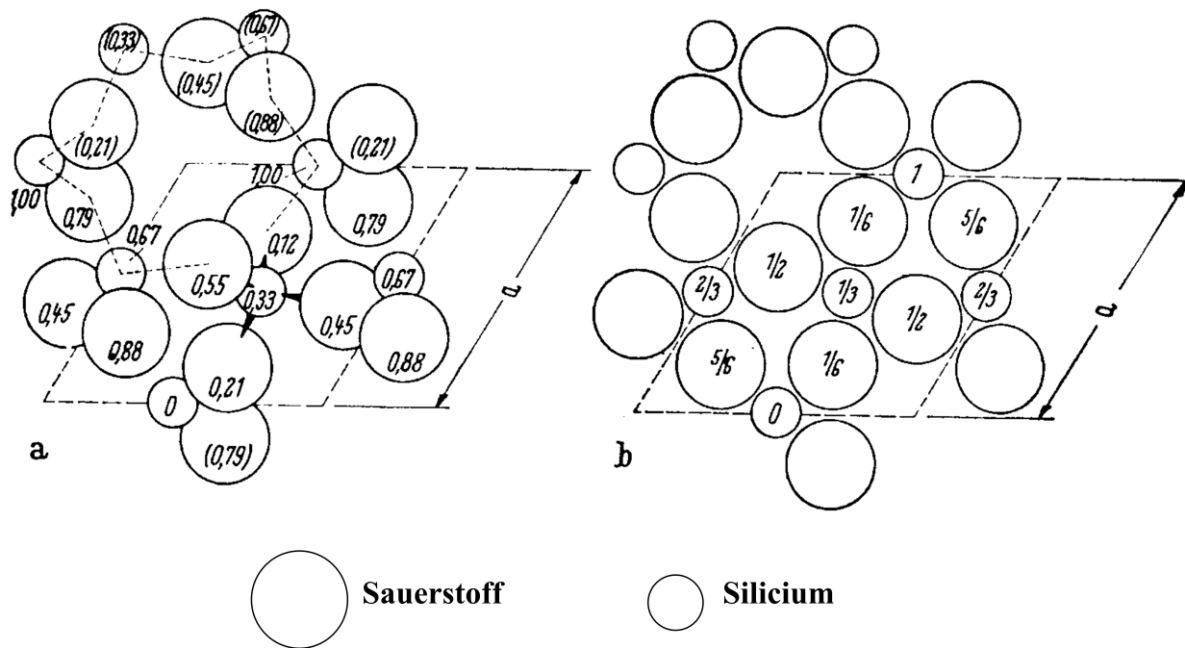


Abb. 2.3.3.1: Einheitszellen des Tiefquarzes (a) und des Hochquarzes (b), projiziert auf (0001) [1]

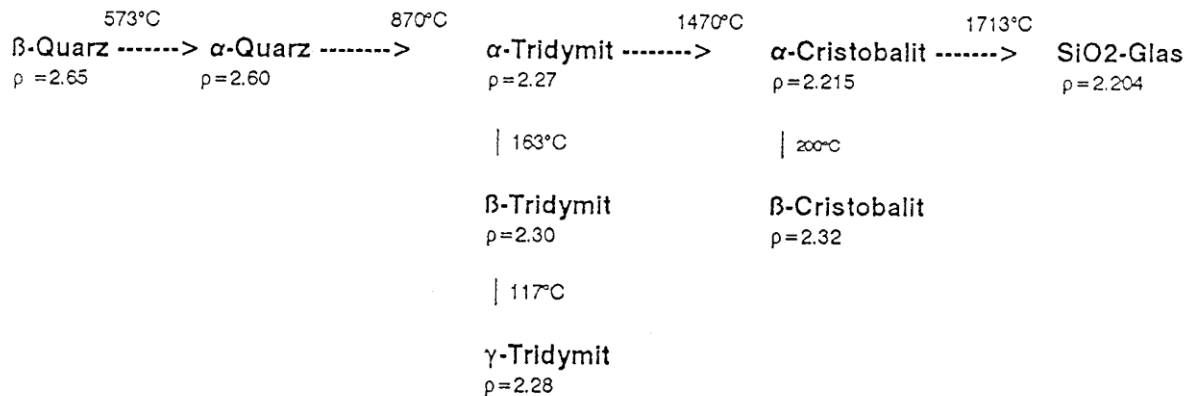


Abb. 2.3.3.2: SiO_2 -Modifikationen mit Umwandlungstemperaturen

SiO_2 kommt in unterschiedlichen kristallographischen Modifikationen vor (Abb. 2.3.3.2). Die Tieftemperaturmodifikation des Quarzes (β -Quarz), wandelt sich bei 573°C in α -Quarz um. Hier kommt es lediglich zu einer geringfügigen Verschiebung von Silizium- und Sauerstoffionen. Bei 870°C wandelt sich die Hochtemperaturmodifikation des Quarzes in Tridymit um. Dabei brechen Bindungen auf, neue Bindungen bilden sich. Deshalb geht diese Umwandlung nicht sonderlich schnell vonstatten, während die Umwandlung von α - in β -Quarz so schnell vonstattengeht, dass man sie nicht verhindern kann. Die Rückumwandlung von Tridymit in Quarz kann man verhindern, indem man sehr schnell abkühlt und damit der Struktur keine Zeit

lässt, sich rückumzuwandeln. Bei 1470°C erfolgt die Umwandlung in α -Cristobalit und bei 1713°C schmilzt SiO_2 . Diese Umwandlungen bereiten enorme Probleme beim Sintern keramischer Produkte, weil sie zum Teil zu großen Volumenveränderungen führen. Der Quarzsprung bei 573°C ist z.B. mit einer Volumenvergrößerung von 0,8 % verbunden.

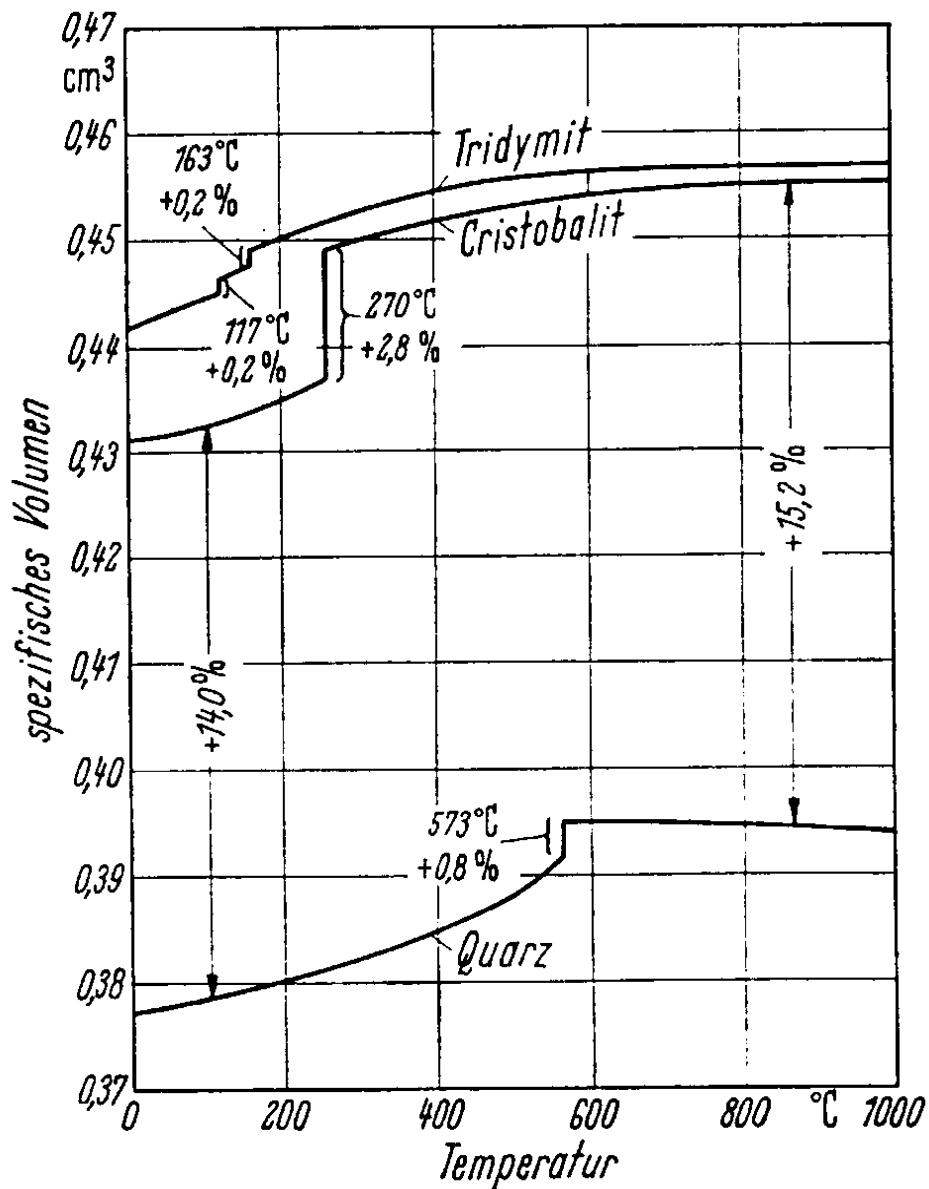


Abb. 2.3.3.3: Änderung des spezifischen Volumens mit der Temperatur bei Quarz, Christobalit und Tridymit [1]

Diese Volumenvergrößerung kann dazu führen, dass beim Abkühlen nach dem Sintern von Porzellan Risse entstehen. Noch schlimmer ist es, wenn sich der Quarz in Cristobalit oder in Tridymit umwandelt. Das ist mit einer Volumenvergrößerung von über 15 % verbunden (Abb. 2.3.3.3) und führt zu Spannungen im Gefüge nach dem Sintern und zur Zerstörung der Bauteile beim Abkühlen.

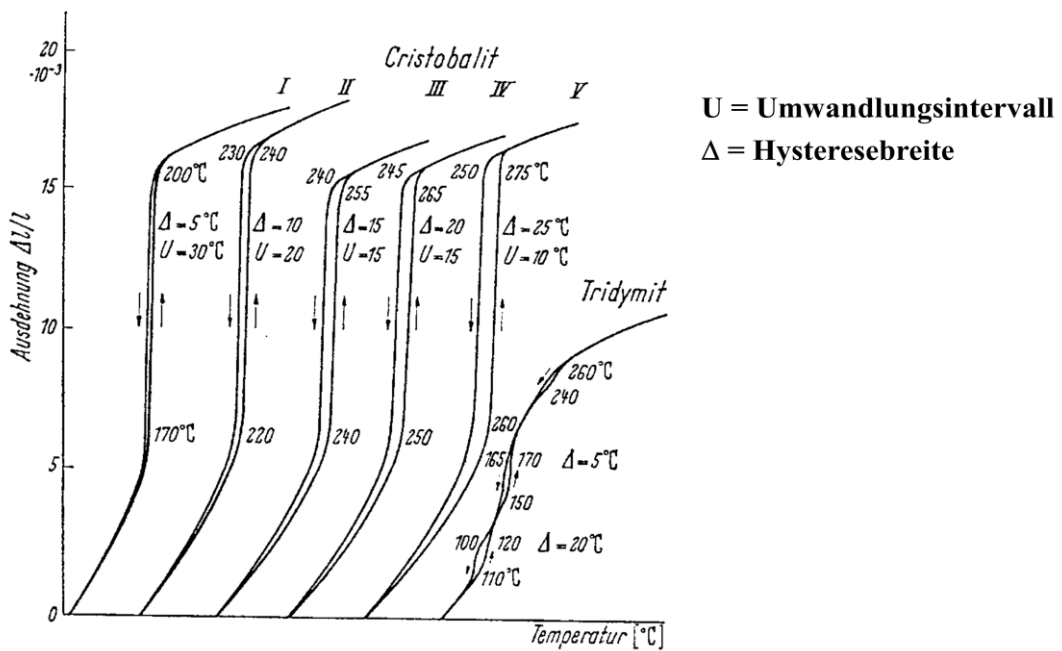


Abb. 2.3.3.4: Dilatometerkurven von Cristobaliten mit von I-V zunehmendem Ordnungs-grad und einem relativ gut geordnetem Tridymit [1]

Die Umwandlungstemperatur kann sich bei Zugabe chemischer Verunreinigungen oder bei unterschiedlichem Ordnungsgrad (Abb. 2.3.3.4) verändern.

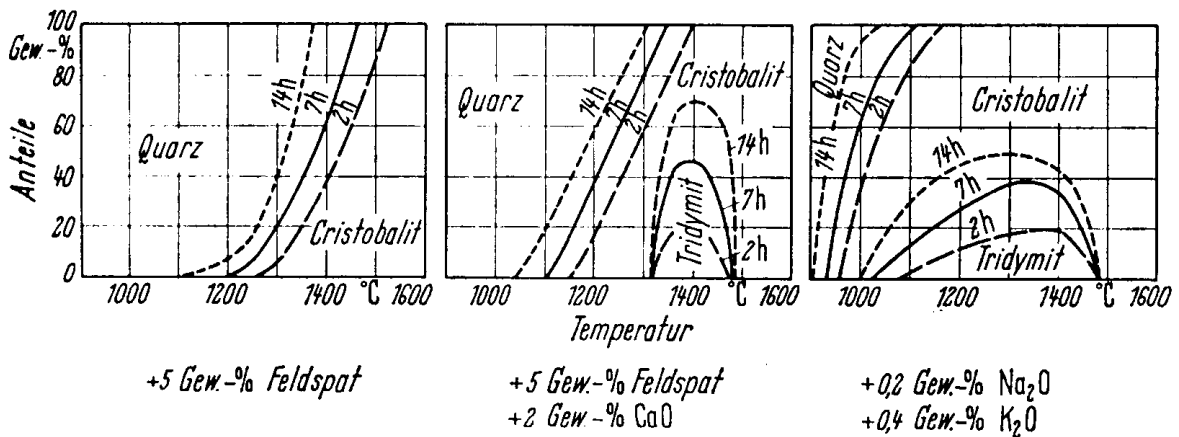


Abb. 2.3.3.5: Einfluss von Zusätzen auf die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Quarzumwandlung [1]

Wird Quarz nach Zugabe von 5 Gew.-% Feldspat einer Temperaturbehandlung bei 1300°C bei einer Haltezeit von 14 Stunden unterzogen, erhält man ein Gefüge bestehend aus 40 % Cristobalite und 60 % Quarz (Abb. 2.3.3.5). Wenn 2 Gew.-% CaO zugeben werden, entsteht bei 1300 °C, 14 Stunden Haltezeit, fast 100 % Quarz im gesinterten Produkt. Bei 1400 °C und sehr

kurzer Haltezeit entsteht Tridymit, bei etwas höherer Temperatur auch Cristobalit. Mit der Zugabe von Natrium verändert sich die Situation weiter. Je nachdem, welche Rohstoffe verwendet werden und je nach ihrem chemischen Verunreinigungsgrad, kann sich also die Umwandlungstemperatur verändern. Durch geeignete Temperatur-Zeitkurven (Haltezeiten) können die Umwandlungsgeschwindigkeiten beeinflusst und damit Spannungen beim Abkühlen verhindert werden.

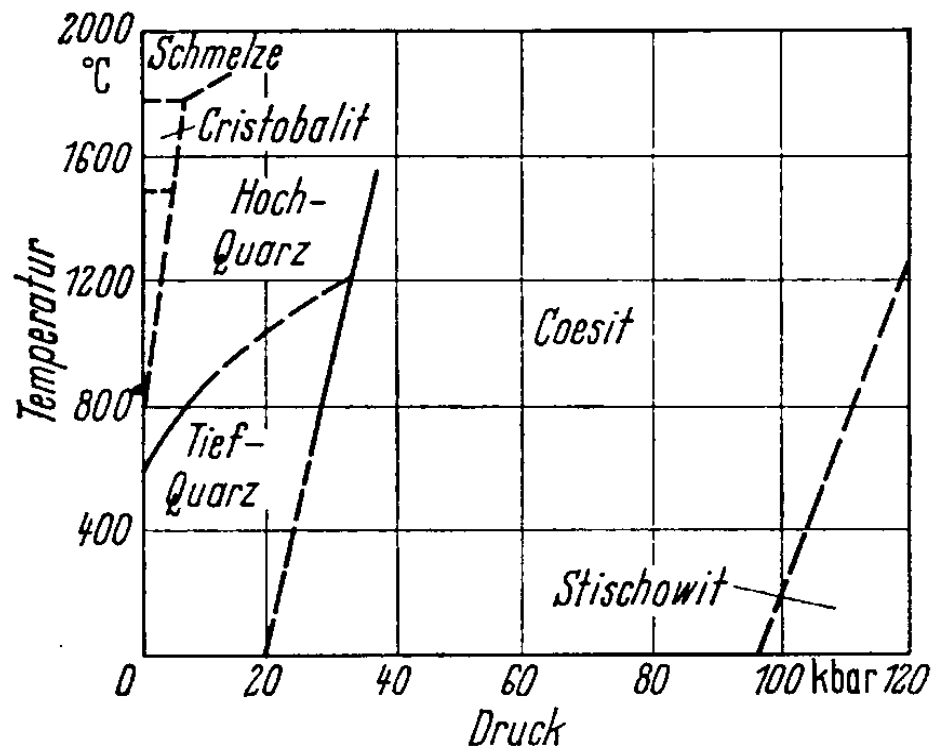


Abb. 2.3.3.6: Druck-Temperatur-Phasendiagramm des SiO₂[1]

SiO₂-haltige Materialien werden häufig als Brennhilfsmittel eingesetzt, wenn keramische Werkstoffe unter erhöhtem Druck gesintert werden (heißpressen oder heiß-isostatisch pressen). In diesem Fall muss man mit druckinduzierten Kristallumwandlungen rechnen (Abb. 2.3.3.6). Auch diese Umwandlungen sind mit Volumenveränderungen verbunden und können zur Zerstörung der Bauteile führen.

2.3.4 Binäre und ternäre Silikate, hochtonerdehaltiger Rohstoffe

Weitere binäre Silikate sind in Abb. 2.3.4.1 beschrieben. Die negativen Ladungen von SiO₄-Tetraedern können z.B. durch Magnesiumionen (Forsterit), Eisenionen (Fayalit) oder durch Zirkonionen (Zirkon) abgesättigt werden. Enstatit erhält man z.B. wenn man zwei SiO₄-

Tetraeder miteinander kombiniert und der Wertigkeitsausgleich durch Magnesiumionen erfolgt. Werden Siliziumionen durch Aluminiumionen ersetzt und der Wertigkeitsausgleich erfolgt durch Aluminiumionen, erhält man Sillimanit oder Andalusit/Mullit. Der systematische Aufbau von Silikaten ist in Abb. 2.3.4.2 dargestellt.

Mineral	Formel	Kristallsystem	Gitterkonstanten			Dichte (20 °C) g/cm ³	Brech- zahlen n_x n_y n_z	Linearer Ausdehnungs- koeffizient α $10^{-6} \cdot K^{-1}$
			a b c	pm	α β γ			
Forsterit	Mg ₂ [SiO ₄]	orthorhombisch	599			3,21	1,636	20/1000: 11
			478					
			1026					
Fayalit	Fe ₂ [SiO ₄]	orthorhombisch	617			4,35	1,824	
			481					
			1061					
Zirkon	Zr[SiO ₄]	tetragonal	659			4,6	1,94	20/1000: 4,5
			—					
			594					
Enstatit	Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	orthorhombisch	1822			3,18	1,650	
Protoenstatit	Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	orthorhombisch	881			3,10	1,653	20/1000: 11
			520					
			925					
Klinoenstatit	Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	monoklin	874	71° 40'		3,18	1,651	20/600: 8,9
			532					
			961					
Wollastonit	Ca ₃ [Si ₃ O ₉]	triklin	882	90° 02'		2,92	1,654	20/800: 12
			520					
			794					
Sillimanit	Al[AlSiO ₅]	orthorhombisch	732	103° 26'		3,25	1,620	25/300: 3,2
			707					
			748					
Andalusit	Al ₂ [O/SiO ₄]	orthorhombisch	767			3,14	1,632	25/600: 4,6
			577					
			779					
Kyanit	Al ₂ [O/SiO ₄]	triklin	790	90° 05'		3,67	1,638	25/300: 8,8
			556					
			710					
Mullit (3:2)	Al[Al _{1,25} Si _{0,75} O _{4,875}]	orthorhombisch	774	101° 02'		3,16	1,643	25/900: 10,6
			557					
			754					
Mullit (2:1)	Al[Al _{1,4} Si _{0,6} O _{4,8}]	orthorhombisch	767	105° 44'		3,17	1,644	20/1000: 4,5
			283					
			757					
Gerüste	—	3	768				1,654	
			289					
			289					

Abb. 2.3.4.1: Eigenschaften einiger binärer Silikate [1]

Typ	Form	Dimen- sionszahl	Silicatanion	O : Si- hältnis V	Beispiel	
					Name	Formel
Tetraeder	einfach	0	[SiO ₄] ⁴⁻	4,0	Forsterit	Mg ₂ [SiO ₄]
	doppelt	0	[Si ₂ O ₇] ⁶⁻	3,5	Rankinit	Ca ₃ [Si ₂ O ₇]
Ringe	Dreiring, einfach	0	[Si ₃ O ₆] ²⁻	3,0	Benitoit	BaTi[Si ₃ O ₆]
	Sechsering, einfach	0	[Si ₆ O ₁₈] ¹²⁻	3,0	Beryll	Al ₂ Be ₃ [Si ₆ O ₁₈]
	Sechsering, doppelt	0	[Si ₁₂ O ₃₀] ¹²⁻	2,5	Milarit	KCa ₂ AlBe ₂ [Si ₁₂ O ₃₀] ^{·1/2 H₂O}
Ketten	einfach	1	[SiO ₃] ²⁻	3,0	Enstatit	Mg[SiO ₃]
	doppelt	1	[Si ₄ O ₁₁] ⁶⁻	2,75	Tremolit	Ca ₂ Mg ₃ [Si ₄ O ₁₁](OH) ₂
Schichten	einfach	2	[Si ₄ O ₁₀] ⁴⁻	2,5	Kaolinit	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈
Gerüste	—	3	[SiO ₂]	2,0	Quarz	SiO ₂

Abb. 2.3.4.2: Systematik der Silikate [1]

Mineral	Formel	Kristallsystem	Gitterkonstanten		Dichte (20° C) g/cm ³	Brech- zahlen n_α n_β n_γ	Bemerkungen
			a b pm c	β			
Tief-Nephelin	Na[AlSiO ₄]	hexagonal	1001 841		2,62	1,533 1,537	bei 850 °C → Hochform
Hoch-Nephelin	Na[AlSiO ₄]	orthorhombisch	1020 1760 850		2,47		bei 1254 °C → Hoch-Carnegieit
Tief-Carnegieit	Na[AlSiO ₄]	triklin			2,51	1,509 1,514 1,514	bei 690 °C → Hochform
Hoch-Carnegieit	Na[AlSiO ₄]	kubisch	732		2,34	1,51	
Tief-Leucit	K[AlSi ₂ O ₆]	tetragonal	1304 1385		2,47	1,508 1,509	bei 620 °C → Hochform
Hoch-Leucit	K[AlSi ₂ O ₆]	kubisch	1343		2,47	1,509	
Kaliophililit	K[AlSiO ₄]	hexagonal	2706 861		2,6	1,532 1,527	metastabil
Kalsilit	K[AlSiO ₄]	hexagonal	518 869		2,59	1,542 1,539	metastabil
synthetisch	K[AlSiO ₄]	orthorhombisch	901 1567 857		2,60	1,528 1,536 1,537	stabil
Petalit	Li[AlSi ₄ O ₁₀]	monoklin	1176 514 762	112°24'	2,42	1,504 1,510 1,516	beständig nur < 900 °C
Tief-Spodumen	LiAl[Si ₂ O ₆]	monoklin	952 832 525	110°28'	3,15	≈1,72	bei 700 °C → Hochform
Hoch-Spodumen	Li[AlSi ₂ O ₆]	orthorhombisch	1838 1061 1068		2,44	≈1,52	
Tief-Eukryptit	LiAl[SiO ₄]	trigonal	1353 904		2,67	1,572 1,587	bei 970 °C → Hochform
Hoch-Eukryptit	Li[AlSiO ₄]	hexagonal	524 1113		2,33	1,524 1,520	

Abb. 2.3.4.3: Eigenschaften einiger ternärer Aluminiumsilikate [1]

In ternären Aluminiumsilikaten wurde im SiO₄-Tetraeder ein Siliziumatom durch ein Aluminiumatom ersetzt und der Wertigkeitsausgleich erfolgt über Alkali- oder Erdalkalitionen, wie z.B. durch Natriumionen (Nephelin) oder Kaliumionen (Leucit) usw. (Abb. 2.3.4.3). Die bereits erwähnten Feldspäte gehören zu dieser Werkstoffgruppe.

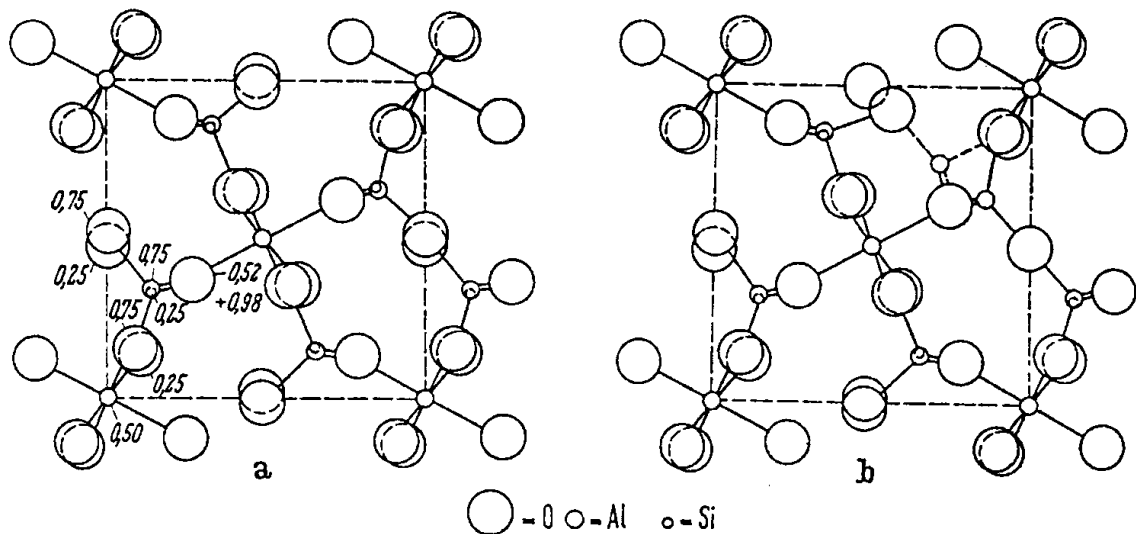


Abb. 2.3.4.4: Einheitszellen von a) Sillimanit und b) Mullit, projiziert auf (001) [1]

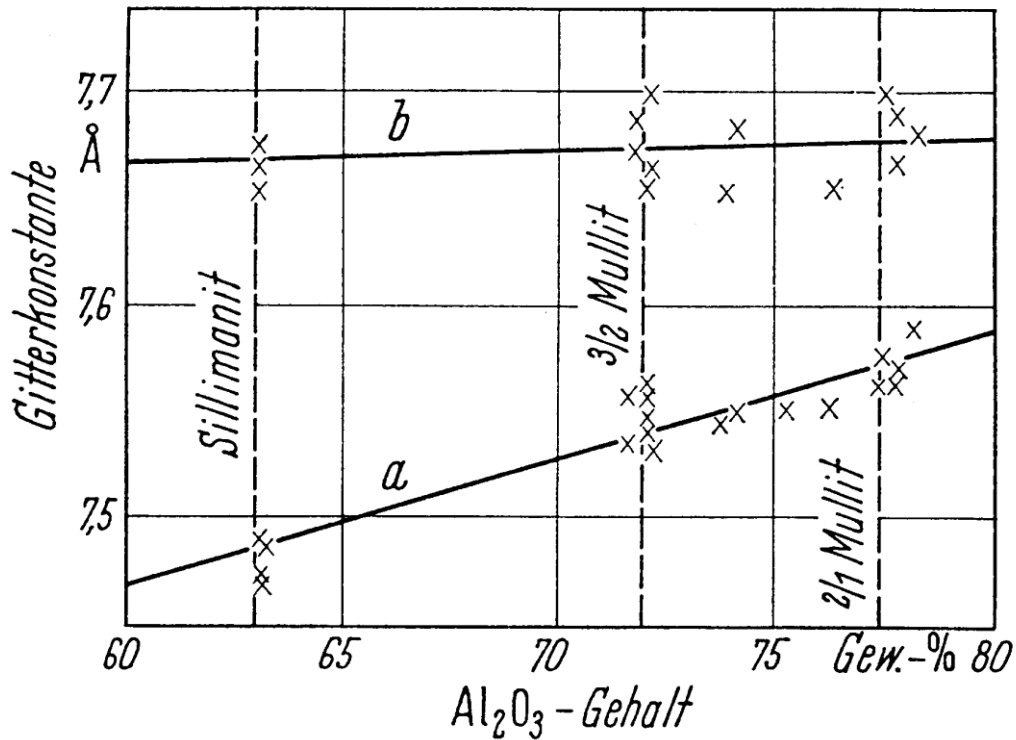


Abb. 2.3.4.5: Abhängigkeit der Gitterkonstanten a und b von Sillimanit und Mullit von Al_2O_3 -Gehalt [1]

Sillimanit und Mullit (Abb. 2.3.4.4) sind Al_2O_3 - SiO_2 -Mischkristalle, die sich durch geringe Verschiebungen der Gitterabstände in der Kristallstruktur auszeichnen. Man erkennt in Abb. 2.3.4.4 tetraedrisch koordinierte Si-Atome und Al-Ionen in oktaedrischer Koordination. Aluminiumionen sind also umgeben von sechs Sauerstoffionen, Si-Ionen von vier Sauerstoffionen. Die Gitterkonstante verändert sich in Abhängigkeit vom Aluminiumoxidgehalt (Abb. 2.3.4.5).

Minerale	Krist.-System	Spezifisches Gewicht vor dem Brennen	Volumenvergrößerung in %	Anfangstemperatur der Mullitkristallisation in °C
Cyanit	triklin	3,5 bis 3,6	16 bis 18	1325
Andalusit	rhombisch	3,1 bis 3,2	3 bis 6	1350
Sillimanit	rhombisch	3,23 bis 3,25	7 bis 8	1530

Abb. 2.3.4.6: Umwandlung der Mineralien der Sillimanitgruppe beim Erhitzen in Mullit [3]

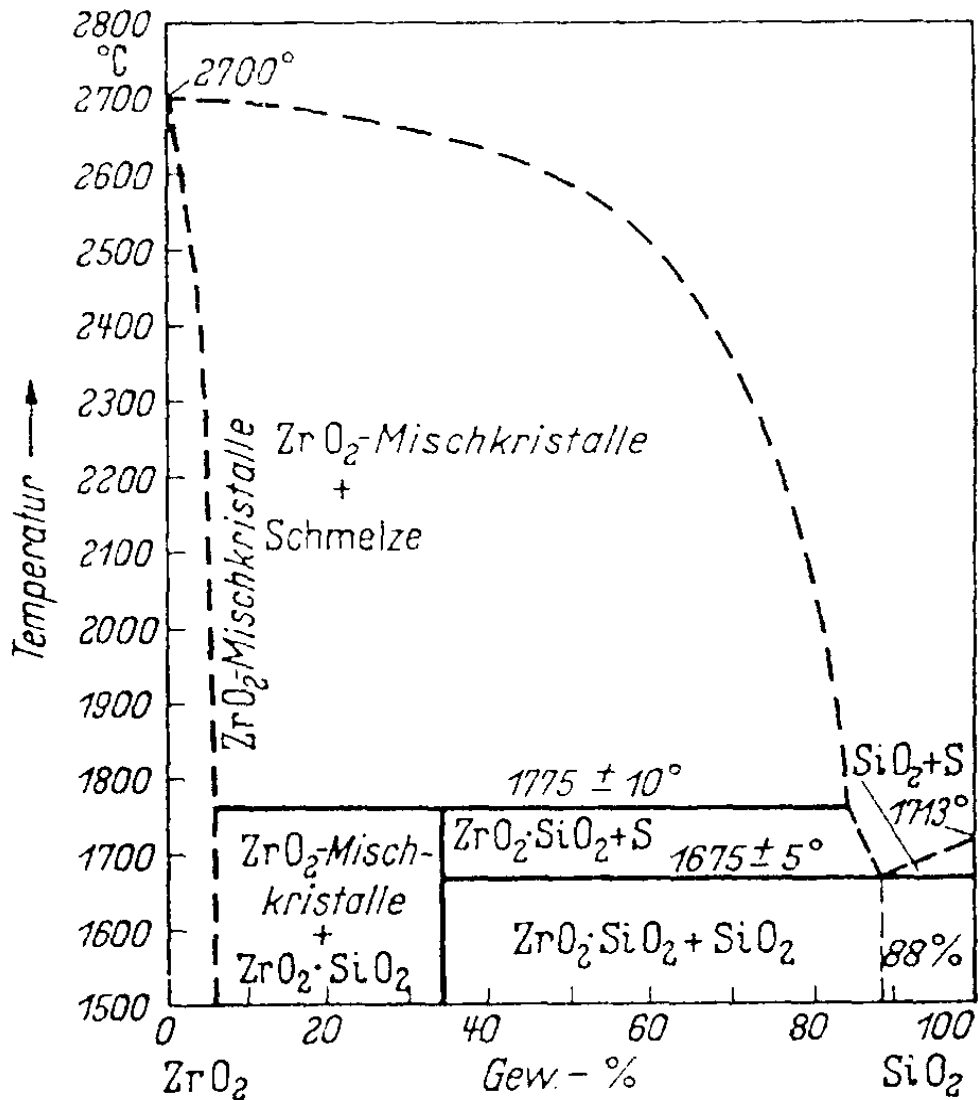


Abb. 2.3.4.7: Zustandsdiagramm des Systems SiO₂-ZrO₂ [nach R.F. Geller und S.M. Lang]

Weitere Mineralien der Sillimanit-Gruppe sind Cyanit, Andalusit, Sillimanit (Abb. 2.3.4.6). Zirkonoxid und SiO₂ bilden im Zirkonsilikat eine peritektisch schmelzende Verbindung (Abb. 2.3.4.7). Peritektischer Schmelzpunkt bedeutet, dass oberhalb von 1775 °C eine Schmelze mit Mischkristallen nebeneinander vorliegt, wobei der Schmelzanteil mit steigender Temperatur zunimmt. Oberhalb von ca. 2600°C ist der Mischkristall komplett geschmolzen.

Bezeichnung	Formel	Al ₂ O ₃ -Gehalt (theoretisch) %	Wasser- gehalt (theoretisch) %	Spezifisches Gewicht	Schwin- dung %	Umwand- lungs- temperatur °C	Um- wandlung in
Diaspor ...	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85,0	15,0	3,36	—	450	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Böhmit ...	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85,0	15,0	3,01	33	280	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Hydrargillit (Gibbsit)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	64,5	34,6	2,3 bis 2,4	60	150	Böhmit
Bayerit ...	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	64,5	34,6	—	60	150	Böhmit

Abb.: 2.3.4.8: Eigenschaften und Erhitzungsverhalten der Tonerdehydrate [3]

Zu den hochtonerde-haltigen Rohstoffen gehören Diaspor, Böhmit, Hydrargillit und Bayerit (Abb. 2.3.4.8). Aus derartigen Al-Hydroxiden kann durch Calcinierung Al₂O₃ hergestellt werden.

2.4 Synthetische Rohstoffe

2.4.1 Silikate

Natürliche Rohstoffe können von Charge zu Charge geringfügig unterschiedliche chemische Zusammensetzung oder verschiedene Korngrößenverteilungen aufweisen. Das macht die Verarbeitungen in Herstellungsbetrieben gelegentlich schwierig. Aus diesem Grunde hat man versucht, Silikate synthetisch herzustellen.

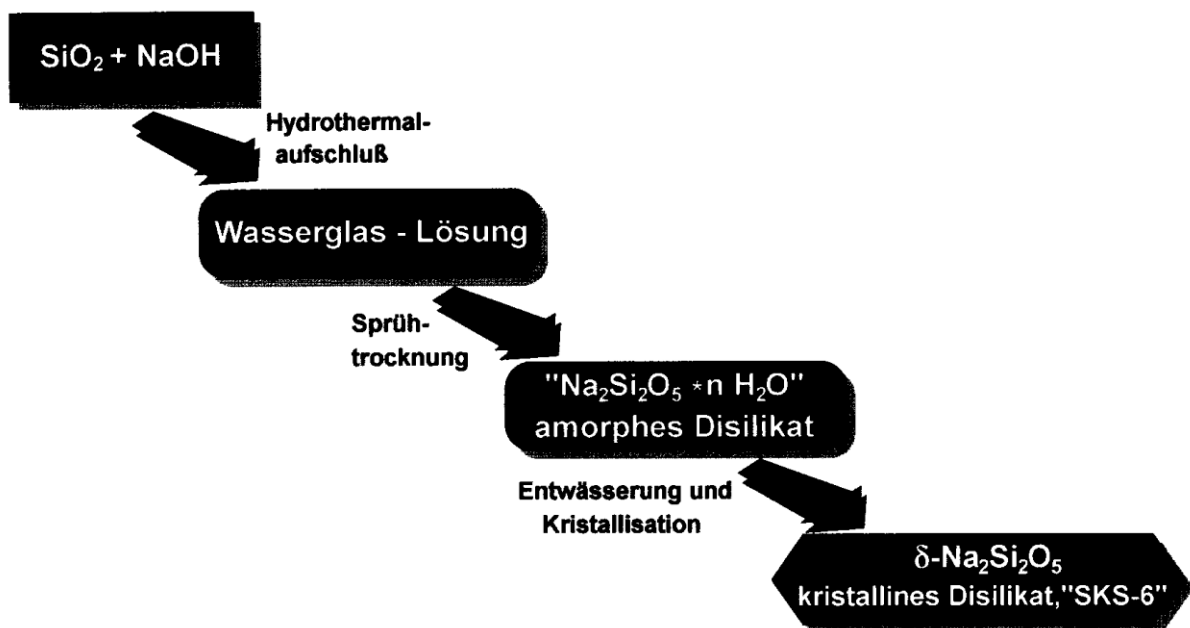


Abb. 2.4.1.1: Herstellung von synthetischen, amorphen und kristallinen Natriumdisilikaten

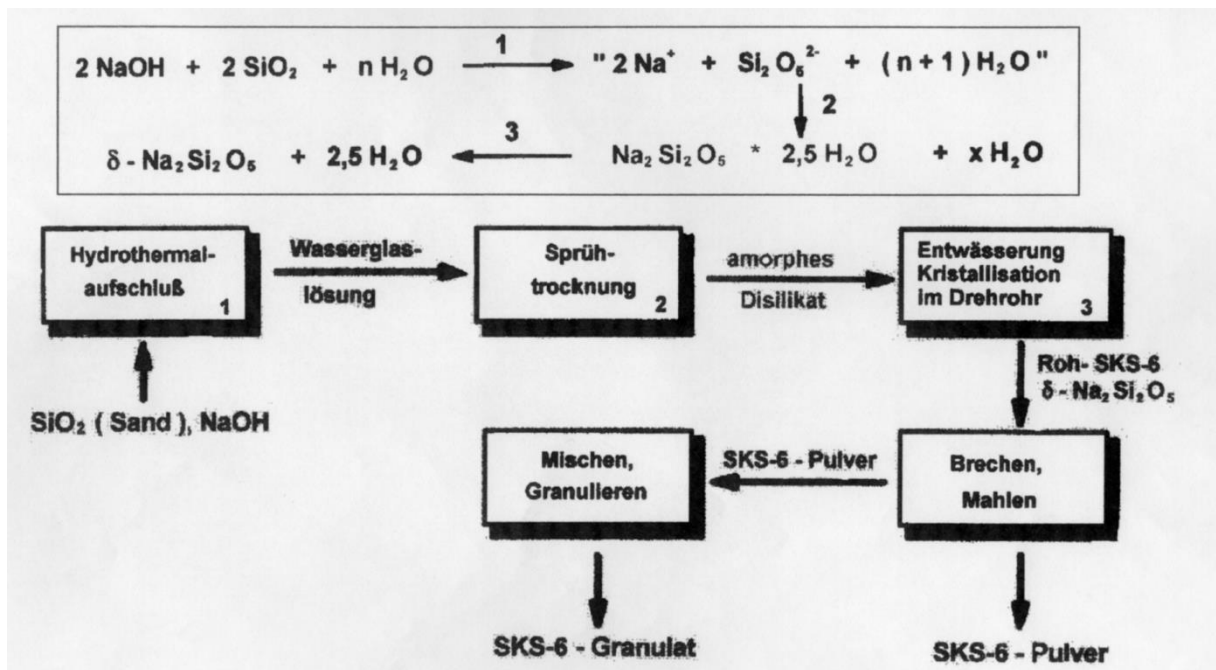
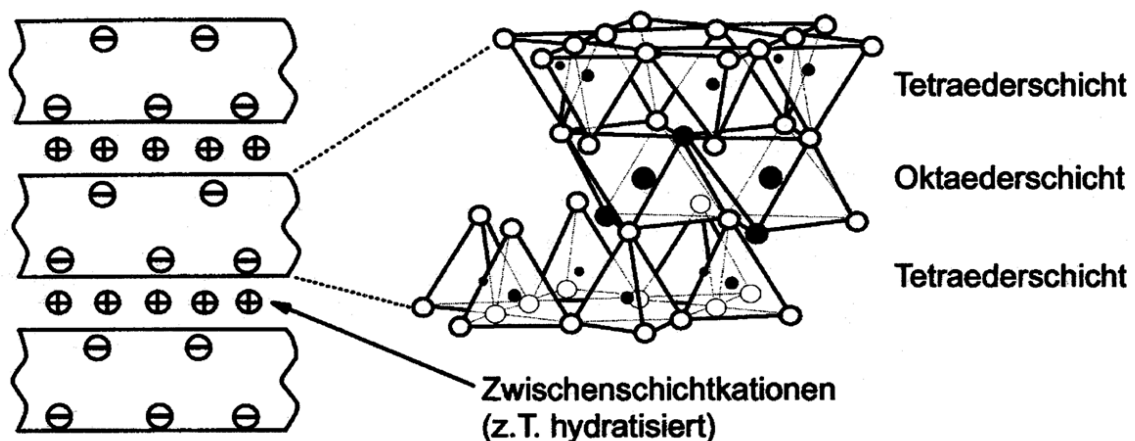


Abb. 2.4.1.2: Herstellung von SKS-6 und SKS-6-Co-Granulat bei Hoechst

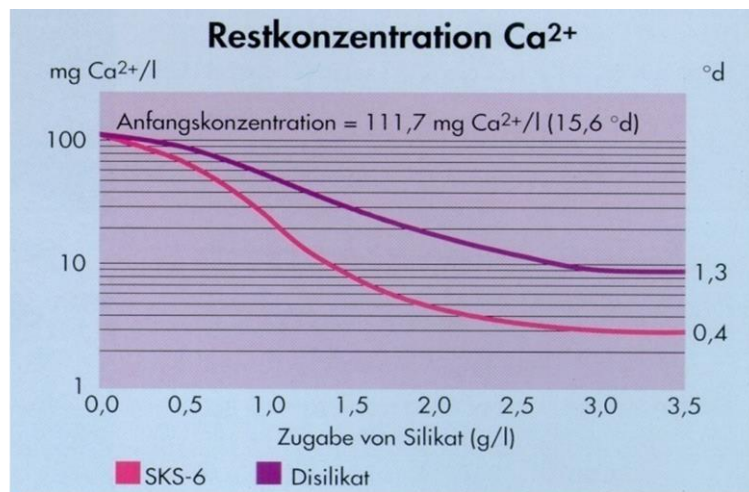


Hoechst

Abb. 2.4.1.3: Aufbau von amorphen und kristallinen synthetischen Natriumdisilikaten

Zur Herstellung synthetischer Silikate wird SiO_2 mit Natronlauge hydrothermal aufgeschlossen (Abb. 2.4.1.1 und 2.4.2.2). Das führt zu einer Wasserglas-Lösung, die sprühtrocknet wird, wobei ein amorphes Disilikat entsteht, das nach weiterer Entwässerung in ein kristallines Disilikat umgewandelt wird. Die Kristallstrukturen bestehen aus Tetraeder- und Oktaederschichten mit Wasser in den Zwischenschichten, genau wie bei den natürlichen Schichtsilikaten (Abb. 2.4.1.3).

Wenn man diese synthetischen Silikate in Wasser einrührt, werden Calciumionen aus dem Wasser in die Zwischenschichten eingebaut und das Wasser wird enthärtet (Abb. 2.4.1.4). Der Vorteil gegenüber den natürlichen Schichtsilikaten ist die Reinheit dieser synthetischen Materialien (Abb. 2.4.1.5). Der Aluminiumoxidgehalt und der SiO₂-Gehalt sind vergleichbar, deutliche Unterschiede beobachtet man aber beim Eisengehalt, der insbesondere für die Verfärbung der Rohstoffe verantwortlich ist. Synthetische Kaoline konnten sich aufgrund der hohen Herstellkosten in der Keramik-Industrie nie durchsetzen. Eingesetzt werden sie aber beispielsweise in der Waschmittelindustrie zur Enthärtung von Wasser.



Neben der Art der Wasserenthärtung ist es wichtig, wie vollständig ein Builder das Wasser enthärten kann. Dabei zeigen sich zwischen amorphem und kristallinem Disilikat deutliche Unterschiede im wichtigen unteren Bereich.

Hoechst

Abb. 2.4.1.4: Verschiedene Eigenschaften von SKS-6

<u>Kaolin</u>	<i>natürlich</i>	<i>synthetisch</i>
Al ₂ O ₃	30,1 %	31,7 %
SiO ₂	47,7 %	48,1 %
Na ₂ O	0,08 %	0,3 %
K ₂ O	1,2 %	0,01 %
MgO	-	0,03 %
Fe ₂ O ₃	0,76 %	0,03 %
H ₂ O (110°C)	n.b.	5,6 %
Glühverlust	14,4 %	17,6 %

Abb. 2.4.1.5: Chemische Zusammensetzung von synthetischen und natürlichen Kaolinen

2.4.2 Oxide

Alle Oxide der Elemente des Periodensystems gehören zu den keramischen Werkstoffen. Abb. 2.4.2.1 zeigt eine kleine Auswahl der wichtigsten Oxide, die wegen ihrer Anwendungen sehr attraktiv sind. Dazu gehört Berilliumoxid, Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Yttrium-, Zirkonoxid sowie Hafnium- und Thoriumoxid, die extrem hohe Schmelztemperaturen aufweisen. Oxidkeramische Werkstoffe sind gekennzeichnet durch ihre ionische Bindung und weisen daher keine Elektronenleitfähigkeit auf. Dies erklärt den hohen spezifischen elektrischen Widerstand.

Oxid	Dichte g/cm ³	Schmelz- punkt °C	Ausdehnungs- koeffizient $\alpha_{20/1000}$ $10^{-6}/K$	Wärmeleit- fähigkeit bei		E-Modul bei 25 °C GN/m ²	Spez. elektr. Widerstand bei	
				100 °C	1000 °C		225 °C	1000 °C
				W/(m · K)			$\Omega \cdot cm$	
BeO	3,01	2570	8,9	210	20	390	10^{14}	10^8
MgO	3,57	2840	14,0	35	7	310	10^{14}	10^7
CaO	3,32	2580	13,0	14	7	—	10^{14}	10^6
Al ₂ O ₃	3,99	2050	8,3	25	6	410	10^{14}	10^8
Y ₂ O ₃	4,50	2450	8,0	14	3	180	—	—
ZrO ₂	5,56	2680	10,0 ^a	2 ^a	2 ^a	240 ^a	$10^{11 a}$	10^a
	mon. 6,10							
	tetr. 9,68	2900	10,0 ^a	—	—	—	—	—
HfO ₂	mon. 10,0							
	tetr. 10,05	3220	9,0	10	3	240	10^{14}	10^5
ThO ₂								

^a stabilisiert, nur Anhaltswerte

Abb. 2.4.2.1: Eigenschaften hochschmelzender Oxide [1]

Bauxit = Gemisch verschiedener Aluminiumoxid-hydrate, verunreinigt mit Eisenhydroxiden, Silicaten, Titanverbindungen

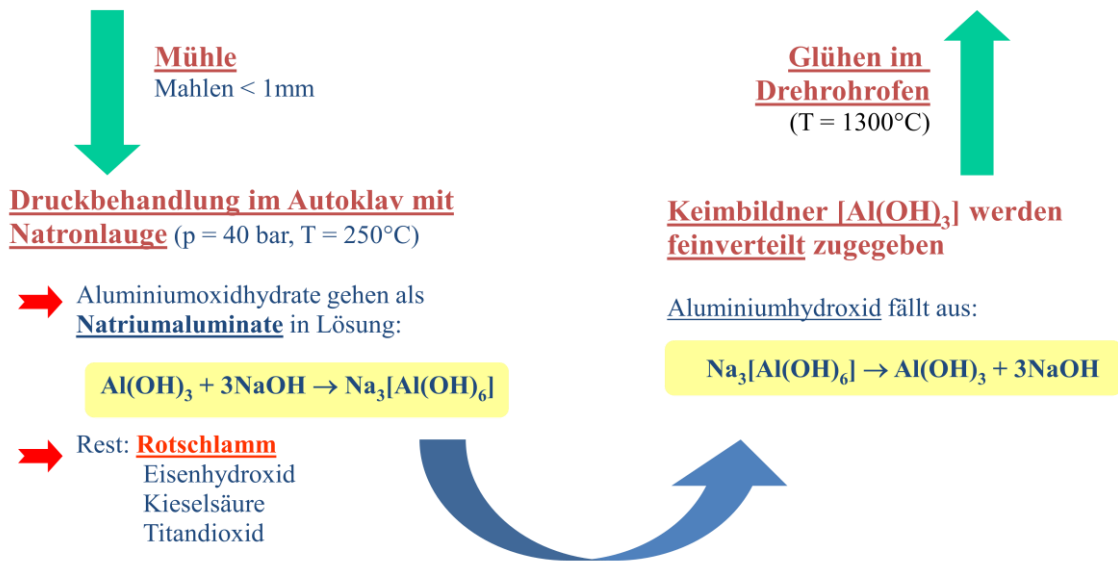


Abb. 2.4.2.2: Schematische Darstellung der Herstellung von Al₂O₃ aus Bauxit nach dem Bayer-Verfahren

Abb. 2.4.2.2 zeigt am Beispiel des Aluminiumoxids, wie man aus natürlichen Rohstoffen synthetisches Aluminiumoxid herstellt. Bauxit als natürlicher Rohstoff ist das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Aluminiumoxid. Bauxit ist ein Gemisch aus unterschiedlichen Aluminiumhydroxiden, verunreinigt mit Eisenhydroxiden, Silikaten und Titandioxid. Die Rohstoffe werden zunächst auf eine Korngröße < 1 mm aufgemahlen und dann in einem Autoklaven bei einem Druck von 40 bar und einer Temperatur von ca. 250°C mit Natronlauge behandelt. Dabei bildet sich eine Natriumaluminatlösung, wobei die Aluminiumoxidhydrate als Aluminate in Lösung gehen, Eisenhydroxid, Titandioxid und SiO₂ bleiben ungelöst. Dieser sog. Rotschlamm (rote Färbung durch Eisenhydroxid) kann durch Filtration vom Natriumaluminat getrennt werden. In die Aluminatlösung werden nun Aluminiumhydroxid-Keime eingestreut, wodurch Aluminiumhydroxid wieder auskristallisiert und seinerseits von Natriumhydroxid durch eine Filtration getrennt werden kann. Dieses Aluminiumhydroxid wird durch eine thermische Behandlung im Drehrohrofen in Aluminiumoxid umgewandelt. Wegen der Natronlauge und der hohen Temperaturen ist dies ein relativ kritischer Herstellprozess, mit dem Aluminiumoxid im Tonnenmaßstab produziert wird.

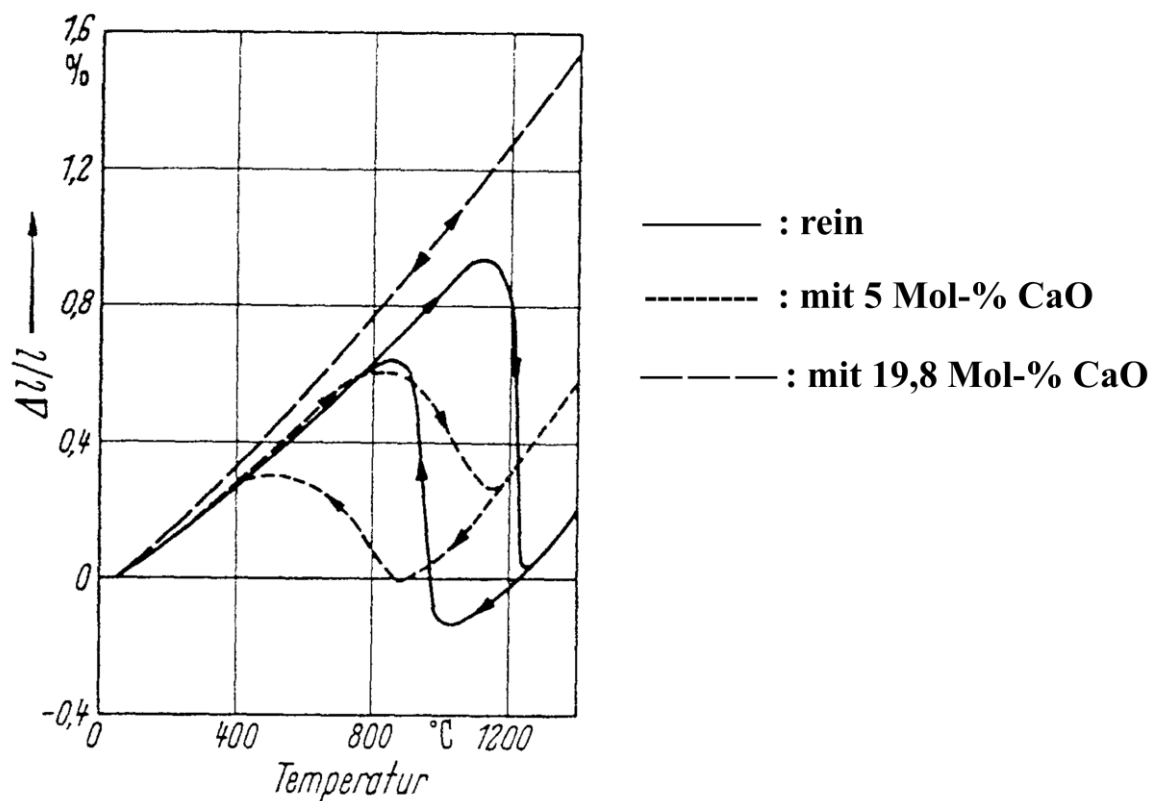


Abb. 2.4.2.3: Dilatometerkurven von ZrO_2 [1]

Ein weiteres interessantes Oxid ist Zirkonoxid. ZrO_2 zeigt eine ganz besonders problematische Eigenschaft. Es wandelt sich temperaturabhängig in verschiedene Kristallmodifikationen um, was mit z.T. großen Volumenveränderung verbunden ist (Abb. 2.4.2.3). Bei etwas über $1000^\circ C$ wandelt sich die Tieftemperaturmodifikation von ZrO_2 in die Hochtemperaturmodifikation um. Das kann z.B. beim Sintern geschehen. Beim Abkühlen nach dem Sintern erfolgt die Rückumwandlung. Diese erfolgt in der Regel bei etwas tieferer Temperatur und es entsteht eine Hysterese-Kurve. Die Breite der Hysterese-Kurve ist von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig. Die enormen Volumenveränderungen führen zu Spannungen und zu Rissen, weshalb man aus reinem ZrO_2 keine Bauteile herstellen kann. Durch Zugabe von knapp 20 Mol-% Calcium kann diese Kristallumwandlung durch Mischkristallbildung verhindert werden. Derartige Volumenumwandlungen treten bei vielen keramischen Werkstoffen auf und müssen bei der Herstellung keramischer Produkte berücksichtigt werden. Wenn man Bauteile rissfrei herstellen will, muss man diese Kristallumwandlungen möglichst verhindern.

2.4.3 Nichtoxide

Nichtoxidische keramische Werkstoffe bestehen aus den Elementen Silizium, Stickstoff, Kohlenstoff, Bor und Aluminium: die hierin existierenden Verbindungen lauten: BN, Si₃N₄, AlN, SiC, B₄C, SiB₄₍₆₎. Die Elemente, aus denen die genannten Verbindungen entstehen, stehen alle im Periodensystem relativ weit rechts, d.h. ihre Elektronenkonfiguration in der äußersten Schale ist schon ziemlich vollständig ausgebaut. Die unterschiedlichen Elemente stellen sich daher gegenseitig Elektronen zur Verfügung, um kovalente Bindungen ohne elektronische Leitfähigkeit einzugehen, das Kennzeichen keramischer Werkstoffe. Es gibt weiter links im Periodensystem Elemente wie Titan, Hafnium oder Zirkon, die auch mit Kohlenstoff Carbide oder mit Stickstoff Nitride bilden. Sie weisen aber metallische Bindungen auf und zählen daher wegen ihrer Elektronenleitfähigkeit nicht zu den Keramiken.

Verfahren	Reaktionsschema
<p>Synthese aus den Komponenten</p> <p>a) durch Schmelzen b) durch Sintern</p> <p>Karburierung mit Kohlenstoff enthaltenen Gasen</p> <p>Abscheidung aus der Gasphase</p> <p>Umsetzung in Metallschmelzen</p> <p>Chemische Isolierung der Carbide und Karbidmischkristalle</p> <p>Schmelzflußelektrolyse</p>	$\text{Me(H)} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + (\text{H}_2)$ $\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}_2)$ $\text{Me} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{MeC} + (\text{H}_2)$ $\text{Me} + \text{CO} \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}_2)$ $\text{Me-Halogenid} + \text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2$ $\rightarrow \text{MeC} + (\text{Halogenwasserstoff}) + \text{C}_m\text{H}_n + (\text{H}_2)$ $\text{Me-Carbonyl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$ $(\text{Fe}) + \text{Me} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + (\text{Fe})$ $(\text{Ni}) + \text{Me}_1 + \text{Me}_2 + \text{C} \rightarrow (\text{Me}_1, \text{Me}_2)\text{C} + (\text{Ni})$ $\text{MeO} + \text{Alkalikarbonat} + \text{Alkaliborat} + \text{Alkalifluorid}$ $\rightarrow \text{MeC} + (\text{Alkali-Bor-Fluor-Gemenge}) + (\text{O}_2)$

Abb. 2.4.3.1: Herstellung von Carbiden

Die Rohstoffe, die notwendig sind, um diese keramischen Materialien herzustellen, findet man nicht in der Natur. Sie werden synthetisch hergestellt. Abb. 2.4.3.1 zeigt diese Synthesewege am Beispiel von Carbiden. Carbide können durch Schmelzen aus den Elementen, durch carbothermische Reduktion oder durch Gasphasenabscheidung hergestellt werden. Aus den Elementen reagiert Silizium mit Kohlenstoff bei bestimmten Temperaturen zu SiC. Die Herstellung von Siliziumcarbide im Tonnenmaßstab ist auf diese Art zu teuer. Viel häufiger stellt man SiC durch eine carbothermische Reduktion her, bei der Quarzpulver (Sand) mit Kohlenstoff

zu SiC und CO₂ reagiert. Mit dieser großtechnischen Herstellungsmethode wird SiC im Tonnenmaßstab hergestellt. Wenn man für wissenschaftliche Zwecke hochreines SiC verwenden will, stellt man SiC aus der Gasphase her, indem man z.B. Siliziumtetrachlorid mit CH₄ zu SiC und HCl reagieren lässt.

Verfahren	Reaktionsschema
<p>Nitrierung von Metalloxiden in Gegenwart von Kohlenstoff</p> <p>Nitrierung von Metallen und Hydriden</p> <p>Umsetzung von Metallchloriden und Metalloxichloriden mit NH₃</p> <p>Zersetzung von Ammoniakverbindungen</p> <p>Umsetzung von Oxiden mit Calciumnitrid</p> <p>Abscheidung aus der Gasphase</p>	$\text{MeO} + \text{N}_2 (\text{NH}_3) + \text{C} \rightarrow \text{MeN} + (\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)$ $\text{Me} + \text{N}_2 (\text{NH}_3) \rightarrow \text{MeN} + (\text{H}_2)$ $\text{MeH} + \text{N}_2 (\text{NH}_3) \rightarrow \text{MeN} + (\text{H}_2)$ $\text{MeCl}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MeN} + (\text{HCl})$ $\text{MeOCl}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MeN} + (\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)$ $\text{NH}_4\text{MeO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MeN} + (\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)$ $\text{MeO} + \text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{MeN} + (\text{CaO})$ $\text{Me-Halogenid} + \text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeN} + (\text{Halogenwasserstoff})$

Abb. 2.4.3.2: Herstellung von Nitriden

Die Herstellung von Nitriden kann ganz ähnlich erfolgen (Abb. 2.4.3.2): über die Elemente, durch carbothermische Reduktion und aus der Gasphase. Aus den Elementen: Silizium reagiert mit Stickstoff zu Si₃N₄. Carbothermische Reduktion: Quarzsand reagiert mit Ammoniak zu Si₃N₄ und H₂. Aus der Gasphase: Siliziumtetrachlorid reagiert mit NH₃ zu Siliziumnitrid und Salzsäure (SiCl₄+NH₃-Si₃N₄+HCl). Ähnliches gilt auch für Boride und Silizide. Diese synthetischen Materialien müssen für die Formgebungsprozesse zerkleinert, gereinigt und zu keramischen Massen zusammengemischt werden.

2.5 Organische Rohstoffe

Abb. 2.5.1 zeigt die Wirkungsweise verschiedener organischer Additive in keramischen Massen. Mehr als 95% der keramischen Materialien werden als Suspensionen entweder bei der Aufbereitung oder bei der Formgebung verarbeitet. Das dazu notwendige Lösungsmittel ist in vielen Fällen Wasser, es kann aber auch organischer Natur sein. Den Suspensionen werden meist noch Binder, Benetzungsmittel, Entschäumer oder Konservierer zugegeben. Binder erhöhen die Grünfestigkeit der Teile, was häufig notwendig ist, um Bauteile nach der Formgebung auf Platten zu setzen und sie in Öfen zu transportieren. Die Binder können durch Zugabe von Plastifizierern oder Weichmachern verändert werden. Trenn- und Gleitmittel verringern die Reibung in Presswerkzeugen und verbessern die Verdichtung der Pulver. In der Regel bestehen also keramische Massen aus keramischen Pulvern und einer Vielzahl organischer Additive.

<i>Komponente</i>	<i>Funktion</i>
Keramisches Pulver	Matrix
Sinteradditiv	Verdichtungshilfsmittel
Lösungsmittel	Dispersion
Verflüssiger	Kontrolle von Oberflächenladungen
Dispergiermittel	und
Benetzungsmittel	pH-Wert, Dispersion
Entschäumer	Deagglomeration
Konservierer	Reduzierung der
Binder	Oberflächenspannung des
Plastifizierer	Lösungsmittels
Weichmacher	Verhinderung der Blasenbildung
Trenn- und Gleitmittel	Vermeidung der Entstehung von
	Bakterienkulturen
	Grünfestigkeit
	Flexibilität

Abb. 2.5.1: Wirkungsweise verschiedener Komponenten in keramischen Massen.

<i>Formgebungsverfahren</i>	<i>Hilfsstoffe</i>
	<i>Funktion der Hilfsstoffe</i>
Trockenpressen	Polyacrylate, Huminate Dispergatoren Polyvinylalkohole, Tylosen, Wachse Binder Polyethylenglykole Fließhilfen
Schlickergießen	Polyacrylate, Fischöl Dispergatoren Polyvinylalkohole, modifizierte Binder Polysaccharide, Polyvinylbutyrale Wasser, Trichlorethylen, Ethanol Dispersionsmittel
Foliengießen	Oleate, Polyacrylate, Fischöl, Dispergatoren Phosphorsäureester Polyvinylbutyrale, Polyvinylalkohole, Binder Polyacrylharze, Kunststoffdispersionen Phthalate, Polyethylenglykole, Weichmacher Phosphorsäureester Toluol, Trichlorethylen, Methanol, Dispersionsmittel
Spritzgießen	Ethanol, Methylisobutylketon, Wasser Oleate, Polyacrylate Dispergatoren Polyethylen, Polystyrol, Wachse Binder (Dispergatoren) Polyethylenglykole Fließhilfen Caster Oil Ausbrennhilfen
Extrudieren	Polyacrylate Dispergatoren Polyvinylalkohole, Tylosen Binder Polyethylenglykole, Glycerin Fließhilfen

Abb. 2.5.2: Funktionen von organischen Hilfsstoffen für unterschiedliche Formgebungsverfahren.

In Abb. 2.5.2 sieht man die Vielfalt von organischen Hilfsstoffen für unterschiedliche Formgebungsverfahren. Die Additive müssen vor dem Sinterbrand ausgeheizt oder durch Kondensation zurückgewonnen werden.

Lösungsmittel	Binder	Plastifizierer	Verflüssiger	Benetzungsmittel
nichtwässrig: Aceton Äthylalkohol Benzol Bromochloromethan Butanol Diaceton Äthanol Isopropanol Methylisobutylketon Toluol Trichloräthylen Xylol	Celluloseacetatbutyralwachs Nitrocellulose Petroleum-Wachs Polyäthylen Polyacrylatester Polymethylmethacrylat Polyvinylalkohol Polyvinylbutyralwachs Polyvinylchlorid	Butylbenzylphthalat Butylstearat Dibutylphthalat Dimethylphthalat Methylabietat gemischte Phthalatester (Hexyl-, octyl-decylalkohol) Polyäthylenglycol Polyalkylenglycolderivate (Triäthylenglycolhexoat) Trikresylphosphat	Fettsäuren (Glyceryl-tri-oleate) natürliche Fischöle (Menhaden) Synthetische (Benzolsulfonsäuren)	Alkylarylpolyätheralkohol Polyäthylenglycoläthyläther Athyphenyglycol Polyoxyäthylenacetat Polyoxyäthylenester
wässrig: Wasser (mit Entschäumern auf Wachsbasis oder Siliconbasis etc.)	Acrylpolymer Acrylpolymer Emulsion Äthylenoxidpolymer Hydroxyäthylcellulose Methylcellulose Polyvinylalkohol TRIS, Isocyaninat Wachsgleitmittel	Butylbenzylphthalat Dibutylphthalat Äthyltoluolsulfonamid Glycerin Polyalkylenglycol Triäthylenglycol Tri-N-butylphosphat	komplexe glasige Phosphate kondensierte Aryl- sulfonsäure natürliches Natriumsalz	nichtionisches Octyl- phenoxyäthanol

Abb. 2.5.3: Einige Additive für das Foliengießen mit wässrigen und nichtwässrigen Schlickern.

Abb. 2.5.3 zeigt Additive für das Foliengießen von wässrigen und nichtwässrigen Schlickern. Für organische Lösungsmittel und Wasser existieren unterschiedliche Binder, Plastifizierer, Verflüssiger und Benetzungsmittel. Um das Verbrennungsintervall zu verbreitern und Rissbildung beim Ausheizen zu vermeiden, werden häufig mehrere Binder oder Plastifizierer eingesetzt. Dadurch wird das ganze System sehr komplex und das Verständnis für die Verbrennungsprodukte ist äußerst gering. Abb. 2.5.3 ist nicht zum Auswendig lernen gedacht, sondern zum Nachschlagen für diejenigen, die sich mit diesem Formgebungsverfahren einmal beschäftigen werden.

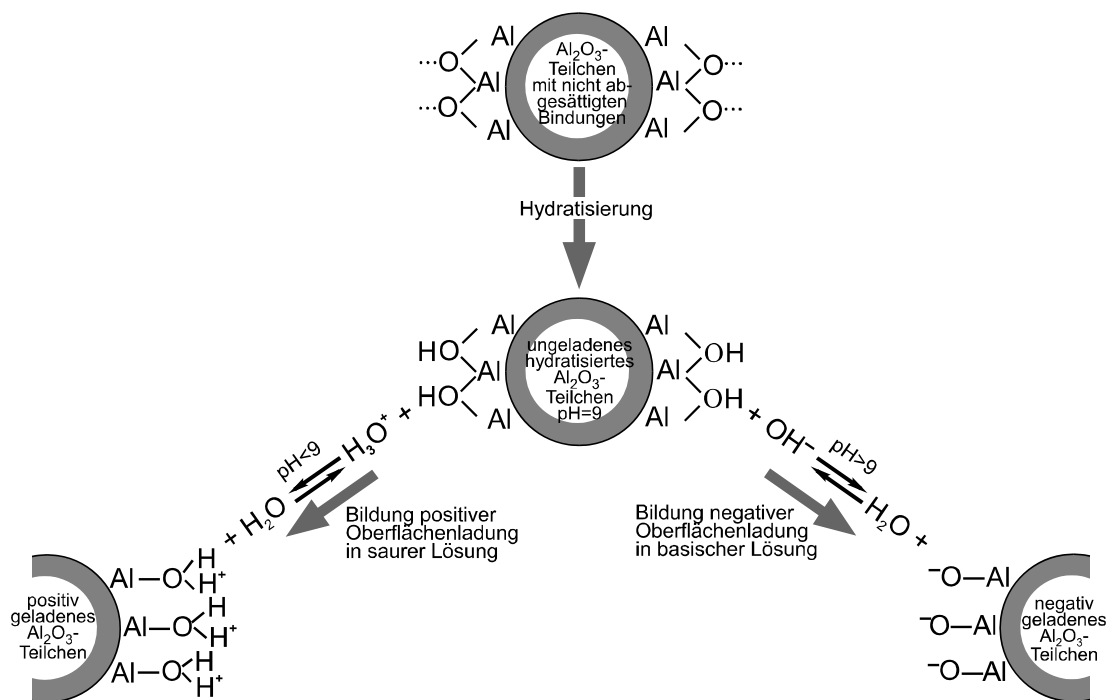


Abb. 2.5.4: Bildung hydratisierter Al_2O_3 -Oberflächen und deren Reaktion in saurer und basischer Lösung.

Um das Ankoppelverhalten organischer Additive an Oberflächen oxidischer keramischer Pulverteilchen zu verstehen, betrachten wir die Oberfläche eines Aluminiumoxid-Teilchens (Abb. 2.5.4). Wird Aluminiumoxid im Vakuum oder unter Schutzgas zerkleinert, finden wir an der Oberfläche Aluminiumionen und Sauerstoffionen mit unabgesättigten Ladungen. Sauerstoffanionen sind sehr viel größer als Aluminiumkationen und verformen sich wegen der unabgesättigten Ladungen leichter. Deshalb sitzen sie bevorzugt an der Oberfläche. Wenn diese Teilchen mit Luftfeuchtigkeit in Verbindung gebracht werden, hydratisieren ihre Oberflächen. Die Anzahl der entstehenden OH-Gruppen an der Oberfläche ist abhängig von der Anzahl der Sauerstoffatome an der Oberfläche, und das ist wiederum von der Kristallstruktur abhängig. Bei Aluminiumoxid sind die Sauerstoffionen mit Wasserstoff bei einem pH-Wert von 9 abgesättigt, d.h. die Teilchen sind bei einem pH-Wert von 9 elektrisch neutral.

Oleatanlagerung
an einer
 Al_2O_3 -Oberfläche
(schematisch)

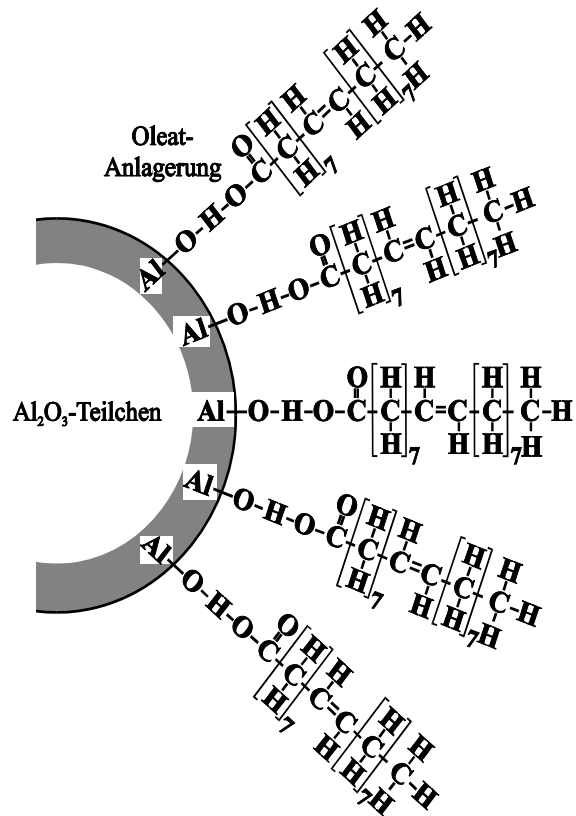


Abb. 2.5.5: Oleatanlagerung an einer Aluminiumoxid-Oberfläche.

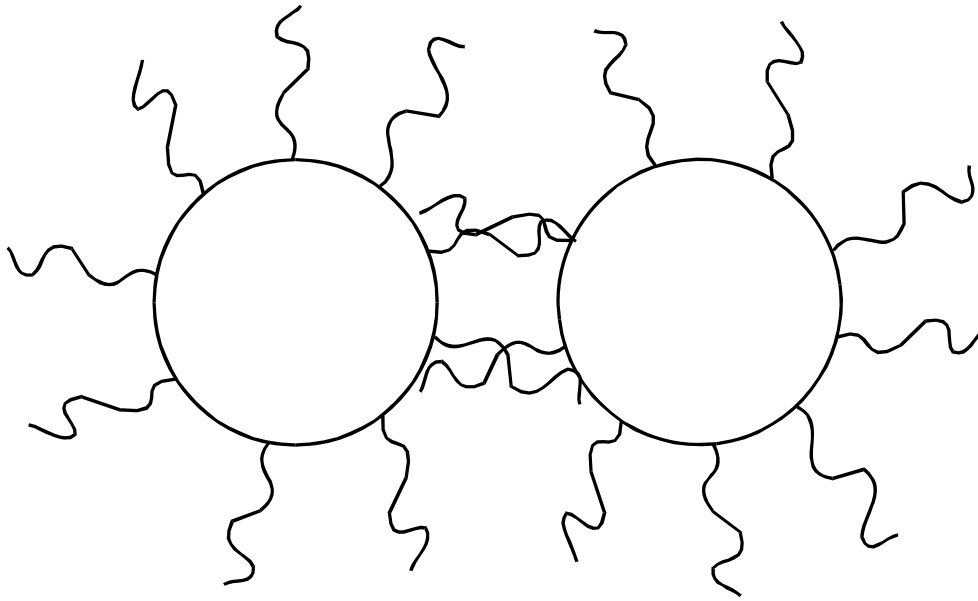


Abb. 2.5.6: Sterische Behinderung der Annäherung von Pulverteilchen in einer Suspension durch Anlagerung langkettiger Moleküle.

Wird der pH-Wert in den basischen Bereich verschoben (Zugabe von OH⁻) verbindet sich eine OH-Gruppe mit einem Wasserstoff-Ion, bildet Wasser und man erhält eine negative geladene Oberfläche. Gibt man H₃O⁺ zu, dann bildet sich wieder Wasser und es lagert sich ein zusätzliches Proton an der Oberfläche an, es bildet sich also eine positiv geladene Oberfläche. Je nach pH-Wert können die Oberflächen keramischer Teilchen also positiv oder negativ aufgeladen werden. An diese positiv oder negativ geladenen Oberflächen kann man organische Moleküle andocken. In Abb. 2.5.5 sind an ein Aluminiumoxidteilchen Oleate angelagert. Diese langkettigen Moleküle verhindern, dass sich die Teilchen in einer Suspension zu nahe kommen. Das nennt man sterische Stabilisierung. Abb. 2.5.6 zeigt schematisch diese sterische Behinderung der Annäherung von Pulverteilchen in einer Suspension durch Anlagerung langkettiger Moleküle.

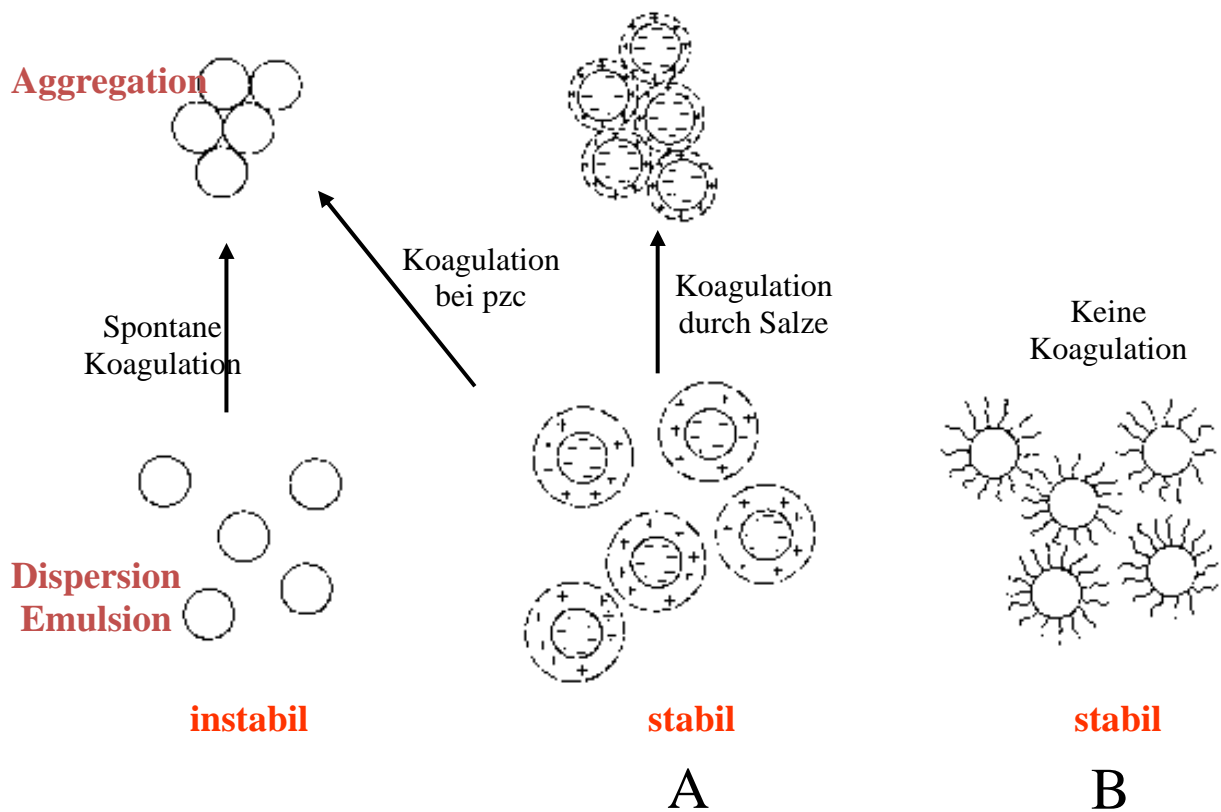
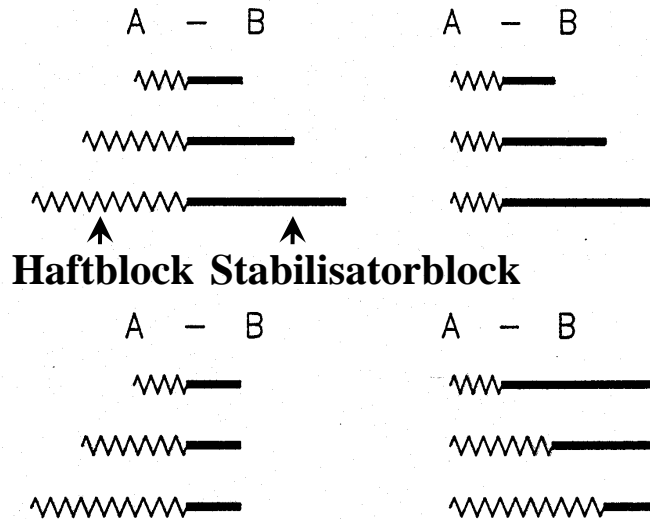


Abb. 2.5.7: Elektrostatische (A) und sterische (B) Stabilisierung von kolloidalen Dispersionen und Emulsionen [G. Lagaly, Universität Kiel].

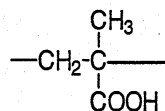
Wenn sich negativ oder positiv geladene Oberflächen gegenseitig abstoßen, spricht man von elektrostatischer Stabilisierung (Abb. 2.5.7). In gut verflüssigten keramischen Suspension sedimentieren keramische Teilchen nicht, der sog. Schlicker ist stabil.



A : hydrophile Wiederholungseinheit

B : hydrophobe Wiederholungseinheit

Methacrylsäure / **MAA** :



Methylmethacrylat / **MMA**; n-Butylmethacrylat / **NBMA** :

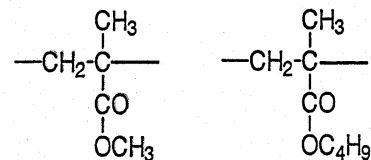
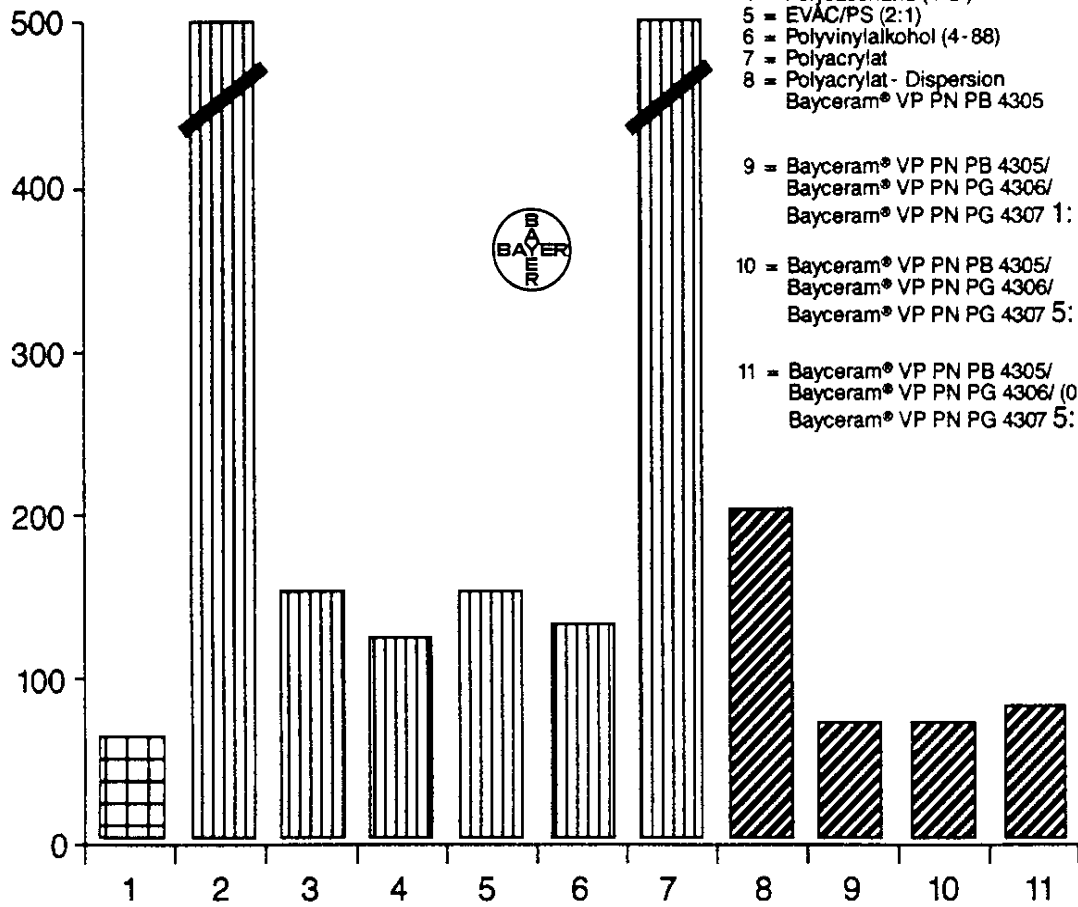


Abb. 2.5.8: Strukturvarianten von Diblock-Copolymeren [G. Wegner, MPI für Polymerforschung, 1996].

Organische Additive sind meist kein exakt definiertes chemisches Produkt. Sie zeigen häufig eine breite Verteilung ihrer Molekülkettenlänge. Dies kann zu Veränderungen bei der Verarbeitung führen. Deshalb wurden sog. Diblock-Copolymere entwickelt (Abb. 2.5.8 und 2.5.9), bei denen die Länge von Haftblock und Stabilisatorblock variiert und Eigenschaften systematisch untersucht werden konnten. Man hat außerdem versucht zu verstehen, welche Crackprodukte entstehen, wenn diese Additive entweder unter Schutzgas oder in Sauerstoffatmosphäre verbrannt werden.

Viskosität
bei 440 1/s
[mPa·s]



Additivkonzentration: 0,7% (fest/fest), Verflüssiger: 0,3% Polyacrylsäuresalz)

Abb. 2.5.9: Veränderung der Viskosität von 64,5%igen Schlickern aus handelsüblicher Porzellanmasse durch Zugabe von Additiven.

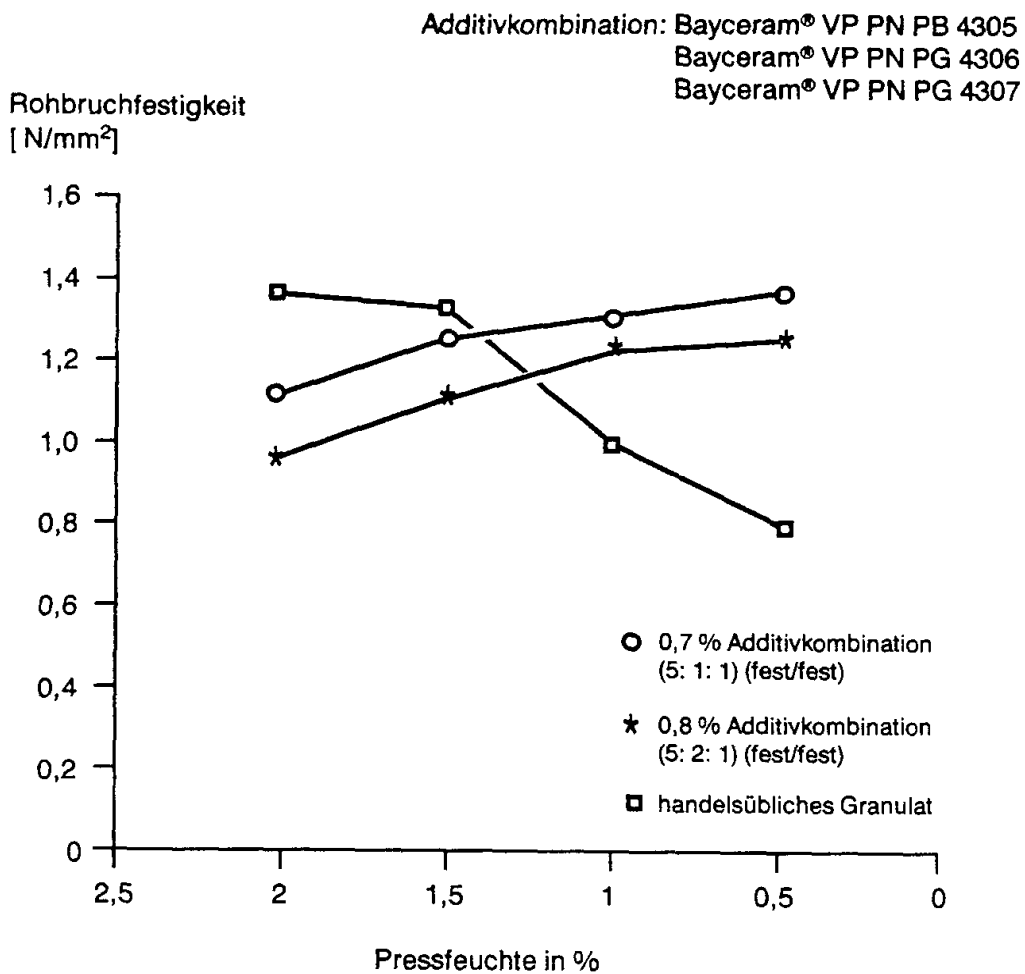


Abb. 2.5.10: Veränderung der Rohbruchfestigkeit von Grünkörpern aus Sprühgranulaten durch Zugabe von Bayceram-Additiven.

Abb. 2.5.9 und Abb. 2.5.10 zeigen den Einfluss von Additiven auf die Viskosität von Schlickern und die Festigkeit daraus hergestellter Grünkörper. Je geringer die Viskosität ist, desto weniger Wasser muss einer Suspension zugegeben werden. Je geringer der Wassergehalt einer Suspension ist, desto kostengünstiger ist die Trocknung. Nach der Formgebung muss die Organik wieder ausgeheizt werden. Die Ausheizzeiten sind je nach Formgebungsverfahren stark unterschiedlich, weil verschiedene Mengen an organischen Additiven zugegeben werden.

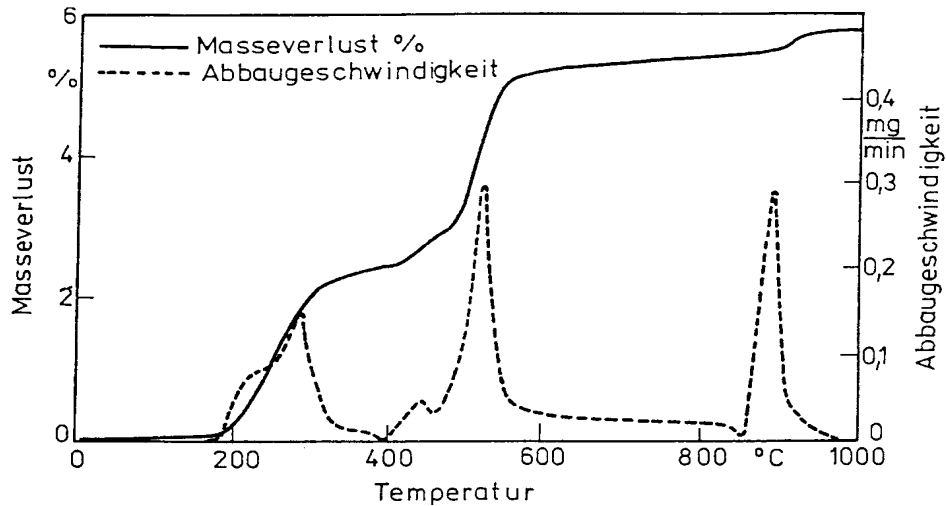


Abb. 2.5.11: Abhängigkeit des Bindermasseverlustes und der Abbaugeschwindigkeit von der Temperatur während des Austreibprozesses.

Abb. 2.5.11 zeigt einen typischen Kurvenverlauf des Masseverlusts organischer Additive in Abhängigkeit von der Temperatur. Die maximale Abbaugeschwindigkeit kann sich über einen Temperaturbereich bis 800°C und manchmal sogar darüber erstrecken. Wenn man nur einen Binder einsetzen würde, der beispielsweise exakt bei 500° verbrennt, würde das Ausheizen bei dieser Temperatur sehr schnell gehen. Beim Übergang fest-flüssig-gasförmig treten große Volumenveränderungen auf, so dass in den Bauteilen Risse entstehen würden. Deshalb werden unterschiedliche organische Additive mit unterschiedlichen Ausheiztemperaturen gemischt.

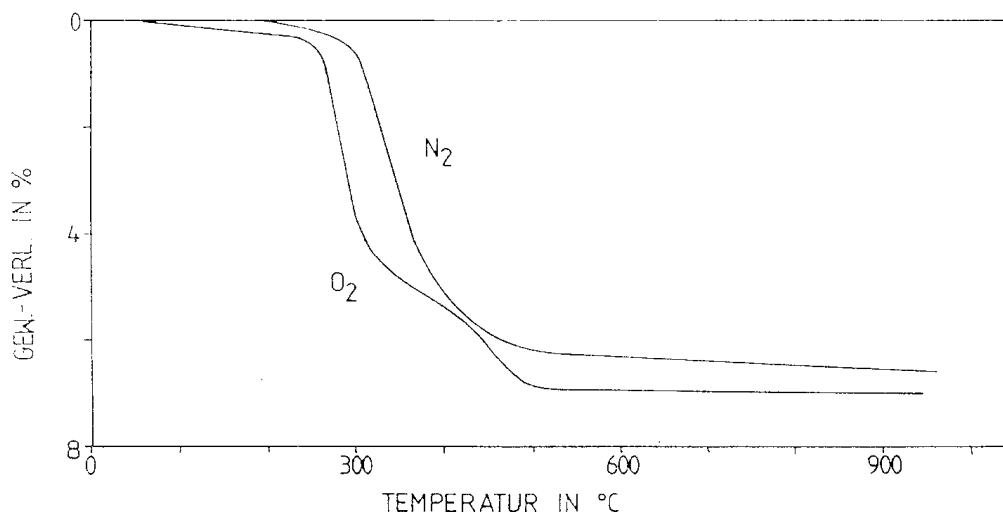


Abb. 2.5.12: Gewichtsverlust von Polyvinylbutral beim Ausheizen unter Luft und Stickstoff [E. Wessely, FH Nürnberg].

Oxidische keramische Werkstoffe kann man an Luft ausheizen, nichtoxidische würden bei Ausheiztemperaturen von 800°C bis 900°C oxidieren. Deshalb werden Binder manchmal in Schutzgasatmosphäre ausgeheizt, wodurch sich die Ausheizkurven verschieben. Polyvinylbutral, ein Binder, der beim Foliengießen eingesetzt wird, wurde in Abb. 2.5.12 z.B. einmal unter der Luft und einmal unter Stickstoff ausgeheizt. Das Maximum der Ausheizgeschwindigkeit verschiebt sich von ca. 300° auf ca. 330°. In der Praxis legt man bei diesen Temperaturen Haltezeiten ein, um die Ausheizgeschwindigkeit zu reduzieren.

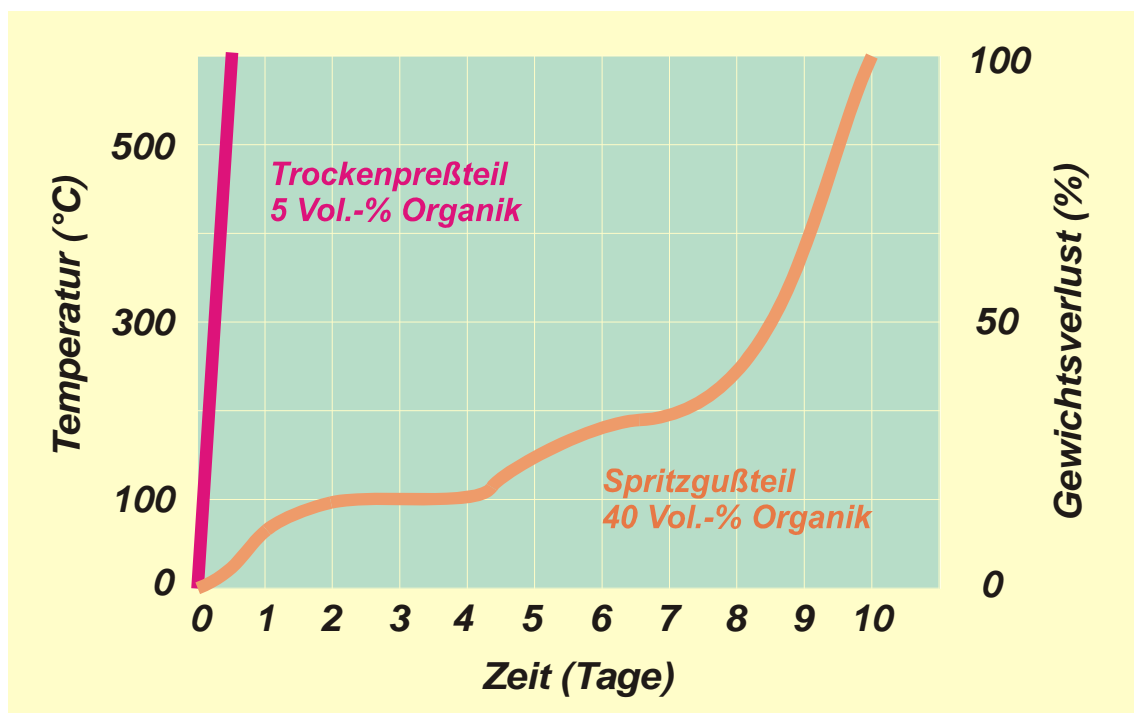


Abb. 2.5.13: Gewichtsverlust beim Ausheizen der Organik an einem trockengepressten und einem spritzgegossenen Bauteil.

Die Menge der Additive, die man zugibt, ist je nach Formgebungsverfahren unterschiedlich. Beim Trockenpressen enthalten die Massen 1 Vol.-% bis 10 Vol.-% organische Additive, beim Spritzgießen werden ca. 40 Vol.-% organische Additive zugegeben. Ein Trockenpressartikel mit 5 Vol.-% Organik kann innerhalb weniger Stunden ausgeheizt werden. Das erfolgt häufig in den Aggregaten, in denen man auch sintert. Bei einem Spritzgussteil mit 40 Vol.-% Organik kann das Ausheizen je nach Komplexität und Wandstärke des Bauteils bis zu zwei Wochen dauern und wird in separaten Ausheizaggregaten durchgeführt (Abb. 2.5.13).

2.6 Aufbereitung von Rohstoffen

Natürliche Rohstoffe kommen in der Natur nicht in einem engen Kornspektrum vor und ganz selten als reines Mineral. Kornverteilungen sehen häufig so aus wie in Abb. 2.6.1. Hier ist der Summenrückstand über der Korngröße aufgetragen. Die Kornverteilungen von Kaolin, Feldspat und Quarz überschneiden sich. Kaolin ist am feinsten, Quarz am größten, die Korngröße des Feldspats liegt dazwischen. Dieses Korngemisch muss zunächst voneinander getrennt werden. Wenn es gelingt, das Korngemisch bei ca 60 μm zu trennen, erhält man ein Kaolin- und Feldspatgemisch sowie ein Feldspat- und Quarzgemisch.

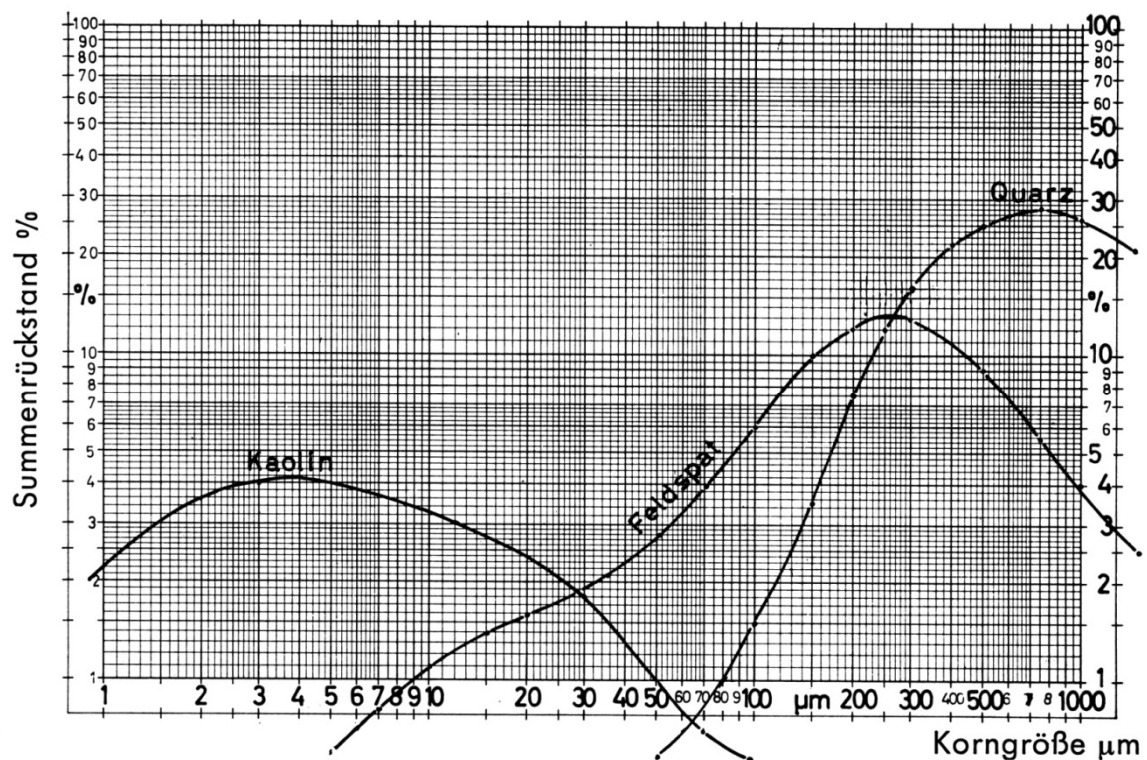


Abb. 2.6.1: Antiparallele Kornverteilung von Kaolin; Feldspat und Quarz [2].

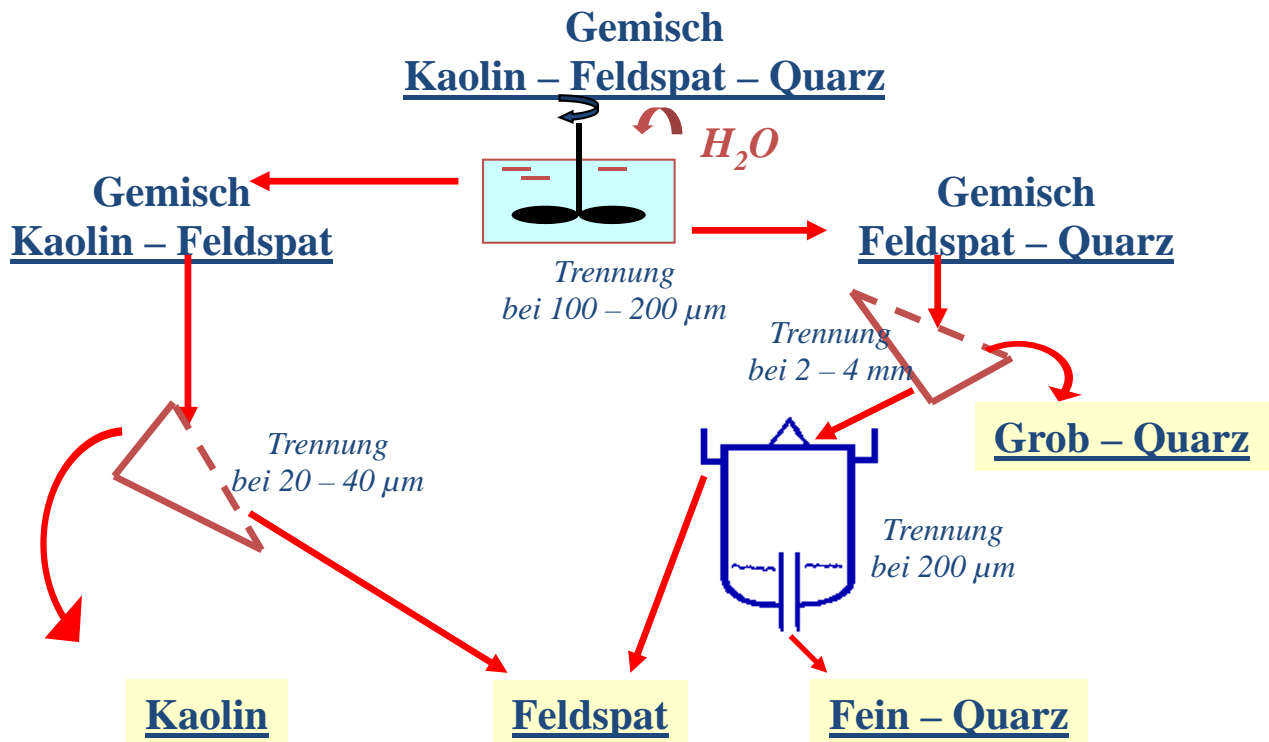


Abb. 2.6.2: Dreiproduktentrennung durch selektive Klassierung [2].

Abb. 2.6.2 zeigt schematisch die selektive Klassierung des Dreistoffgemisches Kaolin, Feldspat und Quarz, wie es in der Natur sehr häufig vorkommt. Das Gemisch wird aufgeschlämmt und zuerst bei 100-200 μm getrennt. Auf der linken Seite findet sich jetzt ein Gemisch aus Kaolin und Feldspat, auf der rechten Seite ein Gemisch aus Feldspat und Quarz. Um das Kaolin-Feldspat-Gemisch zu trennen, wird bei 20-40 μm gesiebt. Der Grobanteil enthält Feldspat, der Feinanteil auf diesem Sieb besteht aus Kaolin. In der Praxis durchläuft das Gemisch üblicherweise mehrere Trennstufen. Die Trennung von Feldspat und Quarz erfolgt bei 2-4 mm und später noch einmal bei 200 μm . Der Grobanteil ist ein Quarz-Sand, der Feinanteil wird noch einmal getrennt in feinen Quarz und in einen Feldspatanteil.

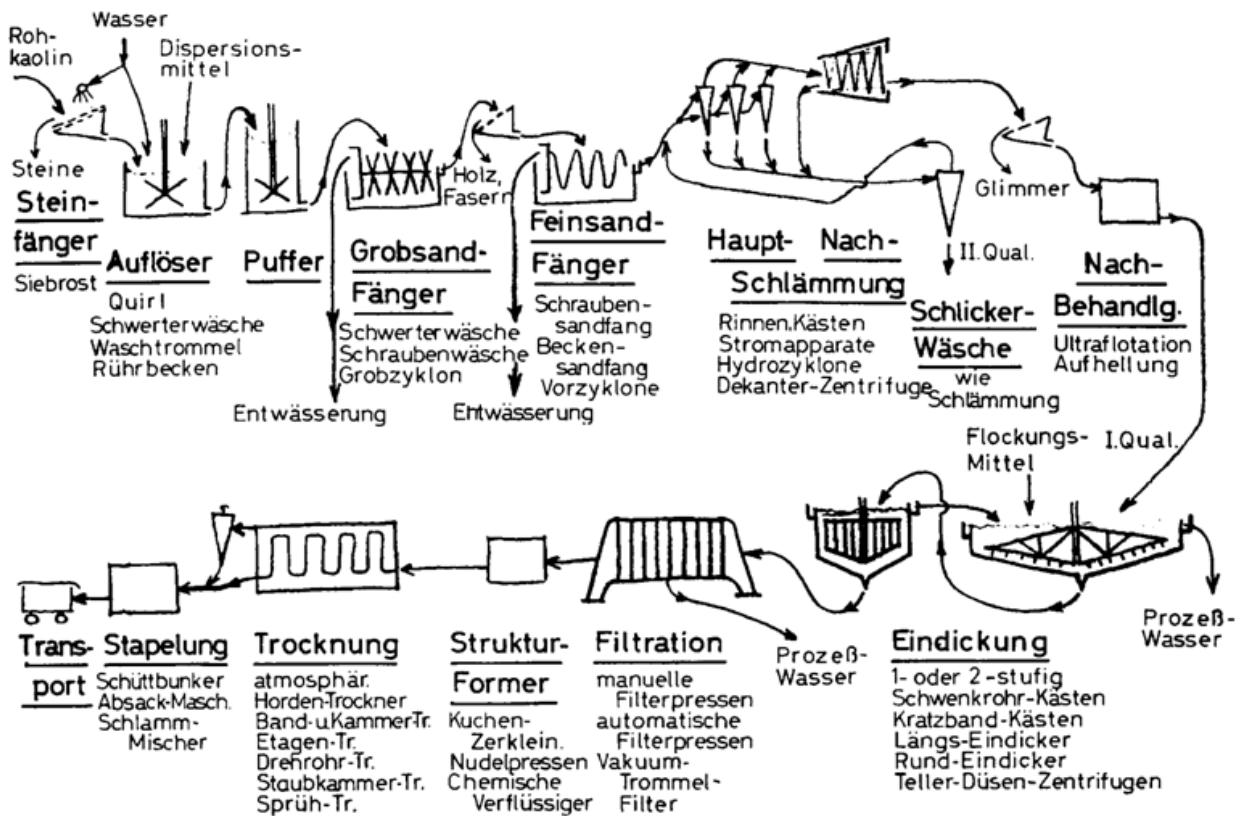


Abb. 2.6.3: Kaolinaufbereitung, allgem. Stammbaum Nassprozess [2].

Abb. 2.6.3 zeigt schematisch eine komplette Kaolinaufbereitung. Nach der Rohstoffaufgabe werden über ein Sieb größere Steine mit Durchmessern im Zentimeterbereich vom Rest des Aufgabeguts getrennt. Der Siebdurchgang wird mit Wasser unter Zugabe von Dispersionsmittel homogenisiert. Dadurch versucht man die Oberfläche der Teilchen aufzuladen und damit den Wassergehalt bei der Aufbereitung zu reduzieren. In Schwertwäschern und Waschtrommeln werden grobe Anteile von feinen getrennt. Feianteile werden in Hydrozyklonen in unterschiedlichen Stufen weiter aufbereitet. Die Trennkorngröße liegt bei ca. 20-40 µm.

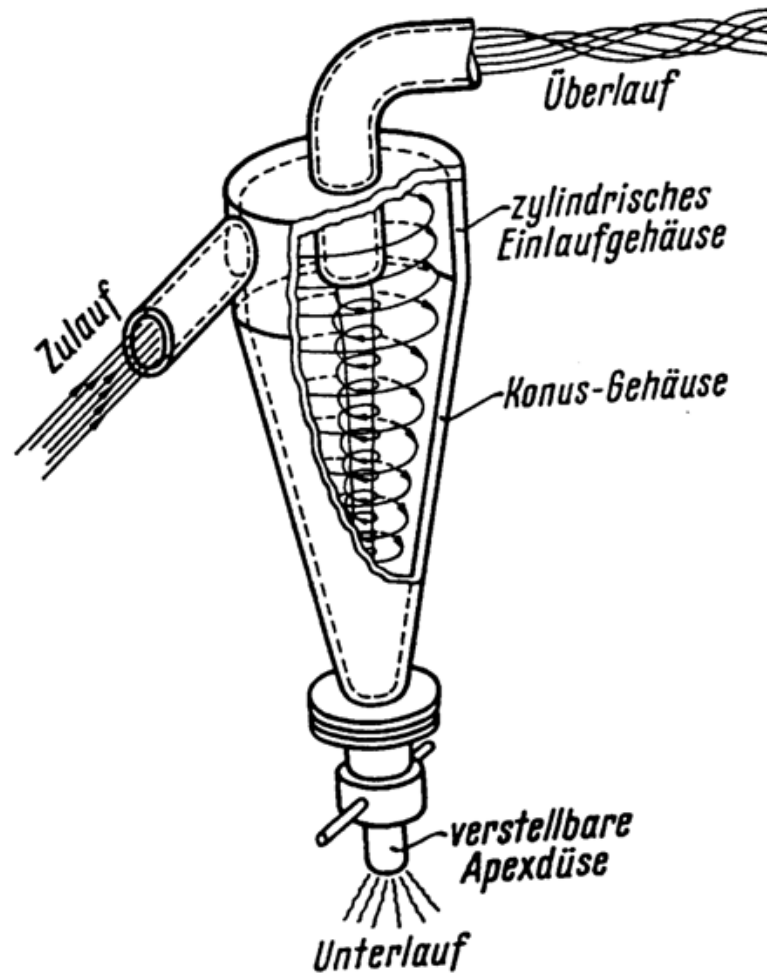
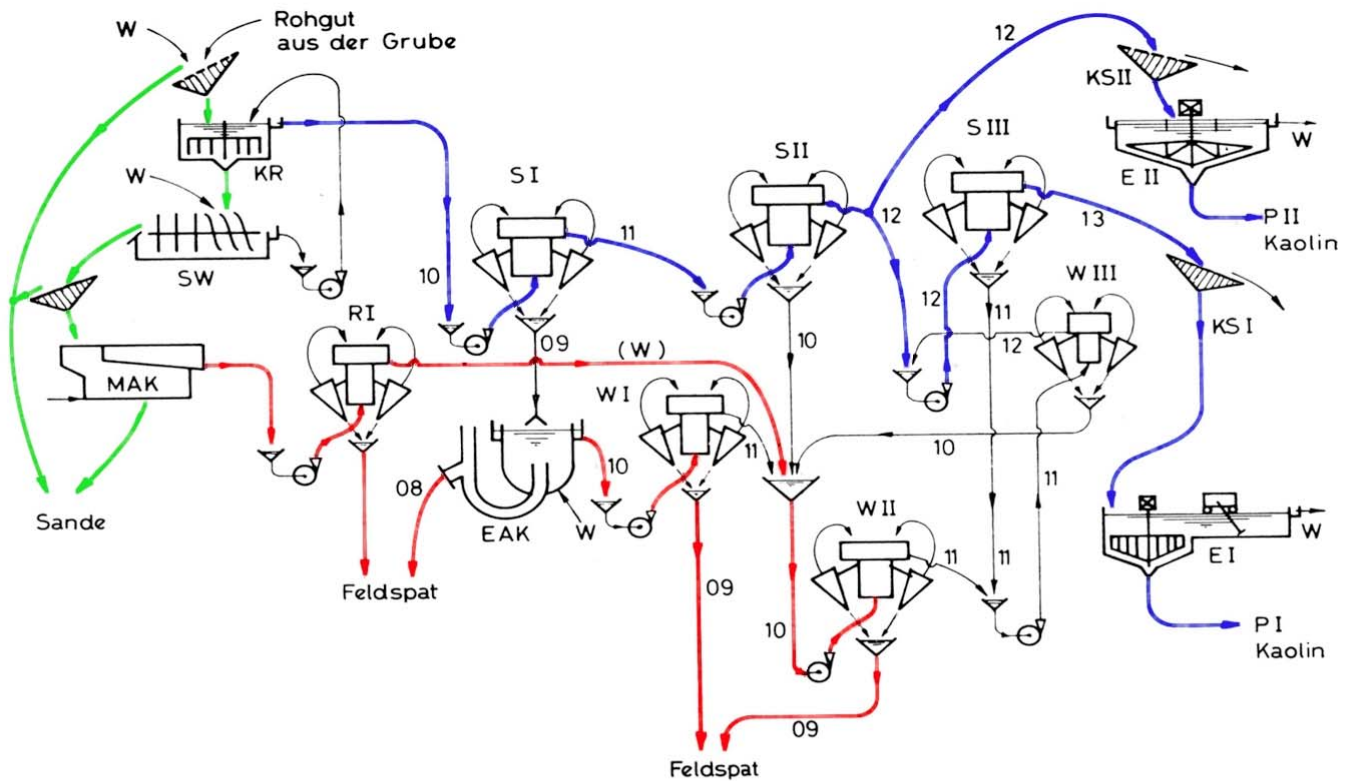


Abb. 2.6.4: Funktionsschema des Hydrozyklons [2].

Abb. 2.6.4 zeigt das Funktionsschema eines Hydrozyklons. Diesem Hydrozyklon wird in radialer Richtung eine Suspension zugeführt. Durch die spezielle Geometrie entstehen zwei Strömungszyklen, der innere, der den Grobanteil im Unterlauf mitnimmt und die äußere Spirale, die den Feinanteil oben austrägt. Über die Geometrie des Zyklons wird in einem gewissen Korngrößenbereich getrennt. Je exakter die Korntrennung erfolgen soll, desto mehr Hydrozyklone müssen hintereinander geschaltet werden.



Zeichenerklärung:
 Hydrozyklonstufen:
 S I 1. Schlammstufe
 S II 2. Schlammstufe
 S III 3. Schlammstufe
 W I 1. Waschstufe
 W II 2. Waschstufe
 W III 3. Waschstufe

R I Rückgewinnung
 KS I, KS II Kontrollsiebe
 E I, E II Eindicker
 EAK Aufstromklassierer, Einkammer
 MAK Aufstromklassierer, Mehrkammer
 KR Kettenrührer
 SW Schwerterwäsche
 W Betriebs-Wasser
 P I, P II Produkt-Kaoline
 Die Ziffern 08 bis 13 bedeuten Qualitätswerte (Generationsnummern)

Abb. 2.6.5: Stammbaum einer Kaolin-Aufbereitungs-Anlage [2].

In Abb. 2.6.5 ist die mehrstufige Zyklontrennung schematisch in einer Kaolinaufbereitungsanlage dargestellt. Die Feianteile sedimentieren in großen Absetzbecken, wie man das aus Klärwerken kennt. Das sedimentierte Material wird nach Absetzen und Filtration in Trocknungsaggregaten getrocknet und entweder in Silos gespeichert oder in Säcken zum Kunden transportiert.



Videoclip: Aufbereitung von Rohstoffen

„Das Material aus der Grube wird über Förderbänder in eine Aufbereitungshalle gebracht. Der erste Schwertwäscher trennt Grobgut von Feingut. Das grobe Material setzt sich unten ab und wird über Bechergefäße einer weiteren Trennstufe zugeführt. Auf der anderen Seite des Schwertwäschers wird die feine Suspension getrennt und zu diesen Zyklonen transportiert. Vorher wird das Gemisch über Siebe gereinigt und der Feinanteil vom Allergrößten getrennt. Im

Hintergrund sieht man die mehrstufigen Zyklonstufen. Der Grobanteil wird Bunkern zugeführt. Aus diesen Bunkern wird im nächsten Video das Material zur Zerkleinerung wieder abgeholt.“

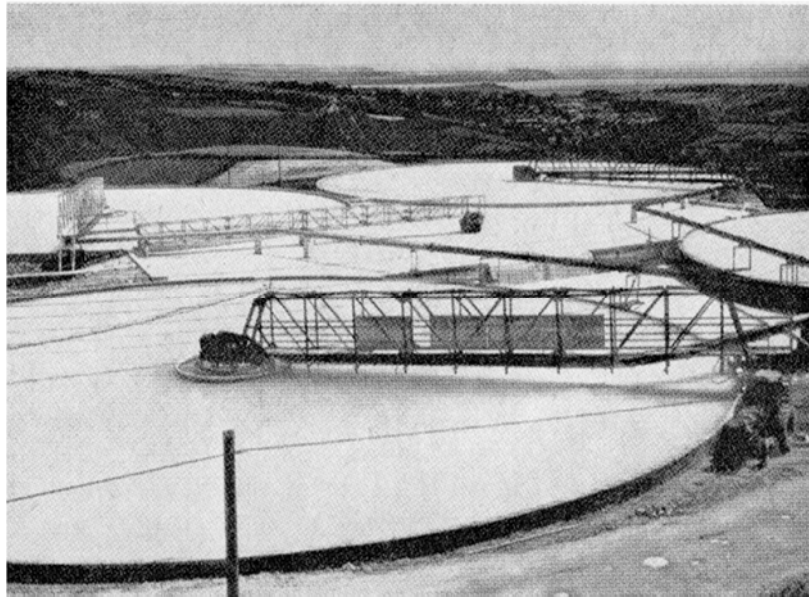


Abb. 2.6.6: Hydroseparator (Stromklassier-Eindicker) [2]. English China Clay Lovering, Pochin Co. Ltd., Cornwall.

Nach Verlassen der Hydrozyklone muss das Wasser vom Feststoff getrennt werden. Das geschieht in großen Absetzbecken (Abb. 2.6.6). Der Grobanteil besteht meist aus einem Feldspat-Quarz-Gemisch.

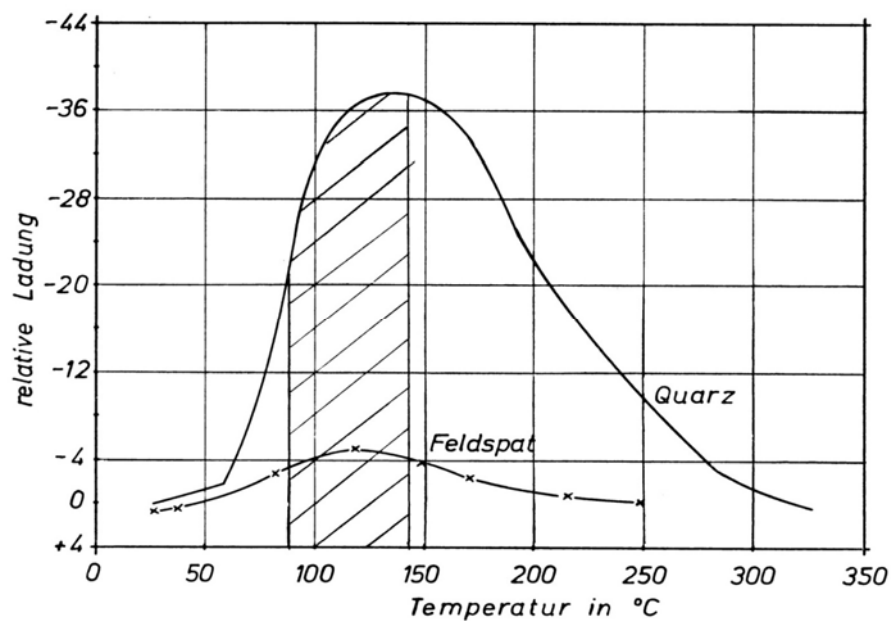


Abb. 2.6.7: Elektrische Aufladung von Quarz und Feldspat in Abhängigkeit von der Temperatur [2].

Feldspat und Quarz können in elektrostatischen Walzenscheidern getrennt werden. Dazu werden die Oberflächen von Feldspat und Quarz aufgeladen. Es werden chemische Reagenzien hinzugegeben, die sich an die Oberfläche anlagern, Feldspat und Quarz laden sich unterschiedlich stark auf (Abb. 2.6.7). Die unterschiedliche elektrostatische Aufladung von Feldspat und Quarz an ihrer Oberfläche nutzt man, um das Material z.B. über Walzenschneider zu trennen. Auf einer sich drehenden Walze wird ein elektrisches Feld aufgebaut. Stark geladenes Material wird stärker, weniger stark aufgeladenes Material wird weniger ausgelenkt. Auf diese Art und Weise erfolgt mittels Walzenscheidern die Trennung von Quarz und Feldspat.

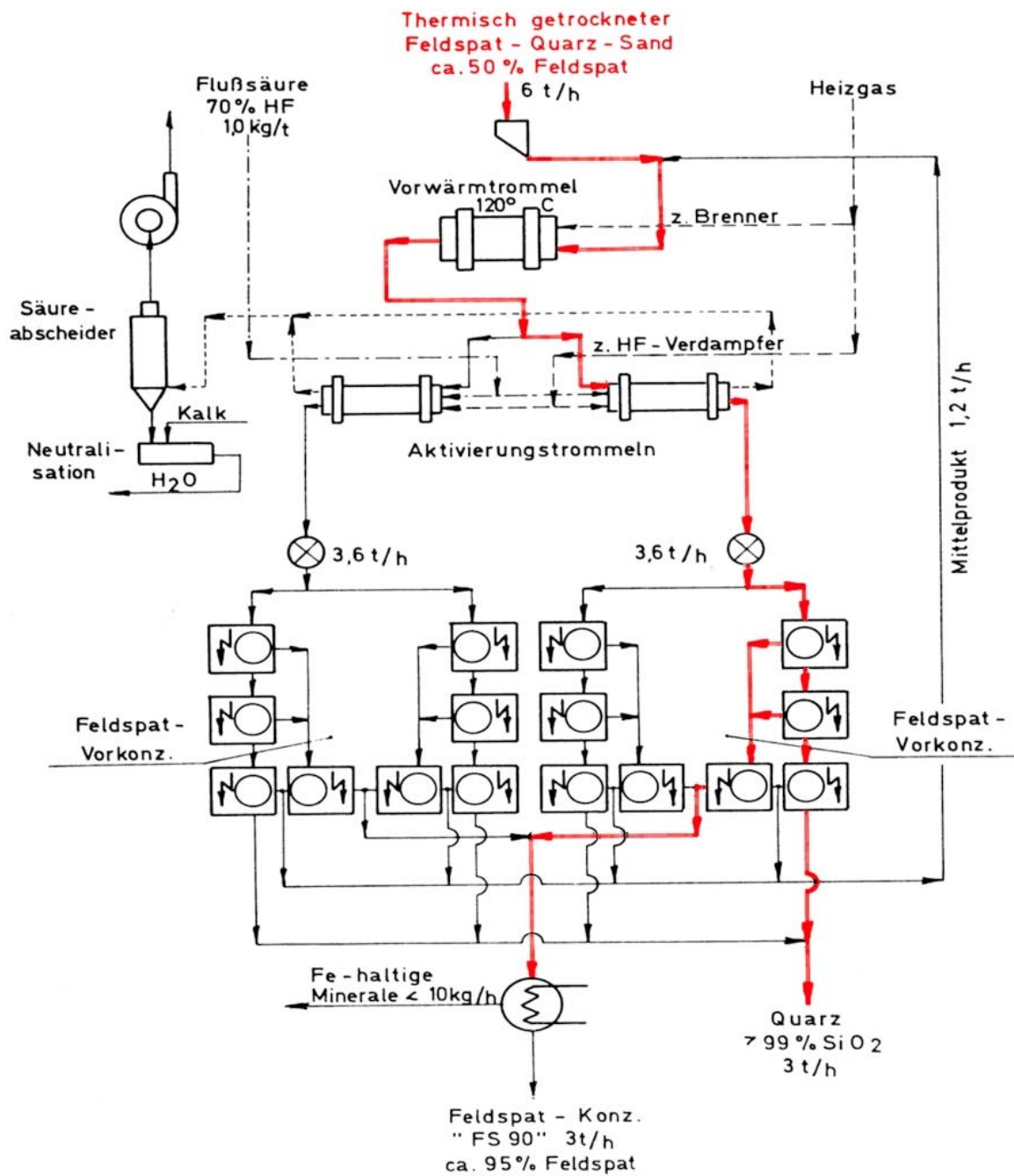


Abb. 2.6.8: Stammbaum einer elektrostatischen Trennung von Quarz und Feldspat [2].

Die Trennung geschieht in der Praxis in voll automatisierten Anlagen (Abb. 2.6.8). Ein Feldspat-Quarz-Sandgemisch läuft zunächst in eine Vorwärmtrommel. Die Oberflächen von Feldspat und Quarz werden durch eine Behandlung in Flusssäure unterschiedlich stark aufgeladen und die Rohstoffe werden in mehrstufigen Walzenschneidern voneinander getrennt.

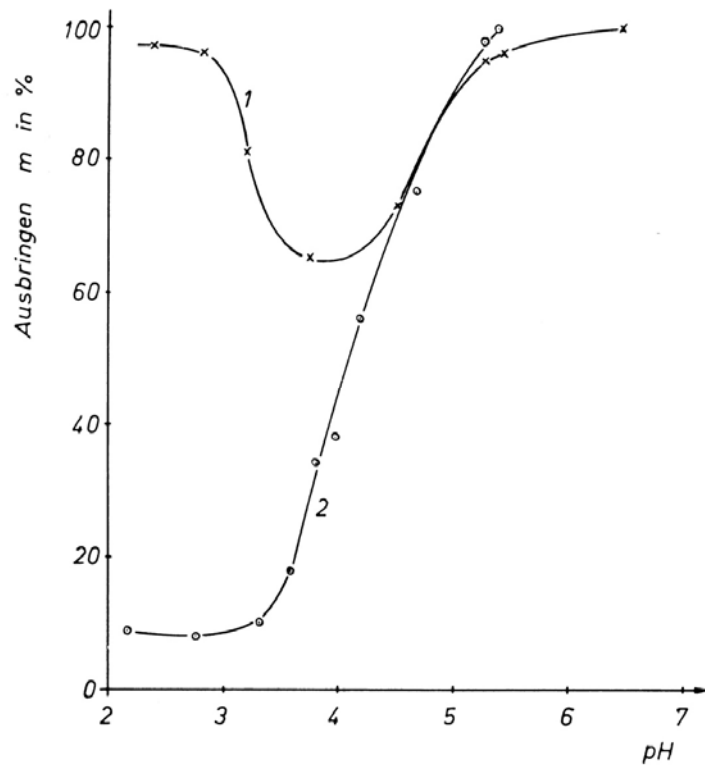


Abb. 2.6.9: Flotationsverhalten von Quarz und Orthoklas in Abhängigkeit vom pH in HF-saurer Trübe mit Dodecylammoniumchlorid (500 g/t) [2].

Eine weitere Möglichkeit der Materialtrennung ist die Flotation. Wie wir bereits gesehen haben, kann man an geladenen Oberflächen langkettige Moleküle andocken. Das Andock-Verhalten ist unterschiedlich, da die Kristallstruktur der Materialien unterschiedlich ist. Das hat zur Folge, dass beispielsweise Teilchen mit einer stärkeren Anlagerung von organischen Additiven nach oben in einem Wasserbottich ausgetragen werden können. Bei Quarz lagern sich beispielsweise relativ wenig langkettige Moleküle an der Oberfläche an, bei Orthoklas dagegen wesentlich mehr (Abb. 2.6.9). Wenn ein Quarz-Feldspat-Gemisch in Wasser dispergiert wird, schwimmen die Feldspat-Teilchen oben und können abgezogen werden, während die Quarzteilchen nach unten sedimentieren.

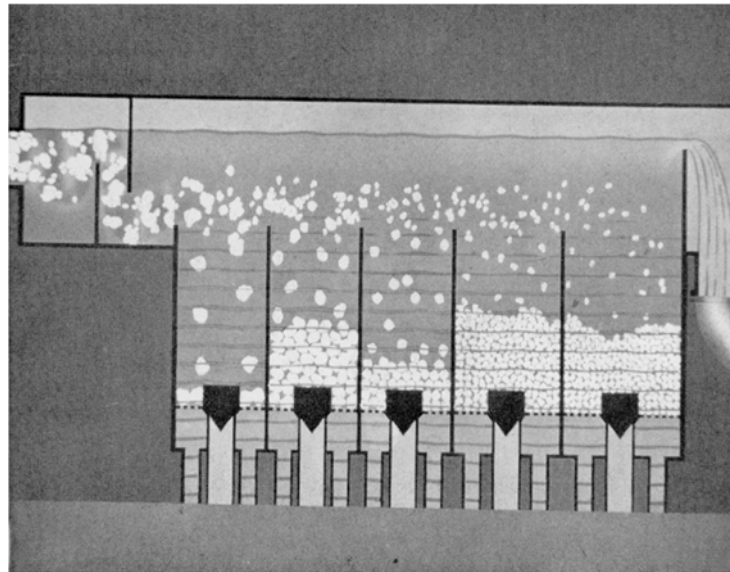


Abb. 2.6.10: Arbeitsweise eines Mehrkammer-Aufstromklassierers (schematisch) [2].

Eine weitere Möglichkeit der Materialtrennung ist die Aufstromklassierung (Abb. 2.6.10). Das zu klassierende Material wird einem mit Flüssigkeit gefüllten Behälter zugeführt, in dem von unten Wasser einströmt. Es stellt sich eine leichte Wasserbewegung von unten nach oben ein. Die groben Teilchen sedimentieren nach unten und werden in dem ersten Bunker aufgefangen. Die feinen Teilchen bleiben länger in der Schwebelage und lagern sich in den hinteren Behältern ab. Die Suspensionen bzw. Sedimente müssen vor der Weiterverarbeitung in Feststoff und Flüssigkeit getrennt werden, wofür unterschiedliche Anlagen und Geräte zur Verfügung stehen.

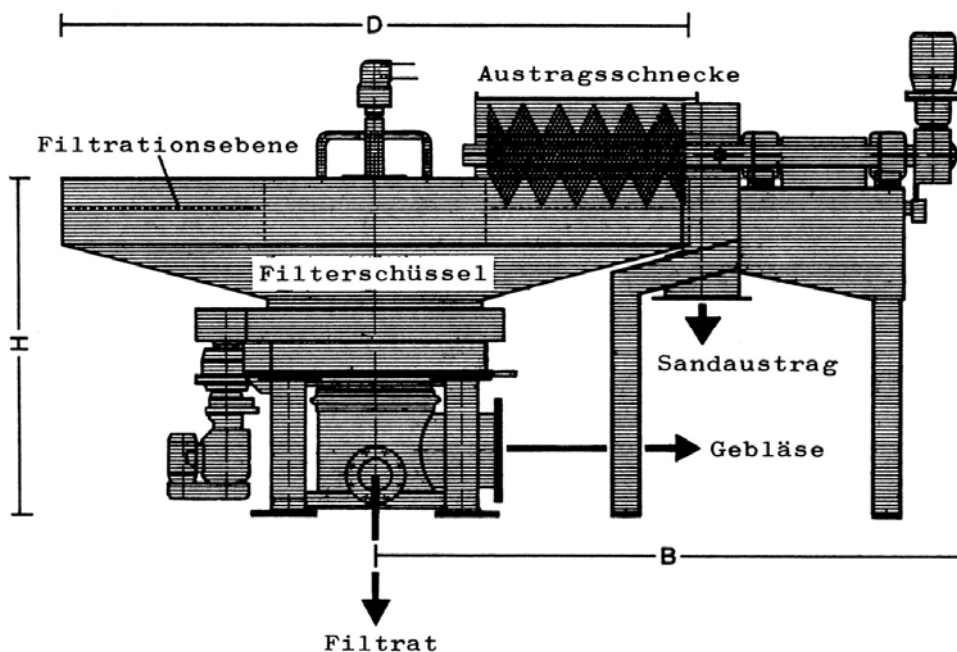


Abb. 2.6.11: Schnitt durch einen Planfilter zur Quarzsandentwässerung [2].

Planfilter (Abb. 2.6.11) bestehen z.B. aus Filtrationsebene und Austragsschnecke, die das Material, das sich auf dieser Filtrationsebene absetzt, austrägt. Das Filtrat kann unten abgezogen werden.

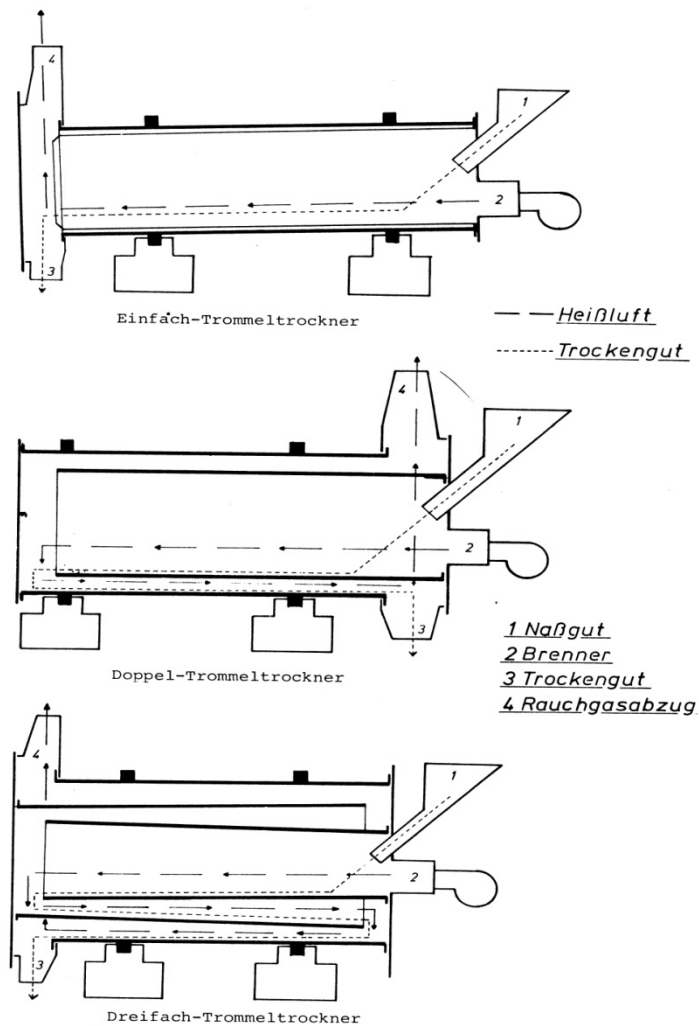


Abb. 2.6.12: Trommeltrockner [2].

Die Trennung Pulver-Wasser kann auch in sog. Trommeltrocknern geschehen, wo man in eine drehende Trommel, die eine leichte Neigung nach unten hat, Material aufgibt (Abb. 2.6.12). Das Material läuft bei drehender Trommelbewegung nach links, während in Gegenrichtung Warmluft über das zu trocknende Material gezogen wird.

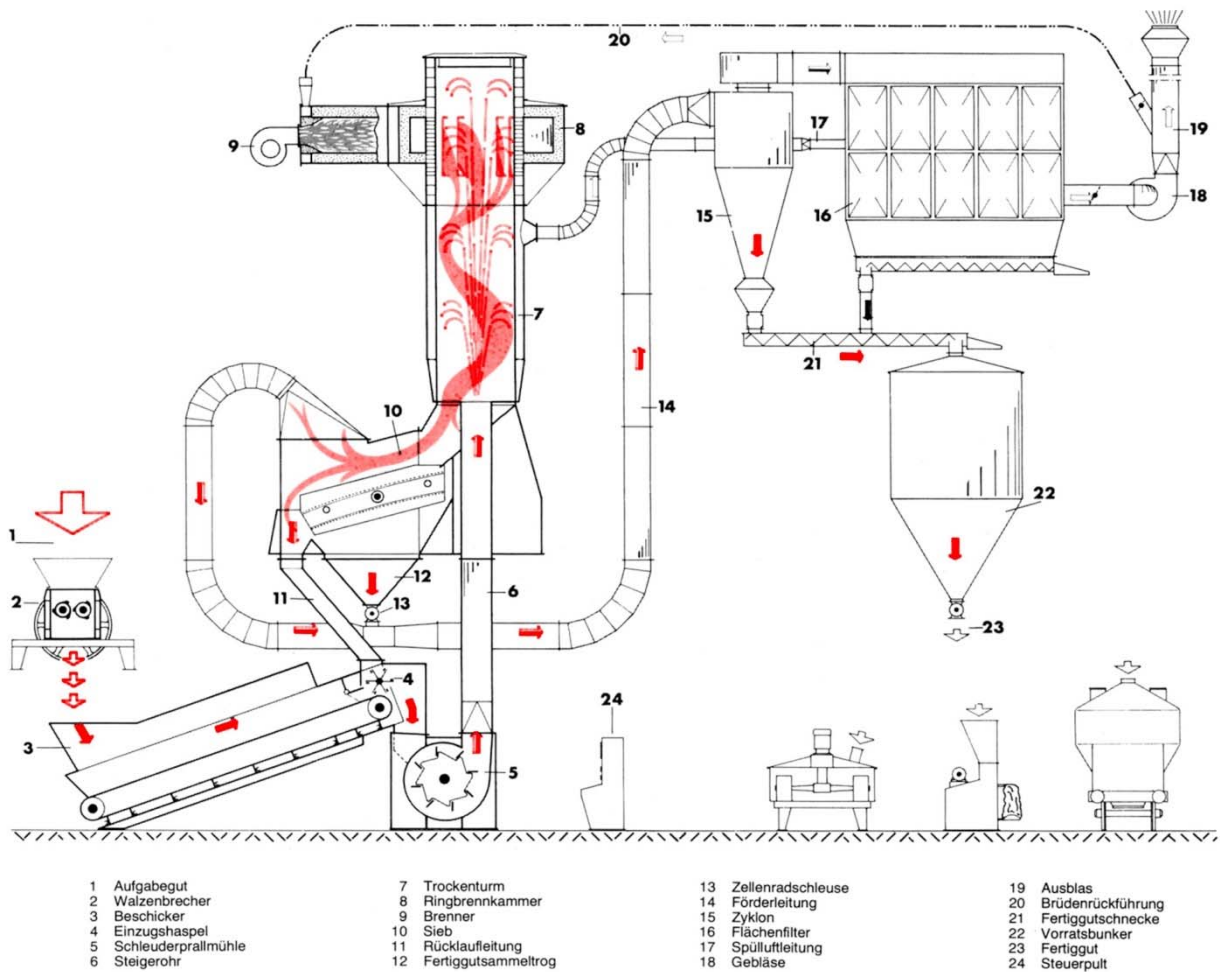


Abb. 2.6.13: Fontäntrockner [2].

Eine weitere Variante ist der Fontäntrockner (Abb. 2.6.13). Das Aufgabegut kann zunächst einer Zerkleinerungseinheit zugeführt werden und wird dann in einen Heißgasstrom eingedüst. Der Feianteil wird in einem Silo gebunkert, der Grobanteil fällt auf ein Förderband und wird dem Kreislauf wieder zugeführt.

3. Masseaufbereitung

3.1 Korngrößenveränderung

Nach der Aufbereitung sind die Rohstoffe in vielen Fällen noch zu grob. Für die Herstellung keramischer Bauteile durch Sinterprozesse benötigt man Korngrößen im Mikrometer-Bereich, weil dann die Anzahl der Kontaktstellen, über die die Diffusionsprozesse beim Sintern ablaufen, sehr viel größer sind. Die Rohstoffe müssen also zerkleinert werden, d.h. die Kornverteilungskurve muss zu kleineren Korngrößen verschoben werden (Abb. 3.1.1). Je nach Ausgangskorngröße stehen zur Zerkleinerung verschiedene Aggregate zur Verfügung.

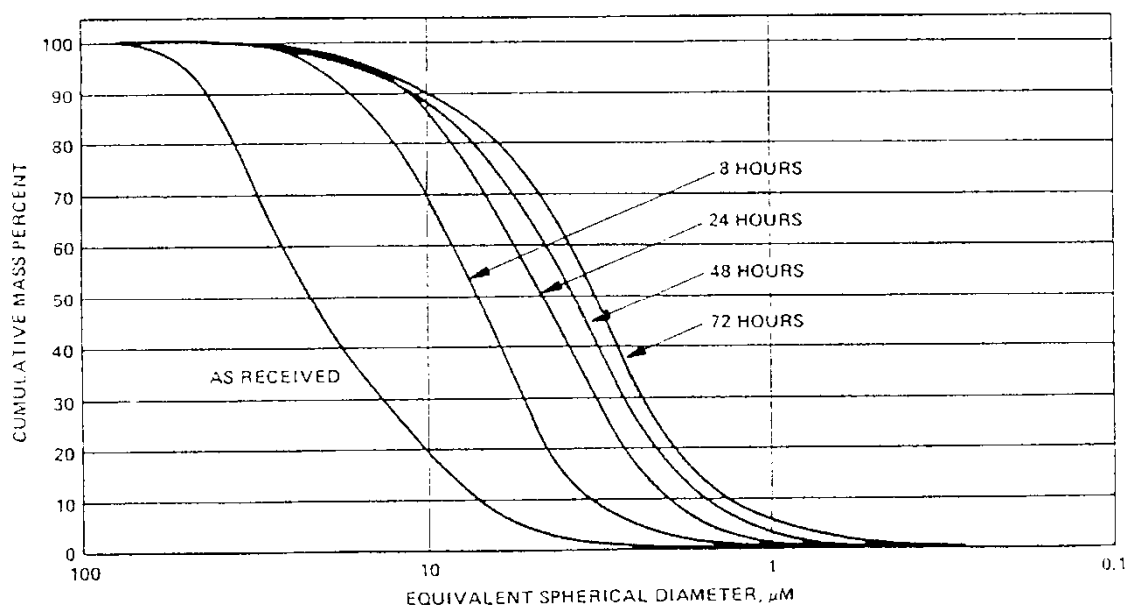


Abb. 3.1.1: Korngrößenverteilung von Siliciumpulver als Funktion der Mahldauer.

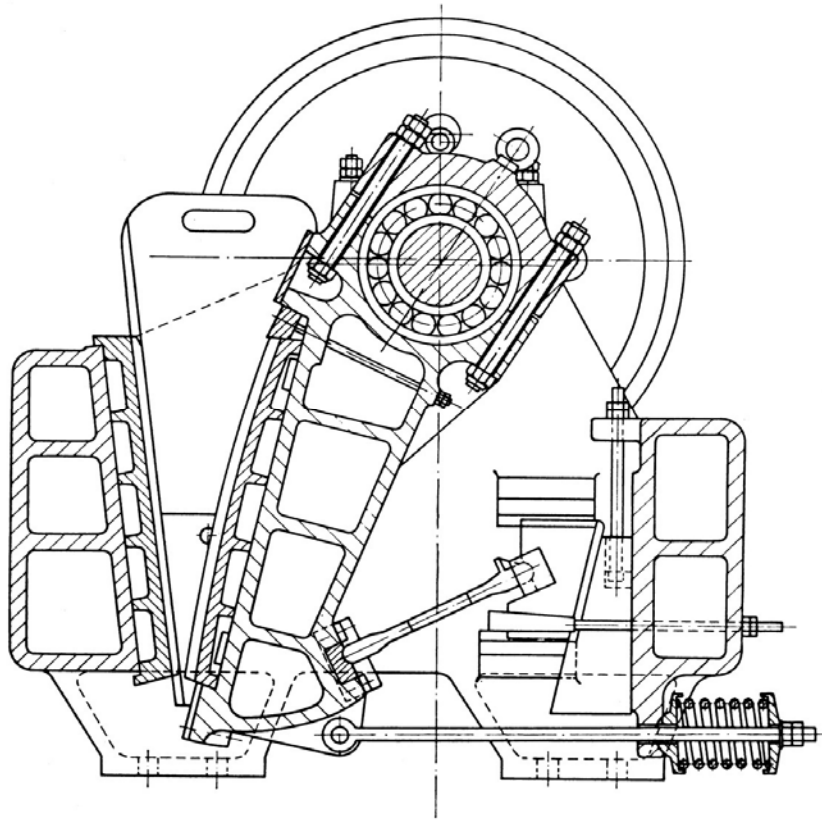


Abb. 3.1.2: Backenbrecher [2].

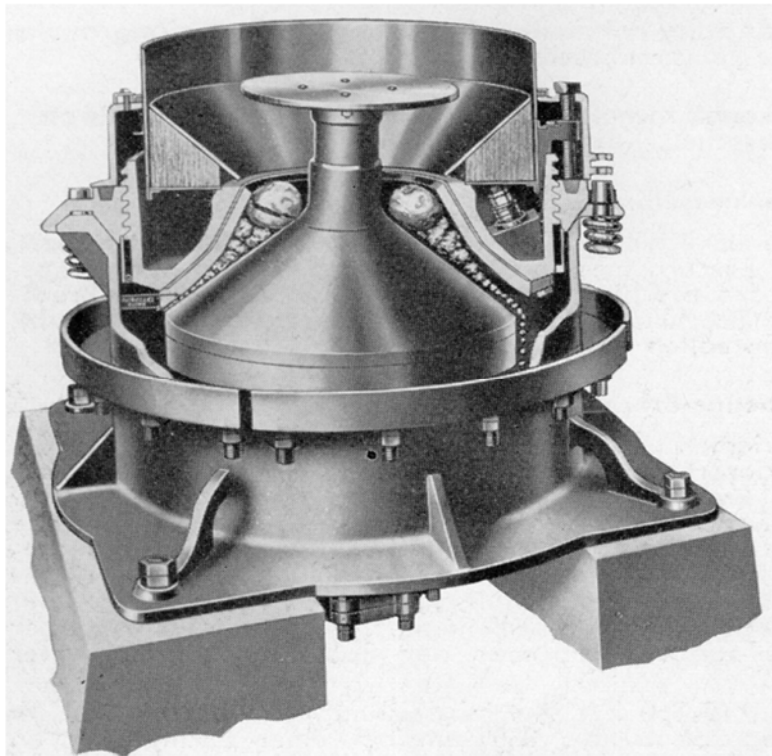


Abb. 3.1.3: Kegelbrecher [2].



Abb. 3.1.4: Messerwalzenbrecher [2].

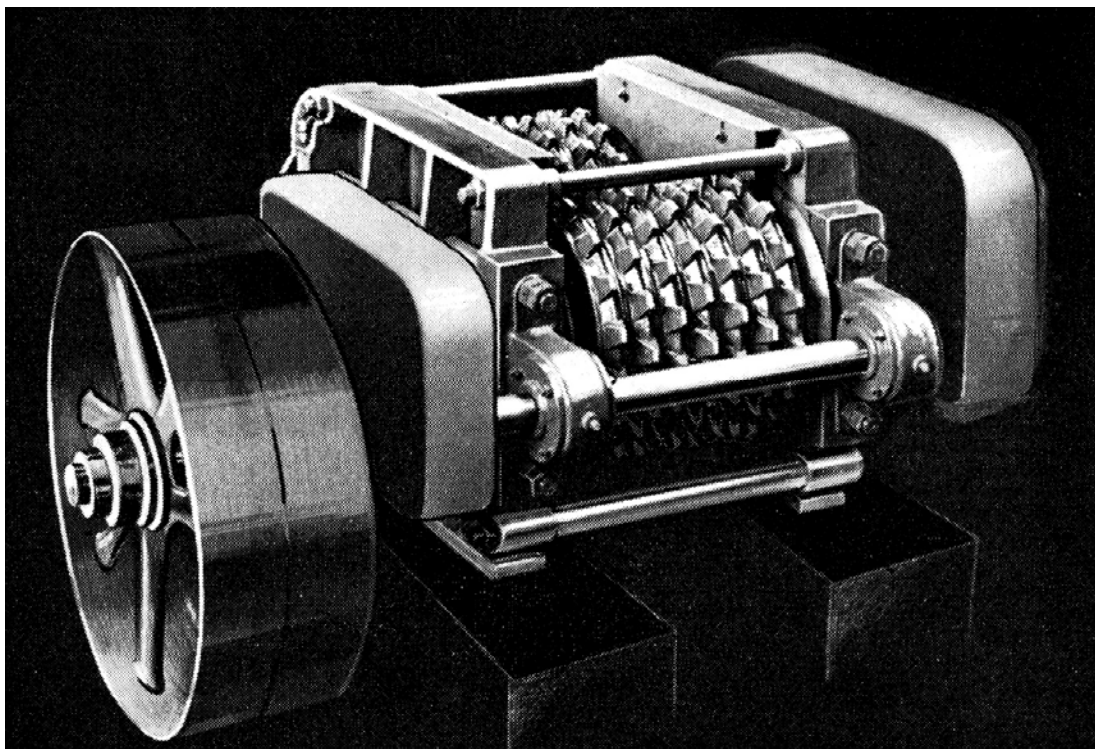


Abb. 3.1.5: Nockenwalzwerk [2].

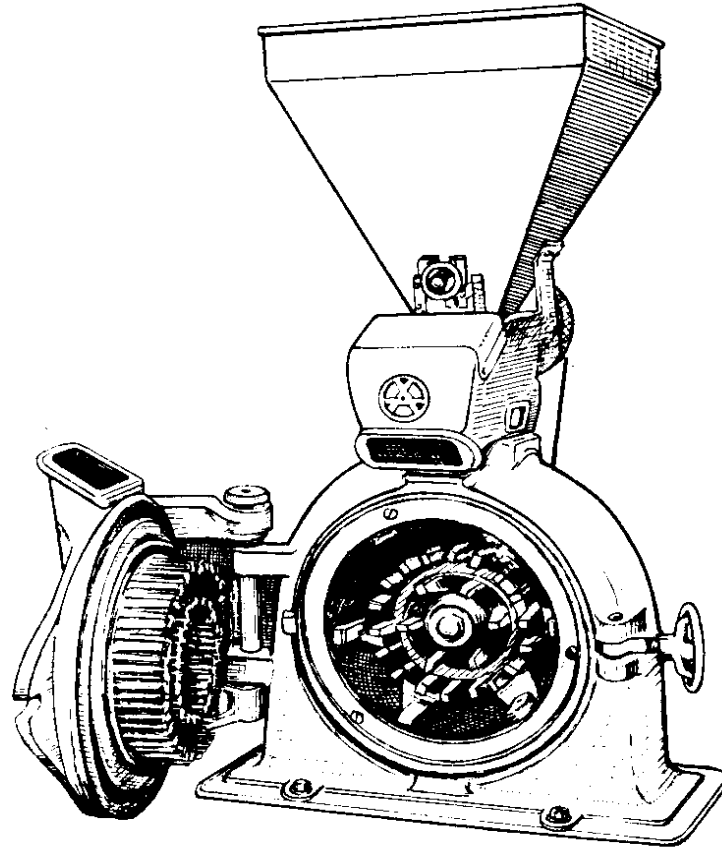
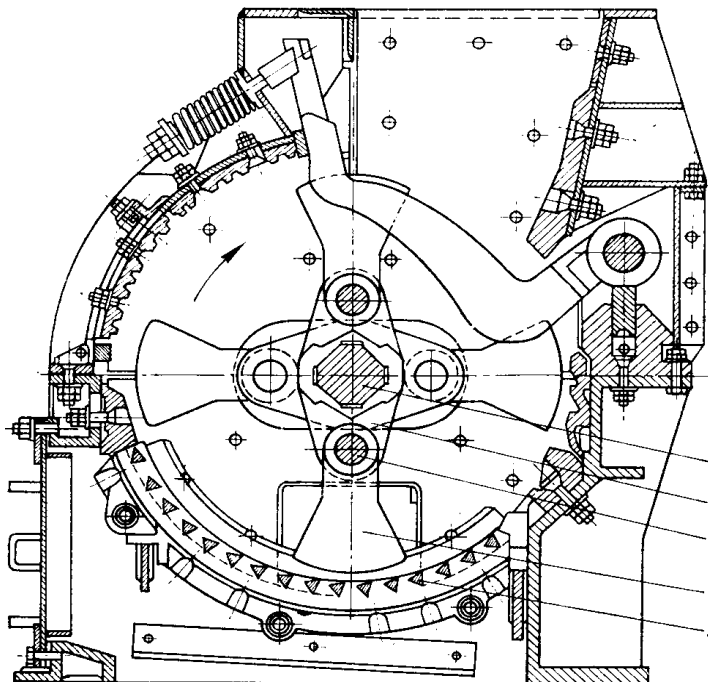


Abb. 3.1.6: Schlagscheibenmühle [2].



- (1) Welle
- (2) Rotor
- (3) Hämmer
- (4) Bolzen
- (5) Rost

Abb. 3.1.7: Hammerbrecher mit Siebrost und Schultereinlauf [2].

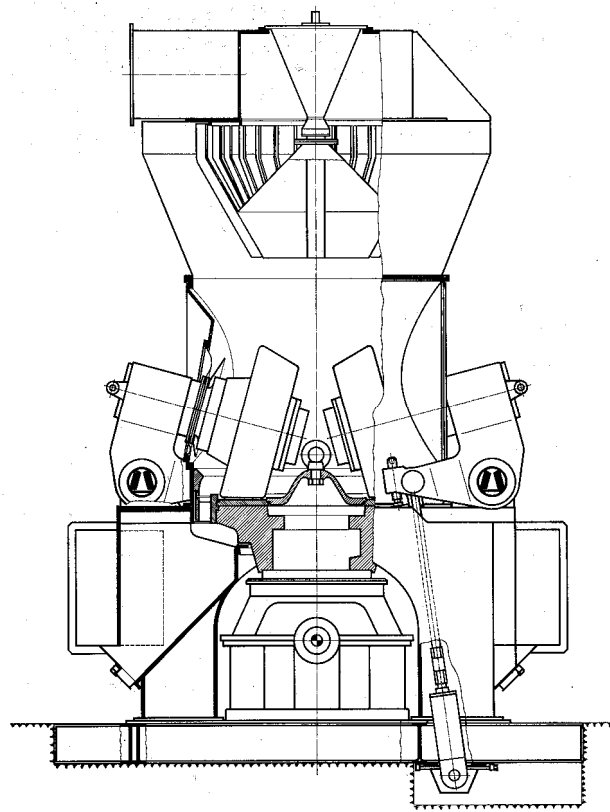
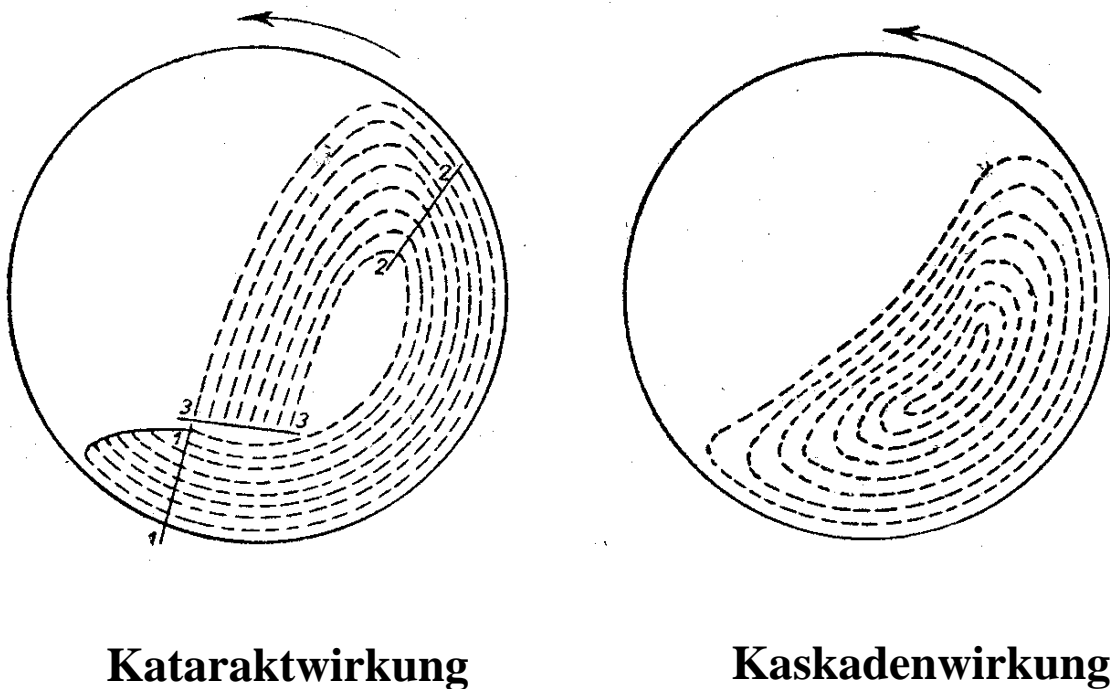


Abb. 3.1.8: Loesche-Mühle mit Sieber in Schnittdarstellung [2].

Mit Backenbrechern werden Gesteinsbrocken im cm-Bereich zerkleinert (Abb. 3.1.2). Die linke Seite des Backenbrechers ist starr, die rechte Seite bewegt sich schwingend. Die Trennkorngröße wird bestimmt durch die Spaltweite, die man an dem Backenbrecher einstellen kann. Eine weitere Variante, um grobes Material zu zerkleinern, ist der sog. Kegelbrecher (Abb. 3.1.3). Ein sich drehender Kegel zerkleinert das Aufgabegut und auch hier liegen die Korngrößen im Zentimeter-Bereich. Beim Messerwalzenbrecher (Abb. 3.1.4) sind die Walzen mit Schlagmessern versehen, die sich gegeneinander drehen. Oben wird das grobe Gut zugegeben und über die Spaltweite, also den Abstand der Walzen voneinander, wird das Zerkleinerungsergebnis bestimmt, wobei die Spaltweite nicht beliebig klein gewählt werden kann, da sonst die Wirkungsweise dieser Zerkleinerungsanlage verloren geht. Nockenwalzwerke sehen ganz ähnlich aus wie Messerwalzenbrecher (Abb. 3.1.5). Auch hier laufen Walzen, die mit Nocken versehen sind, in Gegenrichtung und durch den Abstand der Walzen wird das Zerkleinerungsergebnis bestimmt. Schlagscheibenmühlen (Abb. 3.1.6) werden typischerweise im Labor genutzt. Stifte fahren in dieser Mühle ineinander, drehen sich und

zermahlen, zerreiben und zerschlagen das zu zerkleinernde Gut. Der Abrieb dieser Stifte ist relativ groß. Ein weiteres Zerkleinerungsaggregat für grobe Kornbereiche ist der Hammerbrecher (Abb. 3.1.7). Das zu zerkleinernde Gut wird oben aufgegeben und durch die Drehbewegung einer Walze bzw. das Zusammentreffen mit Hämmern tritt eine schlagende Zerkleinerung auf. Die sog. Loesche-Mühle (Abb. 3.1.8) zerkleinert bereits bis in den Millimeter-Bereich. Das zu zerkleinernde Gut wird unter große Granitrollen aufgegeben, die sich im Kreis drehen und das Mahlgut zerreiben.



Kataraktwirkung

Kaskadenwirkung

Abb. 3.1.9: Mahlkörperbewegung in Trommelmühlen (schematisch) [2].

Die Zerkleinerung in den Mikrometerbereich kann in Trommelmühlen geschehen. Die Trommeln sind gefüllt mit Mahlsteinen, Wasser und Mahlgut. Zwischen den Mahlsteinen wird das zu zerkleinernde Gut entweder zerschlagen oder zerrieben. Wenn sich die Mühle relativ schnell dreht, werden die Mahlkörper mit nach oben transportiert, fallen in den Mahlraum zurück und zerschlagen das Mahlgut. Wenn man die Drehbewegung reduziert, tritt eine rutschende und reibende Bewegung auf und das zu zerkleinernde Gut wird zerrieben (Abb. 3.1.9). Die Kugelbewegung hat Einfluss auf die Kornform. Beim Zerschlagen entsteht in der Regel ein splittiges Korn, bei reibender Zerkleinerung entsteht meistens ein rundes Korn.



„Ein Feldspat- und Quarz-Gemisch, das in diesem Bunker eingelagert wurde, holen wir jetzt wieder ab und führen es einer Kugelmühle zu. Diese Kugelmühlen haben ein Fassungsvermögen von mehreren Tonnen. Der Durchmesser beträgt bis zu 2 Metern. Gefüllt sind diese Mühlen mit Flintsteinen (SiO_2). Mit der Leistungsaufnahme kann man eine Vorhersage über das Zerkleinerungsergebnis treffen (s.u.). Der Durchmesser dieser Mahlkugeln ist abhängig von der Größe der Mühle und der gewünschten Feinheit des Mahlguts.“

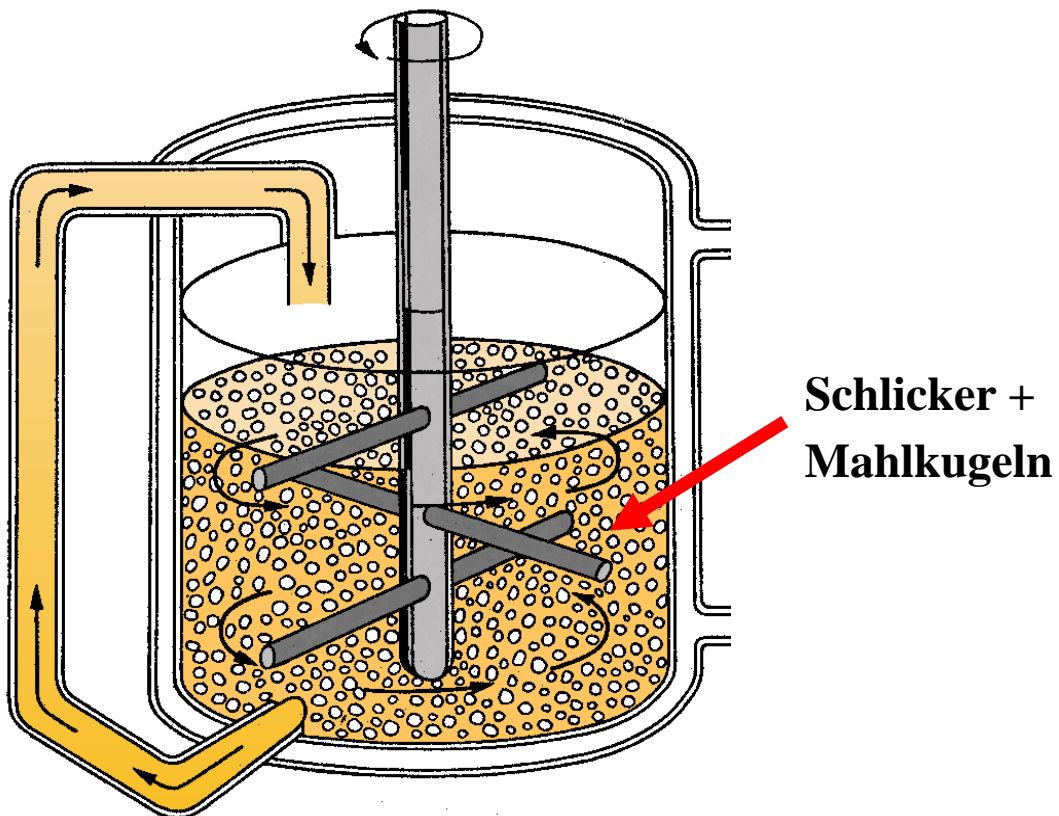


Abb. 3.1.10: Attritor (schematisch).

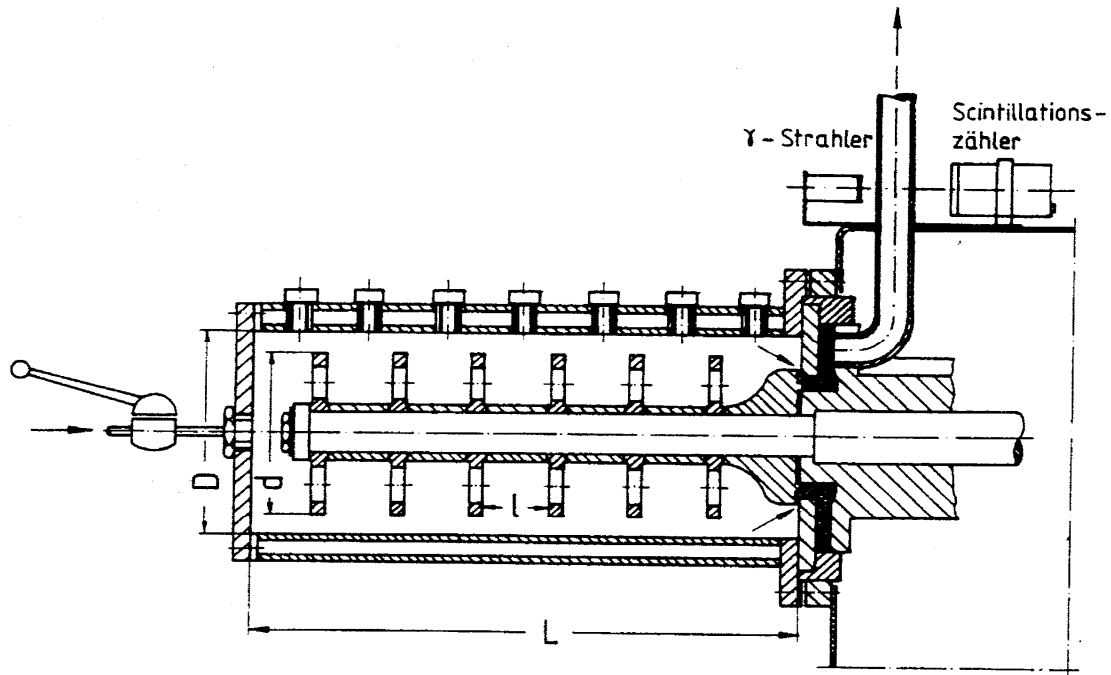
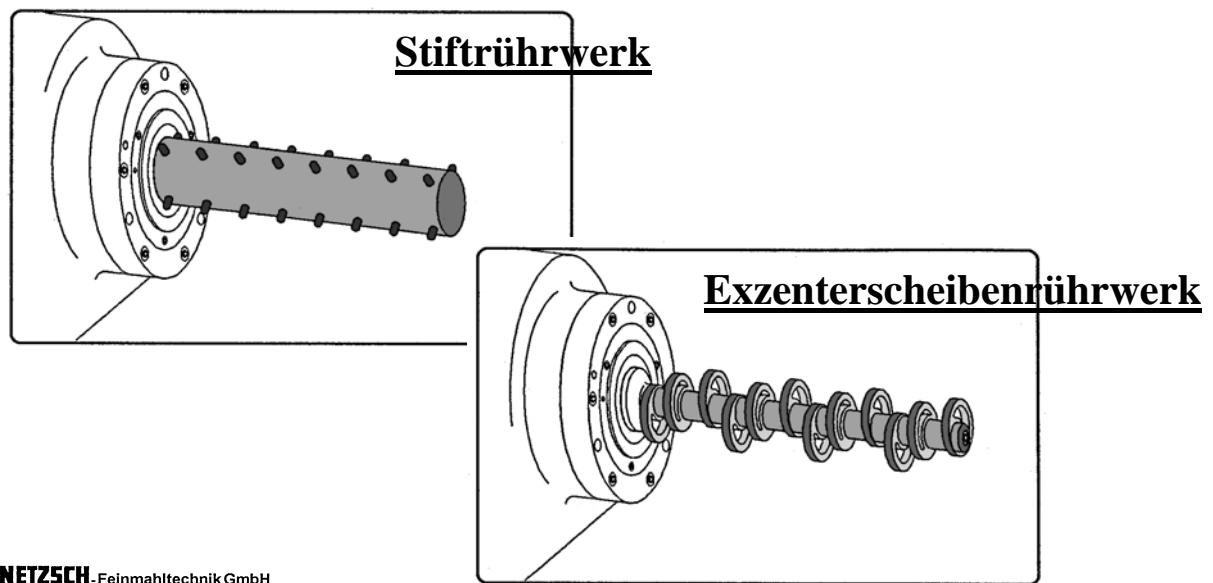


Abb. 3.1.11: Vereinfachte Darstellung des Mahlraums einer Rührwerkskugelmühle (Schwedens, TU Braunschweig, 1985).



NETZSCH Feinmahltechnik GmbH

Abb. 3.1.12: Exzentrerscheiben- und Stiführwerk in einer Rührwerkskugelmühle.

Wenn man Pulver von ca. 100 μm in den 1-5 Mikrometer-Bereich zerkleinern will, setzt man Attritoren ein (Abb. 3.1.10). Diese Mühlen sind mit etwa 1/3 Mahlkörper, 1/3 zu zerkleinerndes Mahlgut, und 1/3 Wasser gefüllt. Von diesen Mühltypen gibt es unterschiedliche Geometrien (Abb. 3.1.11 und 3.1.12). Über die Leistungsaufnahme von Rührwerkskugelmühlen kann man den Energieeintrag ermitteln und eine Vorhersage des Zerkleinerungsergebnisses zu treffen.

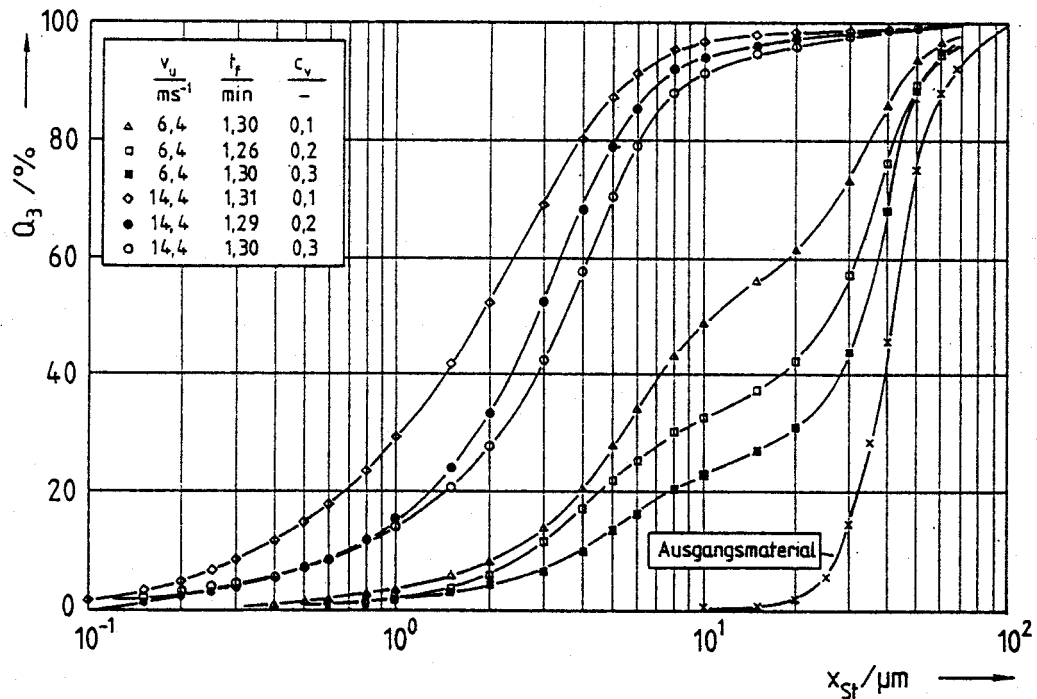


Abb. 3.1.13: Verteilungssumme Q_3 in Abhängigkeit von Stokesdurchmesser x_{st} bei Variation von Umfangsgeschwindigkeit v_u und Feststoffkonzentration c_v (Schwedes, TU Braunschweig, 1985).

Abb. 3.1.13 zeigt das Zerkleinerungsergebnis bei unterschiedlicher Umfangsgeschwindigkeit V_u und Feststoffkonzentration C_V . Diese Ergebnisse stammen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Schwedes, TU Braunschweig. Die Umfangsgeschwindigkeit variiert zwischen 6,4 und 14,4 m/sec. Bei konstanter Mahlzeit variierte die Feststoffkonzentration im Schlicker zwischen 10 und 30%. Durch diese Variationen konnte die mittlere Korngröße von ca. 50 μm auf etwa 2 μm reduziert werden.

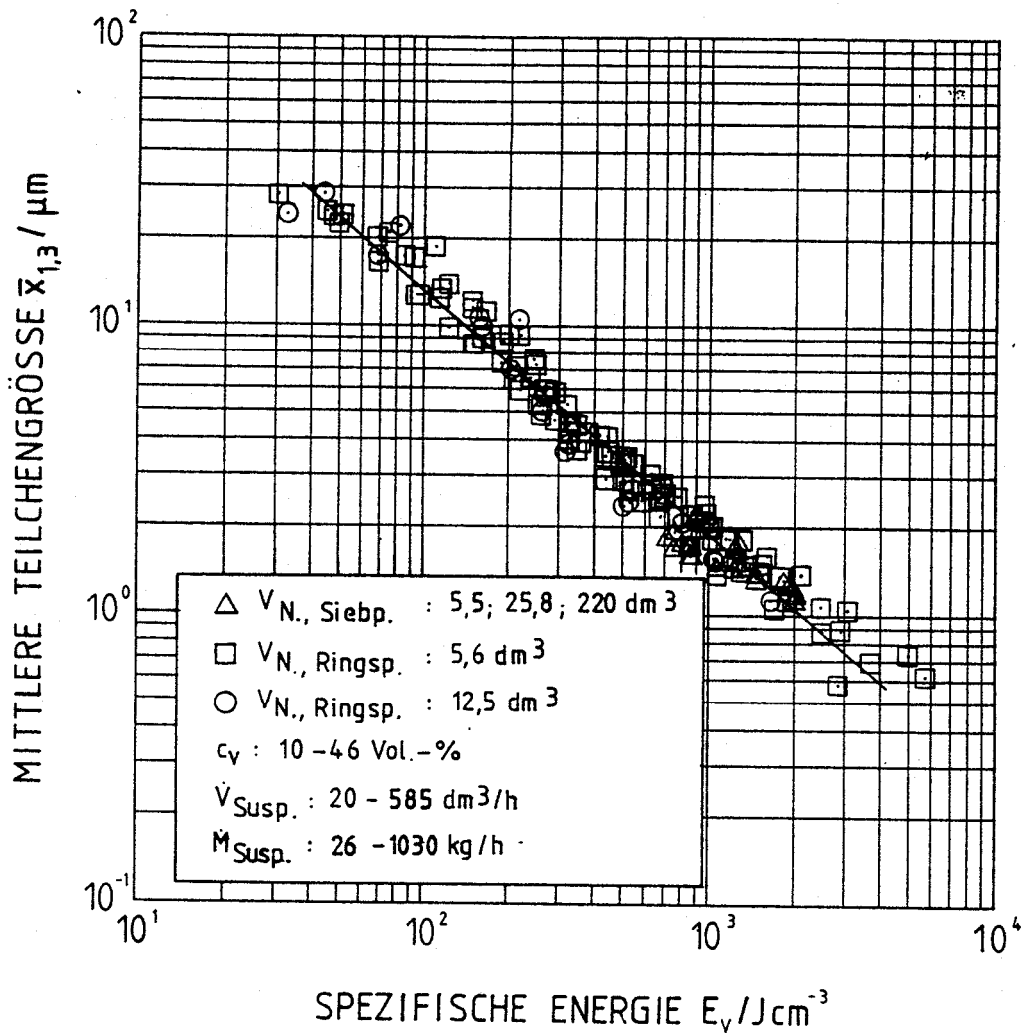


Abb. 3.1.14: Mittlere Partikelgröße $\bar{x}_{1,3}$ in Abhängigkeit der spezifischen Energie E_v für alle Geometrie- und Betriebsparametervariationen (Schwedes, TU Braunschweig, 1985).

Mit der Messung des Drehmoments, der Zeit, der Feststoffkonzentration und der Umfangsgeschwindigkeit, kann die mittlere spezifische Energie errechnet werden, die in eine Mühle eingebracht wurde (Abb. 3.1.14). Aus dieser Kurve erkennt man, dass bei einem Energieeintrag von 10^3 Jcm^{-3} bei dem Werkstoff, der hier verwendet wurde, eine Teilchengröße von ca. $2 \mu\text{m}$ erreicht wird. Dieses Ergebnis lässt sich auch auf größere Mühlen übertragen und es lassen sich so Laborergebnisse auf Produktionsaggregate hochskalieren.

Zur Zerkleinerung verschiedener keramischer Materialien ist unterschiedlicher Energieaufwand notwendig (Abb. 3.1.15). Für SiC mit hohem kovalentem Bindungsanteil muss deutlich mehr Energie aufgebracht werden als für ionisch gebundenes Al_2O_3 oder ZrSiO_4 .

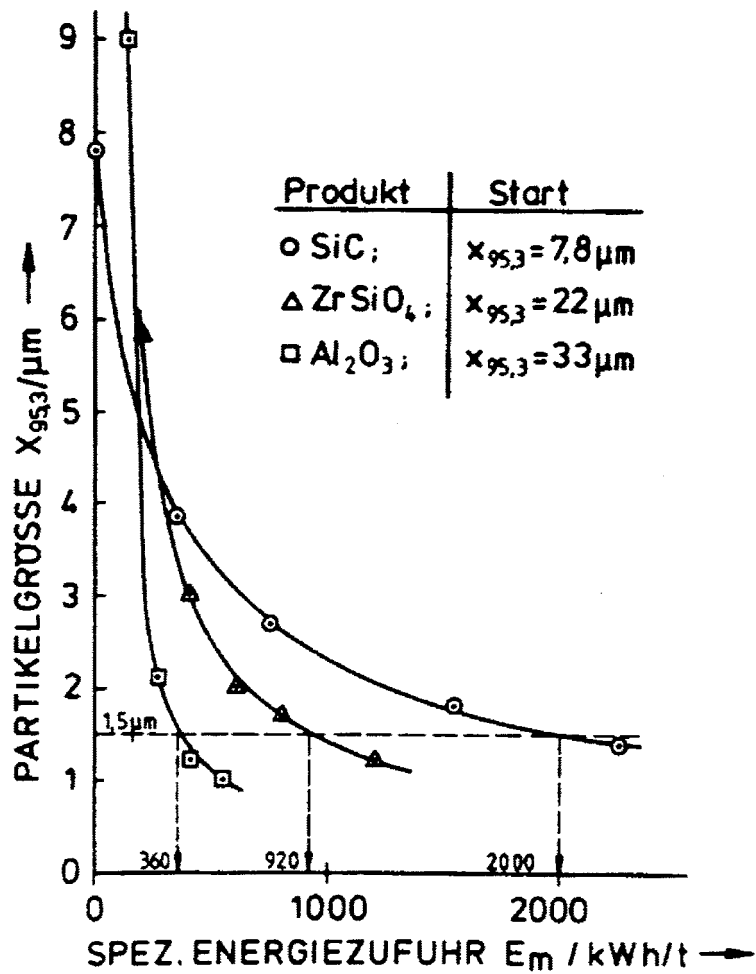


Abb. 3.1.15: Massenspezifischer Energiebedarf für die Zerkleinerung verschiedener keramischer Ausgangsstoffe auf 95 % feiner $x_{95,3} \mu\text{m}$ (Stehr, Draiswerke Mannheim, 1985).

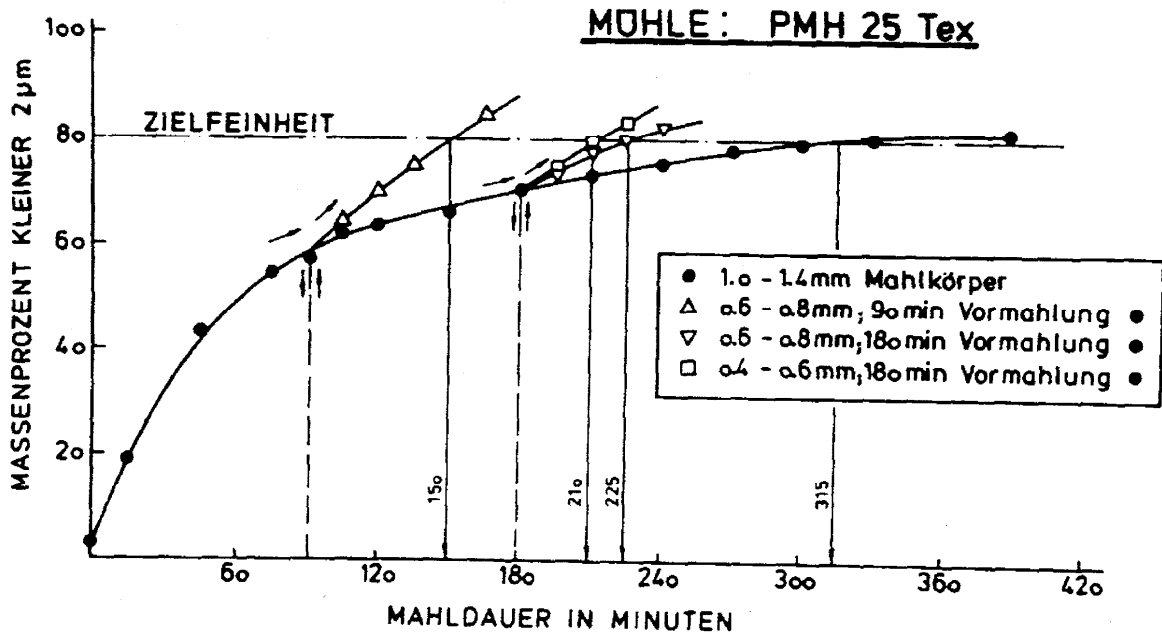
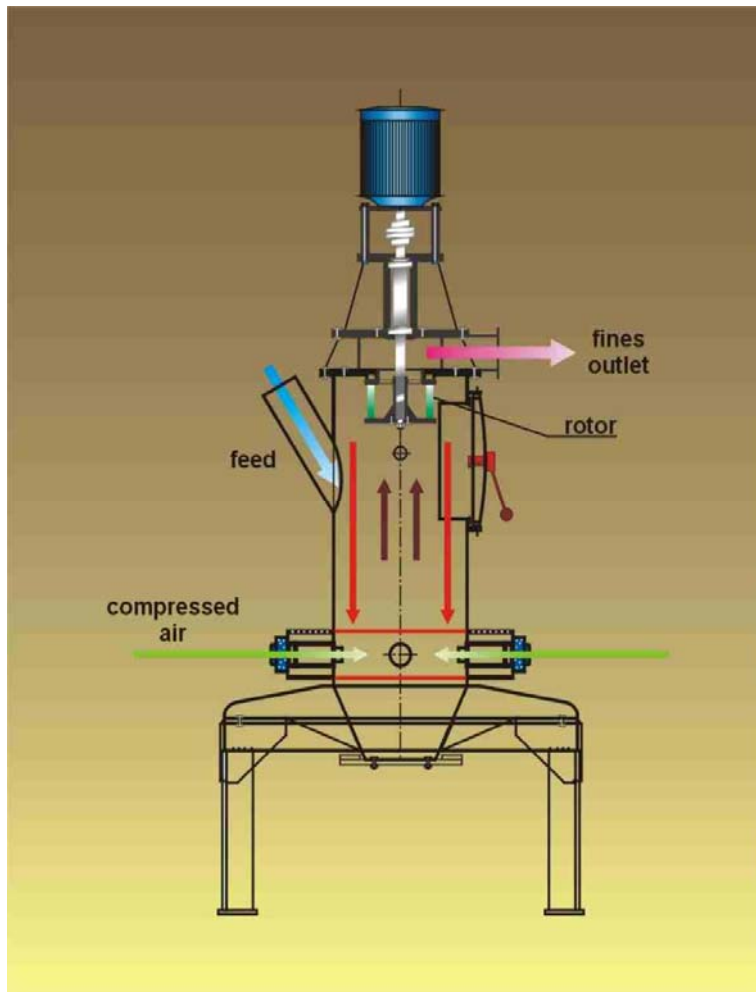


Abb. 3.1.16: Einfluss der Mahlkörpergröße auf die Mahldauer zur Erzielung einer Feinheit $x_{80.3} = 2 \mu\text{m}$ ((Stehr, Draiswerke Mannheim, 1985).

Abb. 3.1.16 zeigt den Einfluss der Mahlkugelgröße auf das Zerkleinerungsergebnis. Mit einer Mahlkörperkorngöße von 1-1,4 mm erreicht man eine Zielfeinheit 80% $x_{80.3}$ = 2 μm nach einer Mahlzeit von 315 Min. Werden nach 90 Minuten die Mahlkugeln gegen solche mit 0,6 bis 0,8 mm Durchmesser ausgetauscht, erreicht man diese Kornfeinheit bereits nach 150 Min., also nach der Hälfte der Zeit. Nun kann man natürlich schlecht in einer Produktion eine Mühle ausleeren, die Mahlkörper vom Mahlgut trennen und dann wieder starten. Man kann aber zwei Mühlentypen in Serie schalten und auf diese Art und Weise das Zerkleinerungsergebnis optimieren.

Alle diese Zerkleinerungsaggregate haben den Nachteil, dass der Abrieb der Kugeln und der Abrieb an der Wand dieser Mühlen relativ groß ist. Deshalb werden in Rührwerkskugelmühlen häufig Mahlkörper verwendet, die aus dem gleichen Material bestehen wie das zu zerkleinernde Gut. Das ist im Labormaßstab kein Problem. Wenn aber Pulver im Tonnenmaßstab aufbereitet werden, arbeitet man häufig mit preiswerten Stahlkugeln oder mit Flintsteinen (SiO_2 -Stein). Man versucht entweder mit den Verunreinigungen zu leben oder die Verunreinigungen nachträglich durch chemische Behandlung wieder herauszulösen. In einer sog. Prallmühle kann Abrieb vermieden werden, in dem das zu zerkleinernde Gut mit Luft unter sehr hohem Druck, beschleunigt und die beschleunigten Teilchen gegeneinander geschossen werden (Abb. 3.1.17). Die Teilchen zerkleinern sich praktisch selbst, ohne dass Verunreinigungen auftreten.



Comex SA

Abb. 3.1.17: Strahl-(Prall)-Mühle (schematisch).

Allerdings ist die Kornform in diesem Falle nicht rund wie in einer Kugelmühle, sondern splittrig, weil die Teile einfach zerplatzen. Gegenüber runden Körnern kann diese Kornmorphologie den Transport in Rohrleitungen negativ beeinflussen.

3.2 Klassieren

Nach der Zerkleinerung liegen Pulver in der Regel in einer sehr breiten Kornverteilung vor. Um definierte Eigenschaften keramischer Bauteile nach dem Sintern einstellen zu können, benötigt man aber häufig exakt klassierte Pulverfraktionen, die man meist nach der Klassierung mit anderen Fraktionen mischt.

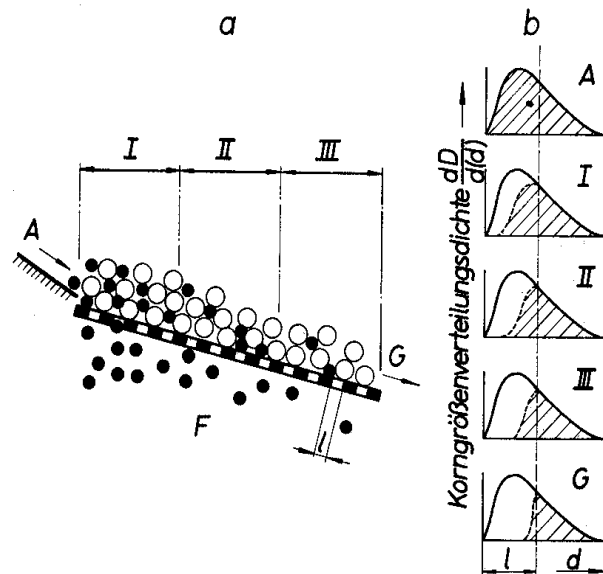


Abb. 3.2.1: Siebprozess (schematisch) [14.]

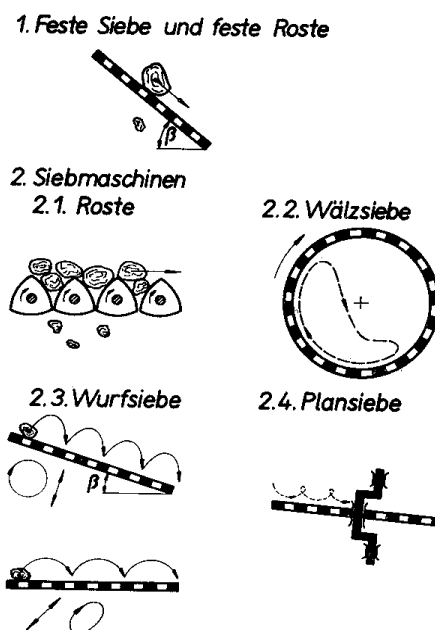
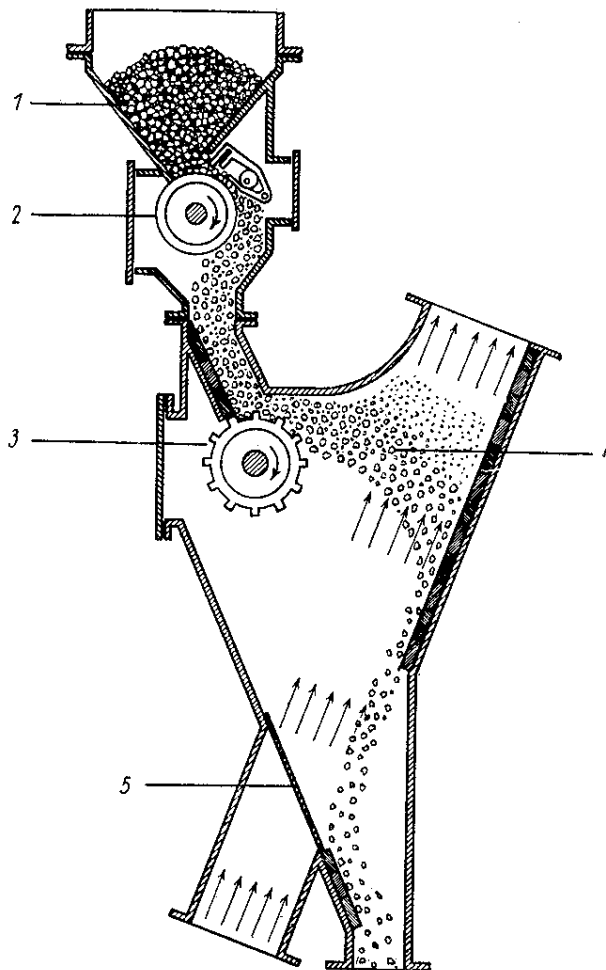


Abb. 3.2.2: Einteilung der Geräte und Maschinen zur Siebklassierung nach der Siebgutbewegung [14].

Das einfachste Klassierverfahren ist ein Sieb (siehe Videoclip Aufbereitung). Grob- und Feinanteil einer Pulverfraktion werden bei der Maschenweite des Siebes voneinander getrennt (Abb. 3.2.1). Unterschiedliche Siebarten sind in Abb. 3.2.2 zusammengestellt (feste Siebe oder Roste, Wälzsiebe, Wurfsiebe, Plansiebe). Die Korngrößen, die man mit Sieben klassieren kann, liegt zwischen 50 und 100 μm , da die Herstellung der Sieblöcher rein mechanisch begrenzt ist und durch Brückenbildung Siebe verstopfen können.



- (1) Aufgabebunker
- (2) Dosierwalze
- (3) Streuwalze
- (4) Sichtraum
- (5) Siebboden

Abb. 3.2.3: Aufstromsichter [14].

Feinere Fraktionen werden in sog. Aufstromsichtern getrennt (Abb. 3.2.3), in denen ein Pulver oben aufgegeben wird und gegen einen Luftstrom nach unten rieselt. Nach dem Stoke'schen Gesetz werden feine Teilchen mit einem bestimmten Gewicht nach oben ausgetragen und der Grobanteil fällt nach unten. Man kann mit diesem Gerät nicht bei einer ganz exakten Korngröße trennen, sondern es müssen verschiedene Stufen hintereinander geschaltet werden, um eine einigermaßen scharfe Trennung zu erhalten.

- (1) konischer Teil
- (2) zylindrischer Teil
- (3) Aufgabedüse
- (4) Unterlaufdüse
- (5) Überlaufdüse
- (6) Überlaufrohr

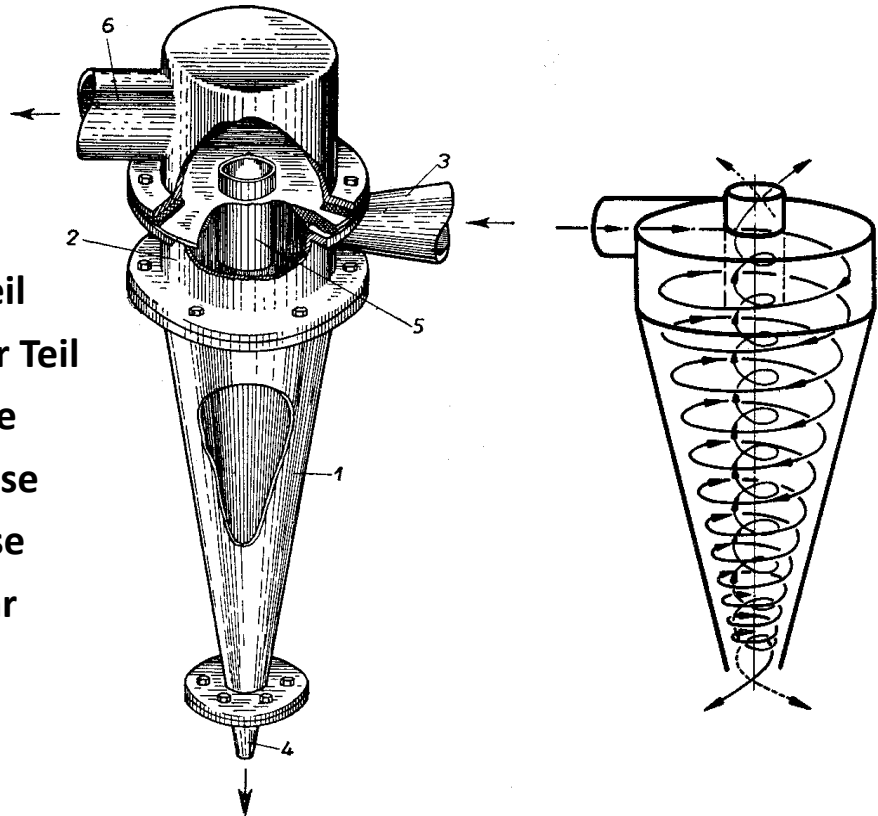


Abb. 3.2.4: Aufbau und Funktionsweise eines Hydrozyklons (schematisch) [14.]

Wenn die Trennung nicht trocken erfolgt, sondern Suspensionen verwendet werden, spricht man von Hydrozyklonen. In den konischen Teil des Zyklons wird eine Suspension eingedüst (Abb. 3.2.4). Es entstehen zwei unterschiedliche Wirbel, die sich nach unten bzw. nach oben bewegen. Der sich nach unten bewegende Wirbel nimmt den Grobanteil mit, der sich nach oben drehende Wirbel den Feinanteil. Auch im Hydrozyklon ist die Trennschärfe nicht exakt, sondern es müssen unterschiedliche Zyklone mit unterschiedlicher Geometrie und damit auch unterschiedlicher Trennschärfe hintereinander geschaltet werden.

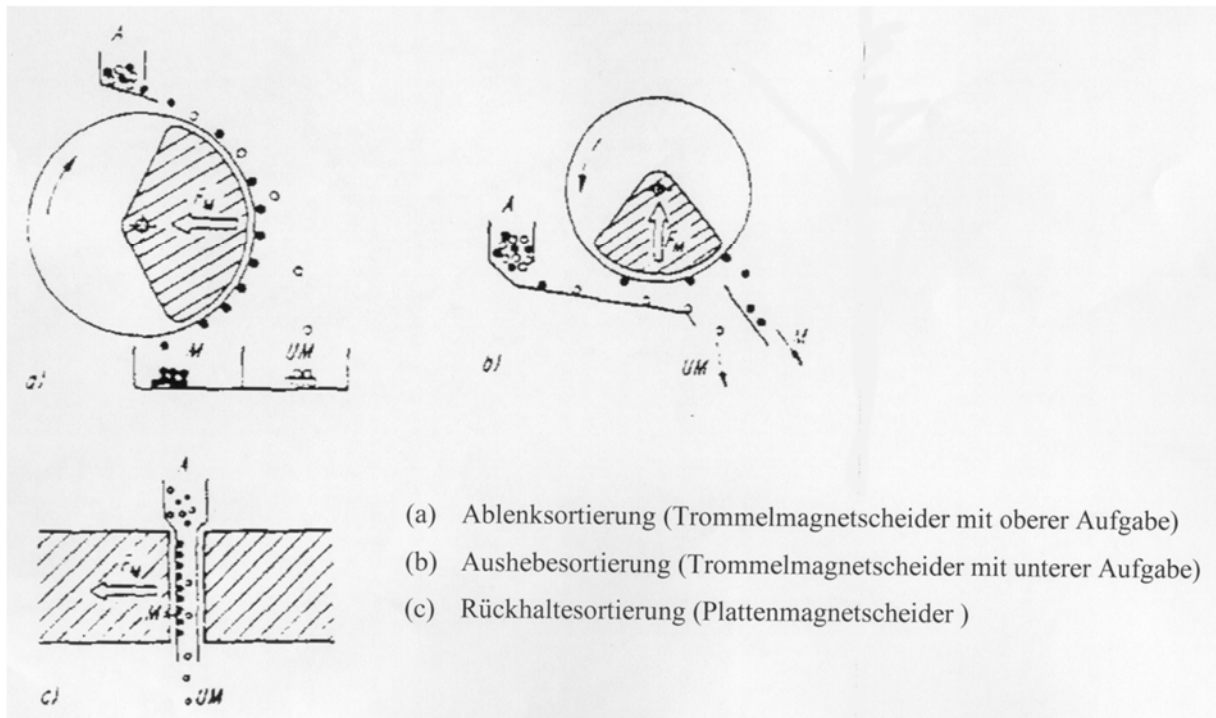
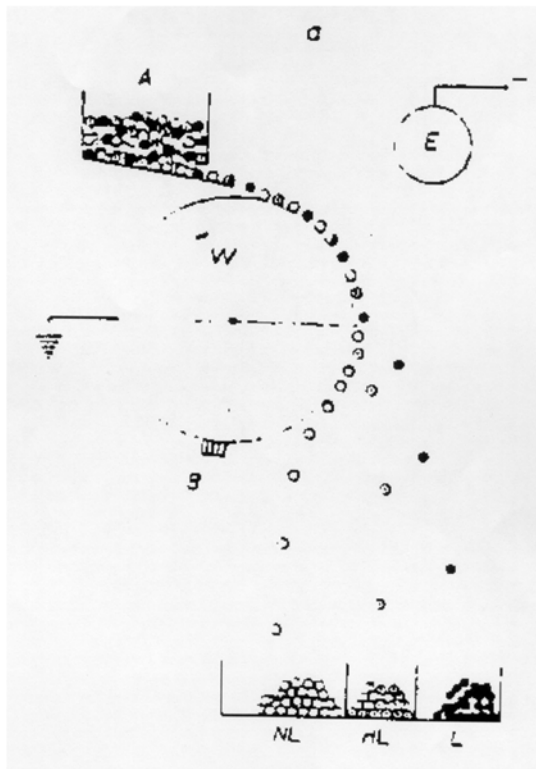


Abb. 3.2.5: Wirkprinzipien für Trennungen in magnetischen Feldern [14].

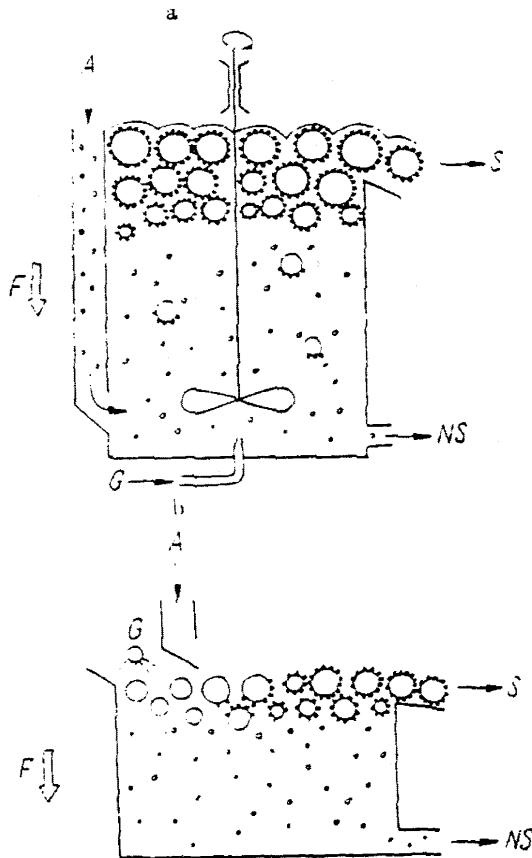
Magnetische Teilchen werden durch die Drehbewegung in einem Trommelmagnetscheider stärker abgelenkt als unmagnetische (Abb. 3.2.5) und können im Magnetfeld klassiert werden.



- A Aufgabe**
- W geerdete Walzenelektrode**
- B Bürste**
- E Gegenelektrode**
- L Leiter**
- HL Halbleiter**
- NL Nichtleiter**

Abb. 3.2.6: Trennmodell für einen elektrostatischen Walzenschneider [14].

Pulveroberflächen lassen sich elektrostatisch aufladen, was durch Temperatur oder durch Einsatz unterschiedlicher chemischer Medien verstärkt werden kann (siehe Abb. 2.5.4). Über eine geerdete Walze und eine Gegenelektrode wird ein elektrisches Feld aufgebaut und je nach Oberflächenladung der Pulverteilchen können diese mehr oder weniger stark durch die Drehbewegung der Walze ausgelenkt werden (Abb. 3.2.6).



- A Aufgabe**
- F Kraftfeld**
- G Gas (Luft)**
- S Schaumprodukt**
- NS Flotationsrückstand**

Abb. 3.2.7: Wirkprinzipien von Heterokoagulationstrennungen (a) Schaumflotation, (b) Schaumseparation.

Eine weitere Möglichkeit der Materialtrennung ist die Flotation. An der Oberfläche von Teilchen können langkettige Moleküle andocken, die zum Schweben der Teilchen in einer Suspension führen (Abb. 3.2.7). Teilchen, die an der Oberfläche mehr langkettige Moleküle angelagert haben als andere, schweben oben und können dort ausgetragen werden. Teilchen mit geringer Anlagerung sedimentieren nach unten.

Im zerkleinerten und klassierten Zustand sind Pulver wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche meist schwierig verarbeitbar. Die Fließfähigkeit ist wegen der großen Oberflächenladung stark eingeschränkt. Um den Transport von Pulvern z.B. in Formgebungsmaschinen zu ermöglichen, müssen Feinstpulver daher granuliert werden.

4. Formgebung

Das Kapitel "Formgebung" mit separater Literaturliste (S. 164-169) finden Sie auch in deutscher und englischer Sprache als e-book „Introduction to the Principles of Ceramic Forming“, ISBN 3-87264-016-X [4].

4.1 Einleitung

Mit Ausnahme einiger Neuentwicklungen lassen sich fast alle keramischen Formgebungsverfahren in die drei Gruppen „Gießverfahren“, „Plastische Formgebung“ oder „Pressverfahren“ einteilen. In diesen Fällen werden zunächst Ausgangspulver in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln aufbereitet. Bei den Gießverfahren werden diese Suspensionen direkt verarbeitet. Plastische Formgebungsverfahren benötigen dagegen teilentwässerte Massen, während bei Pressverfahren fast vollständig trockene Granulate verarbeitet werden.

Für die Herstellung stabiler Suspensionen ist der Oberflächenzustand der Pulverteilchen und die Wechselwirkung mit den Suspensionsmedien von entscheidender Bedeutung. Das erste Kapitel beschäftigt sich daher mit grundlegenden Betrachtungen zu dieser Thematik, mit der Beschreibung der Plastizität keramischer Massen und mit der Granulierung aus Suspensionen.

Im zweiten Teil werden die einzelnen Formgebungsverfahren diskutiert, wobei insbesondere auf die Einbeziehung der theoretischen Grundlagen Wert gelegt wird. Die Beschreibungen einiger Neuentwicklungen, die ihre Tauglichkeit in der Praxis zum Teil noch beweisen müssen, beschließen das zweite Kapitel. Zur besseren Veranschaulichung können auf der CD-ROM im Kapitel „Formgebungsverfahren“ Videofilme abgerufen werden, die an der TU Clausthal aufgenommen bzw. von den Firmen CeramTec AG, Dorst-Maschinen und Anlagenbau, Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, Engineered Pressure Systems International N. V., Fachverband Pulvermetallurgie, FREY GmbH, Händle GmbH & Co. KG, Thuringia Netzsch GmbH & Co. KG, und Rosenthal AG zur Verfügung gestellt wurden. Bei den genannten Firmen bedanke ich mich für die Unterstützung sehr herzlich.

Nicht jeder, der in dieser Einführung ausreichende Hilfestellung für die Praxis sucht, wird fündig werden. Dieser Text kann für das jeweilige Formgebungsverfahren nur beispielhaft eine Basis schaffen, auf der aufbauend der Ingenieur in der Praxis Lösungen für bestimmte Problemstellungen erarbeiten kann.

4.2 Grundlegende Betrachtungen

Zur Herstellung keramischer Produkte werden bei fast allen Formgebungsverfahren zunächst Ausgangspulver in Wasser oder organischen Lösungsmitteln dispergiert, gemischt und homogenisiert. Für die Verarbeitung dieser Suspensionen ist das Verständnis der an der Pulverteilchenoberfläche ablaufenden Reaktionen von entscheidender Bedeutung.

4.2.1. Charakterisierung von Suspensionen

4.2.1.1 Partikeloberflächenladung in flüssigen Suspensionen

Keramische Pulver haben üblicherweise eine große spezifische Oberfläche und weisen an dieser in wässrigen Suspensionen elektrische Ladungen auf. Die Entstehung elektrischer Ladungen lassen sich folgendermaßen erklären: Oxide besitzen an ihrer Oberfläche nicht abgesättigte Bindungen, weil die Atome keine vollständige Koordination ihrer nächsten Nachbarn, wie im Innern eines Kristallgitters, aufweisen. Wenn diese oxidischen Oberflächen in Kontakt mit Wasser gelangen, wird die Oberfläche hydratisiert [1].

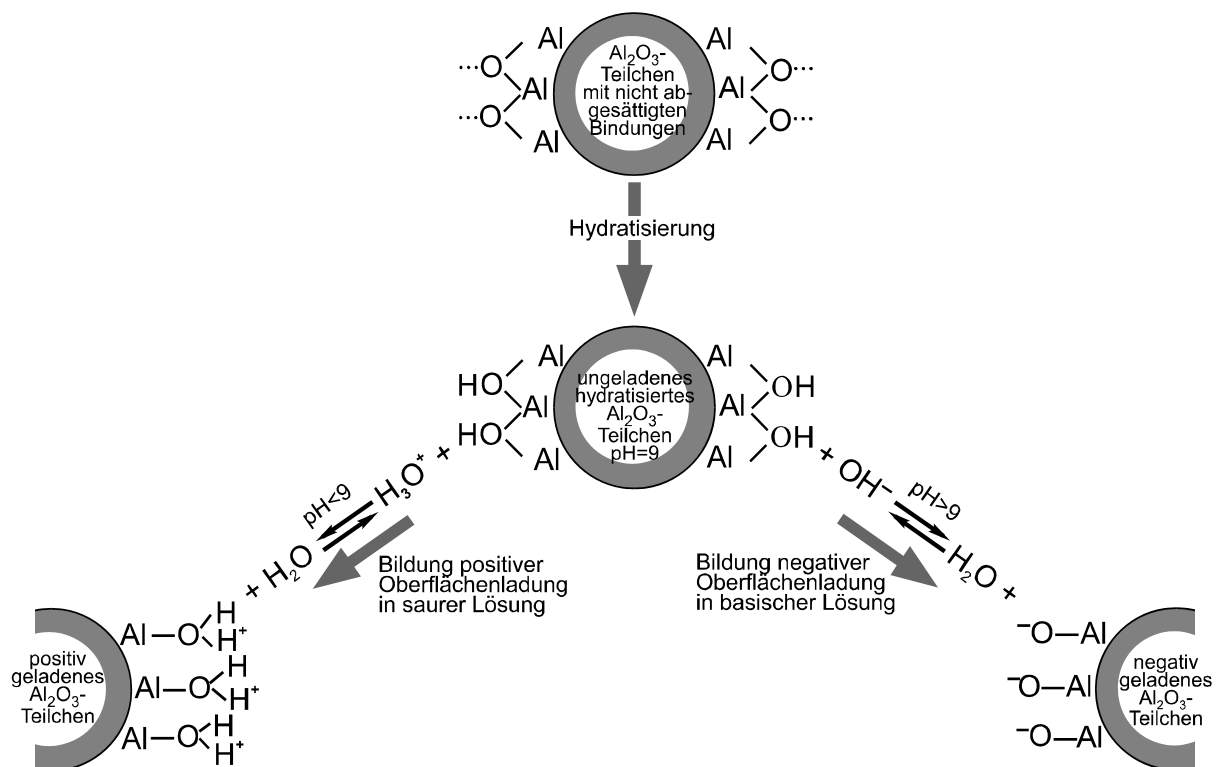
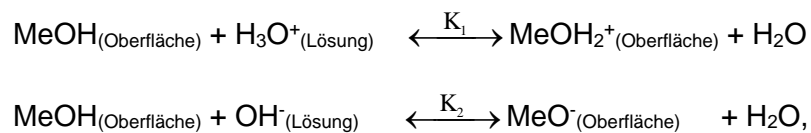


Abb. 4.2.1.1.1: Bildung hydratisierter Al_2O_3 -Teilchenoberflächen und deren Reaktionen in saurer und basischer Lösung (schematisch)

Bei diesem Vorgang lagern sich Protonen aus der flüssigen Phase an Sauerstoffionen der Oberfläche an und lassen ein neutrales Teilchen mit OH-Gruppen an der Oberfläche entstehen. Oberflächenladungen entstehen je nach pH-Wert der Suspension durch die Adsorption von H⁺ oder OH⁻-Ionen oder durch Dissoziation der an der Oberfläche geladenen OH-Gruppen. Dieser Mechanismus ist schematisch in Abb. 4.2.1.1.1 dargestellt.

Die Vorgänge an der hydratisierten Oberfläche eines Oxids werden also bestimmt durch die chemischen Reaktionen



wobei Me ein Metallion an der Oberfläche darstellt, also z.B. Ba²⁺, Al³⁺ oder Si⁴⁺. Durch die Zugabe von H₃O⁺-Ionen wird der pH-Wert reduziert, weil die ungeladene Oberfläche Protonen aufnimmt und dadurch positiv geladen wird. Die Zugabe von OH⁻-Ionen spaltet Wasserstoff von der Oberfläche ab und produziert eine negative Oberflächenladung bei pH-Werten, die größer sind als der Ladungsnullpunkt (PZC, Point of Zero Charge) an der Oberfläche.

Der Ladungsnullpunkt - häufig auch isoelektrischer Punkt (IEP) genannt - der Oberfläche, der den Säure-Base-Charakter widerspiegelt, ist gegeben durch die beiden Gleichgewichtskonstanten obiger Reaktionen [2].

$$\text{PZC} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}.$$

Je nach Wertigkeit des Kations und der Koordination der Sauerstoffionen ergibt sich eine unterschiedliche Zahl von Oberflächenladungen und damit eine Verschiebung des Ladungsnullpunkts. Für reines Aluminiumoxid liegt der PZC bei pH = 9. Für andere Oxide mit unterschiedlichen Kristallstrukturen ergeben sich unterschiedliche pH-Werte für den Ladungsnullpunkt (Abb. 4.2.1.1.2).

Material	Chemische Zusammensetzung	IEP
Muskovit	$KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$	1
Quarz	SiO_2	2
δ -Manganoxid	MnO_2	2
Natron-Kalk-Silicatglas	$1,00 Na_2O \cdot 0,58 CaO \cdot 3,70 SiO_2$	2-3
Albit	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$	2
Orthoklas	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$	3-5
SiO_2 (amorph)	SiO_2	3-4
Zirkonoxid	ZrO_2	4-5
Rutil	TiO_2	4-5
Zinnoxid	SnO_2	4-7
Apatit	$10 CaO \cdot 6 PO_2 \cdot 2 H_2O$	4-6
Zirkon	$SiO_2 \cdot ZrO_2$	5-6
Anatas	TiO_2	6
Magnetit	Fe_3O_4	6-7
Hämatit	$\alpha-Fe_2O_3$	6-9
Goethit	$FeOOH$	6-7
γ -Eisenoxid	$\gamma-Fe_2O_3$	6-7
Kaolinit (Kanten)	$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$	6-7
Chromoxid	$\alpha-Cr_2O_3$	6-7
Mullit	$3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$	7-8
γ -Aluminiumoxid	$\gamma-Al_2O_3$	7-9
α -Aluminiumoxid	$\alpha-Al_2O_3$	9-9,5
Aluminiumoxid (Bayer)	Al_2O_3	7-9,5
Zinkoxid	ZnO_2	9
Kupferoxid	CuO	9
Bariumcarbonat	$BaCO_3$	10-11
Yttriumoxid	Y_2O_3	11
Lanthanoxid	La_2O_3	10-12
Silberoxid	Ag_2O	11-12
Magnesiumoxid	MgO	12-13

Abb. 4.2.1.1.2: Ladungsnulldpunkt (IEP) verschiedener Oxide in wässriger Suspension [2]

Die Entstehung von Oberflächenladungen bei Schichtsilikaten, wie z.B. Kaolinit, hat andere Ursachen. In der Tetraederschicht können vierwertige Siliciumionen durch dreiwertige Aluminiumionen, in der Oktaederschicht Aluminiumionen durch zweiwertige Magnesiumionen oder andere Ionen gleicher Wertigkeit ersetzt werden, wobei zum Wertigkeitsausgleich Alkali- oder Erdalkalitionen in das Gitter eingebaut werden. Bei unvollständigem Wertigkeitsausgleich resultieren Ladungen an der Oberfläche der Kaolinitteilchen. Darüber hinaus können die verhältnismäßig locker gebundenen Alkali- oder Erdalkalitionen, die in den Zwischenschichten der Kaolinitstrukturen eingebaut sind, in wässrigem Medium aufgenommen werden und zusätzliche negative Oberflächenladungen erzeugen (Abb. 4.2.1.1.3).

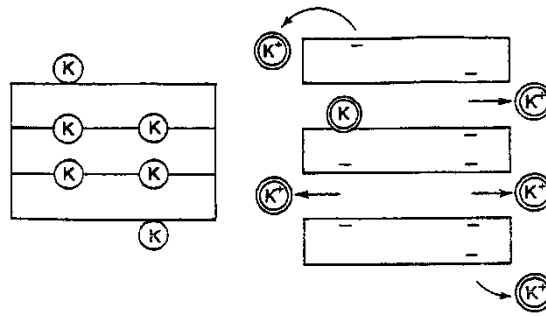


Abb. 4.2.1.1.3: Bildung von Oberflächenladungen an Kaolinit-Schichtsilikat-Teilchen durch Herauslösen von Alkaliionen aus den Zwischenschichten (schematisch) [2]

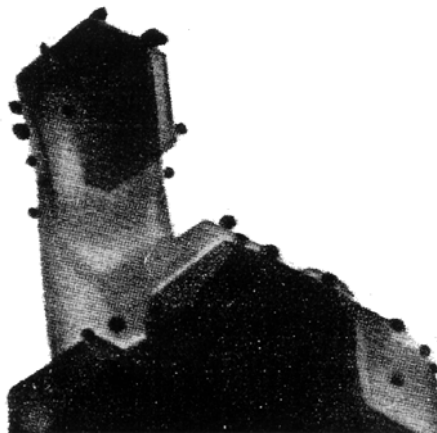


Abb. 4.2.1.1.4: Adsorption von negativ geladenen Goldteilchen an Kaolinit [3]

Neben dem Kationenaustauschvermögen gibt es an den Kanten der Kaolinitteilchen auch ein Anionenaustauschvermögen, wodurch sich positiv geladene Oberflächen einstellen. Dies konnte Thiessen [3] nach der Adsorption von negativ geladenen kolloidalen Goldteilchen elektronenmikroskopisch sichtbar machen (Abb. 4.2.1.1.4).

4.2.1.2 Elektrische Doppelschicht an Pulverpartikeloberflächen

In keramischen Schlickern sind Teilchen mit geladener Oberfläche von Ionen und polaren Molekülen umgeben. Gleichgeladene Ionen werden aufgrund von Coulomb'schen Kräften abgestoßen, entgegengesetzt geladene Ionen und polare Moleküle dagegen angezogen. An der Teilchenoberfläche erhöht sich daher die Konzentration von Gegenionen und es entsteht ein elektrisches Potential zwischen der Oberfläche und der Suspension (Abb. 4.2.1.2.1).

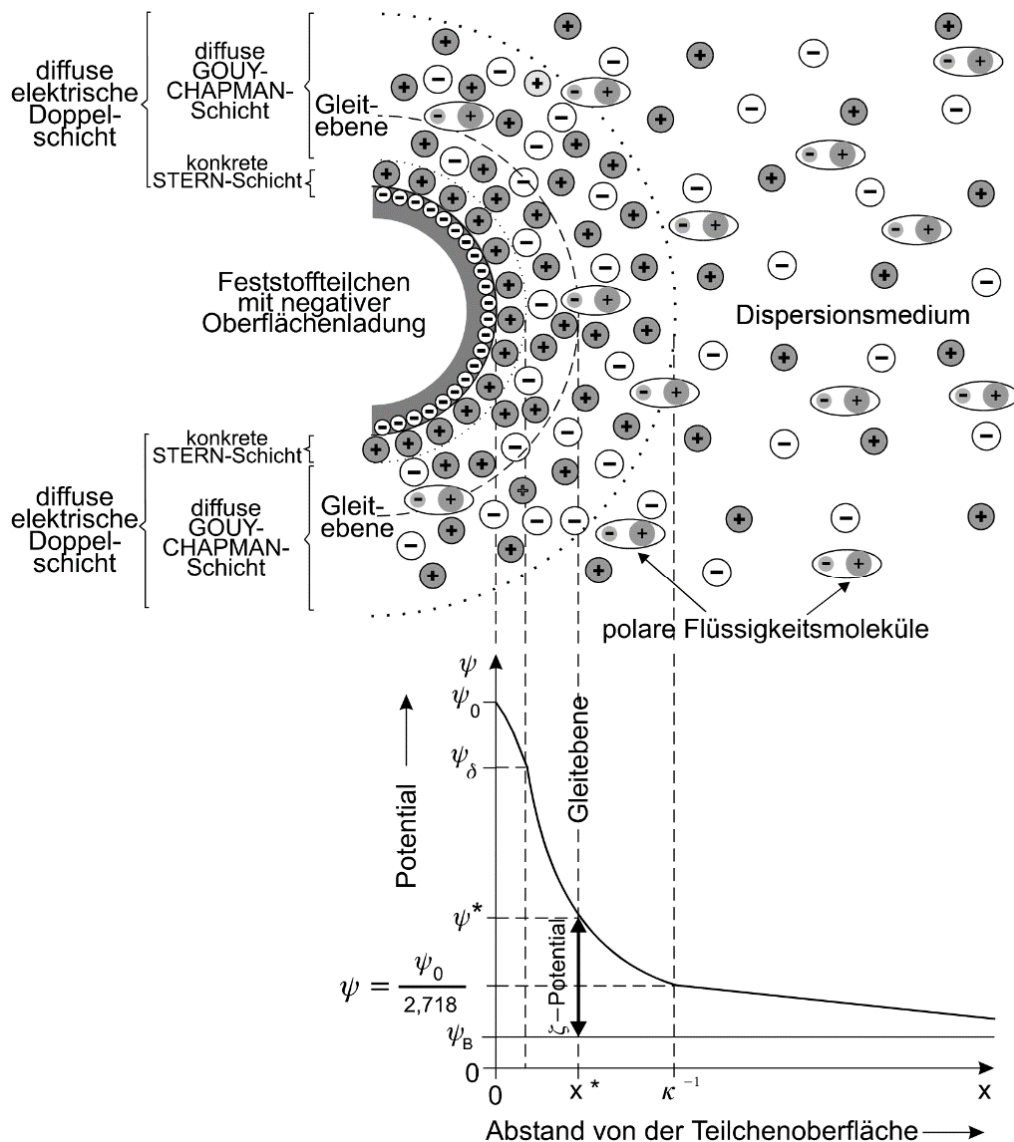


Abb. 4.2.1.2.1: Modellhafte Darstellung der diffusen elektrischen Doppelschicht an einer Feststoffteilchenoberfläche in wässriger Suspension und Verlauf der Potentialdifferenz zwischen Teilchenoberfläche und Suspension

An der Grenzfläche der Pulverteilchen zum Dispersionsmedium sind die Feststoffteilchen von einer Schicht adsorbierter Ionen umgeben, die relativ fest an der Teilchenoberfläche sitzen. Helmholtz [4] ist davon ausgegangen, dass jede negative Ladung des Teilchens von einem Gegenion abgesättigt ist. Dazu sind die Gegenionen aber aus sterischen Gründen in der Regel nicht in der Lage. Es kommt daher in der weiter entfernten Umgebung der Pulverteilchen zur Ausbildung einer sogenannten diffusen elektrischen Doppelschicht, mit einem Konzentrationsgradienten von Gegenionen und polaren Molekülen der Flüssigkeit (Abb. 4.2.1.2.1). Die Potentialdifferenz ist keine scharfe Linie, da es aufgrund der thermischen Bewegung von Molekülen zu einer Diffusion von Gegenionen kommt.

Die Ausbildung dieser diffusen elektrischen Doppelschicht ist von Stern [5] sowie von Gouy [6] und Chapman [7] diskutiert und modifiziert worden. Der Potentialverlauf in der diffusen Grenzschicht kann danach für eine gleichmäßig geladene Oberfläche sowie eine Lösung mit gleichmäßiger Dielektrizitätskonstante ϵ_r und Punktladungen berechnet werden. Wenn man annimmt, dass die Ladungsverteilung durch die Boltzmann-Gleichung beschrieben werden kann, ergibt sich die Konzentration von Gegenionen N_i in der diffusen Schicht im Vergleich zur Konzentration der Ionen in der Lösung N_i^0 zu

$$N_i = N_i^0 \exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right).$$

Die potentielle Energie der Ionen U_i ist eine Funktion der Wertigkeit z_i des Ions, der Elektronenladung e und dem elektrischen Potential ψ an der entsprechenden Position.

$$U_i = z_i e \psi.$$

Bei einem Oberflächenpotential $\psi_0 \leq 100$ mV ist

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x)$$

wobei x der Abstand von der Partikeloberfläche ist und die Debye-Konstante

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum N_i^0 z_i^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2}.$$

Das Oberflächenpotential nimmt also in erster Näherung exponentiell mit dem Abstand von der Teilchenoberfläche ab. Wenn $x = \kappa^{-1}$ ist $\psi = \psi_0/2,718$ (siehe Abb. 4.2.1.2.1). Mit der Ionenstärke $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ (c_i = Ionenkonzentration in mol/l) ergibt sich die Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht zu

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2000 e^2 N_A I}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2},$$

wobei N_A die Avogadro-Zahl ist. Für Wasser von 25 °C errechnet sich nach Horn [8] für eine 0,001 molare 1:1-Elektrolytlösung eine Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht von 9,6 nm.

Durch Veränderung der Konzentration oder der Wertigkeit der Gegenionen und durch die Variation der Dielektrizitätskonstante ϵ_r und der Temperatur der Flüssigkeit kann die Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht variiert werden, was für die Stabilisierung von keramischen Schlickern von entscheidender Bedeutung ist.

4.2.1.3 Elektrokinetische Eigenschaften und Schlickerstabilität

Elektrisch geladene Teilchen bewegen sich in einem elektrischen Feld mit einer bestimmten Geschwindigkeit, der sogenannten elektrophoretischen Geschwindigkeit. Ein Teil der diffusen elektrischen Doppelschicht wird dabei mit den Teilchen durch die Flüssigkeit transportiert. Innerhalb der diffusen elektrischen Doppelschicht bildet sich daher eine Gleitebene aus, innerhalb derer die oberflächlich angelagerten Ionen oder polaren Moleküle mit durch die Flüssigkeit transportiert werden. In Abb. 4.2.1.2.1 ist ψ_0 das Potential der Partikeloberfläche, ψ_B das Potential der umgebenden Flüssigkeit, ψ_S das Potential der Stern-Schicht und ψ^* das Potential der hypothetischen Gleitebene. Die Potentialdifferenz zwischen dem Potential ψ^* der Gleitebene und dem Potential ψ_B der umgebenden Flüssigkeit bezeichnet man als elektrokinetisches Potential oder Zeta-Potential. Das Zeta-Potential kann nach Reed [2] berechnet werden zu

$$\zeta = \frac{f_H \eta v_e}{\epsilon_r \epsilon_0 E},$$

wobei η die Viskosität des Elektrolyten darstellt und v_e die elektrokinetische Geschwindigkeit in einem elektrischen Feld E . Das Verhältnis v_e/E ist die elektrophoretische Beweglichkeit. Die Henry-Konstante f_H ist 1, wenn das Produkt aus Teilchendurchmesser d und Debye-Konstante κ größer ist als 100, und $3/2$, wenn $d \cdot \kappa$ kleiner ist als 1.

Die Größe des Zeta-Potentials ist abhängig von der Dicke der Doppelschicht D sowie der Gesamtladung der an der Teilchenoberfläche angelagerten Ionen. Die Zugabe von Elektrolyt zu einem Schlicker mit konstantem Wassergehalt führt zunächst zu einer Zunahme der Dicke der Doppelschicht und zu einer Zunahme der Gesamtladung, d.h. das Zeta-Potential wird größer. Wenn die Doppelschicht optimal ausgebildet ist, nimmt das Zeta-Potential wieder ab, da nur noch das Potential der wässrigen Lösung ψ_B vergrößert wird (Abb. 4.2.1.2.1). Diese Erscheinung beobachtet man sowohl an negativ als auch an positiv geladener Teilchenoberfläche. Der pH-Wert, bei dem das Zeta-Potential 0 ist, heißt isoelektrischer Punkt IEP. Den schematischen Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit des pH-Wertes zeigt Abb. 4.2.1.3.1.

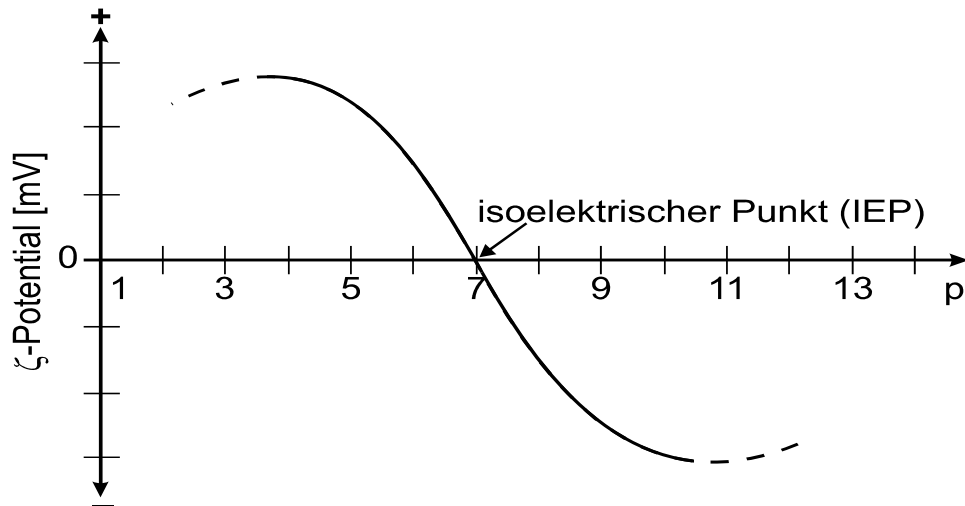


Abb. 4.2.1.3.1: Schematischer Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Die Zunahme des Zeta-Potentials sowohl an positiv als auch an negativ geladener Teilchenoberfläche entspricht einer Zunahme der Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht

Die Wechselwirkung zweier Teilchen mit gleicher Oberflächenladung ist in der sogenannten DLVO-Theorie von Derjaguin und Landau [9] sowie von Verwey und Overbeek [10] beschrieben. Die treibende Kraft zur Koagulation von Teilchen sind van-der-Waals'sche Anziehungskräfte. Für kleine Teilchendurchmesser d und der Entfernung der Teilchenoberflächen h ergibt sich die potentielle Energie für die Anziehung gemäß

$$U_{\text{anziehend}} = \frac{(\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1})^2 \cdot d}{24 \cdot h},$$

wobei A_1 und A_2 die Hamaker'schen Konstanten für Teilchen und Dispersionsmedium darstellen.

Um eine Agglomeration zu vermeiden, müssen der Teilchenanziehung abstoßende Kräfte entgegenwirken. Diese abstoßenden Kräfte können z.B. durch die Wechselwirkung zwischen elektrischen Doppelschichten entstehen. Sie hängen von der Größe und der Gestalt der Teilchen, der Entfernung h zwischen ihren Oberflächen, der Doppelschichtdicke κ^{-1} und der Dielektrizitätskonstante ϵ_r des flüssigen Mediums ab. Nach dem Coulomb'schen Gesetz berechnet sich die potentielle Energie der abstoßenden Kräfte für Werte von $d/\kappa^{-1} \ll 1$, also kleine Teilchen mit relativ großer Doppelschicht zu

$$U_{\text{abstoßend}} = \frac{\epsilon_r \cdot d^2 \cdot \psi_0^2}{4(h+d)} \cdot \exp\left(-\frac{h}{\kappa^{-1}}\right).$$

Wenn der Teilchendurchmesser sehr viel größer ist als die elektrische Doppelschicht, wie dies bei keramischen Pulverteilchen in wässriger Suspension üblicherweise der Fall ist, also für $d/\kappa^{-1} \gg 1$, gilt

$$U_{\text{abstoßend}} = \frac{\epsilon_r \cdot d \cdot \psi_0^2}{4} \cdot \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{h}{\kappa^{-1}} \right) \right]$$

Die gesamte potentielle Energie ergibt sich aus der Summe der anziehenden van-der-Waals'schen potentiellen Energie und der abstoßenden potentiellen Energie gemäß

$$U_{\text{gesamt}} = U_{\text{anziehend}} + U_{\text{abstoßend}}$$

Überwiegen die anziehenden Kräfte zwischen Pulverteilchen in einer Suspension (Abb. 4.2.1.3.2), so koagulieren die Teilchen in einer Suspension (siehe Videoclip Koagulation).

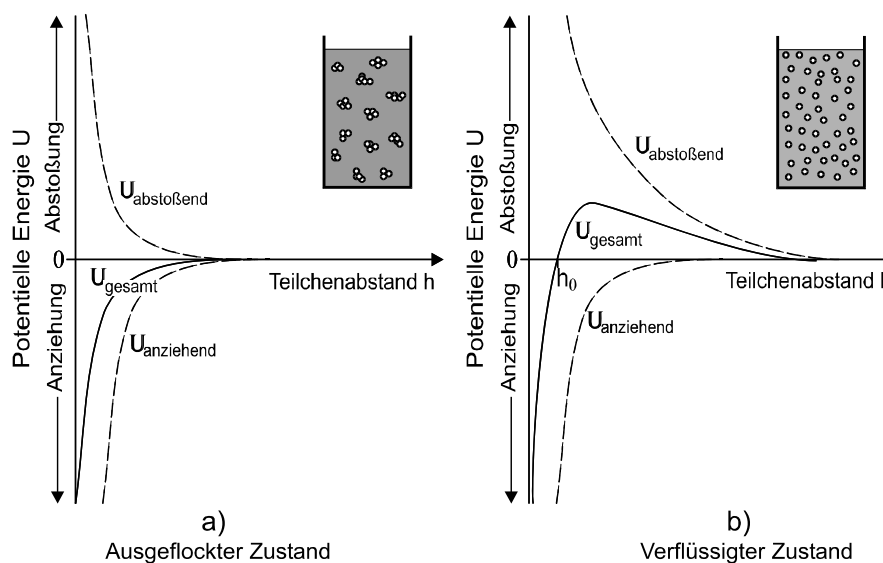


Abb. 4.2.1.3.2: Schlickerstabilität und Potentielle Energie als Ergebnis des Oberflächenzustands von Teilchen in wässriger Suspension

Überwiegen die abstoßenden Kräfte aufgrund der Ausbildung elektrischer Doppelschichten, so können Suspensionen stabilisiert werden, wie dies in Abb. 4.2.1.3.2 dargestellt ist.

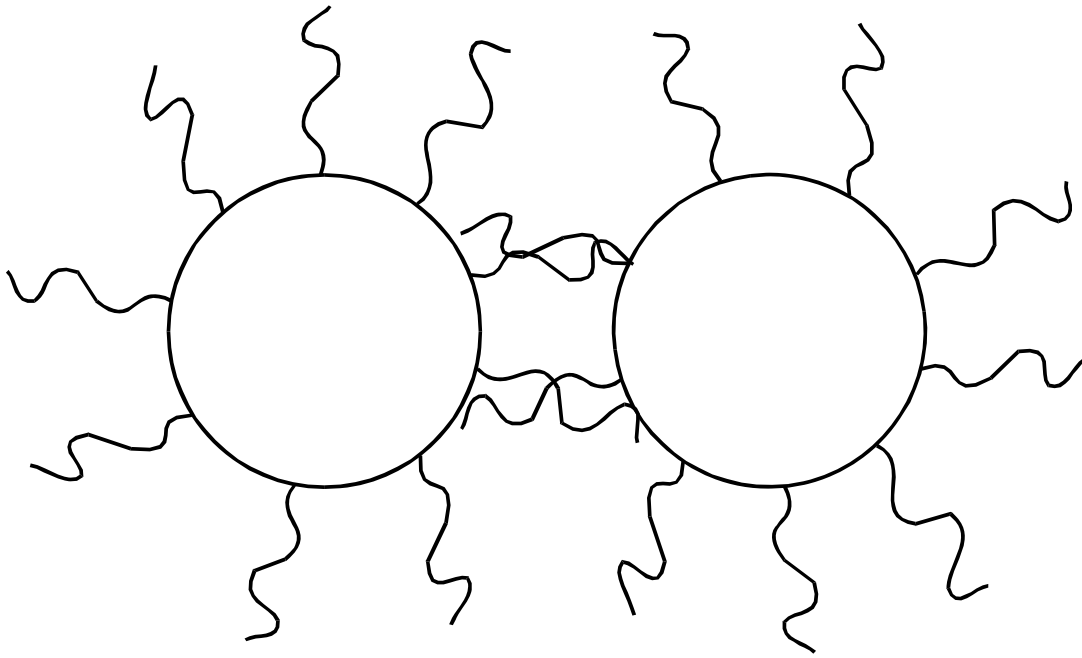


Abb. 4.2.1.3.3: Sterische Behinderung der Annäherung von Pulverteilchen in einer Suspension durch Anlagerung langkettiger Moleküle (schematisch).

Die Anlagerung von länger-kettigen Molekülen an ein geladenes Teilchen führt darüber hinaus zu einer sterischen Behinderung der Annäherung einzelner Teilchen (Abb. 4.2.1.3.3).

Die gesamte abstoßende potentielle Energie ergibt sich dann zu

$$U_{\text{gesamt}} = U_{\text{anziehend}} + (U_{\text{abstoßend elektrostat.}} + U_{\text{abstoßend sterisch}})$$

Die sterische Abstoßung ist proportional zur Dicke der adsorbierten Schicht und zur chemischen Zusammensetzung bzw. der Konzentration der adsorbierten Moleküle. Die Belegung einer Teilchenoberfläche mit langkettigen Molekülen verhindert die direkte Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Partikeln insbesondere dann, wenn die Oberflächenladungen durch die Polymerketten zum Teil abgeschirmt werden, so daß die Ionenkonzentration um die Partikel geringer wird. Dies ist gleichbedeutend mit einer Zunahme der Doppelschichtdicke κ^{-1} . Beispielhaft ist die Anlagerung von Oleaten, die häufig zur Verflüssigung keramischer Schlicker verwendet werden, an Al_2O_3 -Oberflächen schematisch in Abb. 4.2.1.3.4 dargestellt.

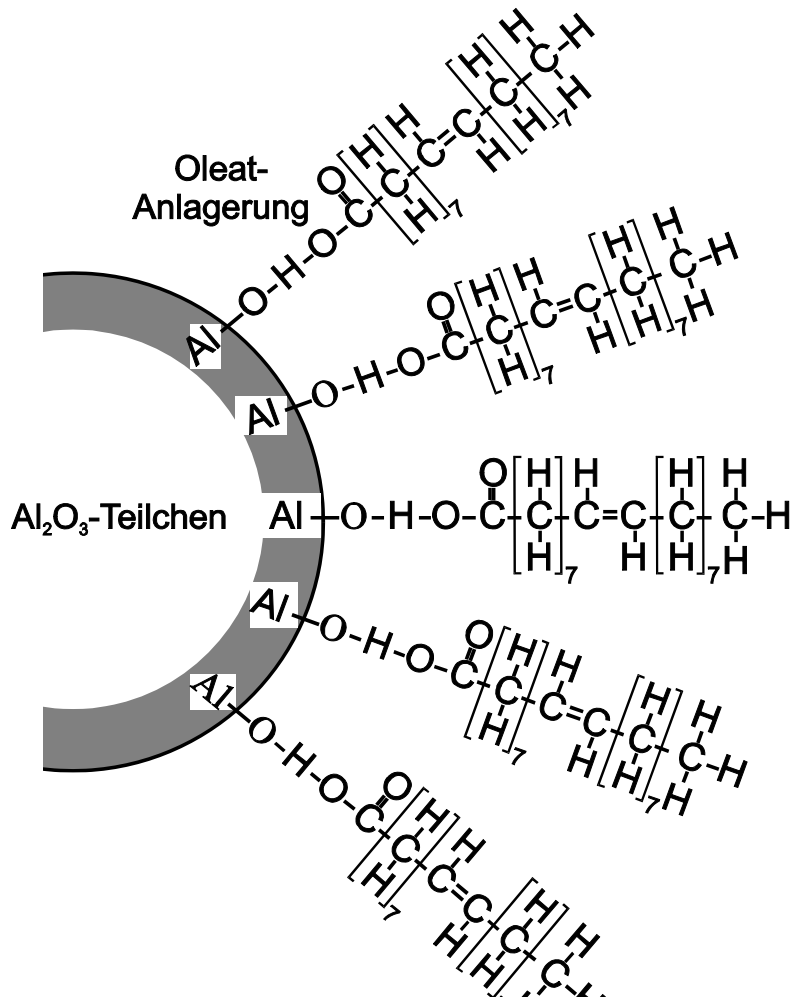


Abb. 4.2.1.3.4: Oleat-Anlagerung an einer Al_2O_3 -Oberfläche (schematisch)

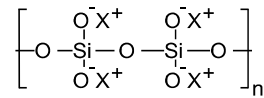
Abb. 4.2.1.3.5 zeigt einige in keramischen Suspensionen häufig verwendete Dispergiermittel, die in ähnlicher Weise an Pulverteilchenoberflächen ankoppeln können.



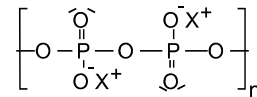
Videoclip: Koagulation

Anorganische Dispergiermittel X=Na, K, NH₄

Polysilicate



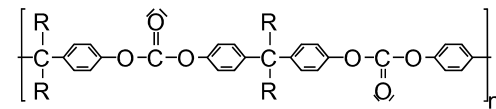
Polyphosphate



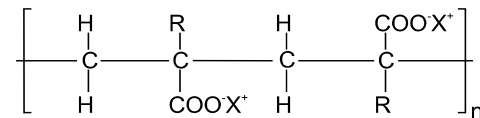
Weiterhin: Natronlauge, Soda.

Organische Dispergiermittel X=Na, K, NH₄; R=C_kH_{2k+1} mit k=0,1,2,3,...

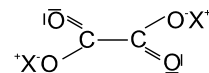
Polycarbonate



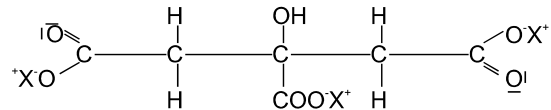
Polyacrylate (*k=0*) und -methacrylate (*k=1,2,3,...*)



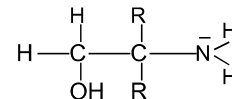
Oxalate



Citrate



Alkanolamine (Aminoalkohole)

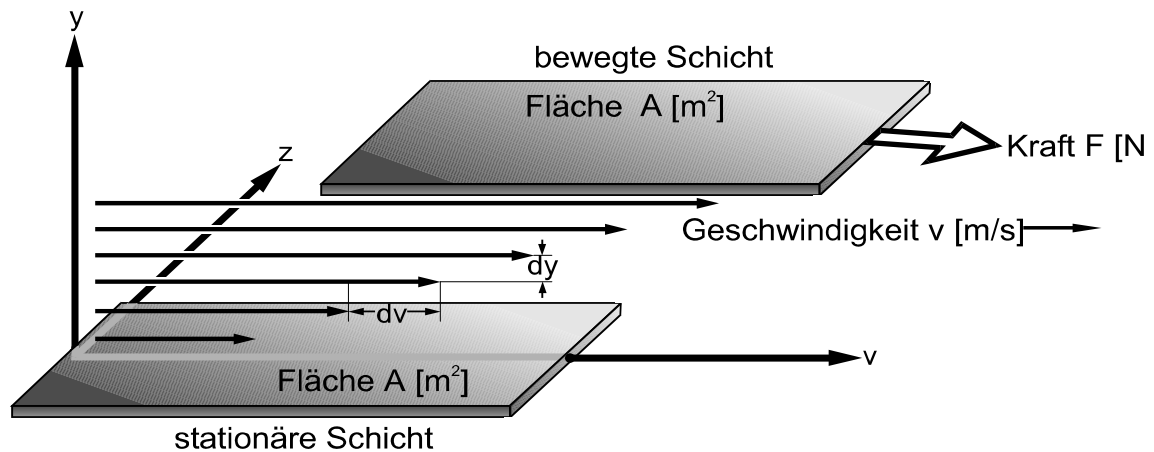


Weiterhin: Tartrate, Phosphonate, Styrol-Maleinsäure-Copolymerisate, Cellulose derivative, Lignosulfonate.

Abb. 4.2.1.3.5: Dispergiermittel für keramische Suspensionen

4.2.1.4 Rheologische Eigenschaften keramischer Suspensionen

Für die Verarbeitung keramischer Suspensionen ist die Kenntnis ihrer rheologischen Eigenschaften von wesentlicher Bedeutung. Das Wissen um das Verhalten dieser Schlicker gegenüber relativ schwachen äußeren Kräften ermöglicht einen Einblick in die Struktur der Suspension und ihre daraus resultierenden Verarbeitungseigenschaften.



Scherspannung	$\tau = \frac{F}{A} \text{ [Pa]}$
Schergeschwindigkeit	$D = \frac{dv}{dy} \text{ [s}^{-1}\text{]}$
Viskosität	$\eta = \frac{\tau}{D} \text{ [Pa}\cdot\text{s]}$

Abb. 4.2.1.4.1: Modell des viskosen Fließens in einer Flüssigkeit und Definition der Scherspannung, der Schergeschwindigkeit und der Viskosität

Um in einer Flüssigkeit eine laminare Strömung einzustellen, muss eine Schubspannung (häufig auch Scherspannung genannt) angelegt werden. Ausgehend von einer stationären Schicht (z.B. die Wand einer Schlickerleitung) stellt sich bei Anlegen einer Spannung (z.B. Pumpendruck in einer Schlickerleitung) in der Flüssigkeit ein Geschwindigkeitsgradient dv/dy ein (Abb. 4.2.1.4.1).

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Suspension in der Leitung bewegt, ist an der Schlickerleitungswand 0, in der Mitte der Leitung weist sie ein Maximum auf. Die Größe des Geschwindigkeitsgradienten (häufig auch Scherrate, Schergeschwindigkeit oder Geschwindigkeitsgefälle genannt) ist abhängig von der Scherspannung und vom materialabhängigen Proportionalitätsfaktor Viskosität η .

$$\frac{dv}{dy} = D = \frac{\tau}{\eta}$$

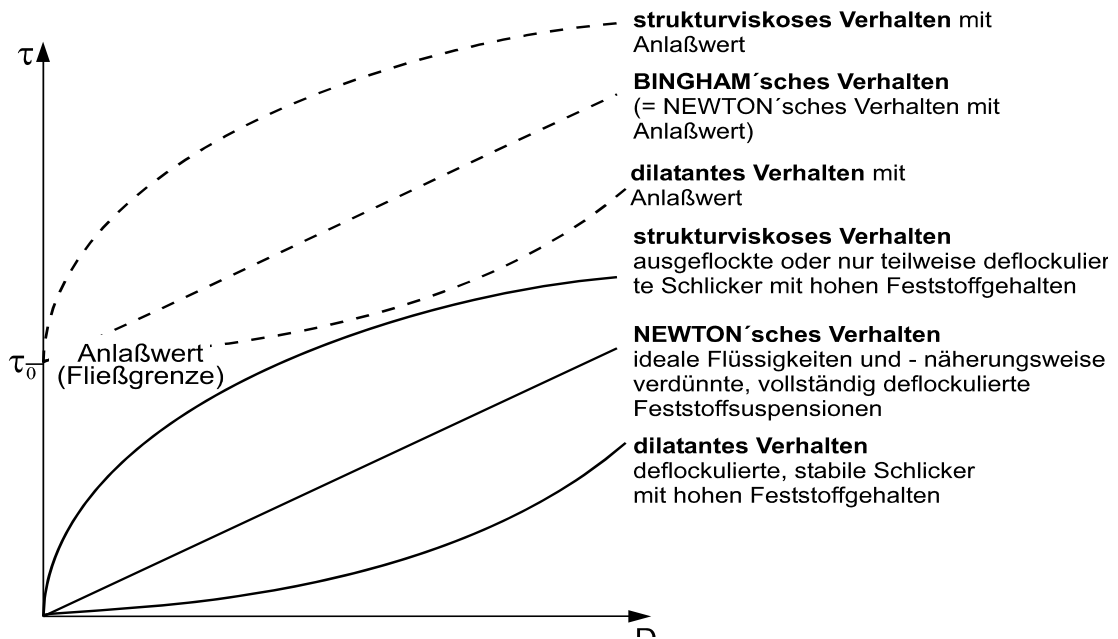


Abb. 4.2.1.4.2: Scherspannung und Schergeschwindigkeit für unterschiedliches Fließverhalten (schematisch)

Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung von Flüssigkeitsmolekülen, die dem Fließen der Flüssigkeit entgegenwirkt. Wenn zwischen Schergeschwindigkeit und Scherspannung ein linearer Zusammenhang besteht, spricht man von Newton'schen Flüssigkeiten (Abb. 4.2.1.4.2).

Wenn in Flüssigkeiten große Moleküle vorkommen, oder wenn Suspensionen blättchenförmige sich abstoßende Teilchen (z.B. Kaolinitteilchen) enthalten, können sich diese im laminaren Flüssigkeitsstrom ausrichten. Bei ausgeflockten Schlickern mit hohen Feststoffgehalten können außerdem bei erhöhten Scherspannungen Agglomerate zerstört werden. Beide Erscheinungen reduzieren den Fließwiderstand und die Scherspannung, die notwendig ist um die Schergeschwindigkeit um einen bestimmten Betrag zu erhöhen, nimmt ab. Dieses Verhalten wird als strukturviskos oder pseudoplastisch bezeichnet und kann mathematisch mit dem empirischen Potenzgesetz

$$D = \frac{1}{\eta} \tau^n$$

beschrieben werden. η ist die sich mit zunehmender Scherspannung ändernde scheinbare Viskosität. Im Fall der Strukturviskosität ist $n < 1$. $n > 1$ beschreibt stabile Schlicker mit hohen Feststoffgehalten, bei denen mit zunehmender Scherspannung die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und damit die scheinbare Viskosität zunimmt. Dieses Verhalten wird als Dilatanz bezeichnet.

In Suspensionen, in denen Moleküle oder Partikel durch gegenseitige Wechselwirkung (z.B. Wasserstoffbrückenbindung oder elektrostatische Effekte) Überstrukturen aufbauen, müssen diese vor dem Einsetzen der Fließvorgänge erst zerstört werden, was bei Erreichen einer bestimmten Spannung τ_0 (der sog. Fließgrenze oder Anlasswert) geschieht. Dieses sog. Bingham'sche Verhalten kann beschrieben werden mit

$$\tau = \tau_0 + \eta \frac{dv}{dy}$$

Von großer praktischer Bedeutung ist die Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften. So zeigen beispielsweise strukturviskose Schlicker häufig bei konstanter Schergeschwindigkeit eine Abnahme der Scherspannung mit der Zeit oder anders ausgedrückt, die Viskosität des Schlickers (Steigung der Kurven in Abb. 4.2.1.4.3) nimmt bei konstanter Schergeschwindigkeit mit der Zeit ab, der Schlicker wird dünnflüssiger. Dieses thixotrope Verhalten beobachtet man häufig bei strukturviskosen Suspensionen, bei denen Überstrukturen im Laufe der Zeit abgebaut werden. Diese Erscheinung ist in der Regel reversibel. Bei einem thixotropen Schlicker mit Fließgrenze erhöht sich manchmal aber auch der Anlasswert nachdem der Schlicker in Ruhestellung gehalten wurde, weil sich weitere Überstrukturen aufbauen konnten.

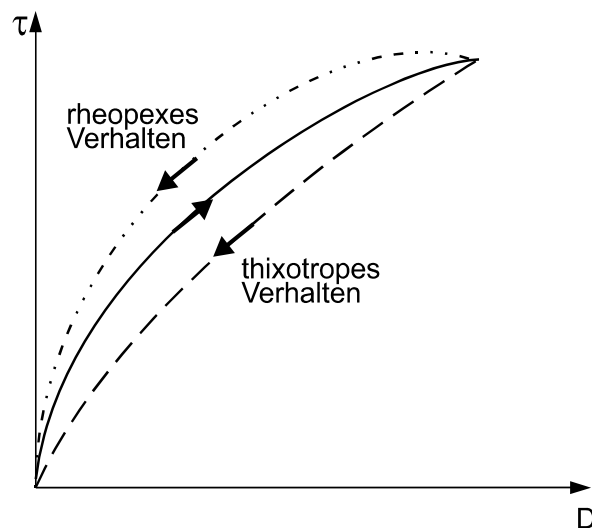


Abb. 4.2.1.4.3: Thixotropes und rheopexes Verhalten keramischer Schlicker

Einige Materialien zeigen mit der Zeit eine Zunahme der Scherspannung bei konstanter Schergeschwindigkeit, d.h. der Schlicker wird mit zunehmender Zeit höher viskos (Abb. 4.2.1.4.3). Dieses seltenere Verhalten wird als Rheopexie bezeichnet und beobachtet, wenn durch die Schlickerbewegung zusätzliche Bindungen zwischen Molekülen oder Teilchen ermöglicht werden.

Die Zugabe von organischen Additiven (Binder, Verflüssiger) zu keramischen Suspensionen kann die Fließkurven beträchtlich verändern. Wegen der komplizierten Wechselwirkung der organischen Additive untereinander werden die Schlickereigenschaften in der Praxis üblicherweise empirisch optimiert.

Mit steigender Temperatur kann die Viskosität von Flüssigkeiten gemäß

$$\eta = A \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

mit A und Q = const. reduziert werden. Üblicherweise werden keramische Schlicker bei Raumtemperatur verarbeitet. Geringe Temperaturschwankungen können aber wegen der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Viskosität schon enorme Veränderungen bei der Verarbeitung bewirken. Temperaturen von 30 bis 35 °C führen darüber hinaus sehr schnell zum Wachstum von Bakterienkulturen, die die Eigenschaften der organischen Additive und damit die rheologischen Eigenschaften der Schlicker massiv verändern. Dieser Erscheinung wird in der Praxis durch Einsatz sog. Konservierungsstoffe entgegengewirkt.

Die Viskosität von Suspensionen ist größer als die Viskosität der Flüssigkeit, das Verhältnis der beiden zueinander wird als relative Viskosität η_r bezeichnet. Für eine Suspension mit Teilchen ohne jegliche Wechselwirkung in einer Newton'schen Flüssigkeit hat Einstein die Viskosität für laminares Fließen berechnet zu

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{Suspension}}}{\eta_{\text{Flüssigkeit}}} = 1 + 2,5 V_p$$

wobei V_p der Volumenanteil der dispergierten Partikel ist. Eine empirische Erweiterung für Feststoffkonzentrationen bis 74 Vol.-% findet sich bei Michaels [11]:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{1,25 V_p}{1 - \frac{V_p}{0,74}} \right)^2$$

In der Praxis sind die Zusammenhänge zwischen Viskosität und Feststoffkonzentration weitaus komplizierter, die Viskosität nimmt aber generell mit steigender Feststoffkonzentration der Suspension zu.

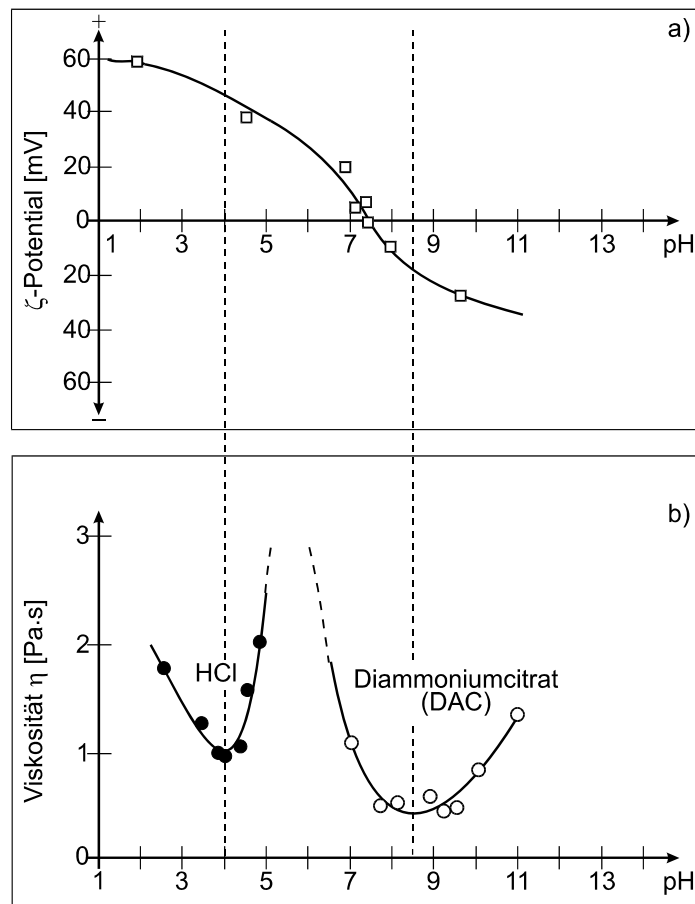


Abb. 4.2.1.4.4: Zeta-Potential und Viskosität von Al_2O_3 -Suspensionen (zusammengestellt aus [12] und [13])

Für die Verarbeitung keramischer Schlicker ist man bestrebt, hohe Feststoffgehalte (geringer Trocknungsaufwand!) einzustellen und die Schlicker optimal zu verflüssigen. Am Beispiel von Aluminiumoxid sind die Zusammenhänge zwischen der Ausbildung der diffusen elektrischen Doppelschicht bzw. dem Zeta-Potential und der Viskosität graphisch dargestellt. Graule et al. [12] ermittelten an Al_2O_3 -Schlickern ein Viskositätsminimum im sauren und basischen Bereich (Abb. 4.2.1.4.4). Dies korreliert mit stark ausgeprägter Doppelschicht bzw. großem Zeta-Potential in diesen pH-Bereichen (Abb. 4.2.1.4.4). Dazwischen liegt ein Viskositätsmaximum, das mit dem isoelektrischen Punkt zusammenfällt, bei dem die geladenen Teilchen nur geringe abstoßende Kräfte entwickeln. Durch Variation der Verflüssigerkonzentration wird also die optimale Doppelschicht ausgebildet und damit das Viskositätsminimum für die Verarbeitung der Schlicker eingestellt.

4.2.2 Plastizität keramischer Massen

Unter plastischem Verhalten versteht man üblicherweise die Verformbarkeit eines Werkstoffes durch Versetzungsbewegungen, Korngrenzengleiten und Diffusionsvorgänge. In der Keramik wurde dieser Begriff auf heterogene Stoffmischungen mit flüssiger Phase übertragen, die sich nach Überwinden einer Fließgrenze bleibend verformen, ohne daß der Zusammenhalt der die Substanz bildenden Teilchen verloren geht [14]. Man spricht daher auch von Bildsamkeit, die durch das Auftreten von Rissen, für die Maximalspannungen und -verformungen angegeben werden können, begrenzt wird.

Obwohl viele Versuche unternommen wurden, die Begriffe Plastizität bzw. Bildsamkeit zu definieren und mathematisch zu erfassen, gibt es bis heute keine einheitliche messtechnische Untersuchung dieser Eigenschaft. Für die Bildsamkeit von Bedeutung ist vor allem die Fließgrenze, gemessen als Kraft unter definierten geometrischen Bedingungen bei Verformungsbeginn und die maximal erreichbare Verformung bis zur Rissbildung.

Die Methode von Pfefferkorn [15] wird heute immer noch in vielen Betriebslaboratorien wegen ihrer Einfachheit durchgeführt. Bei diesem Versuch fällt eine Scheibe auf einen Massezylinder, die Verformung ist ein Maß für die Bildsamkeit der keramischen Masse. Nach Haase [16] wird im Pfefferkornversuch die kinetische Energie der fallenden Scheibe gleich der geleisteten Verformungsarbeit gesetzt und die Fließgrenze τ_f aus den Pfefferkorn-Werten berechnet zu

$$\tau_f = \frac{m H}{2 V \ln (h_0 / h)}$$

m	=	Masse der Pfefferkornscheibe
H	=	Fallhöhe der Scheibe
V	=	Volumen des Massezylinders
h_0, h	=	Höhe des Massezylinders vor und nach dem Stauchversuch

Verwendet man die Pfefferkorn-Methode unter Berücksichtigung der Stauchung bis zur Rissbildung bei langsamer und schneller Versuchsdurchführung und legt für Vergleichszwecke die Eindringgeschwindigkeit eines Stiftes unter bestimmten Bedingungen zugrunde, erhält man mit dem zugehörigen Wassergehalt die Plastizitätszahl nach Dietzel [17].

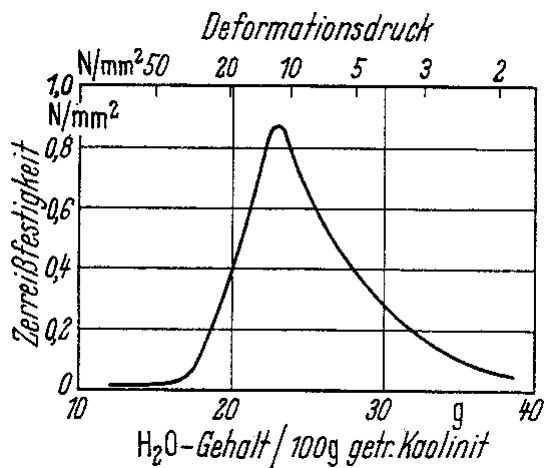


Abb. 4.2.2.1: Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit und des Deformationsdrucks eines Ca-Kaolinites vom Wassergehalt nach Czerch u. M. [20]

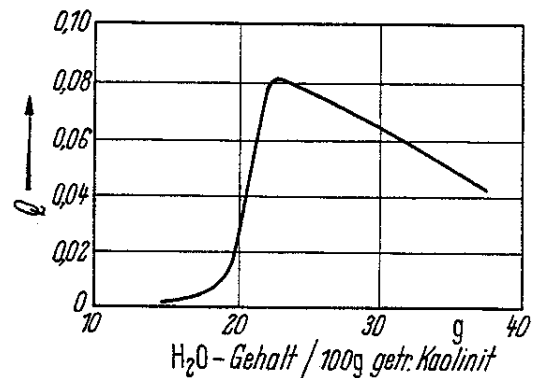


Abb 4.2.2.2: Auswertung der Kurve in Abb. 4.2.2.1 nach dem Quotienten $Q = \text{Zerreißfestigkeit} : \text{Deformationsdruck}$

In verschiedenen weiteren Verfahren wird der Druck, der erforderlich ist, um Massen durch eine Düse zu extrudieren, als Messgröße proportional zur Fließgrenze ermittelt. Diese Methoden haben u.a. Macey [18], Linseis [19] und Czerch et al. [20] beschrieben. Der extrudierte Strang wird durch die Bestimmung der Zerreißfestigkeit charakterisiert. Mit steigendem Wassergehalt verläuft die Abrissfestigkeit des Tonstranges durch ein Maximum, während der Deformationsdruck stetig abnimmt (Abb. 4.2.2.1). Nach Haase [14] kann als Maß für die Bildsamkeit der Quotient Zerreißfestigkeit durch Deformationsdruck verwendet werden, wie er in Abb. 4.2.2.2 dargestellt ist.

Verschiedene Autoren, z.B. Händle [21], bestimmen die Eigenschaft extrudierbarer Tonmassen aus dem Drehmoment des Brabender Gerätes zum Anteigen bei laufender Wasserzugabe. Diese Methode wird auch für Spritzgussmassen verwendet, bei denen die flüssige Phase aus aufgeschmolzenen Thermoplasten besteht.

Nach Norton [22] kann der Einfluss des Wassergehaltes auf die ohne Rissbildung maximal mögliche Verformung mit dem gegenläufigen Einfluss auf die Fließgrenze durch Produktbildung zu einer Funktion entwickelt werden, die durch ein Maximum bei einem die Masse kennzeichnenden Wassergehalt läuft. Auch mit dieser Methode erhält man jedoch keinen Hinweis auf die Eignung für ein bestimmtes Formgebungsverfahren.

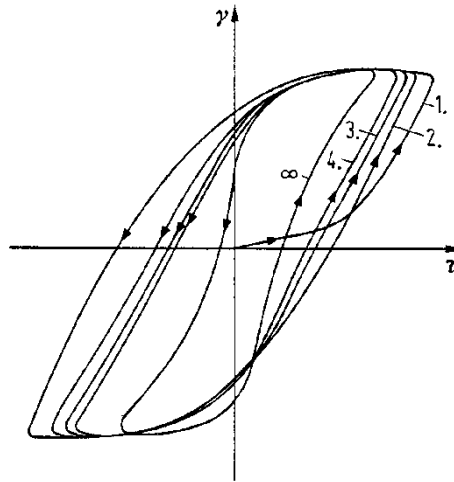


Abb. 4.2.2.3: Spannungs-Verformungs-Kurven bei zyklischen Torsionsversuchen nach Astbury [23] (nur 1. bis 4. und Gleichgewichtszyklus gezeichnet)

Das Verhalten plastischer keramischer Massen nach Vorgabe einer zyklischen Verformung und die Betrachtung der resultierenden Spannungs-Verformungskurven wurde von Astbury, Hennieke, Kersting, Kienow und Kobayashi [23-26] ausführlich diskutiert. Bei diesen Torsions-Wechselast-Untersuchungen, bei denen die Torsionsspannung zwischen $+\tau$ und $-\tau$ variiert (bei Perioden um 1 min), wird die elastische und die plastische Verformung erfasst. Die Fläche innerhalb der Spannungs-Dehnungs-Hysteresekurven ist ein Maß für die in Wärme umgesetzte Verformungsenergie (Abb. 4.2.2.3).

Wenn die Plastizität bzw. Bildsamkeit auch nicht exakt definiert ist, so sollen doch im folgenden die Einflussgrößen kurz diskutiert werden.

Das plastische Verhalten von tonmineralhaltigen Massen wird von der Art und Menge der flüssigen Phase und der Konzentration gelöster Salze, von der Art der festen Phasen, ihrer Partikelgrößenverteilung und -morphologie und der Ionenbelegung der Teilchen bestimmt. Diese Zusammenhänge sind ausführlich in Moore/Hennieke [27] beschrieben.

Wasser hat allgemein eine große Adsorptionsneigung gegenüber oxidischen Oberflächen und Tonmineralen. Bereits 2 mg pro Gramm Kaolin mit einer spezifischen Oberfläche von $13 \text{ m}^2/\text{g}$ reichen für die Bildung einer monomolekularen Bedeckung und einem Zusammenhalt der Teilchen über Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dickere Schichten von unorientiertem flüssigem Wasser über 10 nm (etwa 30 H_2O -Schichten) führen zu einer mechanischen Verschiebbarkeit der Teilchen mit immer noch wirkenden Restkräften. Der Zusammenhalt der feinen Festkörperteilchen wird auch durch Grenzflächenkräfte des Wassers in den kleinen Zwischenräumen und Zwickeln bewirkt. Bei noch höheren Wassergehalten wird die Masse flüssig, üblicherweise mit dem nicht-newtonschen Verhalten der Strukturviskosität und

verstärktem Auftreten der Thixotropie. Der Wassergehalt ist also für die Bildsamkeit von Tonmineralien von großer Bedeutung und muss für das jeweilige Formgebungsverfahren optimiert werden.

Mit abnehmender Korngröße der anorganischen Pulverteilchen wird sowohl die Zahl der Haftstellen zwischen den Teilchen größer als auch die Wahrscheinlichkeit des Neuhaftens nach einer Verformung erhöht und damit die Bildsamkeit verbessert. Im Hinblick auf die Plastizität verhalten sich plättchenförmige Teilchen (z.B. Kaolinit) günstig, da sie parallel aneinander gelagert ein Gleiten über größere Bereiche ermöglichen, ohne dass der Zusammenhalt verloren geht [28]. Modellbetrachtungen von Wasserschichten zwischen Kugeln oder Platten zeigen nach Mostetzky [29] bei letzteren eine niedrigere zu überwindende Scherspannung und erklären damit den positiven Einfluss auf die Plastizität.

Die Ionenaustauschfähigkeit tonmineralhaltiger Rohstoffe bewirkt eine beschränkte Bindung der Tonminerale an andere feste Massebestandteile, die z.B. als Magerungsmittel (Feldspatteilchen) in größeren Kornklassen vorliegen. Dieses Einbindevermögen wirkt sich um so stärker aus, je dünner die Plättchen sind. Im Falle des Montmorillonits kann durch dessen Belegung mit Na⁺-Ionen nach Hofmann [30] diese Fähigkeit durch die Aufquellung der innerkristallinen Schichten verstärkt und damit der Einfluss auf die Plastizität intensiviert werden.

Fehlen in einer anorganischen Pulvermischung tonmineralhaltige Teilchen, die der Masse ihre Bildsamkeit verleihen (z.B. in oxid- oder nichtoxidkeramischen Massen), so kann die Plastizität durch Zugabe organischer Polymere eingestellt werden. Derartige Massen werden beim Extrudieren und Spritzgießen verarbeitet. Die Additive, ihre Verarbeitbarkeit und Wirkungsweise sind in Kap. 3.2.2. und 3.2.3 beschrieben.

4.2.3 Granulierung

Bei der Formgebung keramischer Produkte werden, wenn es die Geometrie der Bauteile zulässt, bevorzugt Preßverfahren eingesetzt, bei denen Pulvergemische im trockenen Zustand verdichtet werden. Da die keramischen Ausgangspulver zur Erhöhung ihrer Sinteraktivität in der Regel bis in den µm-Bereich zerkleinert werden, führen die an den großen Oberflächen wirkenden Anziehungskräfte zu unkontrollierter Agglomeration und schlechter Verarbeitbarkeit. Um die Rieselfähigkeit zu optimieren, die Schüttdichten zu erhöhen oder die Lagerfähigkeit in Silos und Bunkern zu verbessern, werden feingemahlene Pulver daher vor der Weiterverarbeitung granuliert.

4.2.3.1 Granulatherstellung

Das in der keramischen Fertigung verbreitetste thermische Granulierverfahren ist die Sprühtrocknung. Die Fließbett- und Sprüh-Gefriergranulierung gehören ebenfalls zu den thermischen Verfahren, haben aber die Bedeutung der Sprühtrocknung bei weitem nicht erreicht.

Neben der Wirbelschicht- und der Pressagglomeration ist die Aufbauagglomeration als mechanisches Granulierverfahren durchaus geeignet, die Sprühgranulation aus wirtschaftlichen Gründen zu verdrängen und soll deshalb ebenfalls ausführlicher dargestellt werden. Eine ausführliche Zusammenstellung der unterschiedlichen Granulierverfahren findet sich bei Capes [31].

Sprühtrocknung

Bei der thermischen Granulierung im Sprühturm erfolgt die Versprühung eines keramischen Schlickers in feine kugelförmige Tropfen und die anschließende Trocknung im Heißgasstrom. Dabei unterscheidet man im wesentlichen die Zentrifugal- und die Düsenzerstäubung, die zu unterschiedlicher Granuliengrößenverteilung führen (Abb. 4.2.3.1.1).

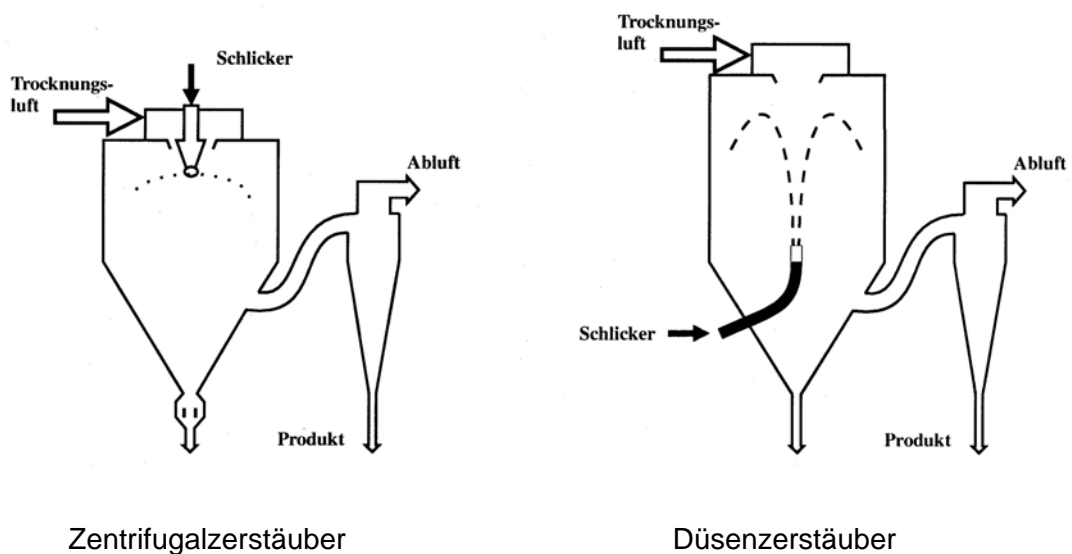


Abb.4.2.3.1.1: Sprühtrockner mit unterschiedlichen Zerstäubungsarten

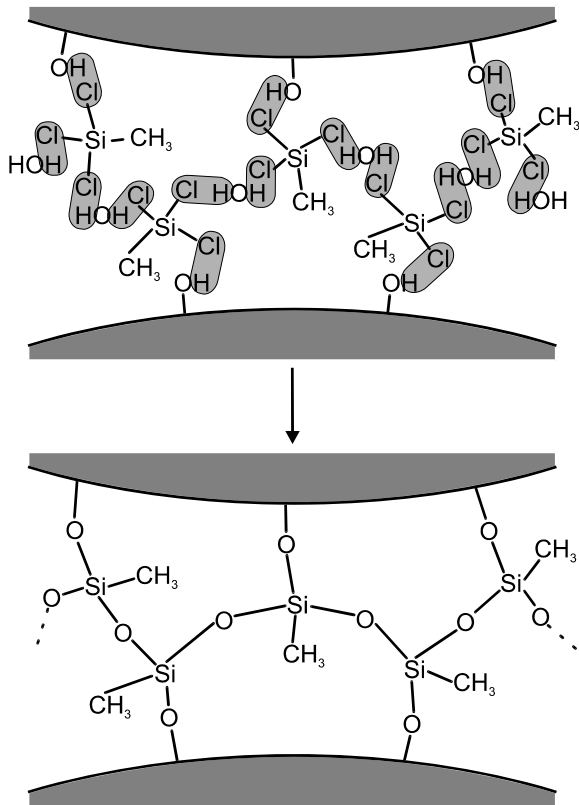


Abb. 4.2.3.1.2: Modell der chemischen Festkörperbrücken am Beispiel des Einsatzes von Trichlormethylsilan bei Sprühkornmassen [34]

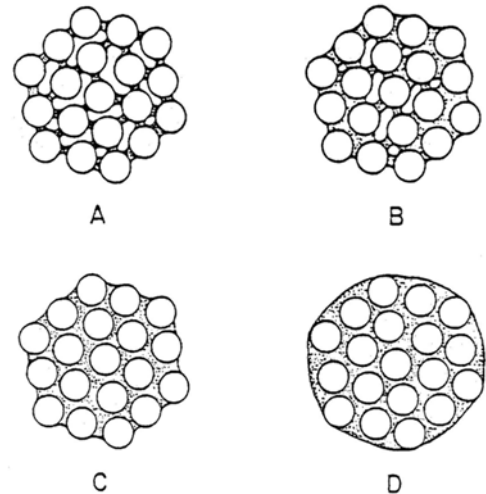


Abb. 4.2.3.1.3: Vier Stadien der vom Wassergehalt abhängigen Agglomeratstruktur [35]

Bei der Zentrifugalzerstäubung wird die Suspension beim Verlassen einer rotierenden Scheibe durch Zentrifugalkräfte und Schwerkraft in Tröpfchen zerteilt. Bei der Düsentrocknung können verschiedene Suspensionen in Mehrstoffdüsen gegen den Heißgasstrom zerstäubt werden. Nach der Trocknung im Heißgasstrom werden die Primärteilchen, wie von Rumpf [32, 33] beschrieben durch chemische Brückenbildung (Abb. 4.2.3.1.2), Grenzflächen und Kapillarkräfte frei beweglicher Flüssigkeitsoberflächen, durch Adhäsions- und Kohäsionskräfte in nicht frei beweglichen Bindemittelbrücken, durch Anziehungskräfte zwischen den Festkörperteilchen und durch formschlüssige Verhakungen zusammengehalten. Granulate enthalten je nach Trocknungszustand unterschiedliche Gehalte an Flüssigkeitsbereichen zwischen den Primärteilchen (Abb. 4.2.3.1.3). Beim freien Fall der Granulate im Heißgasstrom, der mit einer Temperatur von ca. 300 °C in den Sprühturm eintritt, verdampft das Wasser in den Hohlräumen der Granulate, sie schwinden und verfestigen bei diesem Vorgang. Damit die Dampfdiffusion aus dem Innern der Granalien an die Oberfläche gleichmäßig erfolgen kann, muss die Temperatur und die Fallzeit im Trockenturm so gewählt werden, dass die Granalien nicht oberflächlich verkrusten und der Wasserdampftransport verhindert wird.

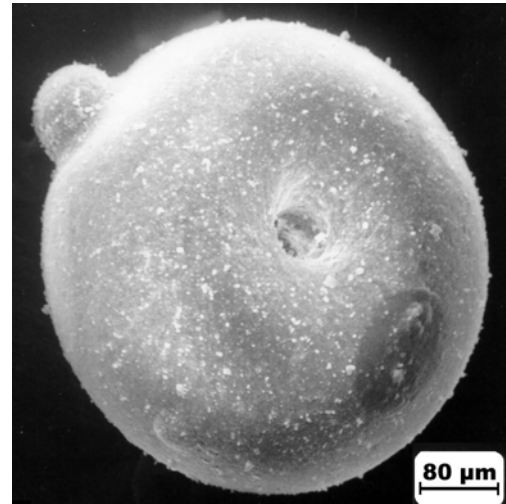
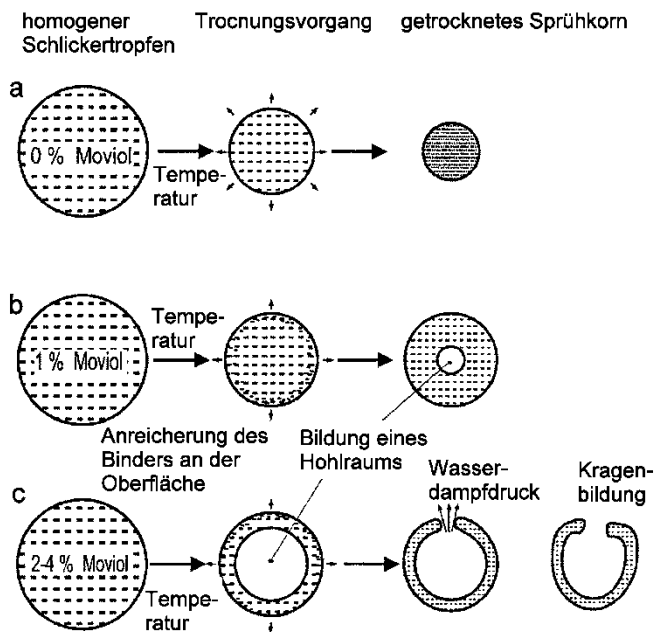


Abb. 4.2.3.1.4: Schematische Darstellung des Trocknungsvorgangs beim Sprühtrocknen [35] mit unterschiedlichen Bindergehalten

Abb. 4.2.3.1.5: REM-Aufnahme einer Aluminiumoxid Sprühgranalie

Um ausreichende Grünfestigkeit nach der Formgebung zu erreichen, enthalten die Suspensionen meist organische Binder. Diese reichern sich beim Trocknungsvorgang an der Oberfläche der Granulate an, weil die Binder höhere Verdampfungstemperaturen aufweisen als Wasser, und behindern den weiteren Transport von Wasserdampf. Ein gleichmäßiger Wassertransport ist nun nicht mehr möglich und es kommt zu Hohlrumbildung oder bei zu großem Dampfdruck im Innern der Granalien zu einem Aufplatzen der dünnen Granulatwand (Abb. 4.2.3.1.4). Typische Granalienformen nach Sprühtrocknung sind in Abb. 4.2.3.1.5 dargestellt. Der Feuchtigkeits- und Bindergehalt der Granalien beeinflusst die Verdichtbarkeit beim anschließenden Pressvorgang und muss den jeweiligen Anforderungen angepasst werden.



Videoclip: Granulieren durch Sprühtrocknung

Aufbauagglomeration

Bei der Aufbauagglomeration lagern sich feindisperse Pulverteilchen während der Bewegung eines Pulverbettes unter Zugabe von Wasser und organischen Bindern zu Granalien zusammen. Nach der Keimbildung, bei der durch die Bewegung (Mischen, Rühren, Wirbelschicht usw.) des Pulverbettes bei gleichzeitiger Feuchtigkeitszugabe Sekundärkörner entstehen, und der

Zusammenlagerung zu größeren Teilchen, bilden sich Agglomerate durch schichtweises Aufwachsen in Form von konzentrischen Ringen (Abb. 4.2.3.1.6).

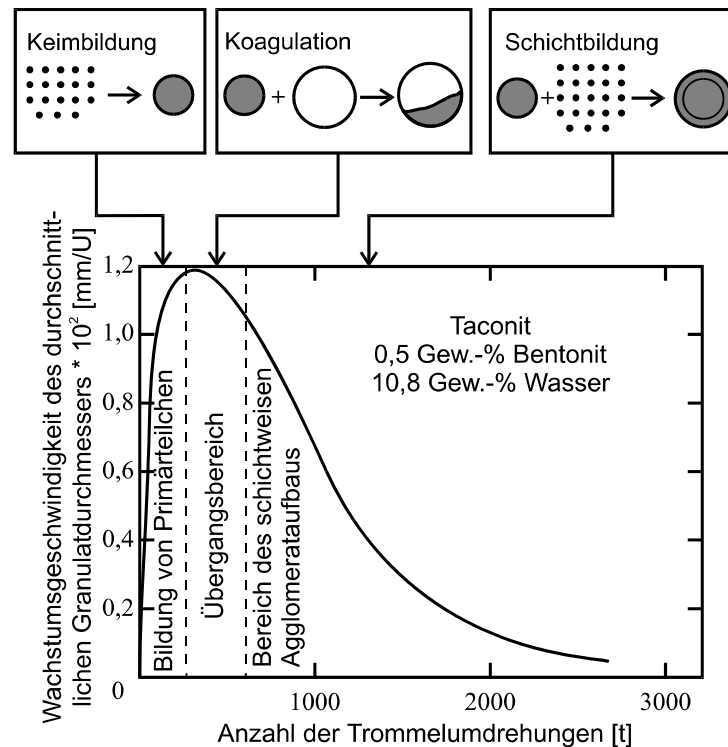


Abb 4.2.3.1.6: Mechanismen der Korngrößenveränderung und Wachstumsgeschwindigkeit von Granulaten bei unterschiedlicher Granuliertrommeldrehzahl [36]

Im Bereich der Keimbildung steigt die Wachstumsrate der Granalien stark an und erreicht bei der Zusammenlagerung zu größeren Teilchen ein Maximum (Abb. 4.2.3.1.6). In [36] wird für die Wachstumsgeschwindigkeit bei diskontinuierlicher Trommelgranulation folgende Gesetzmäßigkeit beschrieben:

$$\frac{dD}{dt} = c_1 D^3 \exp(c_2 t)$$

- c_i = Konstanten
- D = Durchmesser der Granulate
- t = Rotationszeit

Im Bereich des schichtweisen Aufbaus sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit wieder, die Anzahl der Primärteilchen nimmt ab und weiteres Wachstum ist nur noch durch Anlagerung kleiner Sekundärteilchen und Abrieb möglich. Die weitere Bewegung der Granulate kann wieder zur Zerstörung durch Abrasion führen.

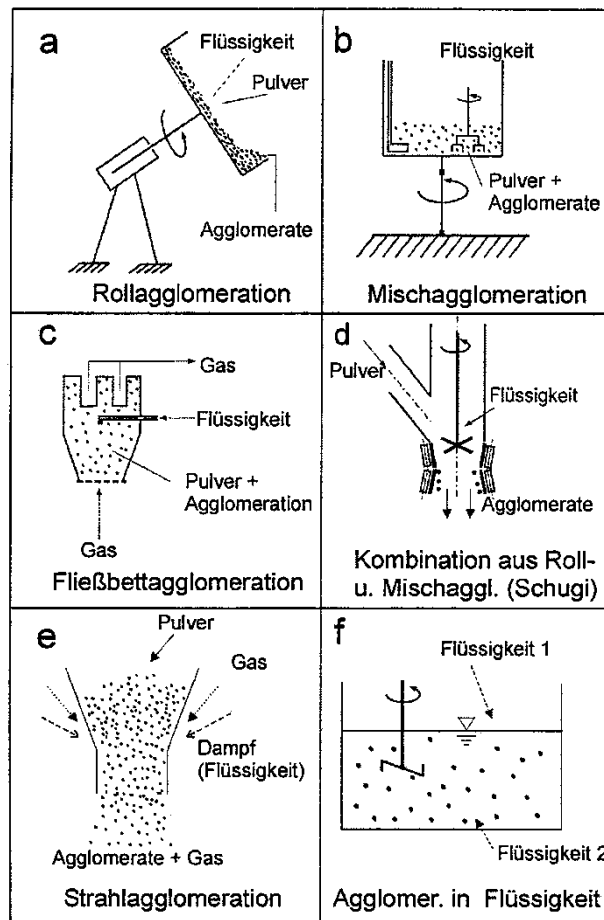


Abb. 4.2.3.1.7: Instantisieren durch Aufbauagglomeration [37]

Die Aufbauagglomeration keramischer Materialien erfolgt in Pelletiertellern, Mischern oder im Fließbett, wie in Abb. 4.2.3.1.7 veranschaulicht. Bei allen Verfahren werden Teilchen relativ zueinander bewegt und durch Stoß angelagert, sofern die Haftkräfte größer sind als die immer vorhandenen Trennkräfte. Beeinflusst werden kann die Agglomeratbildung durch Ausgangskorngröße, Temperatur, Trommeldrehzahl, Gasgeschwindigkeit, Flüssigkeitsmenge und organischen Bindergehalt. Wie bei der Sprühgranulierung beeinflussen diese Größen die Weiterverarbeitbarkeit der Granulate.

4.2.3.2 Granulatcharakterisierung

Rieselfähigkeit

Die beiden wichtigsten Granulateigenschaften im Hinblick auf ihre Verarbeitbarkeit sind die Rieselfähigkeit und die Verpressbarkeit. Für die Füllung von Presswerkzeugen und das Verhalten in Silos und Bunkern wären monodisperse sphärische Granulate mit glatter Oberfläche und hoher Bruchfestigkeit am günstigsten. Granulate aus keramischen Primärteilchen, agglomeriert durch

Sprühtrocknung oder Aufbaugranulation haben hingegen eine relativ breite Kornverteilung, sind porös und besitzen rauhe Oberflächen. Darüber hinaus besitzen sie Restfeuchtigkeit und grenzflächenaktive organische Additive, was die Rieselfähigkeit beeinflusst. Die Ermittlung der Rieselfähigkeit erfolgt häufig durch Messung von Auslaufzeiten aus normierten Gefäßen oder durch Bestimmung der Schüttwinkel von Pulverschüttungen. Ein besseres Verständnis des Einflusses von Adhäsionskräften auf die Rieselfähigkeit erhält man durch die Betrachtung einer abrollenden Granalie auf einer unebenen Oberfläche, wie bei Frisch et.al. [38] beschrieben ist. Die unebene Oberfläche wird aus verdichteten Granulaten des gleichen Typs gebildet.

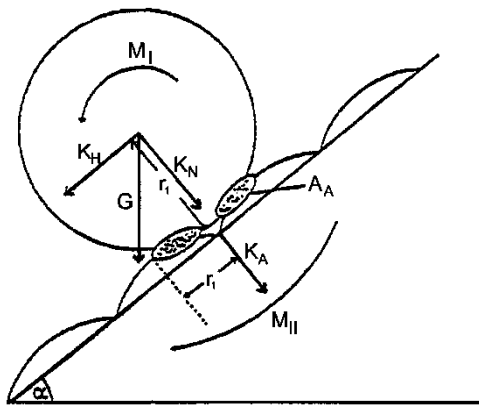


Abb. 4.2.3.2.1: Abrollende Granalie auf einer unebenen Oberfläche (Erläuterungen siehe Text [38])

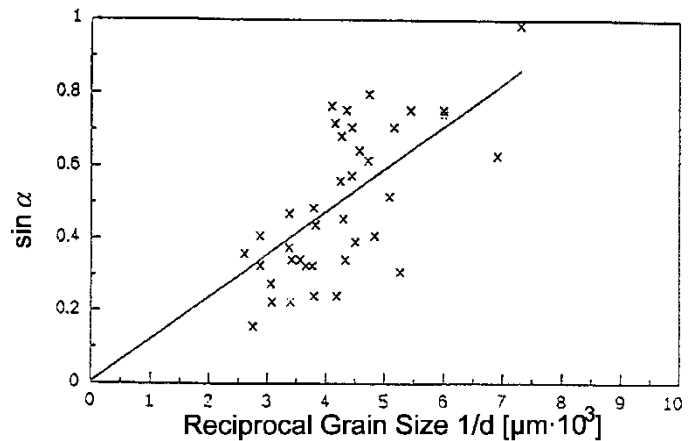


Abb 4.2.3.2.2: Sinus des Abrollwinkels auf der Oberfläche eines Preßlings in Abhängigkeit von der reziproken Korngröße der Granalien [38].

Entsprechend Abb. 4.2.3.2.1 rollt ein Granulat nach unten, wenn das Moment M_I etwas größer ist als M_{II} . Unter Gleichgewichtsbedingungen gilt

$$K_H \cdot r_1 = (K_N + K_A) r_2$$

$$\text{bzw. } G \sin \alpha r_1 = (G \cos \alpha r + \sigma_A A_A) r_2$$

- mit
- K_H = Abrollkraft
 - K_N = Normalkraft
 - K_A = Adhäsionskraft
 - σ_A = Adhäsionsspannung
 - G = Masse der Granalie
 - α = Abrollwinkel
 - r_1 = Radius der Granalie
 - A_A = Gleitfläche
 - r_2 = Radius der Gleitfläche

Nach Frisch et al. ist

$$\sin\alpha = \frac{6 \cdot \sigma_A \sqrt{f^3}}{\rho} \frac{1}{r_2} + \sqrt{f \cos\alpha}$$

mit ρ = Granaliendichte und $f = \frac{r_2^2}{4\pi r_1^2}$.

Trotz großer Streuungen lässt sich aus Messergebnissen an Silikatkeramikgranalien der Zusammenhang zwischen $\sin\alpha$ und $1/r_1$ erkennen (Abb. 4.2.3.2.2). Dabei wurden für Granalien von 200 μm Durchmesser aus Adhäsionskräften von 10^{-6} bis 10^{-7}N , f-Werten von 10^{-3} bis 10^{-4} und Gleitflächenradien von 2 bis 3,4 μm Adhäsionsspannungen zwischen 0,2 und 0,02 N/mm^2 errechnet.

Einzelgranalienfestigkeit

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Granalien sowohl im Zusammenhang mit der Rieselfähigkeit als auch mit der Verpressbarkeit ist ihre Festigkeit. Bei der Bestimmung der Festigkeit von Einzelgranalien werden diese zwischen zwei Stempeln im Druckversuch bis zum Bruch belastet (Abb. 4.2.3.2.3).

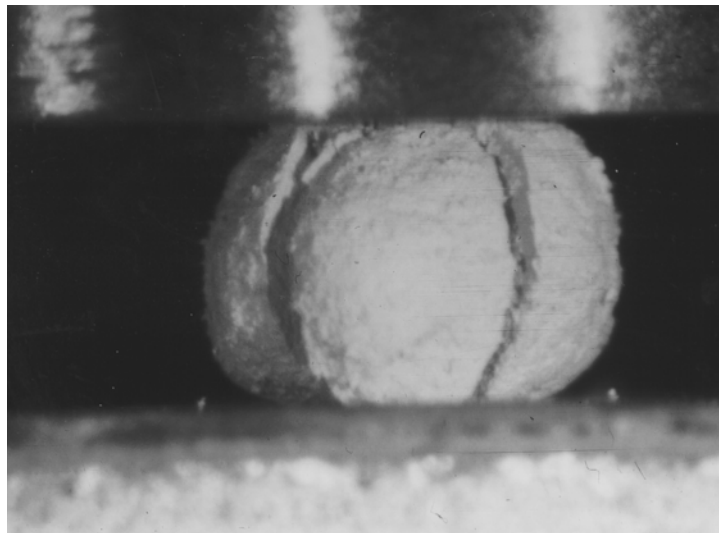


Abb. 4.2.3.2.3: Bestimmung der Festigkeit von Einzelgranalien im Druckversuch (mit freundlicher Genehmigung von Dr. R. Oberacker, Universität Karlsruhe [39])

Unter der Annahme der idealen Kugelform und wenn die Bruchlast F_B auf die Meridionalfläche der Kugel bezogen wird [31] ergibt sich die Bruchspannung oder Granulatfestigkeit σ_g zu [40].

$$\sigma = \frac{4F_B}{\pi \cdot d^2}$$

mit F_B = Bruchkraft

d = Granaliendurchmesser

In der Praxis beobachtet man die allgemeine Abhängigkeit

$$F_B = \text{const} \cdot d^n$$

wobei n zwischen 1 und 2 liegt.

Diese Schwankungen werden in [31] auf Schalenbildung ($n = 1$) bzw. homogene Verteilung der Kontaktkräfte zwischen den Primärpartikeln über den gesamten Granalienquerschnitt H ($n = 2$) zurückgeführt, Schwankungen im Granalienaufbau und Größenverteilung führen also zu einer breiten Festigkeitsverteilung der Granalien. Dies macht sich auch beim Pressdruck bei der Formgebung bemerkbar und wird unter Kap. 4.3.3. diskutiert.

4.3 Formgebungsverfahren

Bei der Formgebung werden verflüssigte Schlicker, plastifizierte Massen oder Granulate zu einem „Grünkörper“ mit definierter Größe, Form, Dichte und reproduzierbaren Toleranzen verarbeitet. Die geometrischen Abmessungen und die zu fertigenden Stückzahlen bestimmen das anzuwendende Formgebungsverfahren. Von der Schwankung der Gründichte und maßlicher Toleranzen ist die Schwindung beim anschließenden Brand abhängig. Die Reproduzierbarkeit dieser Größen und die Vermeidung von Defekten, die beim anschließenden Sinterbrand meist nicht mehr ausgeheilt werden können, bestimmen neben Investitions- und Personalkosten die Wirtschaftlichkeit des jeweiligen Formgebungs-verfahrens. Um eine ausreichende Grünfestigkeit zum Transport der Teile zu erreichen, aber auch um die Verarbeitungseigenschaften der Ausgangsmaterialien für das jeweilige Formgebungsverfahren zu optimieren, werden den keramischen Massen organische Additive zugegeben, die unterschiedlichste Funktionen erfüllen (Abb. 4.3.1).

Komponente	Funktion
Keramisches Pulver	Matrix
Sinteradditiv	Verdichtungshilfsmittel
Lösungsmittel	Dispersion
Verflüssiger	Kontrolle von Oberflächenladungen und pH-Wert, Dispersion
Dispergiermittel	Deagglomeration
Benetzungsmittel	Reduzierung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels
Entschäumer	Verhinderung der Blasenbildung
Konservierer	Vermeidung der Entstehung von Bakterienkulturen
Binder	Grünfestigkeit
Plastifizierer	Flexibilität
Weichmacher	Flexibilität
Trenn- und Gleitmittel	Reduzierung von Haftkräften

Abb. 4.3.1: Wirkungsweise verschiedener Komponenten in keramischen Massen

Je nach Formgebungsverhalten werden organische (bzw. anorganische) Additive mit unterschiedlichem Molekulargewicht und chemischer Zusammensetzung zur Einstellung der notwendigen Verarbeitungseigenschaften zugegeben. Die Wechselwirkung der Additive untereinander ist äußerst komplex, so dass die Konzentrationen in der Praxis meist empirisch ermittelt werden. Bei der Trocknung bzw. beim Sintern keramischer Produkte zersetzen sich die organischen Additive. Dieser Problematik muss wegen z.T. sehr kritischer Zersetzungsprodukte verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die Produktivität eines Formgebungsverfahrens ist sehr stark davon abhängig, wie endkonturnah gefertigt werden kann, d.h. wie aufwendig nachbearbeitet werden muss. Ohne Nachbearbeitung liegen die Maßtoleranzen der wichtigsten Formgebungsverfahren innerhalb der in Abb. 4.3.2 angegebenen Werte. Insbesondere bei keramischen Konstruktionswerkstoffen sind häufig sehr viel engere Maßtoleranzen gefordert, die nur durch aufwendige Bearbeitung im gesinterten Zustand mit Diamantwerkzeugen erreichbar sind. Die Bearbeitungskosten sowohl im Grün- als auch im Sinterzustand können ein Vielfaches der sonstigen Herstellungskosten eines keramischen Bauteils ausmachen und sollten nach Möglichkeit vermieden werden.

Formgebungsverfahren	Maßtoleranzen in %
Schlickergießen	± 2,0 bis ± 3,0
Spritzgießen	± 0,5 bis ± 1,0
Uniaxiales Trockenpressen	± 0,5 bis ± 1,0
Isostatisches Pressen	± 0,2 bis ± 0,5
Strangpressen	± 1,5 bis ± 2,0

Abb. 4.3.2: Toleranzen keramischer Bauteile aus Si_3N_4 , SiSiC und Al_2TiO_5 nach dem Brennprozess für verschiedene Formgebungsverfahren

4.3.1 Gießverfahren

4.3.1.1 Schlickergießen



Beim Schlickergießen wird einer wässrigen Suspension durch eine poröse, wassersaugende Form (meist aus Gips) Wasser entzogen und so eine feste Schicht gebildet, die als Scherben bezeichnet wird.

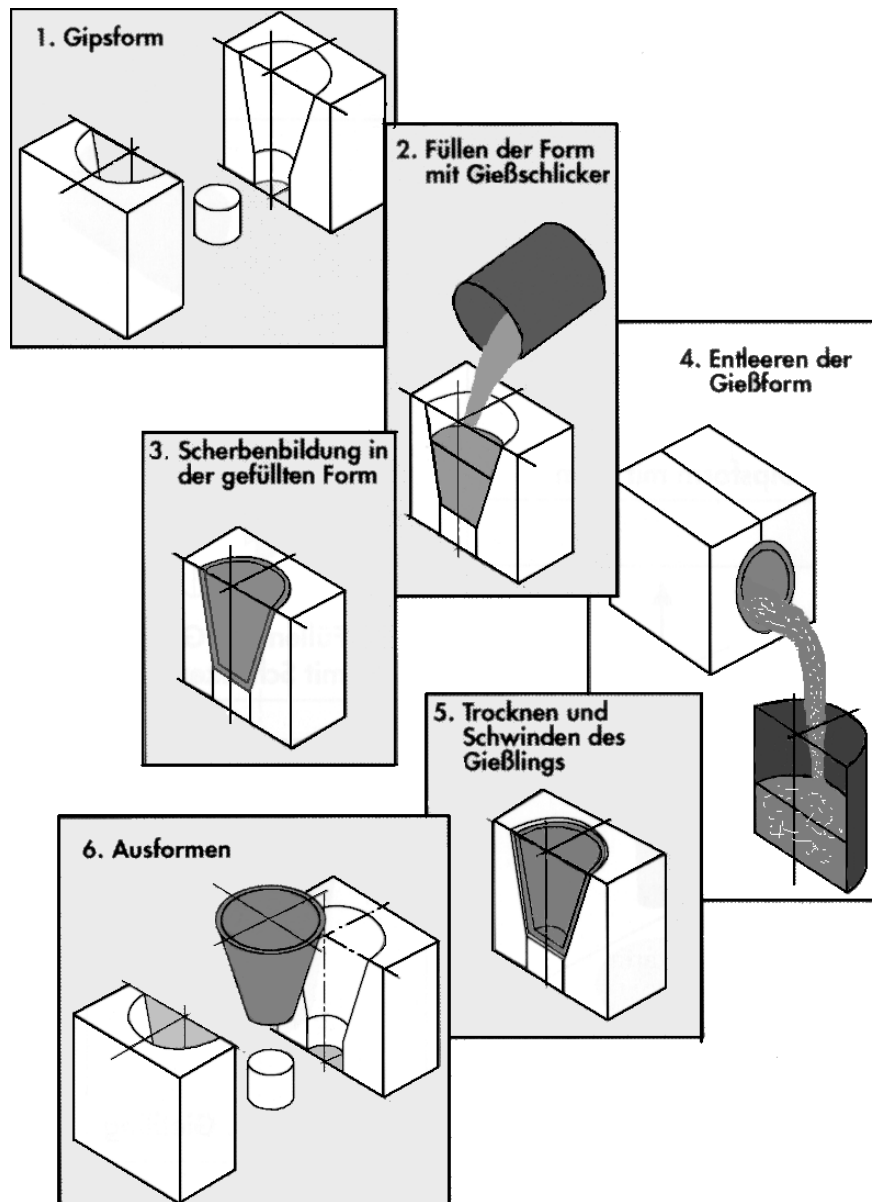


Abb. 4.3.1.1.1: Schematische Darstellung des Hohlgußverfahrens [42]

Beim Hohlgußverfahren (Abb. 4.3.1.1.1) bildet der Scherben die Innenkontur der Form nach, es können damit sehr komplizierte Bauteilgeometrien hergestellt werden. Beim Vollguß- und beim Kerngußverfahren wird so lange Schlicker nachgefüllt, bis der entwässerte Scherben die Gipsform komplett ausfüllt. Sowohl im Hohlguß-wie auch im Vollgußverfahren lassen sich nur geringe Wandstärken realisieren, da der gebildete Scherben den Wasserdurchtritt zunehmend behindert.

Unter der Annahme eines stationären Zustands ohne Sedimentation mit nicht komprimierbaren Scherben ergibt sich der Zuwachs der Scherbendicke dx zu

$$dx = \frac{c}{x} dt$$

wobei die Stoffkonstante c die Permeabilität und das Hohlraumvolumen des Scherbens sowie den Feststoffgehalt und die Viskosität berücksichtigt [41].

Durch Integration mit den Anfangsbedingungen $x = 0$ bei $t = 0$ erhält man

$$x = \sqrt{2ct}$$

bzw. die Scherbenbildungsrate

$$\frac{x^2}{t} = \text{const}$$

Die Scherbendicke nimmt beim Schlickergießen also nach einem Wurzel-Zeit-Gesetz zu.

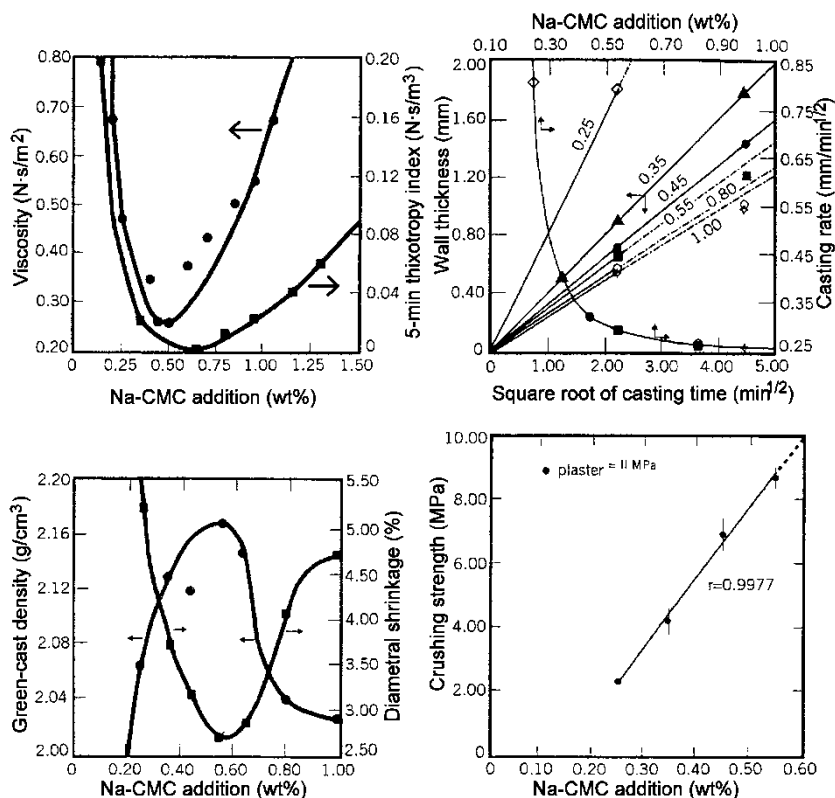


Abb. 4.3.1.1.2: Ergebnisse beim Gießen eines Aluminiumoxidschlickers mit unterschiedlichen Konzentrationen an Na-Carboxymethyl Cellulose als Verflüssiger und Binder: (oben links) Schlickerviskosität und Thixotropie, (oben rechts) Scherbenbildungsrate, (unten links) Dichte und Schwindung des gegossenen Teils, (unten rechts) Festigkeit der gegossenen Probekörper [43].

Um den Trocknungsaufwand zu minimieren, ist man bestrebt, den Wassergehalt eines Schlickers so niedrig wie möglich einzustellen (25-35 Gew.-%). Außerdem soll der Verflüssigungsbereich mit minimaler Viskosität möglichst breit sein, damit betriebliche Schwankungen nicht zu starke Änderungen bewirken. Die Zusammenhänge zwischen Elektrolytgehalt des Schlickers, Scherbenbildungsrate, Gründichte und Grünfestigkeit sind am Beispiel eines Al_2O_3 -Schlickers in Abb. 4.3.1.1.2 dargestellt. Während die Scherbenbildungsrate mit zunehmendem Elektrolytgehalt abnimmt, hat die \sqrt{t} -Abhängigkeit der Scherbendicke bei allen Konzentrationen Gültigkeit. Optimale (geringe) Viskosität führt zu hoher Gründichte und geringer Schwindung beim anschließenden Sinterbrand. Die Grünfestigkeit nimmt mit steigendem Verflüssiger- (Binder-) Gehalt zu.

Wichtig für die Verarbeitung in der Praxis ist neben der zeitlichen Veränderung der Schlickereigenschaften (Thixotropie) die Veränderung der organischen Additive bei mechanischer Belastung (z.B. Zerstörung der Molekülketten beim Pumpen) und die damit verbundene Änderung der rheologischen Eigenschaften. Bakterieller Befall von Schlickern bei zu langer Lagerung oder Verarbeitungszeit beeinflusst die Viskosität und damit die Scherbenbildungsrate und letztlich die Schwindung bzw. die Maßtoleranzen der Bauteile. Konservierungstoffe verhindern das Wachstum von Bakterienkulturen, müssen aber regelmäßig geändert werden, da Bakterien im Laufe der Zeit resistent werden. Neben der Variation von Konservierungstoffen ist in Fertigungsstätten die regelmäßige gründliche Reinigung des gesamten Rohrleitungssystems, insbesondere in wärmeren Jahreszeiten, in denen Bakterienkulturen schneller wachsen, besonders wichtig, um Schlickerveränderungen zu vermeiden.

4.3.1.2 Druckschlickergießen

Das Druckschlickergießen wurde zunächst für die Sanitärkeramik zur Herstellung dickwandiger großvolumiger Bauteile, wie z.B. Waschbecken, entwickelt [44], später aber auch auf andere keramische Werkstoffe und Bauteile übertragen. Durch Anlegen eines Druckes beim Gießen wird die Gießzeit verkürzt und im Vollgussverfahren können unterschiedliche Wandstärken realisiert werden (Abb. 4.3.1.2.1).

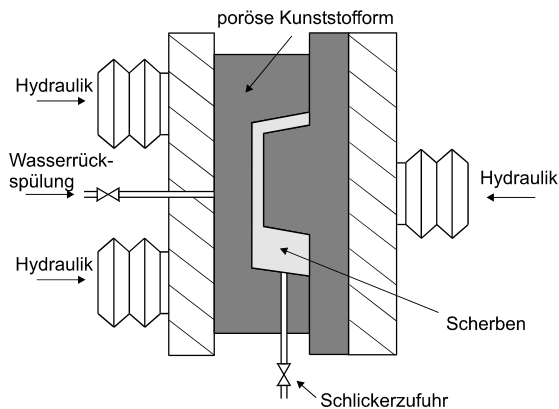


Abb. 4.3.1.2.1: Schlickerdruckgussverfahren (schematisch)

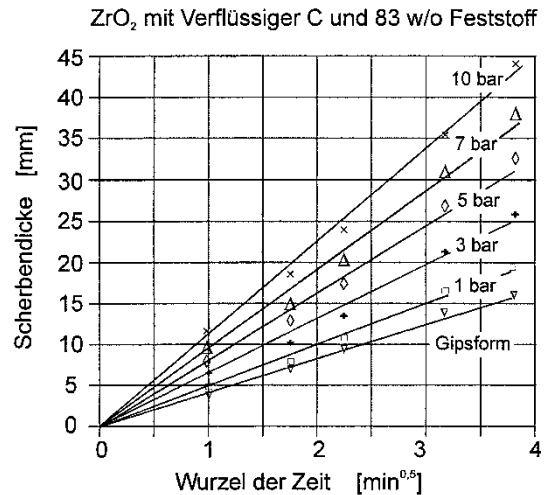


Abb. 4.3.1.2.2: Scherbendicke als Funktion von \sqrt{t} und des Druckes [47]

Als Formenmaterial werden poröse, in der Regel nicht selbstsaugende Kunststoffe, eingesetzt. Nach Ausbildung des keramischen Scherbens wird die Form geöffnet und die poröse Kunststoffform wird zum Ablösen des Scherbens von der Rückseite mit Wasser gespült. Das Formenmaterial muss nicht selbstsaugend sein und deshalb auch nicht getrocknet werden.

Für die beim Schlickerdruckguss üblichen Drücke bis etwa 40 bar beschreibt Frassek [45] die Druckabhängigkeit der Scherbendicke x mit folgender Funktion:

$$x = \sqrt{\frac{2 k_m P t}{\alpha \eta}} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1 - n_s - c}{c}$$

- mit k_m = mittlerer Permeabilitätskoeffizient des gebildeten Scherbens (cm^2)
- P = Druckdifferenz (Pa)
- t = Zeit (s)
- η = Viskosität des Schlickerwassers (mPas)
- n_s = Hohlraumfaktor des Scherbens (cm^3/cm^3)
- c = Volumenkonzentration des Feststoffs im Schlicker (cm^3/cm^3)

Der mittlere Permeabilitätskoeffizient ist nach Akers und Ward [46] druckabhängig gemäß

$$k_m \approx k_o \cdot P \cdot s$$

mit s = Kompressibilitätskoeffizient und k_o = Ausgangspermeabilität. Bei $s = 0$ ist der Scherben inkompressibel, bei $s = 1$ ist er vollständig kompressibel.

Aus beiden obigen Gleichungen ergibt sich die Scherbenbildungsrate zu

$$\frac{x^2}{t} = \frac{2 k_o P^{1-s}}{\alpha \eta}$$

Bei kompressiblen Filterkuchen ($s \rightarrow 1$) nimmt die Scherbenbildungsrate nur wenig mit dem Druck zu. Für die meisten Systeme liegt s zwischen 0,1 und 0,3. Wegen der unterschiedlichen Kompressibilität keramischer Materialien muß die Druckabhängigkeit der Scherbenbildungsrate für jedes System ermittelt werden. Für einen ZrO₂-Schlicker mit 83 Gew.-% Feststoffgehalt ist die Druckabhängigkeit der Scherbendicke beispielhaft in Abb. 4.3.1.2.2 gezeigt.

In einer modernen Gießanlage sind mehrere Polymer-Formen in Reihe miteinander verbunden, so dass je nach Bauteilgeometrie bis zu zehn Formen gleichzeitig gefüllt werden können. Die Polymerformen erlauben je nach verarbeitetem Schlicker bis zu 20.000 Abgüsse. Neben engeren Maßtoleranzen, reduzierten Gießzeiten bei unterschiedlichen und größeren Wandstärken bietet die wesentlich höhere Standzeit der Gießformen erhebliche Vorteile gegenüber dem konventionellen Schlickergießen bei atmosphärischen Bedingungen. Die Entscheidung für das jeweilige Gießverfahren ist letztendlich von den zu fertigenden Stückzahlen und damit verbundenen wirtschaftlichen Überlegungen abhängig.

Weitere druckunterstützte Gießverfahren, die für spezielle Bauteil- und Materialgruppen zum Einsatz kommen, sind die Druckfiltration (Hartferrite), das Vakuumgießen (Faserisolation) und das Zentrifugalgießen (Hochleistungskeramik).

4.3.1.3 Foliengießen



Videoclip: Foliengießen

Foliengießen ist ein Verfahren zur Herstellung großflächiger dünner keramischer Substrate. Aus Folien mit einer Dicke von 25 µm bis 1,5 mm werden Kondensatoren piezoelektrische Bauteile, Ferrite und Substrate für elektronische Schaltungen gefertigt [48]. Werden Folien mit aufgedruckten Leiterbahnen sandwichartig übereinander laminiert, entstehen Vielschichtgehäuse für integrierte Halbleiterschaltungen [49]. Durch Stapeln und Wickeln geprägter oder gestanzter Folien entstehen Katalysatorträger oder Wärmetauscher [49, 50].

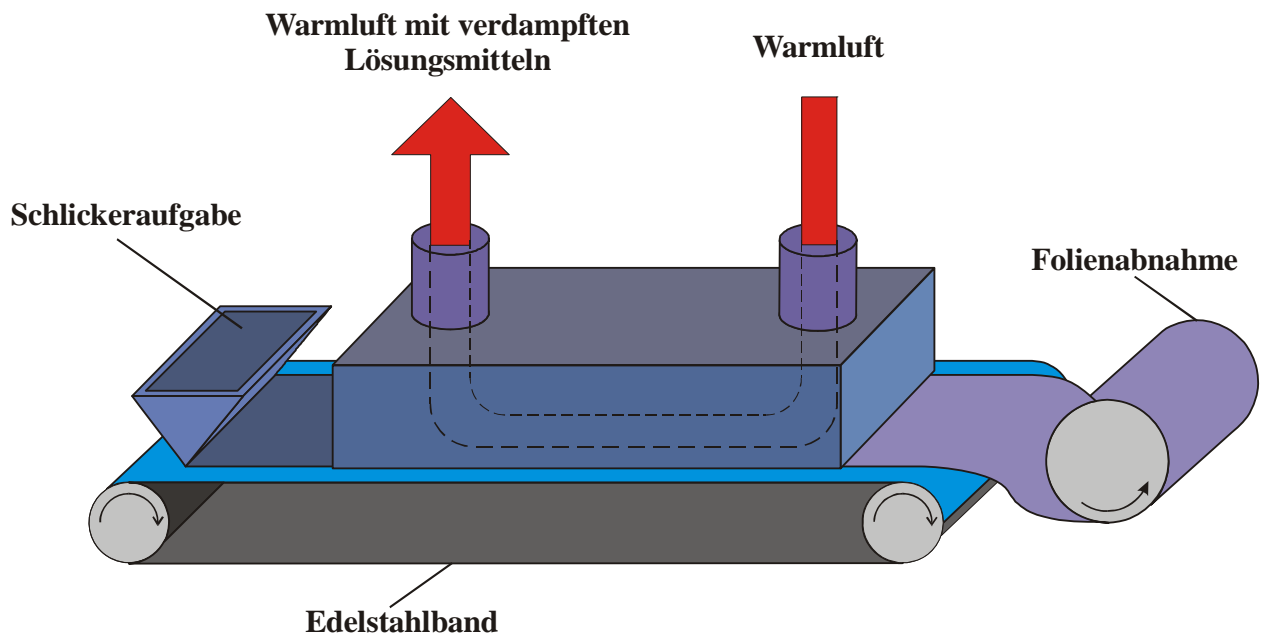


Abb. 4.3.1.3.1: Schematische Darstellung des Foliengießverfahrens (Doctor-Blade-Verfahren)

Zur Herstellung von Bauteilen aus keramischen Folien werden zunächst keramische Pulver in organischen oder wässrigen Lösungen mit Bindern, Verflüssigern und Plastifizierern dispergiert. Der homogenisierte und entlüftete Schlicker wird über einen Gießschuh auf ein endloses Stahlband (z. T. auch mit Trägerfolie, z. B. Polyethylenterephthalat, Bi - Oriented - Polypropylen) gegossen, das über zwei Rollen horizontal bewegt wird. Während des Transports zum anderen Ende des Gießbandes strömt warme Luft in Gegenrichtung über die Folie hinweg. Dabei verdampfen die Lösungsmittel und es kann je nach Binderart und -gehalt eine mehr oder weniger flexible Folie abgenommen werden, die gestanzt, gestapelt oder aufgewickelt werden kann (Abb. 4.3.1.3.1).

Die Folienstärke ist im Wesentlichen abhängig von geometrischen Gegebenheiten des Gießschuhs, der Bandgeschwindigkeit und von rheologischen Eigenschaften des Gießschlickers. Nach Chou, Ko und Yan [51] ergibt sich für die Höhe H der Folie zu

$$H = A D_r h_0 (1 + h_0^2 \Delta P / 6\eta_s v L)$$

- A = Konstante, abhängig von geometrischen Einflüssen des Gießschuhs
- D_r = Verhältnis Schlickerdichte/Dichte der getrockneten Folie
- h_0 = Spalthöhe des Gießschuhs
- L = Spaltlänge
- ΔP = hydrostatischer Druck im Gießschuh
- η_s = Schlickerviskosität
- v = Bandgeschwindigkeit

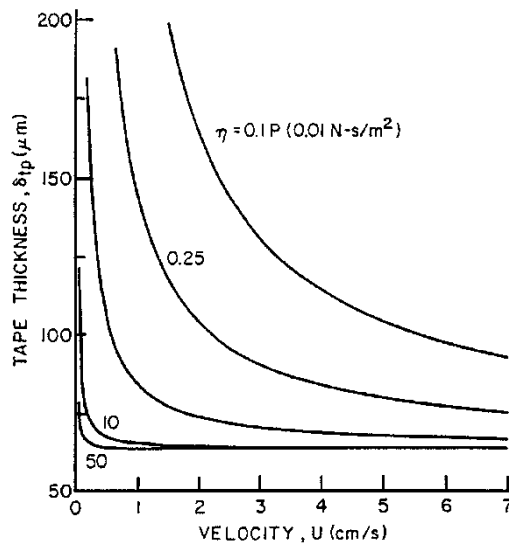


Abb. 4.3.1.3.2: Foliendicke in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit für Schlicker mit unterschiedlicher Viskosität (Viskosität in mPa · s). aus [51]

Je dünner die Folie wird und je größer die Schlickerviskosität ist (h_0/h_s ist relativ klein) desto geringer wird der Einfluss der Bandgeschwindigkeit (Abb. 4.3.1.3.2).

Lösungsmittel	Binder	Plastifizierer	Verflüssiger	Benetzungsmittel
<u>nichtwässrig:</u>				
Aceton	Celluloseacetatbutyratwachs	Butylbenzylphthalat	Fettsäuren (Glyceryl-tri-oleate)	Alkylarylpolyetheralkohol
Ethylalkohol	Nitrocellulose	Butylstearat	natürliche Fischöle (Menhaden)	Polyethylenglycol-ethylether
Benzol	Petroleum-Wachs	Dibutylphthalat	Synthetische (Benzolsulfonsäuren)	Athylphenylglycol
Bromochloromethan	Polyethylen	Dimethylphthalat		Polyoxyethylenacetat
Butanol	Polyacrylatester	Methylabietat		Polyoxethylenester
Diaceton	Polymethylmethacrylat	gemischte Phthalatester (Hexal-, octyl-, decylalkohol)		
Ethanol	Polyvinylalkohol	Polyethylenglycol		
Isopropanol	Polyvinylbutyralwachs	Polyalkylenglycol		
Methylisobutylketon	Polyvinylchlorid	Polyalkylenglycol-derivate (Triethylenglycolhexoat)		
Toluol		Trikresylphosphat		
Trichlorethylen				
Xylol				
<u>wässrig</u>				
Wasser (mit Entschäumen auf Wachsbasis)	Acrylpolymer	Butylbenzylphthalat	komplexe glasige Phosphate	nichtionisches Octylphenoxyethanol
	Acrylpolymer	Ethyltoluolsulfonamid	kondensierte Arylsulfonsäure	
	Emulsion	Glycerin	natürliches Natriumsalz	
	Ethylenoxidpolymer	Polyalcynglycol		
	Hydroxyäthylencellulose	Triethylenglycol		
	Methylcellulose	Tri-N-butylphosphat		
	Polyvinylalkohol			
	TRIS. Isocyaninat			
	Wachsgleitmittel			

Abb. 4.3.1.3.3: Einige Additive für das Foliengießen mit wässrigen und nichtwässrigen Schlickern [52]

Je nach verwendetem keramischen Ausgangspulver müssen zur Dispergierung entweder wässrige Lösungen oder aber - im Falle möglicher Reaktionen zwischen Wasser und keramischem Pulver - organische Lösungsmittel verwendet werden. Da Binder, Plastifizierer, Verflüssiger und Benetzungsmittel von verschiedenen Mitteln gelöst werden, müssen die Systeme sehr genau aufeinander abgestimmt sein. Abb. 4.3.1.3.3 gibt eine Zusammenfassung aus der riesigen Auswahl möglicher Systeme für wässrige und nichtwässrige Lösungsmittel. Eine ausführliche Darstellung rheologischer Eigenschaften und der Struktur organischer Substanzen für den Foliengießprozess findet sich in [52] und [53].

Kriterien für die Auswahl der Komponenten für das Foliengießen sind im Wesentlichen die Forderung nach niedrigem Verdampfungspunkt und geringer Viskosität des Lösungsmittels. Es soll sowohl den Binder und den Plastifizierer als auch das Benetzungsmittel und den Verflüssiger lösen. Ein Lösen des keramischen Pulvers oder Reaktionen mit diesem sind jedoch unerwünscht. Häufig ist eine Kombination von Lösungsmitteln von Vorteil, da die unterschiedlichen organischen Additive von verschiedenen Lösungsmitteln gelöst werden. Organische Lösungsmittel mit niedrigen Verdampfungspunkten verhindern zwar die Hydratation keramischer Pulver und lassen sich leicht wieder austreiben, sie fordern allerdings häufig spezielle Vorsichtsmaßnahmen im Hinblick auf Giftigkeit und Brennbarkeit.

Material	Funktion	Gew.-%
Al ₂ O ₃ -Pulver	Matrix	40 - 50
MgO-Pulver	Kornwachstumsin	0,5 - 3
destilliertes Wasser	hibitor	30 - 50
Polyvinylacetat	Lösungsmittel	5 - 10
Polyethylenglykol	Binder	0,5 - 3
Dibutylphthalat	Plastifizierer	0,5 - 3
Arylschwefelsäure	Plastifizierer	0,1 - 0,3
Octylphenoxyethanol	Verflüssiger Benetzungsmittel	0,1 - 0,3

Abb. 4.3.1.3.4: Aufbau einer wässrigen Al₂O₃-Foliengießmasse

Die keramischen Pulver werden mit den Additiven gemahlen, gemischt und entlüftet. Da Aluminiumoxid, das z.B. für die Herstellung von Substraten und mehrschichtigen Gehäusen verwendet wird, sich in Wasser nicht löst oder mit ihm reagiert, kann in diesem Fall ein wässriger Schlicker mit wasserlöslichen Bindern, Plastifizierern, Verflüssigern und Benetzungsmitteln hergestellt werden. Ein typischer Versatzaufbau ist in Abb. 4.3.1.3.4 dargestellt.

Material	Funktion	Gew.-%
SiC	Matix	40 - 50
Trichlorethylen	Lösungsmittel	15 - 25
Ethylalkohol	Lösungsmittel	15 - 25
Polyvinylbutyral	Binder	5 - 10
Polyethylenglykol	Plastifizierer	0,5 - 3
Octylphthalat	Plastifizierer	0,5 - 3
Menhaden-Fischöl	Verflüssiger	0,5 - 3

Abb. 4.3.1.3.5: Aufbau einer nichtwässrigen SiC-Foliengießmasse

Viele nichtoxidische keramische Werkstoffe lassen sich in wässrigen Systemen nicht verarbeiten, da sie mit Wasser häufig unter Abspaltung von Wasserstoff reagieren. Dadurch verändert sich einerseits im Laufe der Zeit der pH-Wert, andererseits neigen derartige Schlicker zur Blasenbildung. Deshalb sind über einen längeren Zeitraum stabile Schlickereigenschaften nicht gewährleistet. Aus diesem Grunde werden organische Lösungsmittel mit entsprechend abgestimmten Additiven verwendet. Am Beispiel von Siliciumcarbid, das zu Folien verarbeitet, z.B. zur Wärmetauscherproduktion verwendet wird, ist in Abb. 4.3.1.3.5 eine typische Massezusammensetzung dargestellt.

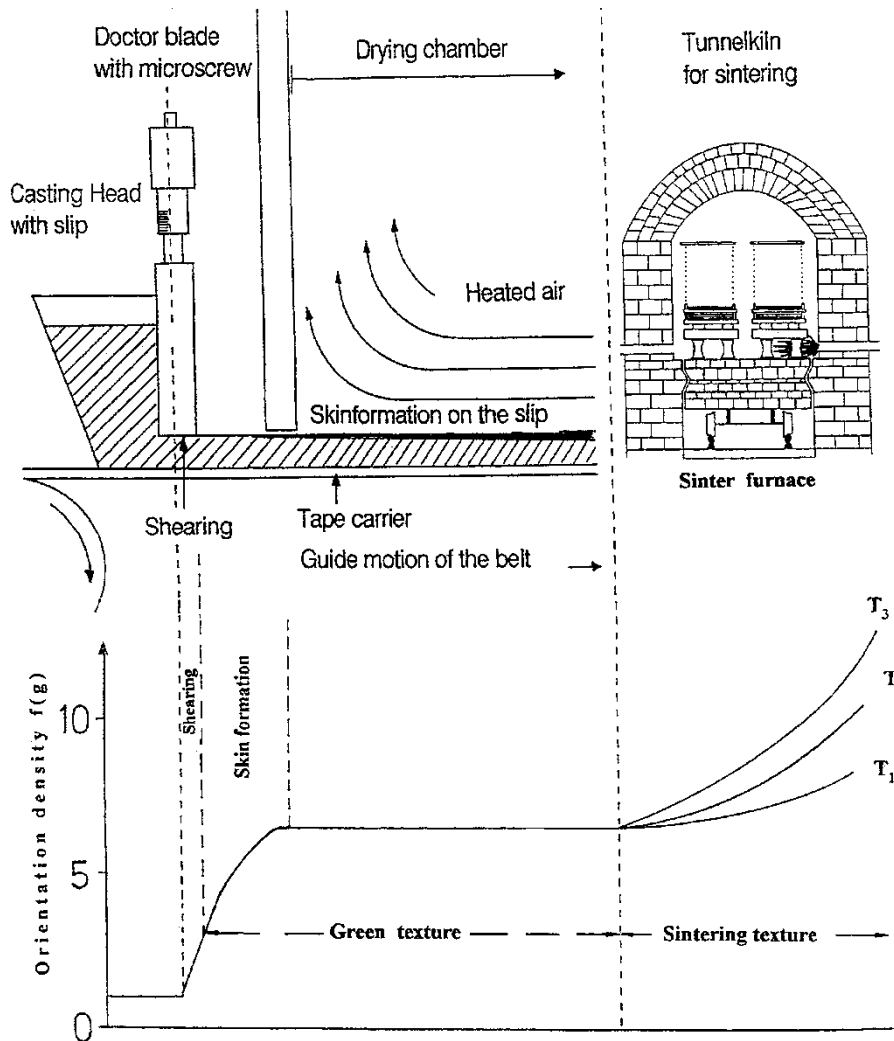


Abb. 4.3.1.3.6: Texturentwicklung bei der Herstellung von Aluminiumoxid-Substraten (schematisch) [54]

Sedimentationsvorgänge beim Foliengießen führen, insbesondere wenn das keramische Pulver aus plättchen- oder stäbchenförmigen Kristalliten besteht, zur Texturbildung innerhalb der Folien, die beim Sintern noch verstärkt wird (Abb. 4.3.1.3.6).

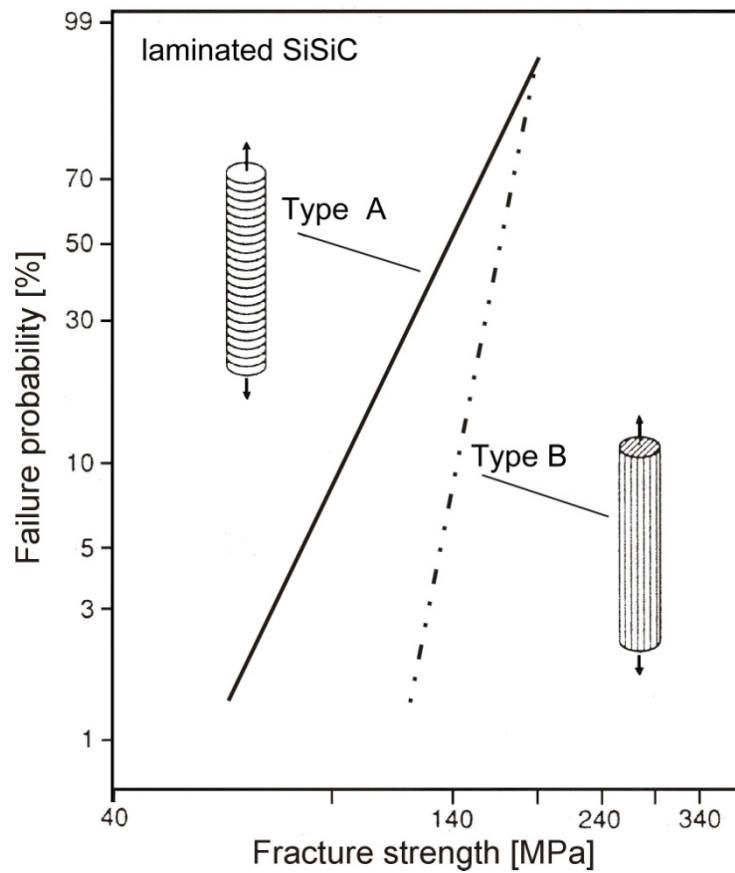
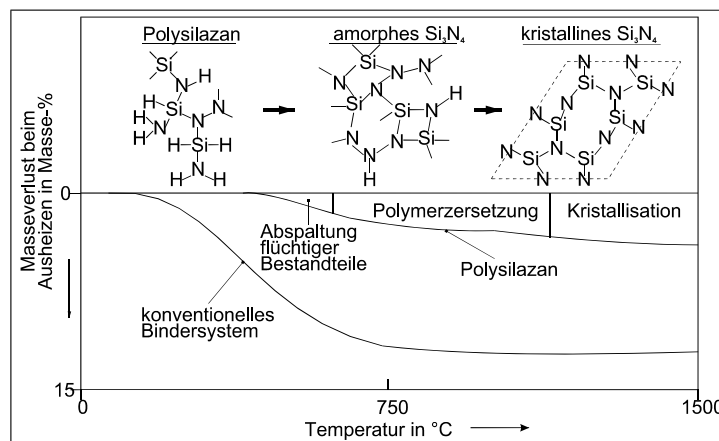
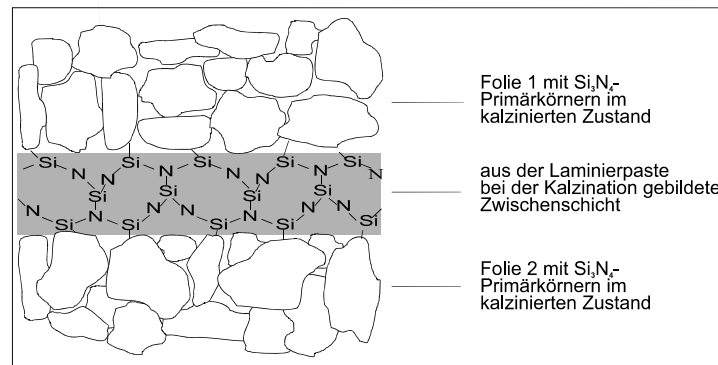


Abb. 4.3.1.3.7: Experimentell ermittelte Zugfestigkeit senkrecht und parallel zur Laminierichtung von SiSiC-Proben im Vergleich mit berechneten Werten aus 4-Punktbiegeversuchen [55]

In Vielschichtbauteilen bilden außerdem die Laminierstellen häufig Schwachstellen wegen Porenbildung beim Ausheizen der organischen Bestandteile. Beide Effekte führen zur Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften senkrecht und parallel zu den Laminierschichten (Abb. 4.3.1.3.7).



a)



b)

Abb. 4.3.1.3.8: a) Ausheizverhalten von Polysilazan aus Laminierpasten, b) Übergangsbereich zwischen zwei Siliciumnitridfolien im kalziierten Zustand (schematisch)

Eine neue Variante beim Laminieren von Einzelfolien stellt daher die Verwendung präkeramischer Polymere als Laminierpaste dar. Am Beispiel von Polysilazan wird in Abb. 4.3.1.3.8 deutlich, dass im Vergleich zu konventionellen Bindern bei der thermischen Zersetzung nur ein geringer Teil als flüchtige Bestandteile die Laminierpaste verlassen, über 80% des Polymers bleiben als kristallines Gerüst in den Laminierstellen zurück. Damit lassen sich in den Laminierschichten Gefüge einstellen, die denjenigen der Folie im gesinterten Zustand entsprechen oder je nach Anforderungsprofil sogar überlegen sind. Richtungsabhängige Eigenschaften sollen damit vermieden werden.

4.3.2 Plastische Formgebung

4.3.2.1 Rollerformgebung



Für die Herstellung rotationssymmetrischer Geschirrartikel ist die Rollerformgebung trotz Einführung der Presstechnik (Kap. 3.3.2) nach wie vor das dominierende Verfahren. Beim Überformen formt ein metallischer Rollerkopf eine auf eine Form (meistens aus Gips oder Polyurethan) aufgelegte Massescheibe zu einem Rohling, beim Einformen wird der Rollerkopf zur Herstellung von rotationssymmetrischen Hohlgeschirr in die Form hineingeführt (Abb. 4.3.2.1.1). Die Unterseite z.B. eines Tellers wird geprägt durch das Profil des Rollerkopfes, die Oberseite spiegelt die Gipsformoberfläche wieder. Bei Bechern oder Tassen liefert die Gipsform die Außenkontur, der Rollerkopf bestimmt Innenkontur und Wandstärke der Teile. Sobald der Rollerkopf die Masse berührt, wird diese durch Quetschen verformt. Ein Abschneider entfernt die über den Rand der Gipsform hinaus gequetschte Masse. Bei der Rollerformgebung werden plastische (bildsame Massen) mit Anlasswert verarbeitet, eine Voraussetzung für bleibende Verformung, da sich Formlinge sonst unter ihrem Eigengewicht verformen würden.

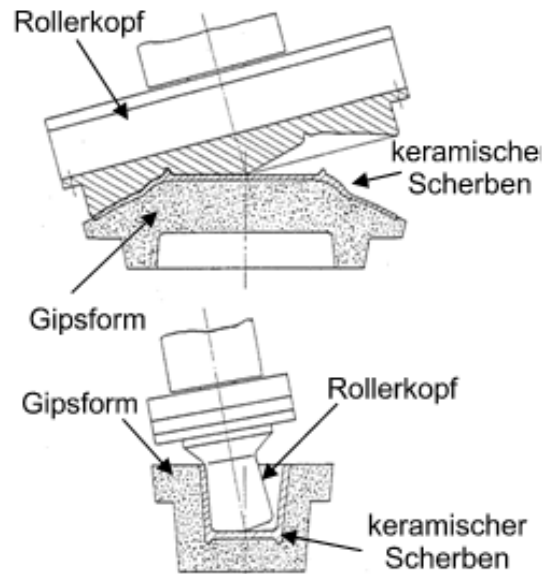


Abb. 4.3.2.1.1: Schematische Darstellung des Überformens (der Fuß des Tellers wird vom Rollerkopf gebildet) und des Einformens (die Innenseite des Bechers wird vom Rollerkopf gebildet) [56]

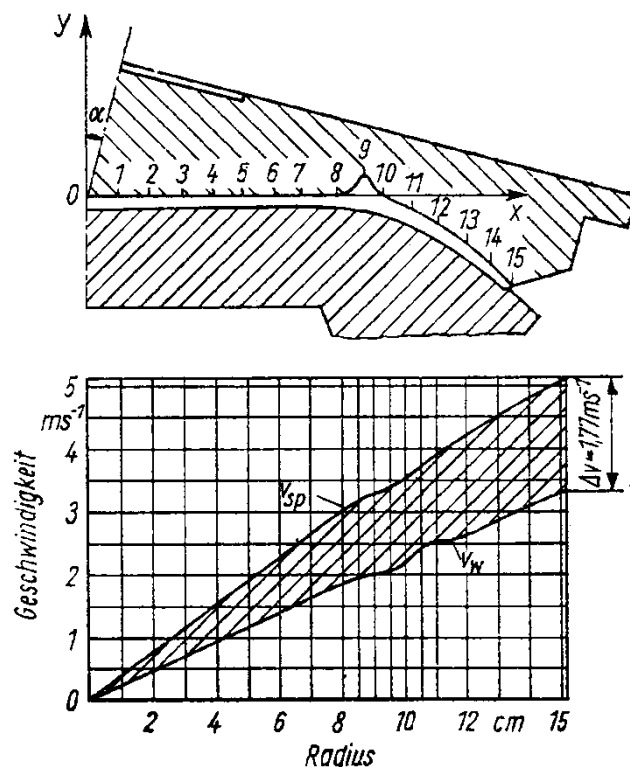


Abb. 4.3.2.1.2: Verteilung der Tangentialgeschwindigkeiten auf dem Profil der Tellerunterseite [58] v_w = Tangentialgeschwindigkeit der Werkzeuges, v_{sp} = Tangentialgeschwindigkeit der Spindel. (Durchmesser des Werkzeuges = 278mm, Kippwinkel des Werkzeuges = 15°, Drehzahl des Werkzeuges = 272min⁻¹, Durchmesser der Form = 272mm, Drehzahl der Form = 360min⁻¹)

Bei der Verarbeitung plastischer Massen sind hohe Deformationsgeschwindigkeiten von Vorteil, weil sich z.B. Porzellanmassen dann wie echte Flüssigkeiten verhalten und Textur und Rissbildung weitgehend vermieden werden kann [57]. Aus diesem Grund strebt man zwischen Rollerkopf und Spindel, die die Gipsform aufnimmt, hohe Differenzgeschwindigkeiten an, wobei sich beide gleichläufig drehen. Beim Überformen sind wegen auftretender Fliehkräfte dieser Forderung Grenzen gesetzt. Typische Drehzahldifferenzen liegen bei Tellern und Schalen mit Durchmessern von 11 bis 24 cm zwischen 80 und 180 min^{-1} [57]. Dadurch ergeben sich Tangentialgeschwindigkeitsdifferenzen an der Telleraußenseite von max. 1,77 m/s (Abb. 4.3.2.1.2). Die Forderung plastischer Massen mit hoher Scherrate zu verarbeiten, lässt sich am besten beim Einformen realisieren. Dort liegen die Drehzahldifferenzen üblicherweise bei 1000 - 1200 min^{-1} [57].

Um ein Ankleben der plastischen Masse an der Rollerschablone zu vermeiden, werden die Rollerköpfe beheizt. Dadurch bildet sich ein Dampffilm zwischen Rollerkopf und Masse, der zusätzlich das Fließverhalten verbessert. Hintergriffige Innenkonturen können gefertigt werden, wenn beim Einformen entweder durch eine Rollerkopf- oder durch eine Spindelverschiebung ein Seitenhub erreicht wird. Eine ausführliche Beschreibung von Maschinenparametern und Einflussgrößen bei der Formgebung finden sich bei Seegerer [56] und Hülsenberg [57].

4.3.2.2 Extrudieren



Videoclip: Extrusion

Die Extrusion plastischer keramischer Massen wird zur Herstellung von Bauteilen mit definiertem Querschnitt genutzt, deren Länge durch Abschneiden eines Massestranges bestimmt wird. Die plastische Masse gelangt über einen Aufgabetrichter und die Homogenisierungsschnecke in die Presse. In einer Vakuumkammer wird die Masse evakuiert und von der Förderschnecke durch das Mundstück gefördert (Abb. 4.3.2.2.1). Grundlegende Arbeiten über die Wirkungsweise von Schneckenpressen finden sich in [59] und [60]. Je nach Mundstückgeometrie werden mit diesem Verfahren Massehubel als Vorstufe für die Herstellung von Isolatoren und Geschirrdrehteilen gefertigt oder aber durch Verwendung geeigneter Einsätze Ziegel, Fliesen, Rohre, Substrate oder „Honeycomb“ Katalysatorträgerstrukturen extrudiert.

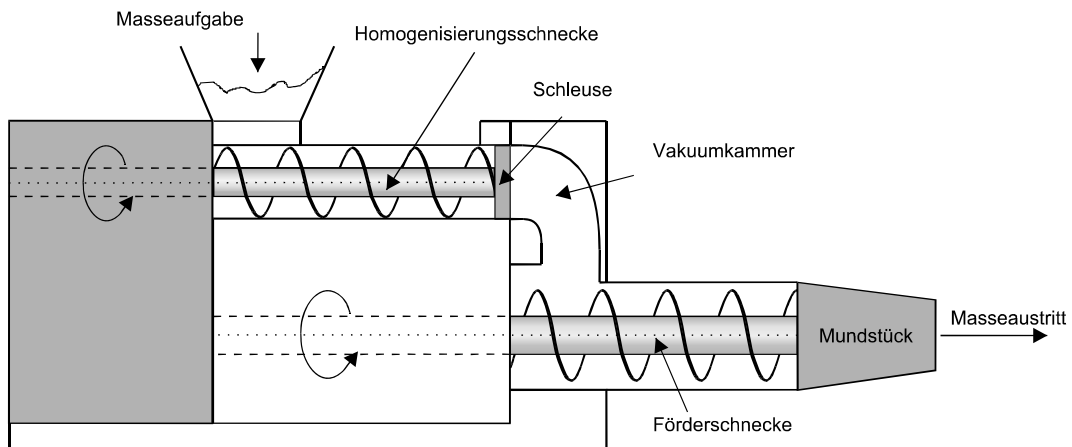


Abb. 4.3.2.2.1: Schematische Darstellung eines Extruders

Siliciumkarbid		Aluminiumoxid		Elektroporzellan	
SiC	50	Al ₂ O ₃	46	Quarz	16
Hydroxyethylcellulose	6	Ball Clay	4	Feldspat	16
Polyethylenglykol	2	Methylcellulose	2	Kaolin	16
H ₂ O	42	H ₂ O	48	Ball Clay	16
				CaCO ₃	<1
				H ₂ O	36

Abb. 4.3.2.2.2: Zusammensetzung extrudierfähiger keramischer Massen in Vol.-% [2]

Die Plastifizierung der Rohstoffe erfolgt bei ton- bzw. kaolinhaltigen Massen durch Wasser und evtl. geringfügige Verflüssigermengen. Oxidische und nichtoxidische keramische Rohstoffe werden durch wässrige und nichtwässrige Bindersysteme plastifiziert. Drei typische Beispiele extrudierfähiger keramischer Massen zeigt Abb. 4.3.2.2.2.

Für die Praxis von Bedeutung ist der Massedurchsatz und der Druckverlauf im Mundstücksbereich der Presse. Nach Pels-Leusden [61] beträgt der theoretische Durchsatz einer Schneckenpresse.

$$\dot{V}_{\max} = \frac{\pi^2 D_s^3}{4} \left(1 - \frac{d_k^2}{D_s^2} \right) n \sin \beta \cos \beta$$

- mit
- \dot{V}_{\max} = max. theoretischer Durchsatz
 - D_s = Schneckendurchmesser
 - d_k = Nabendurchmesser
 - β = mittlerer Schneckensteigungswinkel
 - n = Schneckendrehzahl

Dass in der Praxis nur weniger als 40% des theoretischen Durchsatzes erreicht werden, hängt mit Relativbewegungen zwischen Masse und Schnecke bzw. Zylinderwand und dadurch entstehenden Schlupf zusammen.

Nach Reed [2] errechnet sich im zylindrischen Teil der Förderschnecke für stationäres laminares Fließen der Masse die Scherspannung bei der radialen Position r zu:

$$\tau = r (P_1 - P_2) / 2L$$

wobei $\Delta P/L$ die axiale Druckdifferenz für ein Zylindersegment der Länge L darstellt. Die maximale Scherspannung ergibt sich an der Zylinderwand, wenn $r = R$

$$\tau_{\text{Wand}} = R \cdot \Delta P / 2 L.$$

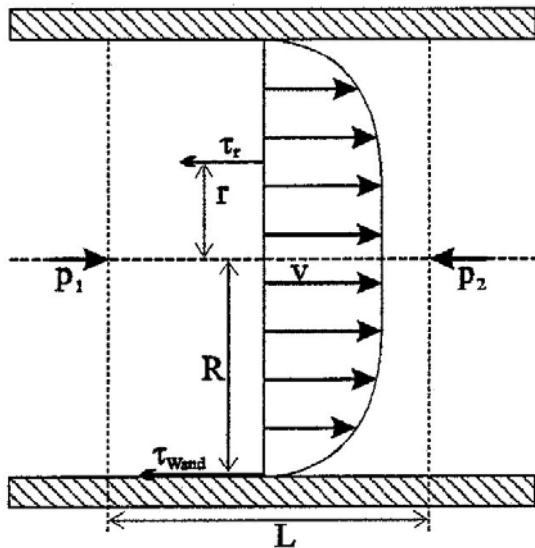


Abb. 4.3.2.2.3: Fließgeschwindigkeitsprofil im zylindrischen Teil der Förderschnecke eines Extruders

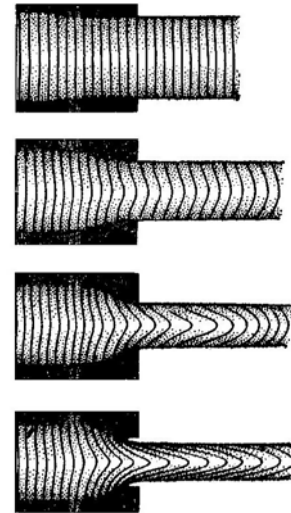


Abb. 4.3.2.2.4: Fließtexturen bei Reduzierung des Strangquerschnitts [62]

Damit stellt sich das in Abb. 4.3.2.2.3 dargestellte Fließgeschwindigkeitsprofil ein. In der Mitte des Massestranges, wo die Scherspannung kleiner ist als der Anlaßwert der plastischen Masse, ist die Fließgeschwindigkeit konstant, hier tritt keine plastische Verformung auf.

Der Geschwindigkeitsunterschied zwischen Zylinderwand und Massestrangmitte wird um so größer, je stärker der Strangquerschnitt im Mundstück reduziert wird (Abb. 4.3.2.2.4) [62].

Eine zu starke konische Verjüngung des Mundstückquerschnitts fördert daher die Ausbildung von Texturen im Massestrang.

Bei einer Austrittsgeschwindigkeit v des Massestranges ist eine Druckdifferenz ΔP notwendig, die sich für einen kreisförmigen Querschnitt nach [2] errechnet zu

$$\Delta P = 2 \ln (D_0/D) [\tau_b + k'_b (v/D)^n] + (4L/D) [\tau_f + k_f v^m]$$

- mit
- D_0 = Zylinderdurchmesser
 - D = Durchmesser am Mundstückaustritt
 - τ_b = Anlaßwert der Masse
 - τ_f = Scherspannung an der Mundstückwand
 - k'_b, k_f = Geschwindigkeitskonstanten
 - n, m = Faktoren für die Strukturviskosität im Innern und an der Wand
 - L = Länge des betrachteten Segments

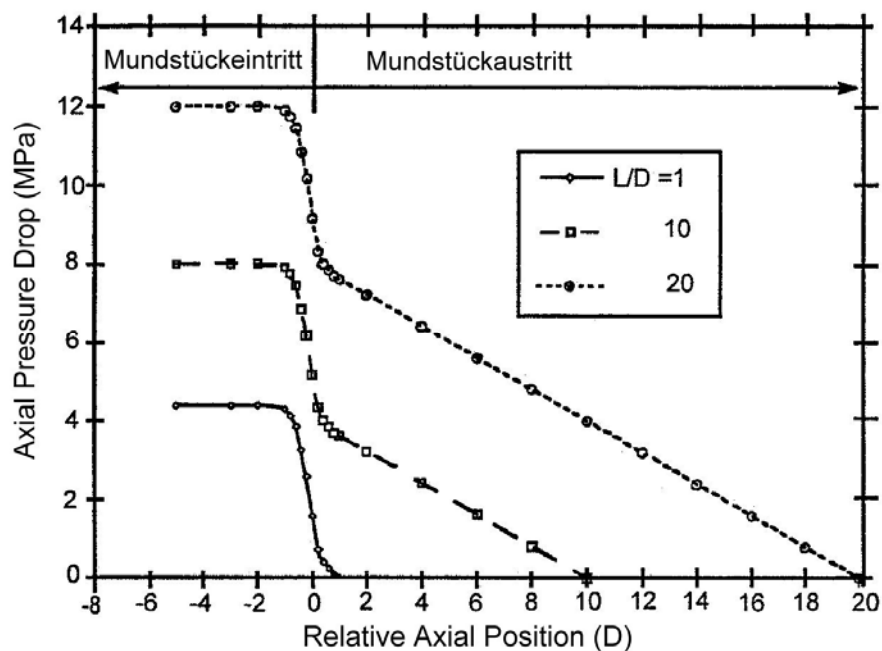


Abb. 4.3.2.2.5: Änderung des Extrusionsdruckes bei unterschiedlichem Längen/ Durchmesser-Verhältnis des Mundstückes [2]

Beim Übergang des Schneckenzyllinders in das Mundstück stellt sich ein Druckabfall ein, der die Arbeit widerspiegelt, um das Material auf den kleineren Durchmesser zu deformieren. Der Druckverlust im Mundstück reflektiert die notwendige Arbeit, um Reibungskräfte zum Gleiten der Masse zu überwinden. Der Druckabfall ist abhängig von dem rheologischen Verhalten der Masse und von den geometrischen Verhältnissen des Extruders. Abb. 4.3.2.2.5 zeigt exemplarisch den axialen Druckabfall für verschiedene L/D-Verhältnisse des Mundstückes.

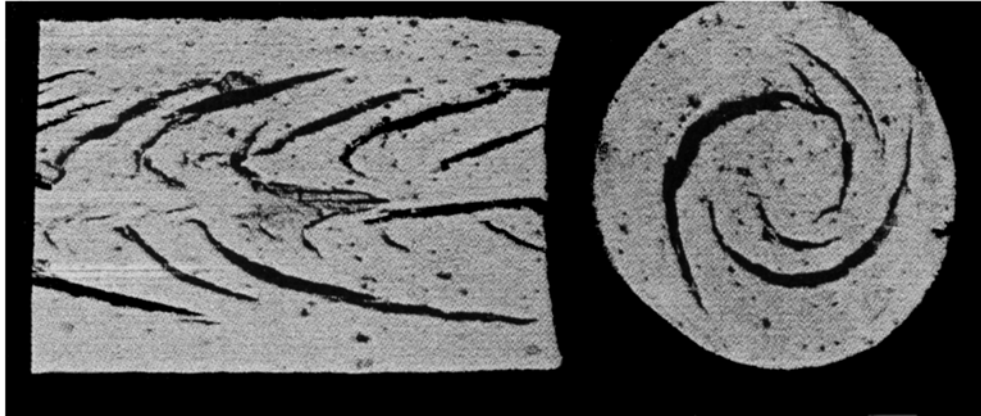


Abb. 4.2.3.2.2.6: Typische longitudinale (links) und transversale (rechts) Extrusionsfehler in einem extrudierten Massestrang [63]

Die komplizierten Druckverhältnisse und Relativbewegungen im Extruder führen zu Texturen in den extrudierten Teilen. Vor allem in tonmineralhaltigen Massen entstehen durch Ausrichtung der Teilchen Mikrot Texturen. S-förmige Makrotexturen, die sich korkenzieherartig ziehen (Abb. 4.3.2.2.6), rühren von der Schneckendrehung her und führen meist zu totaler Zerstörung der Bauteile bei der anschließenden Trocknung. Eine für jede Zusammensetzung exakte Abstimmung zwischen rheologischen Eigenschaften der Masse und Maschinenparametern ist daher zur Vermeidung von Herstellungsfehlern notwendig.

4.3.2.3 Spritzgießen



Animation: Spritzgießen

Spritzgießen ist ein Verfahren zur Herstellung kleiner Bauteile mit komplexer Geometrie und geringen Wandstärken in großen Stückzahlen. Typische spritzgegossene Bauteile sind Kerne für die Metallgießerei, Fadenführer, Wendeschneidplatten, Schweißdüsen und Turboladerrotoren. Zur Plastifizierung der Massen werden keramische Pulver mit Bindern, Plastifizierern und Gleitmitteln homogenisiert. Letzteres geschieht in beheizbaren Mischern oder Knetern oberhalb der Schmelztemperaturen der organischen Additive. Die hohen Scherspannungen, die zum Mischen und zur Dispersion von Agglomeraten notwendig sind, führen zu großen Drehmomenten im Mischer und häufig zu deutlichem Abrieb der metallischen Komponenten. Typische Bindersysteme für das Spritzgießen keramischer Massen sind in Abb. 4.3.2.3.1 zusammengestellt. Ausführliche Informationen zur Spritzgusstechnik finden sich in [63-68].

Binder	Plastifizierer	Gleitmittel
Thermoplaste:	Methylethylketon	Stearinsäure
Polyethylen	Ethylenvinylacetat	Ölsäure
Polypropylen	Ethylenacrylsäure	Butylstearat
Polystyrol		
Wachse:		
Paraffin		
Epoxy		
Mikrokristallin		

Abb. 4.3.2.3.1: Bindersysteme für den Spritzgießprozess

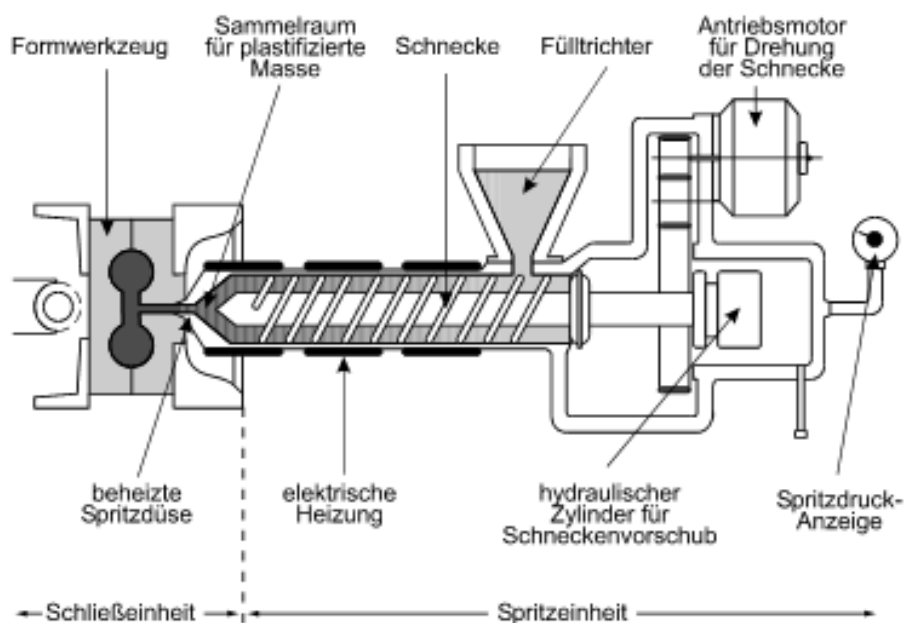


Abb. 4.3.2.3.2: Schematische Darstellung des Spritzgießprozesses

Die homogenisierte Masse mit bis zu 50 Vol.-% organischen Additiven wird abgekühlt und dabei durch die Schnecken oder Sigmarotoren granuliert. Dieses Granulat wird über den Fülltrichter der beheizbaren Spritzgussmaschine zugeführt (Abb. 4.3.2.3.2).

Das vom Aufgabetrichter aufgenommene Granulat wird im beheizten Zylinder plastifiziert und von der als Förder- und Druckorgan wirkenden Schnecke in das formgebende Werkzeug gespritzt. Die Temperaturzonen des beheizbaren Plastifizierzylinders richten sich nach den Tropfpunkten und dem Viskositätsverlauf der verwendeten organischen Komponenten. Sie liegen je nach Fließverhalten der Pulver und dem Gehalt an organischen Bestandteilen zwischen 440 und 510 K.

Die Werkzeugtemperatur liegt unterhalb der Erstarrungspunkte der Kunststoffe, so dass die plastische Masse erstarrt und entformt werden kann. Sie sollte so gewählt werden, dass die Fließfähigkeit der Masse so lange erhalten bleibt, bis die Werkzeugform vollständig gefüllt ist. Durch hohe Werkzeugtemperaturen können somit Inhomogenitäten über den Probenquerschnitt und Presskegel verhindert werden. Andererseits muss diese Temperatur soweit unterhalb des Erstarrungspunkts der niedrigstschmelzenden organischen Komponente liegen, dass eine Blasenbildung an der Oberfläche der Proben nach dem Entformen verhindert wird. Um diesem Kompromiss gerecht zu werden, liegen die Werkzeugtemperaturen üblicherweise zwischen 310 und 330 K.

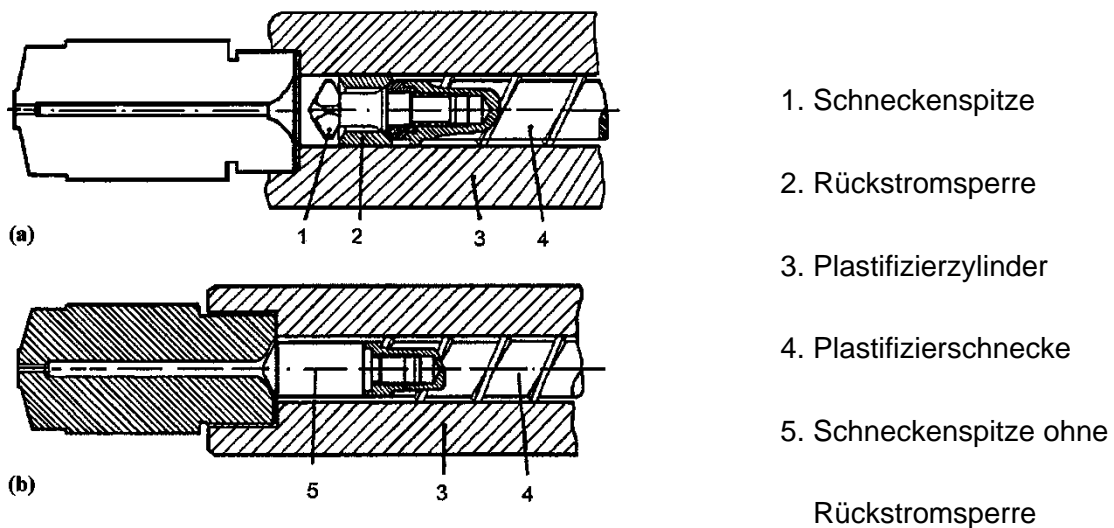


Abb. 4.3.2.3.3: (a) Schneckenspitze mit Rückstromsperre, Zylinder mit offener Düsen.
 (b) Schneckenspitze ohne Rückstromsperre, Zylinder mit offener Düsen

Je nach Fließverhalten der Masse werden Schnecken mit unterschiedlichen Geometrien verwendet. Bei hohen Kunststoffgehalten und Pulvern mit relativ breiter Kornverteilung können wegen der guten Fließfähigkeit der Gemenge konventionelle Thermoplastschnecken mit Kompressionszone und Rückstromsperre verwendet werden (Abb. 4.3.2.3.3 oben). In der Kompressionszone im vorderen Teil der Schnecke nimmt deren Kerndurchmesser zu, wodurch eine zusätzliche homogenisierende Wirkung erreicht wird. Die Rückstromsperre verhindert beim Einspritzvorgang, daß das Material nach hinten weggedrückt wird.

Bei der Verwendung von Pulvern mit sehr enger Kornverteilung oder bei sehr niedrigen Kunststoffgehalten werden wegen der schlechten Fließfähigkeit der Gemenge Duromerschnecken ohne Kompressionszone und ohne Rückstromsperre eingesetzt (Abb. 4.3.2.3.3 unten). Aufgrund der größeren Zwischenräume zwischen Schneckenkern bzw. Schneckenspitze und Zylinderwand lassen sich auch schlecht fließfähige Pulver verspritzen.

Bei Massen mit schlechtem rheologischen Verhalten erfolgt außerdem das Einspritzen in das Werkzeug nicht senkrecht zur Trennfläche, wie in Abb. 4.3.2.3.2 dargestellt, sondern es wird durch vertikale Anordnung des Plastifizierzylinders in die Trennebene des Werkzeugs gespritzt. Durch diese Anordnung entfallen unnötige Umlenkanäle im Werkzeug, in denen die Masse zu Entmischungen neigt. Die Homogenität der gespritzten Proben kann weiterhin über die Optimierung der Einspritzgeschwindigkeit und des Einspritzdrucks verbessert werden.

Das Drehmoment, die Drehzahl und die Geometrie der Schnecke beeinflussen den Materialtransport und vermitteln die notwendigen Scherspannungen zur Homogenisierung der Masse. Das Drehmoment T_x für einen bestimmten Schneckendurchmesser D_x kann aus einem bekannten Drehmoment T_o bei gegebener Drehzahl D_o berechnet werden [64].

$$T_x = T_o (D_x / D_o)^{2,7}$$

Der Massedurchsatz ist im wesentlichen von der Ganghöhe h der Schnecke, dem Gangwinkel θ , dem Zylinderdurchmesser D und der Drehzahl N der Schnecke abhängig.

$$Q = \frac{\pi^2}{2} D^2 N h \sin\theta \cos\theta$$

wobei von diesem Durchsatz ein druckabhängiger Masserücktransport im Schneckenzyylinder und ein gewisser Leckagematerialfluß abgezogen werden muß.

Andererseits nimmt die Scherrate, die für die Homogenisierung wichtig ist, im Einzugsbereich der Schnecke nach [64] nachfolgender Beziehung zu:

$$\dot{\gamma} = \frac{D N}{h}$$

mit $\dot{\gamma}$ = Scherrate
 D = Schneckendurchmesser
 N = Schneckendrehzahl
 h = Ganghöhe

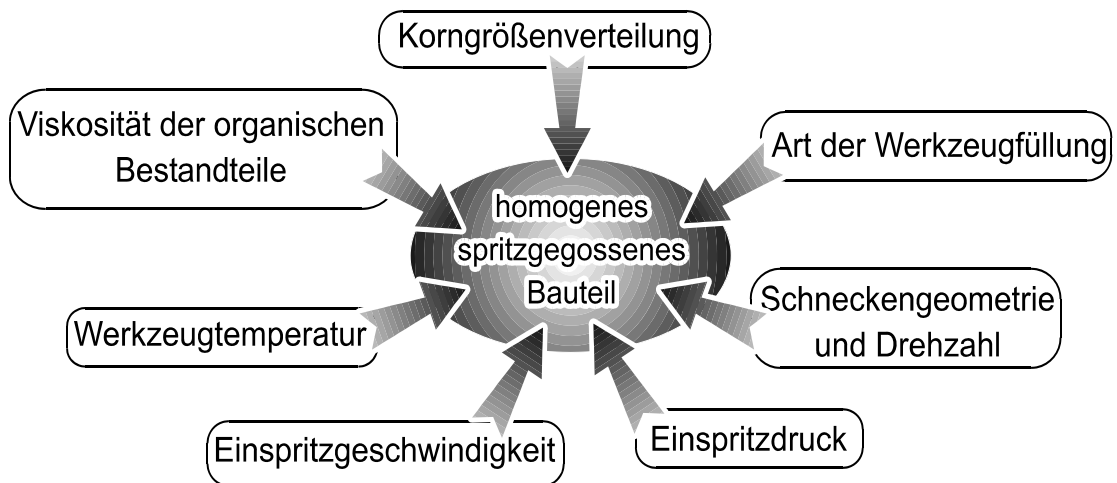


Abb. 4.3.2.3.4: Optimierungsparameter beim Spritzgießen

Für niedrigviskose Materialien werden daher, wie bereits erwähnt, geringe Ganghöhen (Kompressionszone), für höherviskose Massen größere Ganghöhen (Duroplastschnecken) gewählt. Der Einfluss der Schneckengeometrie auf den Durchsatz und die Homogenität der Bauteile ist in [64] ausführlich beschrieben. Die Homogenität der gespritzten Bauteile kann weiterhin über die Optimierung der Einspritzgeschwindigkeit und des Einspritzdrucks verbessert werden. Abb. 4.3.2.3.4 zeigt die zu beeinflussenden Parameter beim Spritzgießen.

Ein sehr entscheidender Verfahrensschritt bei der Herstellung spritzgegossener keramischer Bauteile ist das Ausheizen der organischen Additive. Bis zu 50 Vol.-% Binder, Plastifizierer und Gleitmittel müssen aus dem Grünkörper vor dem Sintervorgang ausgetrieben werden. Je nach Wandstärke kann das Austreiben der Additive von einigen Stunden bis zu mehreren Wochen dauern. Im Vakuum (bevorzugt vor allem bei Nichtoxidkeramiken) schätzt German [65] die Ausheizzeit ab zu

$$t = \frac{22,5 H^2 (1 - E^2) P G}{[E^3 D^2 F (P^2 - P_o^2)]}$$

- mit
- H = Bauteilwandstärke
 - E = Porenanteil
 - P = Druck an der Binder-Dampf-Grenzfläche
 - G = Viskosität des Dampfes
 - D = Teilchendurchmesser
 - F = Verhältnis des Volumens des Binders im festen und im gasförmigen Zustand bei einem Druck P
 - P_o = externer Gasdruck

Diese Gleichung beinhaltet mehrere Vereinfachungen, zeigt aber deutlich die quadratische Abhängigkeit zwischen Ausheizzeit t und Bauteilwandstärke H .

Beim Ausheizen flüssiger organischer Bestandteile in einem Pulverbett beeinflussen Kapillarkräfte die Geschwindigkeit des Binderverlustes. Dieses Verfahren bietet sich z.B. beim Einsatz niedrigviskoser Wachse an. Die treibende Kraft für das Austreiben der flüssigen Additive ist die Schwerkraft und Kapillarkräfte gemäß [2]

$$\Delta P = 2 \gamma_{LV} \left(\cos \theta_1 / R_1 - \cos \theta_2 / R_2 \right)$$

wobei γ_{LV} = Oberflächenspannung der organischen Flüssigkeit
 θ_1, θ_2 = Benetzungswinkel der Flüssigkeit im Bauteil und Pulverbett
 R_1, R_2 = Porenradius im Bauteil und im Pulverbett

Die Ausheizzeit nach diesem Verfahren wurde wiederum von German [65] abgeschätzt zu

$$t = 4,5 \left[\frac{(1 - E_c)^2 G H^2 D_w}{E_c^3 W D_c (D_c - D_w)} \right]$$

mit E_c = Porenanteil des Bauteils
 G = Viskosität der organischen Flüssigkeit
 H = Bauteilwandstärke
 D_w = Teilchendurchmesser des Pulverbetts
 W = Binder-Dampf-Oberflächenenergie
 D_c = Teilchendurchmesser im Bauteil

Das Austreiben der Organik auf diesem Weg geschieht also umso schneller, je größer der Porenanteil im Bauteil, je geringer die Viskosität des Binders und die Wandstärke des Bauteils und je größer die Differenz der Teilchengrößen zwischen Bauteil und Pulverbett ist.

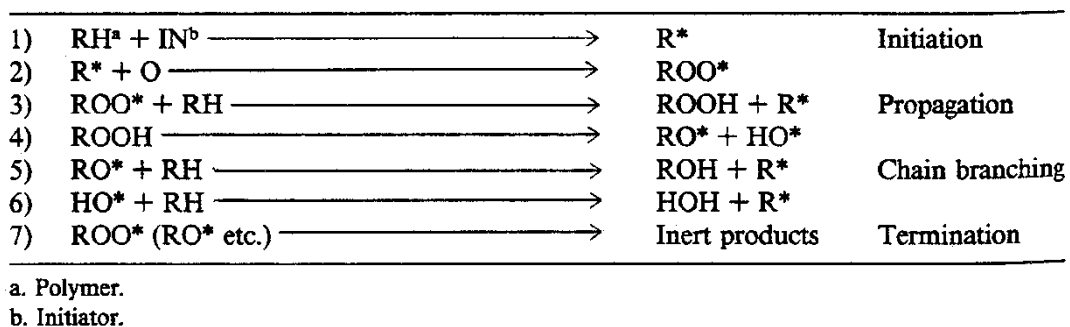


Abb. 4.3.2.3.5: Oxidationsverlauf von Polymeren [64]

Bei oxidationsempfindlichen Materialien wird zum Austreiben organischer Additive die thermische und oxidative Zersetzung genutzt. Hierbei spielen Verdampfungs-, Diffusions- und Strömungsvorgänge eine Rolle ähnlich dem keramischen Trocknungsprozess. Mutsuddy [64] beschreibt die Oxidation der Polymere als Serie chemischer Reaktionen gemäß Abb. 4.3.2.3.5.

In einer ersten Reaktion entstehen bei Wärmezufuhr innerhalb des Polymers Radikale (Gleichung 1), die später mit Sauerstoff zu einem Peroxyradikal reagieren(2), das seinerseits mit Wasserstoff anderer Polymere Hydroperoxid und ein weiteres Radikal bildet (3). Dieses zweite Radikal reagiert wiederum gemäß Gleichung (2) und (3). Diese Kettenreaktion kann vielfach wiederholt werden. Hydroperoxid ist instabil und zerfällt in Radikale (4), die mit Wasserstoff anderer Moleküle neue verzweigte Ketten bilden (5) und (6). Der Prozess ist beendet, wenn die Radikale in inerte Produkte disproportionieren.

Ein Teil des Binders verlässt das poröse Bauteil über die flüssige Phase, der Rest als gasförmiges Reaktionsprodukt. Treibende Kräfte für das Ausheizen der Binder sind Druckdifferenzen im Fall des Binderaustritts über die flüssige Phase oder Konzentrations- bzw. Dampfdruckdifferenzen und damit Diffusionsprozesse beim Austritt über die Gasphase. In diesem Falle ist die Knudsen-Diffusion in Kapillaren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Austreten der gasförmigen Reaktionsprodukte aus dem porösen Formteil.

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass der Porendurchmesser D , der sich nach dem Ausheizen der Binder einstellt, abhängig ist vom Teilchendurchmesser R der spritzgegossenen Pulver: Nach Wada und Oyama [66] ist

$$D = (0,3 - 0,4) R \quad \text{für Siliciumnitrid}$$

$$D = (0,2 - 0,3) R \quad \text{für Siliciumcarbid}$$

Um Defekte beim Ausheizen zu vermeiden, ist es in der Praxis wichtig, dass Oxidation und Zersetzung der Binder, Plastifizierer und Gleitmittel nicht bei derselben Temperatur beginnen. Der Gewichtsverlust sollte sich möglichst über einen großen Temperaturbereich erstrecken (Abb. 4.3.2.3.6).

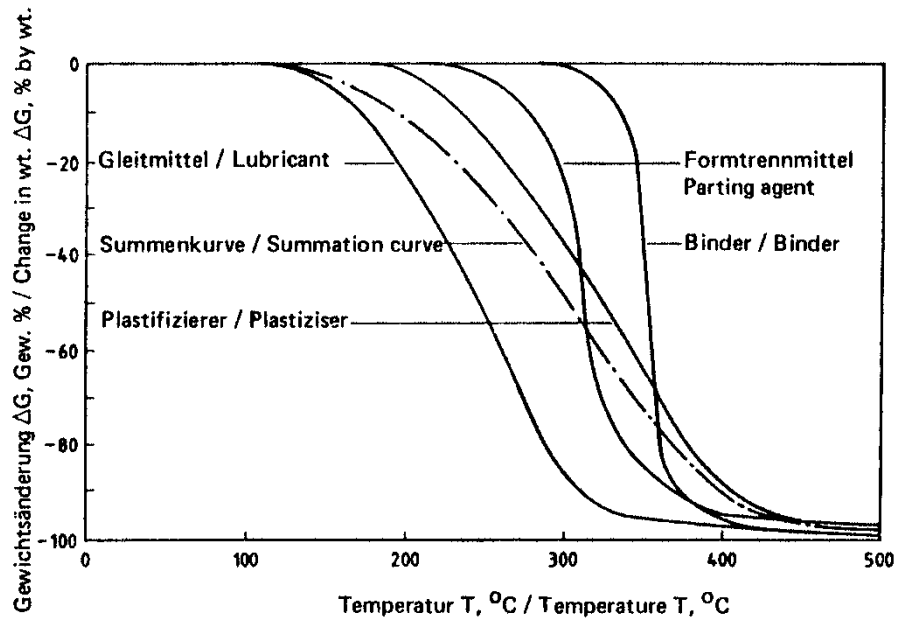
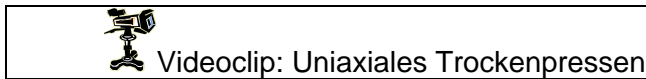


Abb. 4.3.2.3.6: Ausheizverhalten organischer Bestandteile aus spritzgegossenen Bauteilen

4.3.3 Pressverfahren

4.3.3.1 Uniaxiales Trockenpressen



Videoclip: Uniaxiales Trockenpressen

Unter dem Begriff Trockenpressen wird allgemein die Verdichtung von Pulvern oder Granulaten zwischen zwei Stempeln in gehärteten Metallmatrizen in axialer Richtung verstanden (Abb. 4.3.3.1.1).

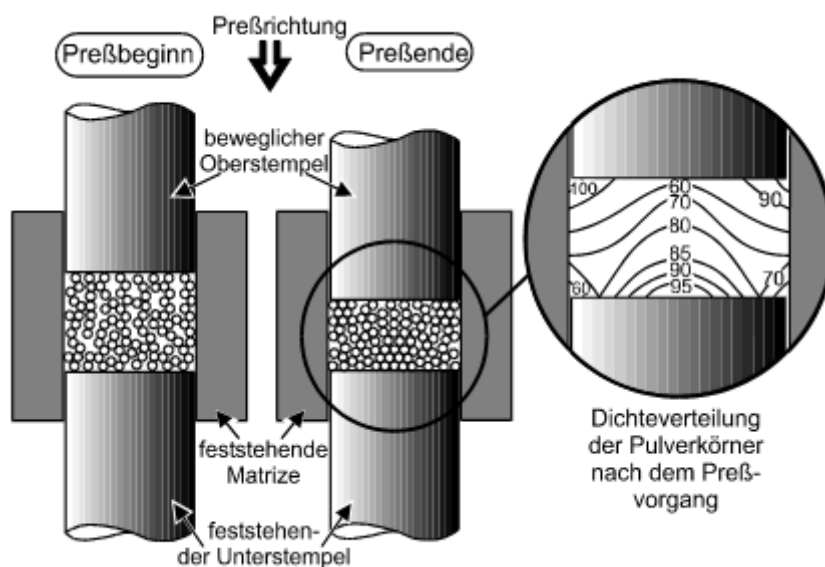


Abb. 4.3.3.1.1: Schematische Darstellung des Trockenpressens

Dieses Verfahren lässt nur vergleichsweise einfache Geometrien zu und wird bei der Herstellung magnetischer und dielektrischer Bauteile, bei Aluminiumoxidsubstraten, Wendeschneidplatten, Sensoren, feuerfesten Artikeln, Schleifscheiben, Steatitisolationskörper und in der Fliesenproduktion eingesetzt. Nach dem Füllen des Werkzeugs erfolgt die Verdichtung und das Auswerfen der Teile. Die Verdichtung wird im Allgemeinen durch eine Pressdruck-Pressdichte-Kurve beschrieben und in drei Bereiche gegliedert [69]. Im ersten Bereich der Verdichtung werden die Teilchen in Pressrichtung verschoben, die Verdichtung erfolgt durch Gleit- und Orientierungsvorgänge. Die Gleitvorgänge werden begünstigt durch organische Additive, die den Pulvern üblicherweise vor oder während der Granulierung zugegeben werden (Abb. 4.3.3.1.2).

Additiv	Konzentration (Gew.-%)
Polyvinylalkohol	83,1
Glycerol	8,3
Ethylenglykol	4,1
Verflüssiger	4,1
Benetzungsmittel	0,2
Entschäumer	0,2

Abb. 4.3.3.1.2: Organische Additive für ein sprühgetrocknetes keramisches Granulat [2]

Die Gesamtkonzentration an Presshilfsmitteln liegt in der Regel zwischen 1 und 5 Gew.-%. Im zweiten Bereich werden Agglomerate zerstört, im dritten kommt es teilweise zu plastischer Deformation. Die Pressdichte nimmt im ersten Bereich fast linear mit dem Pressdruck zu, zeigt dann aber einen stark degressiven Verlauf. Basierend auf den Modellen von Fischmeister und Arzt [70] und Helle, Easterling und Ashby [71] haben Oberacker et al. [40] unter Einbeziehung der Bestimmung der Einzelgranulatfestigkeit die Pressdruck-Pressdichte-Kurve mit folgenden Beziehungen beschrieben:

$$P = 3 D^2 \frac{(D - D_o)}{(1 - D_o)} \frac{1}{20} \left[5 + 6 (5 D - 6 D_B)^2 \right] \sigma_{yg} \quad \text{für } [D_o < D < 0,9]$$

$$P = \frac{2}{3} \ln \left(\frac{1}{1 - D} \right) \frac{1}{20} \left[5 + 6 (5 D - 6 D_B) \right] \sigma_{yg} \quad \text{für } [0,9 < D < 1]$$

mit P = Pressdruck

- D_o = Ausgangsdichte des Pulverbettes bezogen auf die Ausgangsdichte der Einzelgranalien
 D = aktuelle Dichte des Pulverpresslings bei Druck P bezogen auf die Ausgangsdichte der Einzelgranalien
 σ_{yg} = druckabhängige Fließgrenze des Granulats aus der Einzelgranulatprüfung
 D_B = Äquivalentdichte beim Granulatbruch

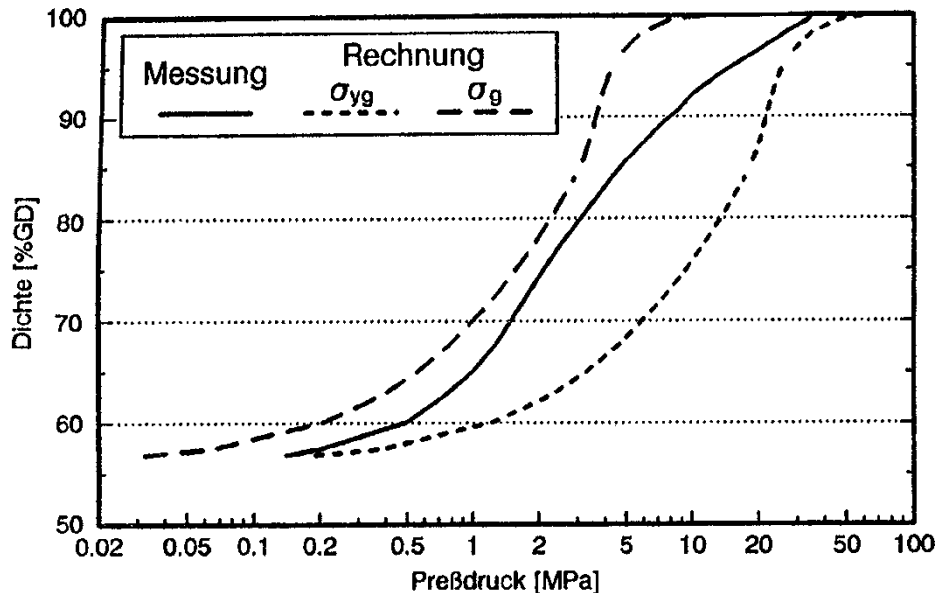


Abb. 4.3.3.1.3: Vergleich der experimentellen Pressbarkeitskurve mit Rechnungen auf der Basis von Granulatfestigkeit bzw. -Druckfließgrenze (PVA/PEG = 40/60) [40]

Für ein Al_2O_3 -Fließbettsprühgranulat mit Polyvinylalkohol (PVA) und Polyethylenglycol (PEG) als Gleitmittel konnten sie unter Annahme gewisser Vereinfachungen, wie z.B. Inkompressibilität der Einzelgranalien, zeigen (einmal mit Granulatfestigkeit σ_g , einmal mit Einzelgranulat Druckfließgrenze σ_{yg} ermittelt), dass die Pressbarkeitskurve aus der Einzelgranulatcharakteristik sehr gut vorausberechnet werden kann (Abb. 4.3.3.1.3).

Alle diese Überlegungen gehen von einer gleichmäßigen Verdichtung des Bauteilquerschnitts aus. In Abhängigkeit vom Verhältnis Durchmesser/Höhe ergeben sich allerdings Dichteverteilungen (Abb. 4.3.3.1.2), die beim Sintern zum Verzug der Bauteile führen. Diese ungleichmäßige Verdichtung ist auf Reibung zwischen den Körnern, Reibung zwischen Pulverteilchen und Matrize sowie unterschiedliche Verdichtungswege einzelner Granalien zurückzuführen. In der Praxis wirkt man diesen Gegebenheiten durch Modifizierung der organischen Additive und aufeinander abgestimmte Bewegung von Ober- und Unterstempel entgegen. Drumm et al. [72] bestimmen dazu in instrumentierten Presswerkzeugen mit Druck- und Wegsensoren Radialdrücke sowie Ober- und Unterstempelwege. Darüber hinaus muss bei

der Werkzeugauslegung die Rückdehnung trocken gepresster Artikel in axialer und radialer Richtung berücksichtigt werden.

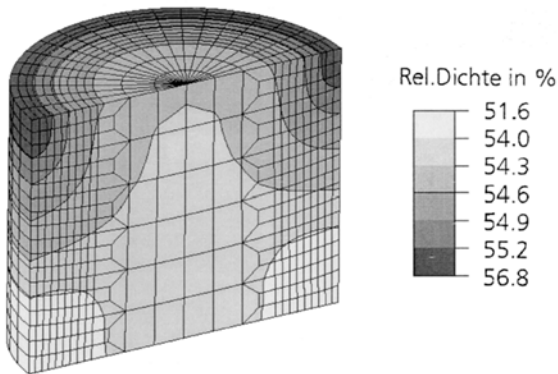


Abb. 4.3.3.1.4: Dichteverteilung in der oberen Hälfte eines trocken-gepressten Zylinders (Axial-schnitt durch die Mitte des Zylinders) [72].

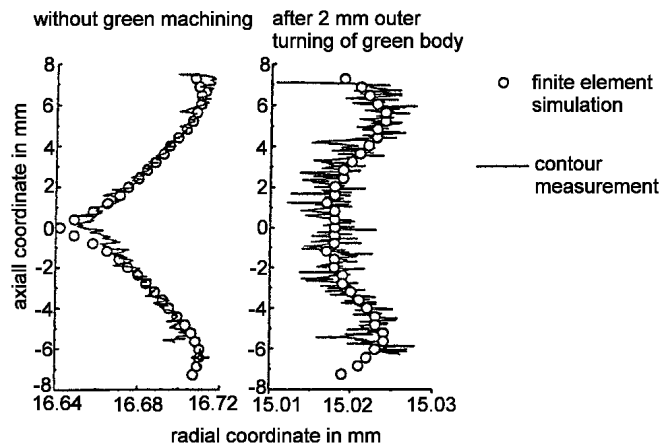





Abb. 4.3.3.1.5: Vergleich der vorhergesagten Kontur eines bearbeiteten und eines unbearbeiteten trockengepressten und gesinterten Zylinders mit experimentellen Ergebnissen [72]

Um die Werkzeugauslegung zu beschleunigen wird heute mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente in Verbindung mit geeigneten Werkstoffgesetzen für Pressen und Sintern die Bauteilherstellung simuliert [73]. Die Kenntnis der Dichteverteilung ermöglicht unter Berücksichtigung der mathematischen Beschreibung der Sinterkinetik die Berechnung des Sinterverzugs (Abb. 4.3.3.1.4 und 4.3.3.1.5). Der hohe Zeitaufwand und die hohen Kosten der trial-and-error-Methoden können mit dieser Technik deutlich reduziert werden.

4.3.3.2 Isostatisches Pressen

	Animation: Isostatisches Nassmatrizen Pressverfahren
	Animation: Isostatisches Trockenmatrizen Pressverfahren
	Videoclip: Trockenisostatisches Tellerpressen

Produkte mit großem Längen/Durchmesser Verhältnis komplizierter Gestalt oder großem Volumen können häufig nicht trockengepresst und müssen daher isostatisch verdichtet werden. Bei diesem Verfahren wirkt der Druck allseitig gleichförmig auf das zu verdichtende Granulat. Als Druckmedium wirken Flüssigkeiten, wobei das zu verdichtende Granulat durch eine elastische

Formenhülle vom Druckmedium getrennt ist. Diese Hülle (meist Gummi oder flexible Polymere) muss den Druck möglichst gleichmäßig übertragen.

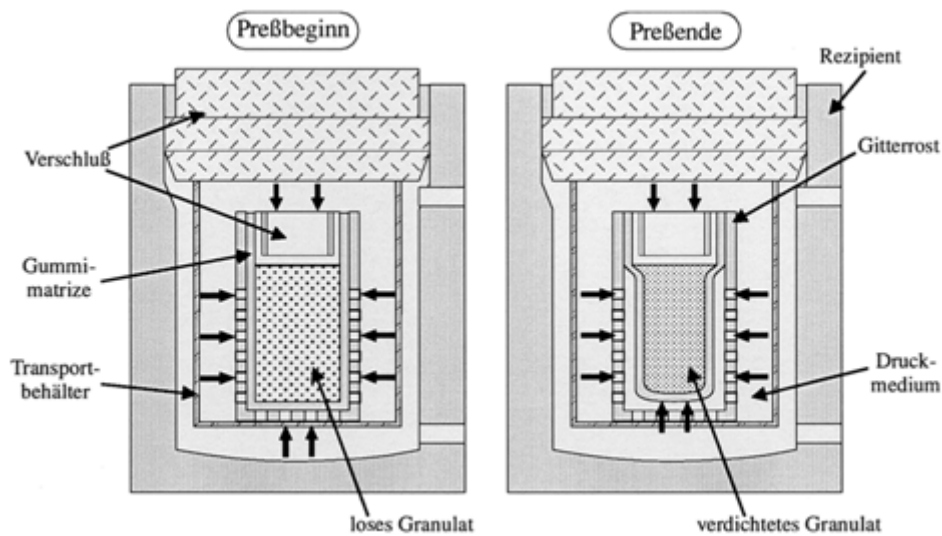


Abb. 4.3.3.2.1: Schematische Darstellung des isostatischen Nassmatrizenpressverfahrens

Beim Nassmatrizenverfahren (Abb. 4.3.3.2.1) werden flexible Formen mit Granulat auf Rütteltischen gefüllt, häufig evakuiert und abgedichtet. Anschließend werden diese Formen in einem mit Flüssigkeit gefüllten Druckbehälter bei Drücken bis 400 MPa verdichtet. Nach der Druckentlastung können die verdichteten Teile entformt werden. Zur Herstellung von Hohlkörpern wird das Granulat auf runde Metallstäbe aufgespresst. Aufgrund der Rückfederung beim Druckentlasten kann das Metallteil, das die Innenkontur des Hohlkörpers bildet, herausgezogen werden.

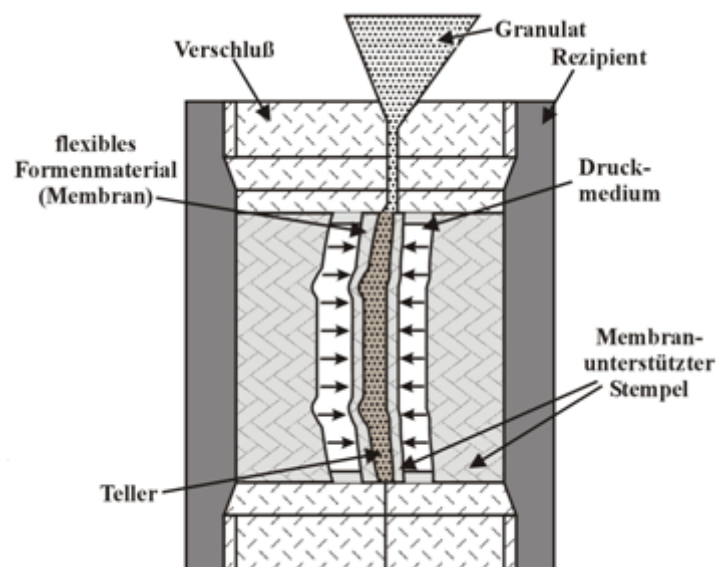


Abb. 4.3.3.2.2: Schematische Darstellung des Trockenmatrizenpressverfahrens

Beim Trockenmatrizenverfahren (Abb. 4.3.3.2.2) ist die flexible Form fest mit dem Druckgefäß verbunden. Die Füllung der Form mit Granulat erfolgt also in der Presse, der Druck von bis zu 50 MPa wird durch das Druckmedium und die flexible Matrize auf das zu verdichtende Granulat übertragen. Insbesondere bei großen Flachgeschirnteilen kommt diese Art der Presstechnik dem Trockenpressen sehr nahe. Bei kleinformatischen Artikeln wie Zündkerzenkörpern, Mahlkugeln oder Schmelzsicherungskörpern ist das isostatische Prinzip eher verwirklicht. Eine ausführliche Beschreibung der isostatischen Presstechnik, ihrer Varianten, den grundlegenden Verdichtungsmechanismen und technologischen Lösungen liefern Schulle [74] und Hülsenberg [57].

Bei Pressdrücken > 20 MPa lässt sich für das Nassmatrizenverfahren die druckabhängige Verdichtung nach Hechel [75] beschreiben zu

$$\ln \left(\frac{v_p}{v_p - v_\infty} \right) = c_1 p + c_2$$

mit v_p = Volumen des Presskörpers beim Druck p
 v_∞ = Volumen des Prüfkörpers beim Druck unendlich
 c_1, c_2 = Konstanten
 p = Pressdruck

Für das Trockenmatrizenverfahren hat Ulrich [76] die Kawakita-Gleichung [77], die den Zusammenhang zwischen Pressdruck und Verdichtung beschreibt modifiziert gemäß

$$\frac{P}{c_v} = \frac{1}{c_3 c_4} + \frac{P}{c_3}$$

wobei $c_v = \frac{V_o - v_p}{v_o}$
 V_o = Volumen der Pressgranulatschüttung
 c_3, c_4 = Konstanten
 p = Pressdruck

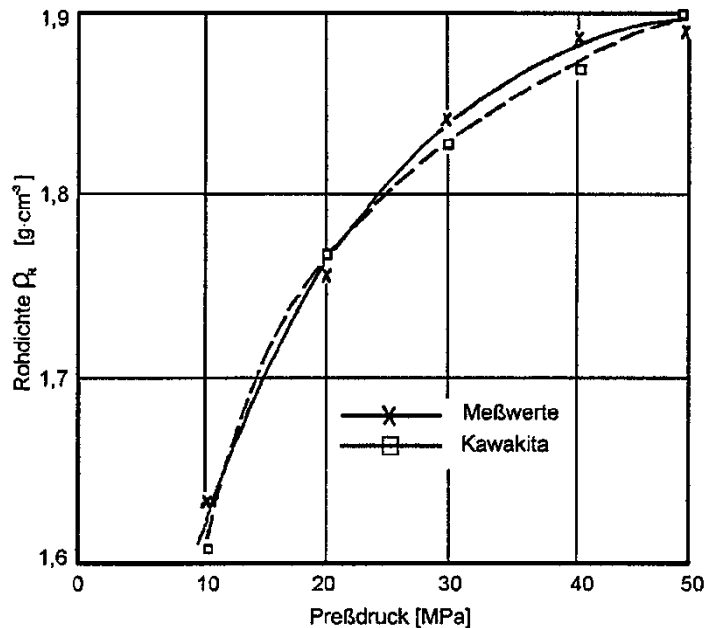


Abb. 4.3.3.2.3: Rohdichte von Porzellanpresslingen in Abhängigkeit vom Pressdruck für gemessene und berechnete Werte nach der modifizierten Kawakita-Gleichung [76]

Am Beispiel von Porzellanmassen konnte dieser Zusammenhang bis zu einem Druck von 50 MPa bestätigt werden (Abb. 4.3.3.2.3). Obwohl die Druckverteilung aufgrund der Befestigung der Form beim Trockenmatrizenverfahren nicht rein isostatisch ist, hat es sich für die Serienproduktion von Zündkerzen, Schmelzsicherungen und Flachgeschirr durchgesetzt.

4.3.4 Neuentwicklungen

In den vergangenen Jahren wurden einige Formgebungsverfahren entwickelt, die deutliche Vorteile gegenüber den konventionellen Verfahren aufweisen, von denen allerdings noch nicht klar ist, ob sie sich in der Praxis durchsetzen werden.

Thermische Spritzverfahren wurden ursprünglich entwickelt, um metallische Werkstoffe mit keramischen Überzügen zu versehen und sie damit vor thermischen Einwirkungen und vor Korrosion zu schützen. In neuerer Zeit wurden allerdings auch Möglichkeiten entwickelt, ganze Bauteile nach diesen Spritzverfahren herzustellen. Beim Flammgespritzen von keramischen Werkstoffen werden keramische Pulver oder Stäbe mit Acetylen, Sauerstoff, oder anderen Verbrennungsgemischen zum Schmelzen gebracht und auf den kalten oder leicht vorgewärmten, aufgerauten Grundwerkstoff aufgespritzt (Abb. 4.3.4.1). Eine Flammgespritzpistole arbeitet nach dem Gleichdruckprinzip, wobei das Spritzgut aus einem Vorratsbehälter durch Injektorwirkung in die Brennerflamme eingeführt wird.

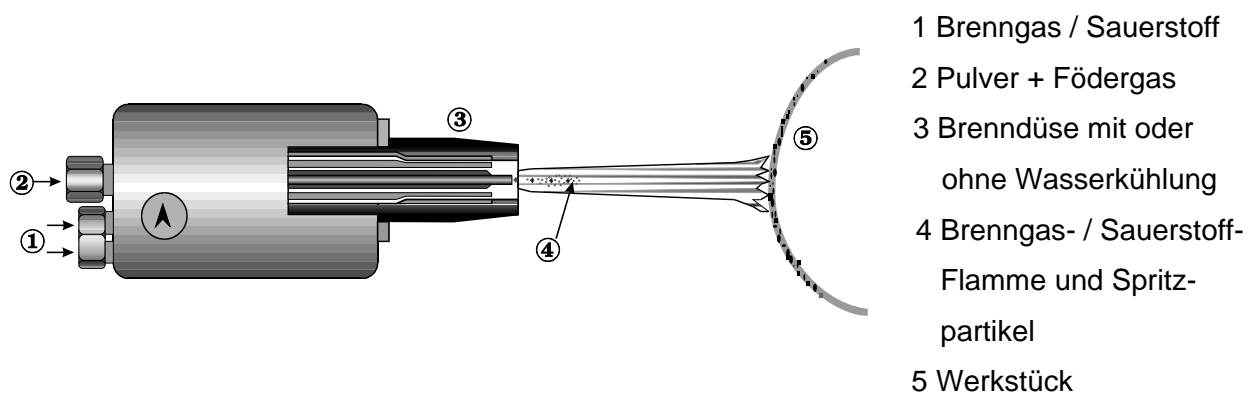


Abb.4.3.4.1: Schematische Darstellung des Flamspritzens

Das Plasmaspritzen wird überall dort eingesetzt, wo Materialien zur Anwendung kommen sollen, deren Schmelzpunkte so hoch liegen, dass die Temperaturen des Flamspritzverfahrens zum Aufschmelzen der Partikel nicht mehr ausreichen. Zwischen einer automatisch nachgeführten stabförmigen Kohlenstoffkathode und einer rotierenden scheibenförmigen Anode entsteht ein Plasma, also ein dissoziiertes und hochionisiertes elektrisch leitendes Gas, das beim Wasserplasmabrenner durch Wasserwirbel zentral stabilisiert wird.

Dabei geht ein geringer Teil des Wassers nach Verdampfen und Zerfall in die Atome in ein Wasserstoff-Sauerstoffplasma über, der Hauptteil des Wassers kühlt jedoch das Plasma. Der Wasserplasmabrenner zeichnet sich durch großen Pulverdurchsatz und entsprechend hohe Spritzschichtraten aus. Zur Bauteilherstellung werden die aufgeschmolzenen Pulver auf erwärmte metallische Grundkörper aufgespritzt. Da die Metalle üblicherweise größere Ausdehnungskoeffizienten als die keramischen Werkstoffe besitzen, ziehen sich diese beim Abkühlen stärker zusammen, so dass zumindest bei einfach geformten Bauteilen die Spritzschicht nach dem Abkühlen abgenommen und die Teile gesintert werden können [78]. Zur Erhöhung der Partikelgeschwindigkeit und zur Optimierung des Energieeintrags in das zu verarbeitende Pulver wurde das Detonationsspritzen und das Laserspritzen entwickelt [79, 80].

Beim Gelcasting wird ein keramischer Schlicker verarbeitet, der als organische Additive reaktive Monomere enthält. Monofunktionales Acrylamid ($C_2H_3CONH_2$) wird zusammen mit difunktionalem Methylenebisacrylamid ($(C_2H_3CONH)_2CH_2$) in deionisiertem Wasser gelöst. Bei Anwesenheit eines Initiators wie z.B. Ammoniumpersulfat ($(NH_4)_2 S_2O_8$) und einem Katalysator wie z.B. Tetramethylethyldiamid findet eine Vinylpolymerisation statt, die zu einem elastischen Hydrogel und damit zu einem handhabbaren Bauteil führt. Als Formenmaterial können Glas- oder einfache Metallcontainer verwendet werden [81]. Nach der Gelierung und der Entnahme der Teile

aus der Form wird der Binder wie bei konventionell gegossenen Bauteilen ausgeheizt und die Produkte können gesintert werden.

Koagulationsgießen ist ein Verfahren, bei dem Schlicker mit Feststoffgehalten von über 60 Vol.-% verarbeitet werden. Nach dem Gießen in ein mehr oder weniger beliebiges Formenmaterial werden die abstoßenden Kräfte an der Teilchenoberfläche eliminiert, um die Suspension zu koagulieren und einen viskoelastischen Festkörper herzustellen. Um die abstoßenden Kräfte zu minimieren, wird der pH-Wert mit den in Kap. 2.1 beschriebenen Konsequenzen in Richtung des isoelektrischen Punktes verschoben, wodurch es zu einer Koagulation der Teilchen und zur Entstehung eines viskoelastischen Festkörpers kommt [82]. Die pH-Änderung kann erfolgen durch die enzymatische Zersetzung eines Substrats oder durch die langsame Selbstzersetzung organischer Reagenzien (Abb.4.3.4.2). Der pH-Wert kann damit vom sauren in den basischen Bereich oder umgekehrt verändert werden. Darüber hinaus können die abstoßenden Kräfte durch Erhöhung der Salzkonzentration und damit durch Beeinflussung der Doppelschichtdicke an der Teilchenoberfläche beeinflusst werden. Der Einfluss des pH-Werts und der Salzkonzentration auf die Umwandlung in einen viskoelastischen Körper zeigt Abb. 4.3.4.3.

Reaction	PH Change
Autocatalytic	
Hydrolysis of urea (>80°C)	3 -7
Hydrolysis of formamide (>60°C)	3-7 or 12-7
Hydrolysis of esters	11-7
Hydrolysis of lactones	9-4
Enzymatic	
Hydrolysis of urea by untease	4-9 or 12-9
Hydrolysis amides by amidase	3-7 or 11-7
Hydrolysis of esters by esterase	10-5
Oxidation of glucose by glucosae oxidase	10 4

Abb. 4.3.4.2: Einige Reaktionen zur Änderung des pH-Werts in einer Suspension [82]

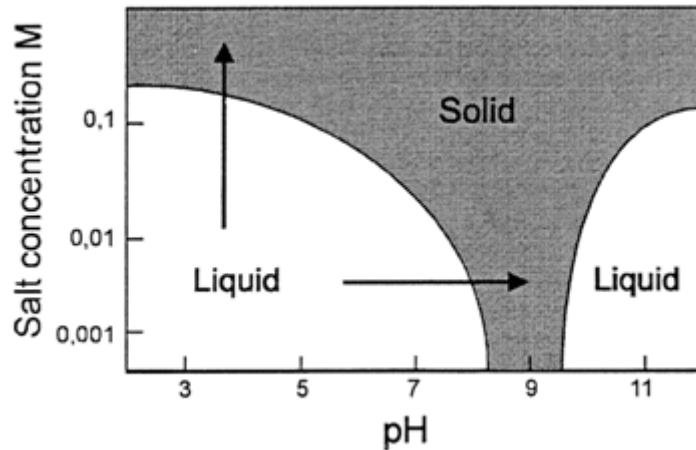


Abb. 4.3.4.3: Koagulation von Schlickern erfolgt bei pH-Werten im Bereich des isoelektrischen Punkts und bei erhöhten Salzkonzentrationen (Reduzierung der Dicke der elektrischen Doppelschicht an Teilchenoberflächen) [82]

Auch bei diesem Verfahren sind also kompliziert geformte Bauteile in einfachen Metall-, Gummi- oder Glascontainern herstellbar, selbstsaugendes poröses Formenmaterial oder erhöhter Druck sind selbst zur Herstellung von Bauteilen mit größerer Wandstärken nicht notwendig .

Präkeramische Polymere werden als Ausgangsmaterial für die Herstellung insbesondere nichtoxidkeramischer Werkstoffe diskutiert. Bei der Herstellung von Siliciumcarbid aus Polycarbosilan (Abb. 4.3.4.4) kommt es bei der Umwandlung Polymer-Keramik zu einer Volumenschwindung von mehr als 50%.

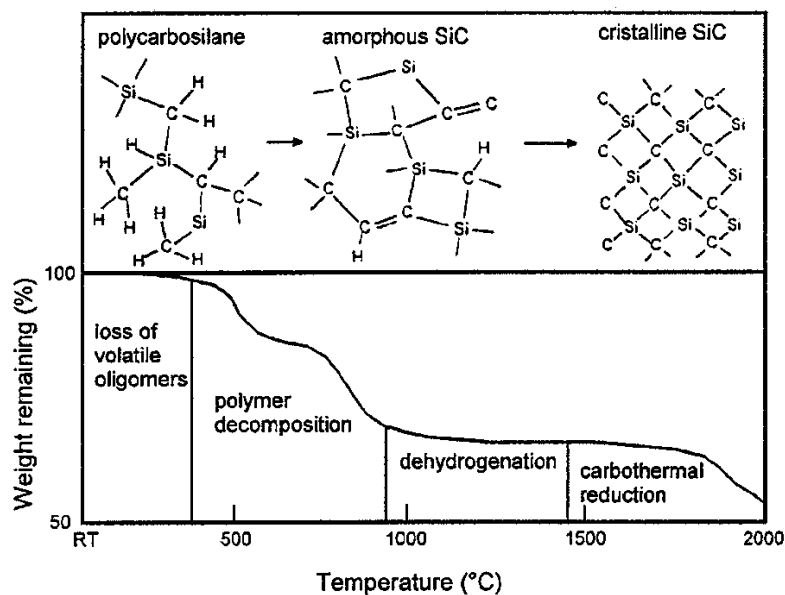


Abb. 4.3.4.4: Strukturelle Änderungen bei der thermischen Zersetzung eines präkeramischen Polymers (Poly(carbosilan)) [83]

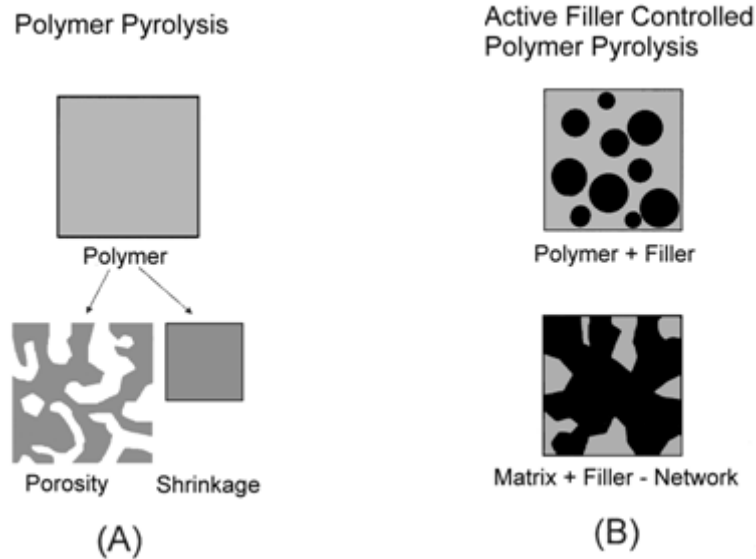


Abb. 4.3.4.5: Gefügeveränderungen bei der Polymer-Keramik Umwandlung: (A) Polymerpyrolyse ohne Füllern mit Porenbildung und Schwindung und (B) Polymerpyrolyse mit aktiven Füllern, die die Schwindung durch Reaktionen mit Zersetzungsprodukten des Polymers kompensieren [83]

Dies führt in der Regel zur Riss- oder Porenbildung bzw. zur Zerstörung des Bauteils. Die Schwindung kann reduziert werden, wenn die Polymermatrix mit anorganischen Pulverteilchen gefüllt wird oder wenn reaktive Füllerteilchen verwendet werden, die während der Reaktion mit Zersetzungsprodukten des Polymers expandieren und die ursprüngliche Schwindung kompensieren. Diese Verhältnisse sind schematisch in Abb. 4.3.4.5 dargestellt.

Wenn auch dieses Verfahren noch weit von der Umsetzung in die betriebliche Praxis entfernt ist so wird doch erwartet, dass ausgehend von präkeramischen Polymeren Eigenschaftsprofile keramischer Bauteile eingestellt werden können, die mit anderen Formgebungsverfahren nicht erreicht werden. Für spezielle Anwendungen wird die Polymerpyrolyse in der Zukunft sicher ihren Platz finden.

Zur **Herstellung von Prototypen** befinden sich mehrere Techniken in der Entwicklung. Allen Verfahren gemeinsam ist die Konstruktion und die schichtweise Zerlegung von Bauteilen in einer CAD-Anlage. Sie unterscheiden sich dann aber in der Art der Schichtenherstellung und des Bauteilaufbaus aus diesen Schichten.

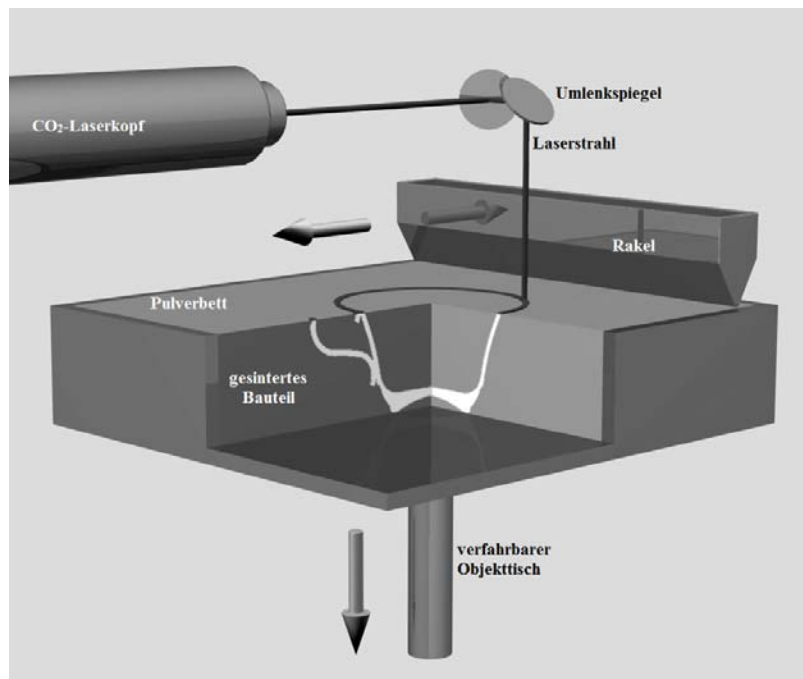


Abb. 4.3.4.6: Schematische Darstellung einer Lasersinteranlage

Abgeleitet von der Stereolithographie, bei der lichtempfindliche Polymere durch einen Laserstrahl polymerisiert und dadurch verfestigt werden, entwickelte sich das 3D-Printing [84]. Hierbei wird durch Gelierung aus wässrigen keramischen Suspensionen ein Bauteil schichtweise aufgebaut. Die Laminieretechnik (Layer Manufacturing Technique, LMT) verwendet für den Aufbau von Bauteilen keramische Folien [85]. Dieses Verfahren ist in der technischen Keramik bereits seit Jahrzehnten bekannt und bildet die Grundlage der Herstellung keramischer Gehäuse für elektronische Anwendungen. Die Folientechnik ist bislang das einzige formenfreie Herstellungsverfahren, das zur Serienreife entwickelt wurde. Beim schichtweisen Aufbau keramischer Bauteile in Extrudiertechnik (Shape Deposition Manufacturing, SDM) werden Prototypen aus einer Mischung von keramischen Pulvern und organischen Polymeren, wie sie auch beim Spritzgießen verwendet werden, hergestellt [86]. Alle bisher genannten Verfahren haben den Nachteil, dass vor dem Sintern die organischen Zusätze ausgeheizt werden müssen. Sehr vielversprechende Ansätze für eine formenfreie Herstellung kompliziert geformter Prototypen ohne organische Additive in den Ausgangspulvern bietet das laserunterstützte Sintern (Laser Assisted Sintering, LAS) [87]. Ein von der CAD-Anlage angesteuerter Laser sintert einzelne Schichten in einem keramischen Pulverbett und baut das Bauteil sukzessive auf Abb. 4.3.4.6. Dieses Verfahren scheint auch insbesondere für die Herstellung von Prototypen aus Porzellan geeignet zu sein, da man einen glühbrandähnlichen Zustand simuliert. Die so hergestellten Bauteile können konventionell dekoriert und glasiert werden.



Videoclip: Rapid Prototyping LSD

4.4. Literaturverzeichnis zum Kapitel Formgebung

1. Parks, G.A.; de Bruyn, P.L.: „The Zero Point of Charge of Oxides“, J. Phys. Chem. 66 (1962) 967-973
2. Reed, J.: Introduction to the Principles of Ceramic Processing. John Wiley & Sons, New York (1988)
3. Thiessen, P.A.: Wechsel seitige Adsorption von Kolloiden. Z. Elektrochem. 48 (1942) 675-681
4. Helmholtz, H.: Studien über elektrische Grenzschichten. Annalen der Physik und Chemie Z (1879) 337-382
5. Stern, O: Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht. Z. Elektrochem. 30 (1924) 508-516
6. Gouy, G.: Sur la Constitution de la Charge Électrique a la Surface d'un Électrolyte. J. Physique 9 (1910) Nr 4; 457-469
7. Chapman, D.L.: A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. Phil. Mag. 25 (1913) 475-481
8. Horn, R.G.: Particle Interactions in Suspensions: In: R.A. Terpstra, P.P.A.C. Pex, A.H. de Vries: Ceramic Processing. Chapman & Hall, London (1995)
9. Derjaguin, B.; Landau, L.: Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. Acta. Physicochim., 14 (1941) 633
10. Verwey, E; Overbeck, Th.G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids., Elsevier Amsterdam (1948)
11. Michaels, A.S. Rheological Properties of Aqueous Clay Systems. In: Kingery, W.D.: Ceramic Fabrication Processes. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Limited, London,(1958).
12. Graule, T.F; Baader, F.H.; Gauckler, L.J.: Enzyme Catalysis of Ceramic Forming., J. Mat. Educ. 16 (1994) 243-267
13. Heinrich, J.: Herstellung von keramischen Portlinern für Kolbenmotoren im Schlickergießverfahren. Keram. Z. 44 (1992) 822-826
14. Haase, T.H.: Untersuchungen zur Bildsamkeit keramischer Massen. Silikattechnik 3 (1952) 265-267
15. Pfefferkorn, K.: Ein Beitrag zur Bestimmung der Plastizität in Tonen und Kaolinen. Sprechsaal 57 (1924) 297-299
16. Haase, Th.: Der Pfefferkorn-Apparat als absolutes Meßgerät. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43 (1966) 593-594

17. Dietzel, A.: Messung der Plastizität. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 45 (1968) 63-66
18. Macey, H.H.: Experiments on plasticity. Trans. Brit. Ceram. Soc. 43 (1944) 5-28; 47 (1948) 183-190, 259-267, 291-326
19. Linseis, M.: Beiträge zur Plastizitätsmessung unter Berücksichtigung praktischer Erfordernisse. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 29 (1952) 35-37
20. Czerch; W.: Frühauf, K.; Hofmann, U.: Über die Ursachen der Verflüssigung des Kaolins. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 37 (1960) 255-265
21. Händle, F.: Beitrag zur sogenannten Plastizität von Ton-Wasser-Systemen. Ziegelindustrie 31 (1978) 472-476
22. Norton, F.H.: An instrument for measuring the workability of clays. J. Amer. Ceram. Soc. 21 (1938) 33-36
23. Astbury, N.F.; Moore, F.; Lockett, J.A.: A cyclic torsion test for the study of plasticity. Trans. Brit. Ceram. Soc. 65 (1966) 435-462
24. Hennicke, H.W.; Kersting, R.: Electronic analogue models for the mechanical behaviour of heterogeneous materials in ceramics. Science of Ceramics 5 (1970) 263-280
25. Hennicke, H.W.; Kienow, E.: Organische Plastifizierungsmittel für feinkeramische Werkstoffe. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 56 (1979) 67-71, 95-102
26. Kobayashi, T.: u.a.: Rheological properties of plastic clay body: An examination on the Astbury's cyclic torsion test method. J. Ceram. Soc. Japan 80 (1972) 64-74
27. Moore, F.; Hennicke, H.W.: Rheologie in der Keramik, Goslar: Hübner 1967
28. Wilson, E.O.: The plasticity of finely ground minerals with water. J. Amer. Ceram. Soc. 19 (1936) 115-120
29. Mostetzky, H.: Zwei Modellelemente für die Bildsamkeit keramischer Massen. Tonind.-Ztg. 98 (1974) 287-288
30. Hofmann, U.: Über die Grundlagen der Plastizität der Kaoline und Tone. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 26 (1949) 21-32
31. Capes, C.E.: Particle Size Enlargement. In: J.C. Williams; T. Allen (Editor): Handbook of Powder Technology Volume 1 Elsevier Scientific Publishing Comp. (1980)
32. Rumpf, H.: Grundlagen und Methoden des Granulierens. Chemie-Ing. Techn. 30 (1958) Nr. 3, 144-158
33. Rumpf, H.: Particle Adhesion. In: K.V.S. Sastry (Editor): Agglomeration 77, AIME New York (1977) 97-129
34. Frisch; B.; Thiele, W.-R.: Adhesion Effects of Intermediate Layers on the Densification of

Ceramic Powders. Journal Adhesion, 22 (1987) 81-95

35. Schulz, P.; Pfaff, E.; Zografon, C.: Der Einfluß des Bindergehaltes auf Bildung und Eigenschaften von Sprühgranulat. Keram. Z. 34 (1982) 561-564
36. Claussen, N.; Petzow, G.: Wachstum und Festigkeit kugeliger Agglomerate aus Pulvern hochschmelzender Werkstoffe, High Temperatures - High Pressures., Vol. 3 (1971) 467-485
37. Schubert, H.: Grundlagen des Instantisierens und Dispergierens von Pulvern. cfi Beiheft: Granulate in der Keramik (1995) 55-74
38. Frisch, B.; Hör, Th.; Thiele, W.R.; Klemm, U.; Soback, D.; Stolle, W.: Characterization of Ceramic Dry Pressed Bodies - Measurement Techniques and Evaluation. cfi/Ber. Dtsch. Keram. Ges. (1994) 24-33
39. Oberacker, R.: Persönliche Mitteilung
40. Oberacker, R.; Agniel, Y.; Thümmeler, F.: Bedeutung der Einzelgranulateigenschaften beim Verpressen von aufbaugranulierten Feinpulvern. In: H. Kolaska: Fortschritte bei der Formgebung in Pulvermetallurgie und Keramik. VDI Verlag (1991) 185-208
41. Mostetzky, H.: Formgebung in der Keramik. Handbuch der Keramik, Gruppe I D1, Verlag Schmid GmbH Freiburg i. Brg. (1978) 1-12
42. Kolaska, H.; Schulz, P.: Pulvermetallurgie der Hartmetalle. Vorlesungsreihe Fachverband Pulvermetallurgie, Hagen (1992)
43. Ruys, A.J.; Sorrel, C.C.: Slip Casting of High-Purity Alumina Using Sodium Carboxymethylcellulose as Deflocculant/Binder. Am. Ceram. Soc. Bull. 69 (5), (1990) 828-832
44. Nürnberger, G.: Entwicklung und Einführung des Druckgießverfahrens in der Sanitärkeramik. Keram. Z. 40 (1988) 227-232
45. Frassek, L.; Hennicke, H.W.: Einige Aspekte zum Schlickerdruckgießen von tonfreien Suspensionen. cfi Beiheft: Moderne Formgebungsverfahren in der Keramik (1989) 61-72
46. Akers, R.J.; Ward, A.S.: Liquid filtration theory and filtration pretreatment Filtration; Principles and Practices. Part I ed. by Orr e.a. Chem. Proc. Eng. Vol. 10 Marcel Dekker Inc. New York, Basel (1979) 169 ff.
47. Frassek, L.: Formgebung über tonfreie Schlicker in der Keramik. Dissertation TU Clausthal (1988)
48. Mistler, R.E.; Shanefield, D.J.; Runk, R.B.: Tape Casting of Ceramics In: G.Y. Onada, Jr.; L.L. Hench: Ceramic Processing Before Firing. John Wiley and Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1978) 411-448
49. Heinrich, J.: Foliengießen oxidischer und nichtoxidischer keramischer Pulver. Keram. Z. 38 (1986) 79-82

50. Richerson, D.W.: Modern Ceramic Engineering. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel 1982
51. Chou, Y.T.; Ko, Y.T.; Yan, M.F.: Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting. J. Am. Ceram. Soc. 70 (10), C280-C282 (1987)
52. Williams, J.C.: Doctor-Blade Process. In: F.F.Y. Wang: Treatise on Materials Science and Technology. Vol. 9, Academic Press., New York, San Francisco, London (1976) 173-197
53. Onada, G.Y., Jr.: The Rheology of Organic Binder Solutions. In: G.Y. Onada, Jr.; L.L. Hench: Ceramic Processing before Firing. John Wiley and Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1978) 236-251
54. Böcker, A.; Bunge, H.J.; Huber, J.; Krahn, W.; Ruska, J.: Texture and of α -Al₂O₃ Substrates. Textures and Microstructures Vol. 24 (1995) pp. 167
55. Kleer, G.; Goller, R.; Döll, W.; Heinrich, J.; Rosenfelder, O.: Strength and Crack Propagation Behaviour of Anisotropic Laminated SiC. Proc. Euro-Ceramics II, ed. by Ziegler, G.; Hauser, H.: Dtsch. Keram. Ges. e.V. Köln (1991) 1067-1071
56. Segerer, H.: Rollerformgebung. Handbuch der Keramik, Gruppe I D2.3. Verlag Schmidt GmbH. Freiburg i.Brg. (1985) 1-6
57. Hülsenberg, D.; Krüger, H.-G.; Steiner, W.: Keramikformgebung. VE Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1987)
58. Bayer, B.: Untersuchung eines neuen Formgebungswerkzeugs zur Herstellung von Flachgeschirr. Silikattechnik 19 (1968) 386-392
59. Hallmann, E.: Strangpressenberechnung für keramische Stoffe. Sprechsaal 116 (1983) 1, 25-27; 8, 653-662; 10, 895-898; 12, 1075-1077
60. Pels-Leusden, C.O.: Ablauf und Beeinflussung der Texturbildung während der Formgebung. Ziegelindustrie 38 (1985) 7, 390-405
61. Pels-Leusden, C.O.: Über die Betriebsweise der Arbeitszone einer Schneckenpresse bei der Förderung einiger grobkeramischer Rohstoffe. Dissertation TH München (1965)
62. Händle, F.: Formgebung, Sonderdruck aus Ziegelindustrie International Nr. 1/82 14-22
63. Janney, M.A.: Plastic forming of ceramics: Extrusion and injection moulding. In: R.A. Terpstra, P.P.A.C. Pex, A.H. de Vries: Ceramic Processing, Chapman & Hall London (1995)
64. Mutsuddy, B.C., Ford, R.G.: Ceramic Injection Molding. Chapman & Hall, London (1995)
65. German, R.M.: Theory of Thermal Debinding. J. Powder Med., Am Powder Met. Inst. 23 (4) (1987) 237-245
66. Wada, S.; Oyama, Y.: Thermal Extraction of Binder Components from Injection Molded Bodies, Toyota Central Res. and Dev. Labs., Nagakute, Aichi Japan (1989) 480-11

67. Edirisinghe, M.J.; Evans, J.R.G.: Review: fabrication of engineering ceramics by injection molding. I. Materials selection. *Int. J. High Technol. Ceram.* (1986) 2, 1-31
68. Edirisinghe, M.J.; Evans, J.R.G.: Review: fabrication of engineering ceramics by injection molding. II. Materials selection. *Int. J. High Technol. Ceram.* (1986) 2, 249-78
69. Frisch, E.; Thiele, W.R.; Peter, M.: Zum Einfluß von Zwischenschichten auf Preßverdichtung und Scherbeneigenschaften feinkeramischer Massen. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 54 (1977) 7, 224-229 und 8, 259-263
70. Fischmeister, H.F.; Arzt, E.: Densification of Powders by Particle Deformation, *Powder Met.* 26 (1983) 82-88
71. Helle, A.S.; Easterling, M.F.; Ashby, K.E.: Hot-Isostatic Pressing Diagrams: New Developments. *Acta Metall.* 33 (1985) 2163-2174
72. Zipse, H.: Finite-Element Simulation of the Die Pressing and Sintering of a Ceramic Component. *J. Europ. Cer. Soc.* 17 (1997) 1707-1713
73. Drumm, R.; Frisch, B.; Hör, T.; Martin, J.; Thiele, W.R.: Mechanische Eigenschaften von Einzelsekundärkörnern und das Axial-Radialdruckverhalten von keramischen Preßkörpern. *cfi Ber. DKG* 68 (1991) 332-337
74. Schulle, W.: Die halbisostatische Preßformgebung in der Keramik. *Handbuch der Keramik, Gruppe I D3.3.* Verlag Schmid GmbH Freiburg i.Brg. (1991) 1-16
75. Heckel, R.W.: Density-pressure relationship in powder compaction. *Trans. of Mat. Soc. AIME* 221 (1961) 8, 671-675
76. Ullrich, R.: Untersuchungen zum Preß- und Verdichtungsverhalten dünnwandiger feinkeramischer Formlinge nach dem isostatischen Trockenmatrizenverfahren. *Dissertation Bergakademie Freiberg* (1985)
77. Kawakita, K.; Lüdde, K.-H.: Some Considerations on Powder Compression Equations. *Powder Technol* 4 (1970/71) 61-68
78. Schindler, S.; Schultze, W.: Plasma Generated Oxide Ceramic Components. *Interceram* 37 (1988) (2) 39-42
79. Borisow, S.Yu., Astakhov, E.A., Klimenko, V.S.: Detonationsspritzen: Anlagen, Werkstoffe, Anwendungen, *DVS-Berichte Band 130* (1990), ISBN
80. Herziger, G., Loosen, P.: *Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung.* Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1993.
81. Young, A.C.; Omatete, O.O.; Janney, M.A.; Menchhofer, P.A.: Gelcasting of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 24 (1991) 612-18
82. Graule, T.J.; Baader, F.H.; Gauckler, L.J.: Casting uniform ceramics with direct coagulation. *Am. Chem. Soc.* (1995) 31-37

83. Greil, P.: Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre ceramic Polymers. J. Am. Ceram. Soc. 78 [4] (1995) 835-48
84. Teng, W.D.; Edirisinghe, M.J.: Development of continuous direct ink jet printing of ceramics. Brit. Ceram. Trans. 97 [4], 1998, 169-173.
85. Cawley, J.D.; Heuer, A.H.; Newman, W.S.; Mathewson, B.B.: Computer-aided manufacturing of laminated engineering materials. Am. Ceram. Soc. Bull. 75, 1996, 75-
86. Argawala, M.K.; Jamalabad; V.R.; Langrana, N.A.; Safari, A.; Whalen, P.J.; Danforth, S.C.: Structural Quality of Parts Processed by Fused Deposition. Rapid Prototyping Journal 2, 1996, 4-19.
87. Heinrich, J.G.; Ries, C.; Görke, R.; Krause, T.: Lasersintern keramischer Werkstoffe. In: J. Heinrich, G. Ziegler, W. Hermel, H. Riedel (Hrsg.): Keramik. Werkstoffwoche 1998, DGM Informationsgesellschaft mbH, Verlag der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V., Frankfurt.

5. Thermische Prozesse

5.1 Trocknung

Wenn keramische Bauteile nach der Formgebung getrocknet werden, rücken die Pulverteilchen, die je nach Formgebungsverfahren mit mehr oder wenig Wasser umgeben sind, enger aneinander und der Grünkörper wird kleiner, er schwindet (Abb. 5.1.1). Die Schwindung ist beendet, wenn sich die Pulverteilchen gegenseitig berühren. Das restliche Wasser muss nun durch kleine Porenkanäle das System verlassen. Im Bourry-Diagramm (Abb. 5.1.2) ist der Wasseranteil über der Trocknungszeit aufgetragen. Zu Beginn der Trocknung nimmt der Wassergehalt ab und die Formkörper werden kleiner. Nach ca. 72 Stunden befindet sich Wasser nur noch in den Poren. Der Wassergehalt nimmt weiter ab, die Schwindung ändert sich nicht mehr. Mit abnehmendem Wassergehalt der Grünkörper steigt die Trockenbiegefestigkeit (Abb. 5.1.3). Dadurch werden die Teile händelbar und können maschinell oder von Hand z.B. auf Transportbändern gesetzt werden.

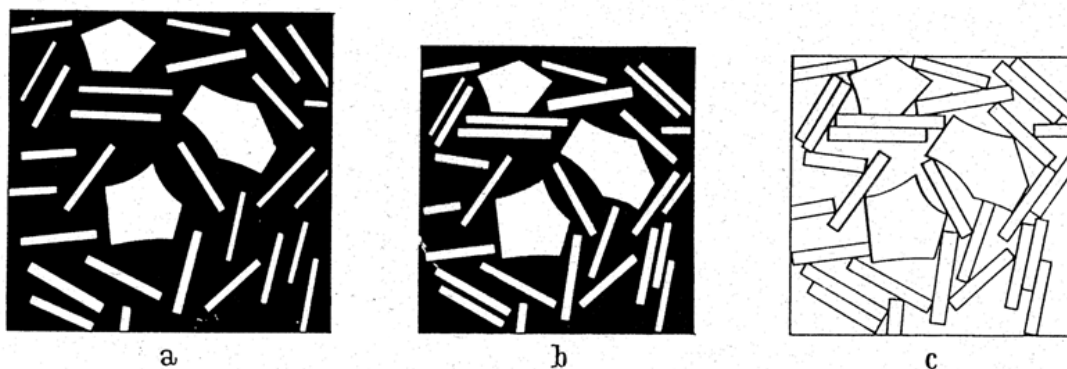


Abb. 5.1.1: Schematische Darstellung des Trocknungsvorganges einer keramischen Masse [1].

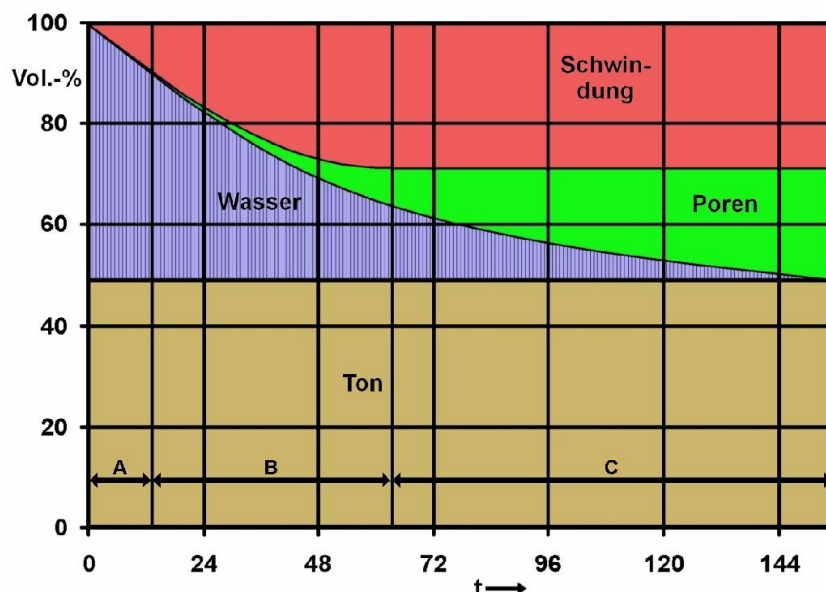


Abb. 5.1.2: Trocknungsdiagramm für Tonmassen nach Bourry.

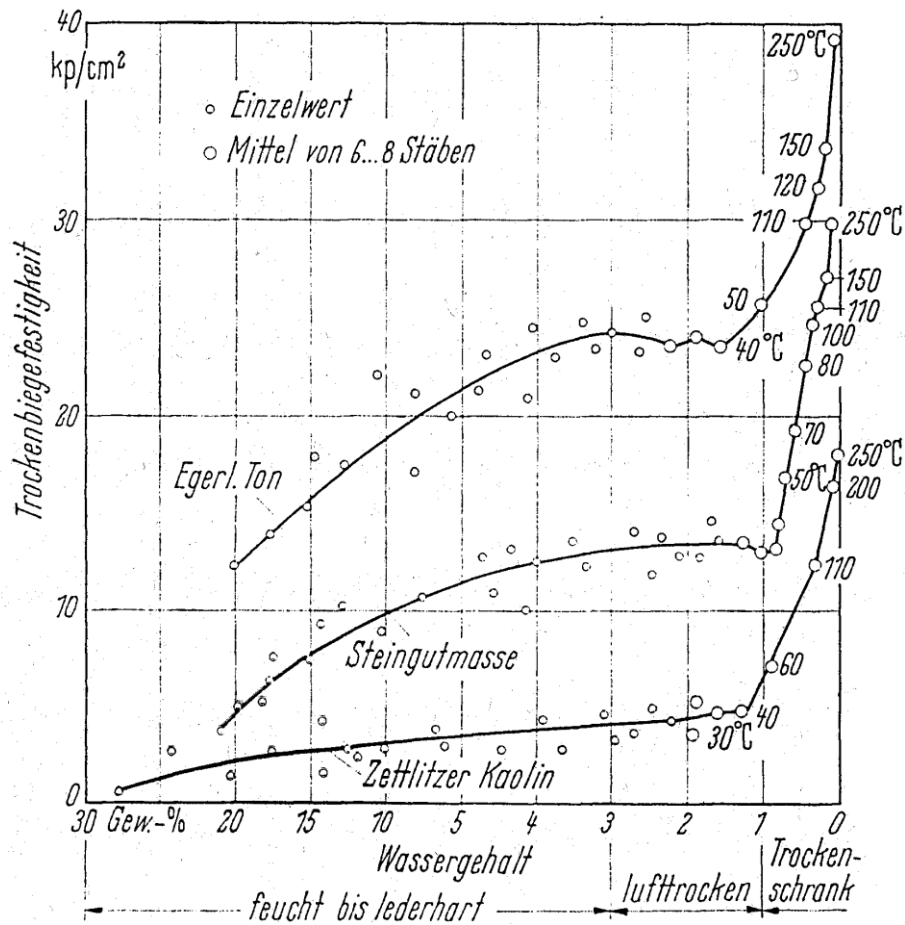


Abb. 5.1.3: Trockenbiegefestigkeit in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur [1].

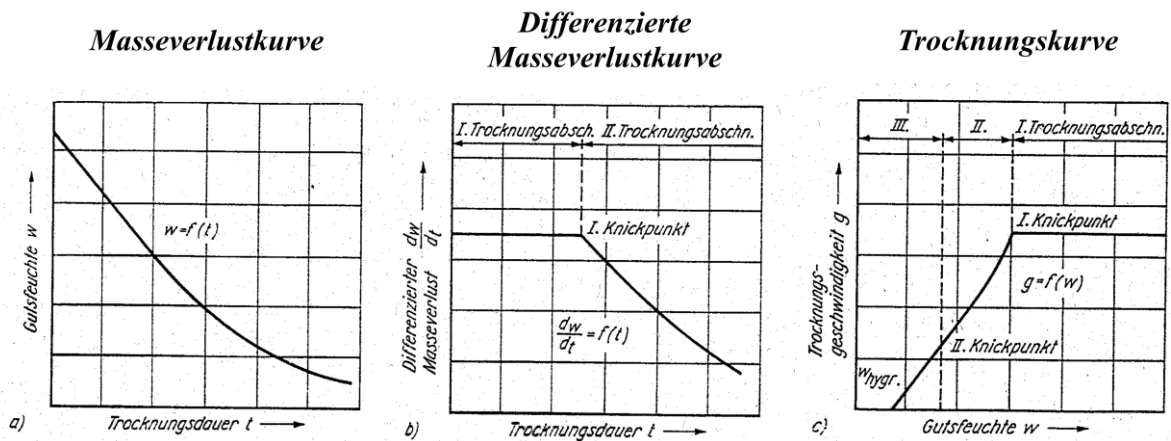


Abb. 5.1.4: Trocknungsverlaufskurven nach Scholz.

Die Masseverlustkurve (Abb. 5.1.4a) zeigt den Feuchtigkeitsgehalt als Funktion der Trocknungsdauer. Zunächst nimmt der Feuchtigkeitsgehalt linear ab. Das ist so lange der Fall, so lange das Wasser direkten Zugang zur Oberfläche der Probekörper hat. Wenn sich das Wasser in die Poren zurückzieht, weicht die Kurve von der Geraden ab. Die differenzierte Masseverlustkurve (Abb. 5.1.4b) zeigt den Bereich konstanter Trocknungsgeschwindigkeit noch

deutlicher. Wenn sich das Wasser in die Poren zurückzieht nimmt die Trocknungsgeschwindigkeit ab. Die Trocknungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Gutsfeuchte (Abb. 5.1.4c) ist ebenfalls eine in der Literatur übliche Darstellung. Das Diagramm ist von rechts nach links zu lesen. Bei hoher Gutsfeuchte ist die Trocknungsgeschwindigkeit zunächst konstant und nimmt ab, wenn sich das Wasser, wie bereits erläutert, in die Poren zurück zieht.

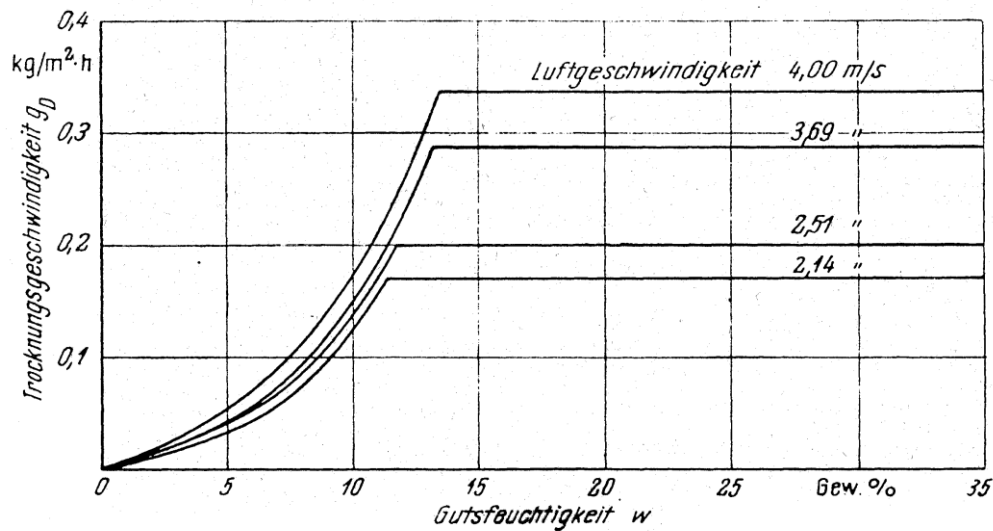


Abb. 5.1.5: Trocknungskurven für Tonerde, zweiseitige Trocknung einer 3 cm dicken Probe bei 53,7 % Luftfeuchtigkeit und 25°C Lufttemperatur nach Kamei.

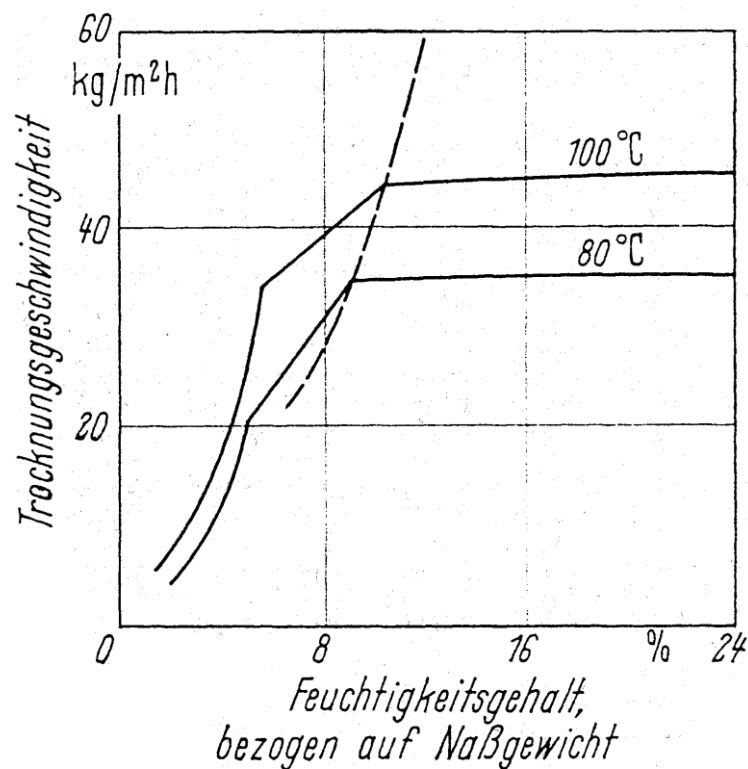


Abb. 5.1.6: Trocknungsgeschwindigkeit eines durchlüfteten Granulats einer Fußbodenplattenmasse nach Schrader.

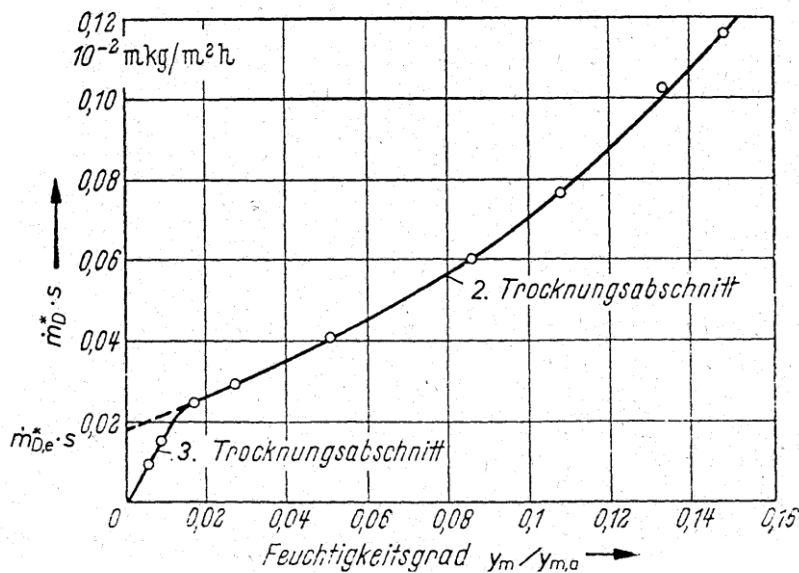
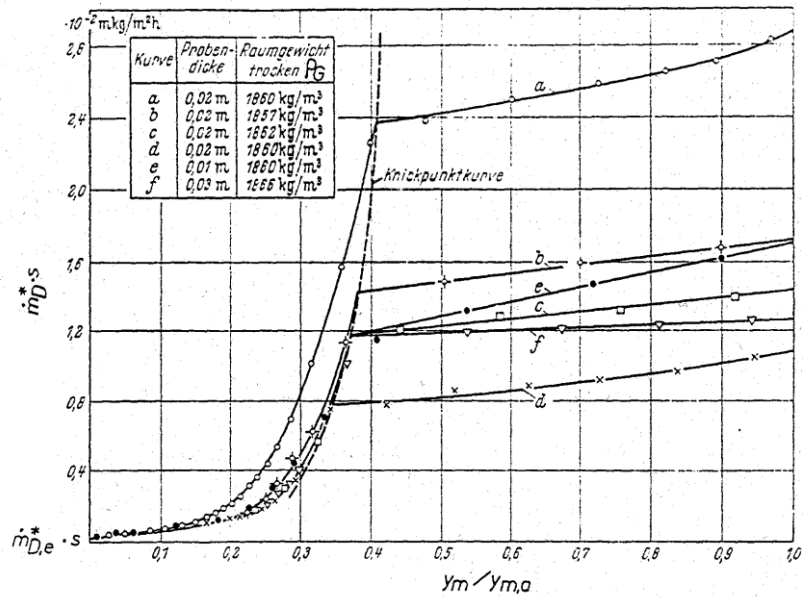


Abb. 5.1.7: Trocknungsverlaufskurven verschiedener Ziegelsteinproben nach Schmidt.

Die Trocknungsgeschwindigkeit kann durch Erhöhung der Trocknungsluftgeschwindigkeit (Abb. 5.1.5) und der Temperatur (Abb. 5.1.6) erhöht werden. Außerdem wird die Trocknungsgeschwindigkeit durch die Probengeometrie und die Dichte der Bauteile beeinflusst (Abb. 5.1.7). Wenn die Gesamtporosität groß ist (abnehmende Dichte), kann Wasser das System relativ schnell verlassen. Bei sehr geringen Feuchtigkeitsgraden erkennt man noch einmal ein Abknicken der Kurve. Das ist der Punkt, bei dem sich nur noch OH-Gruppen an der Oberfläche befinden und der dritte Trocknungsabschnitt beginnt (Abb. 5.1.7). Wird nun die Temperatur weiter erhöht, geht die Trocknungsgeschwindigkeit weiter zurück und die OH-Gruppen verlassen die Probenoberfläche. Das ist der dritte Trocknungsabschnitt, der aber in der Praxis nicht relevant ist.

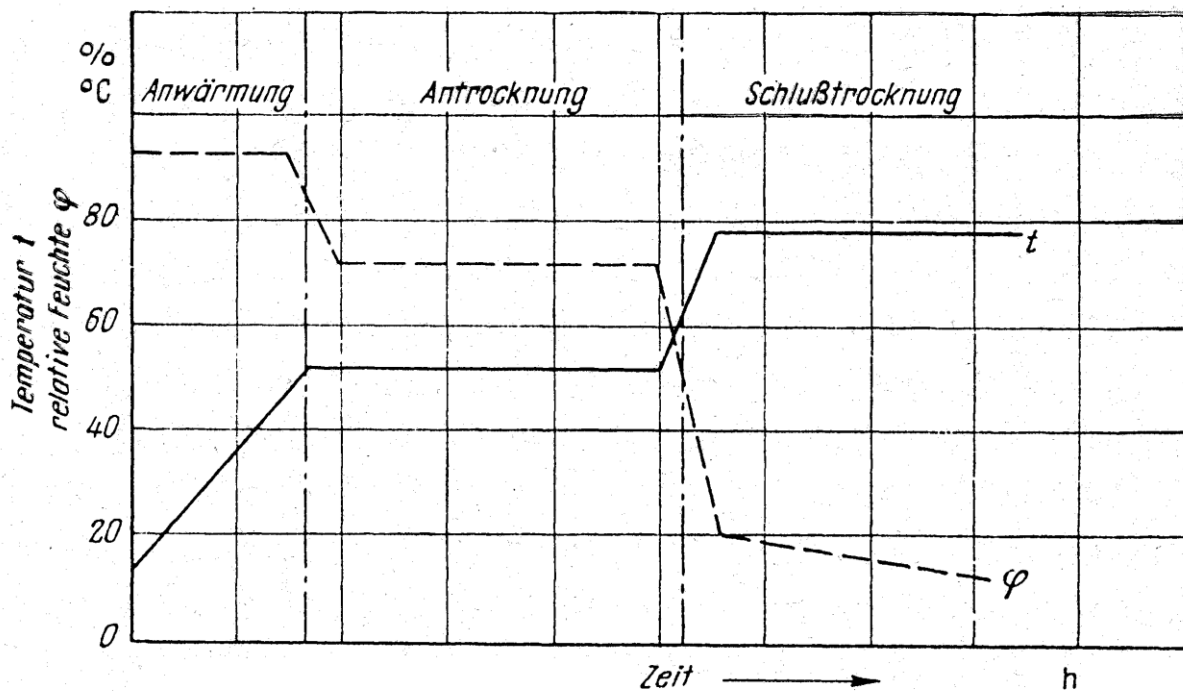


Abb. 5.1.8: Änderung der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur in einer Kammertrockenanlage (schematisch) nach Krause.

Im Folgenden werden einige Trocknungsanlagen vorgestellt. Zu Beginn der Trocknung ist die relative Luftfeuchtigkeit hoch. Mit zunehmender Trocknungszeit (wenn sich die Wasseroberfläche in die Poren zurückzieht) wird die Temperatur erhöht und die Luftfeuchtigkeit erniedrigt (Abb. 5.1.8). Diese komplexen Zusammenhänge werden in anderen Vorlesungen ausführlich besprochen und sollen hier nicht weiter erläutert werden.

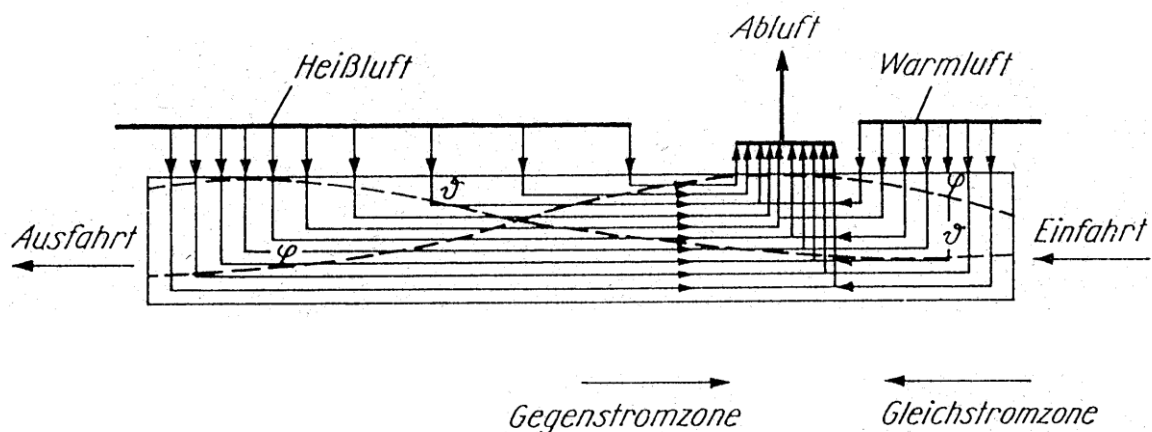


Abb. 5.1.9: Kombinierte Gegenstrom- und Parallelstrom-Luftführung im Kanaltrockner nach Krause.

In einem realen Ofenaggregat sehen die Übergänge gleitender aus (Abb. 5.1.9). In einem kontinuierlichen Kanaltrockner wird auf der rechten Seite das Gut eingebracht. Die Temperatur ist zunächst relativ niedrig, die Luftfeuchtigkeit ist hoch. Im Laufe der Ofendurchfahrt nimmt die Temperatur zu und die Luftfeuchtigkeit ab. Dadurch kann eine nahezu konstante Trocknungsgeschwindigkeit über den kompletten Trocknungsverlauf eingestellt werden.

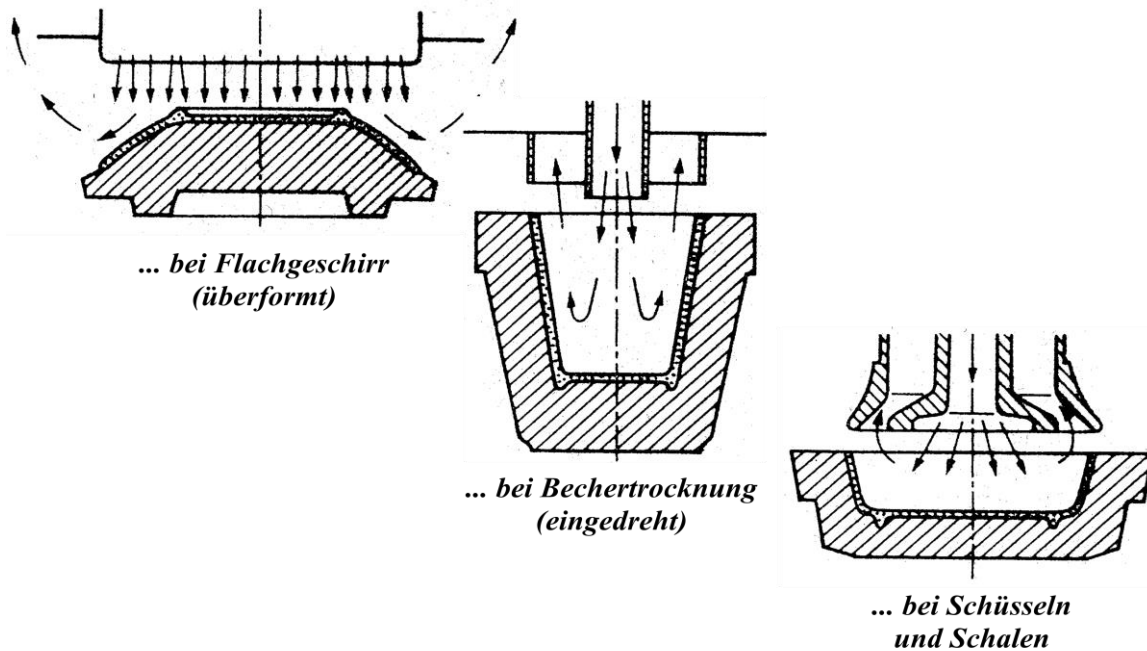


Abb. 5.1.10: Prinzip der Düsentrocknung.

Manchmal werden Porzellanartikel gemeinsam mit der Gipsform, die zur Formgebung genutzt wurde, getrocknet. Teller, Becher oder Schüsseln, die noch auf ihrer Gipsform liegen, werden z.B. direkt angeblasen und dabei getrocknet (Abb. 5.1.10).

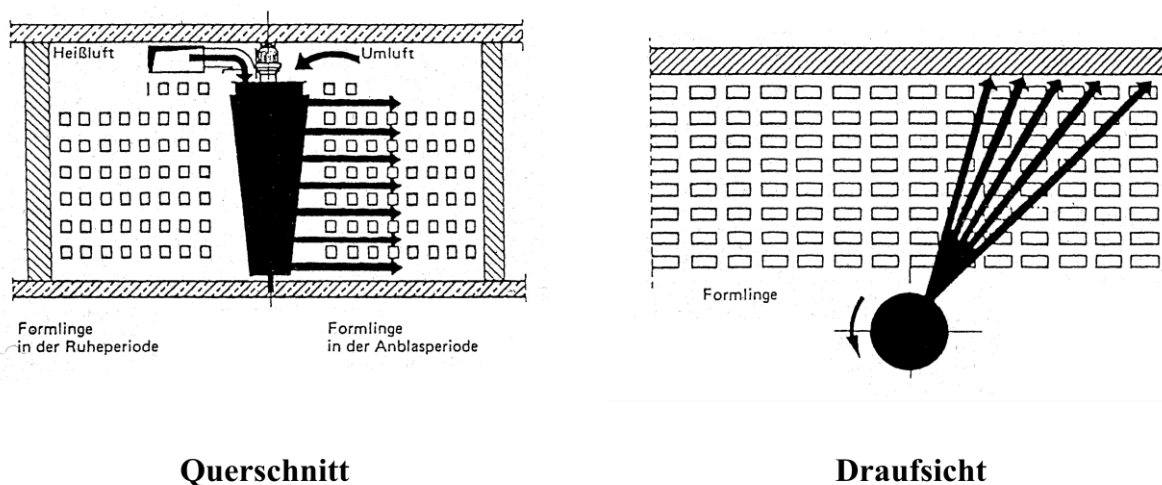


Abb. 5.1.11: Rotomixair (nach Thoma).

Bei der Trocknung von Ziegeln wird die Luft in Großkammertrocknern direkt zwischen die Ziegel eingeblasen (Abb. 5.1.11). Kammertrockner sind diskontinuierliche Aggregate.

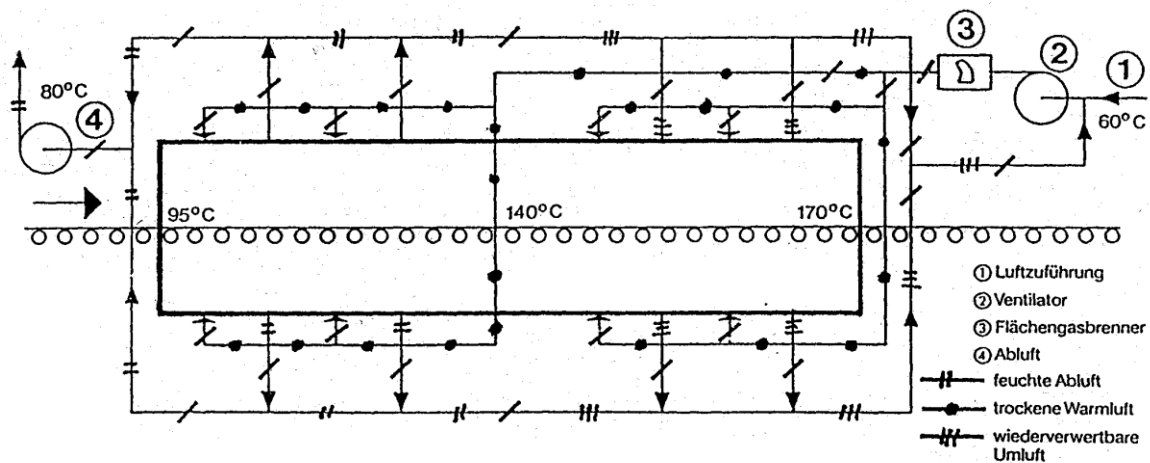


Abb. 5.1.12: Rollentrockner, Werkbild Heimsoth.

In einem Rollentrockner (in Abb. 5.1.12) wird kontinuierlich getrocknet. In einem flachen Kanal kann die Temperatur über den Querschnitt nahezu konstant gehalten werden. Auf den Rollen werden z.B. Fliesen ohne Brennunterlagen transportiert. Diese Art der Trocknung ist besonders gut für Massenproduktion geeignet.

5.2 Sintern

Nach der Trocknung erfolgt eine weitere Temperaturbehandlung deutlich unterhalb des Schmelzpunktes, das sog. Sintern. Hierbei kommt es zu einer Verfestigung, verbunden mit weiterer Schwindung. Dabei erhalten die keramischen Produkte ihr typisches Gefüge und ihre Eigenschaften.

5.2.1 Brennen von Porzellan, Silikat- und Oxidkeramik

Porzellan wird aus den natürlichen Rohstoffen Kaolin, Feldspat und Quarz hergestellt (50:25:25 Gew.-%). Bevor die Rohstoffe chemisch miteinander reagieren, kommt es zur Abspaltung von physikalisch und chemisch gebundenem Wasser (Abb. 5.2.1.1). Darüber hinaus finden häufig Kristallumwandlungen statt, die mit Volumenänderungen verbunden sind. Dies führt zu Spannungen beim Abkühlen und kann bei unsachgemäßer Temperaturführung zu Rissen in Bauteilen führen. Im Temperaturbereich bis 900°C kommt es noch zur Zersetzung von Karbonaten und zur Oxidation von Humusstoffen. In diesem Temperaturbereich muss die Ofenatmosphäre daher oxidierend eingestellt sein.

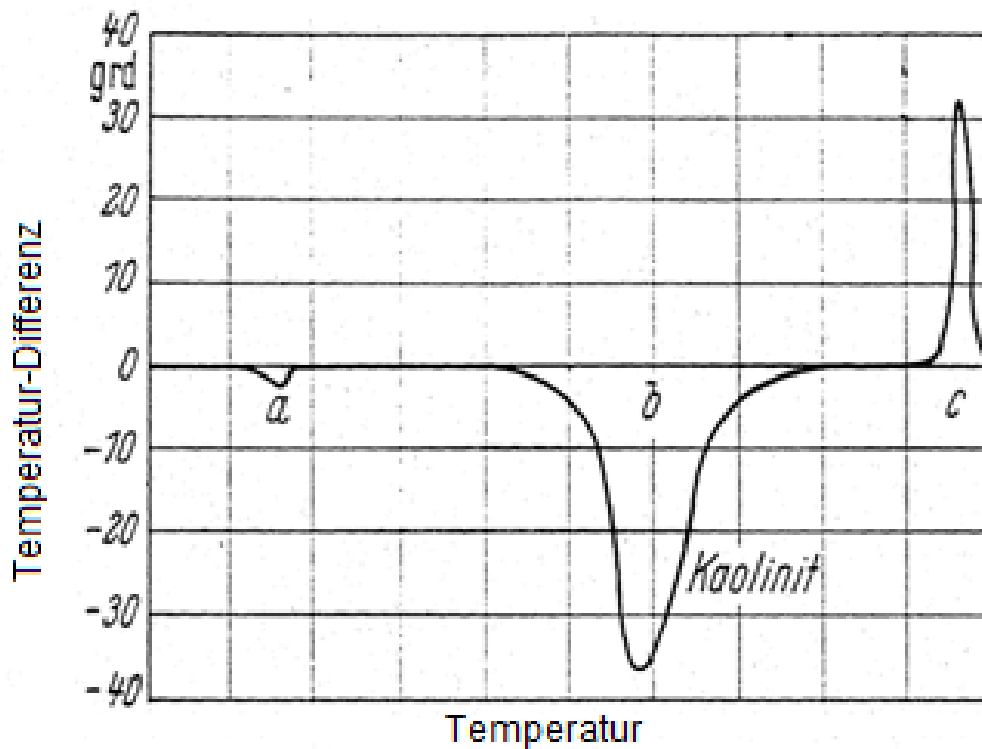


Abb. 5.2.1.1: DTA-Kurve von Kaolinit [1].

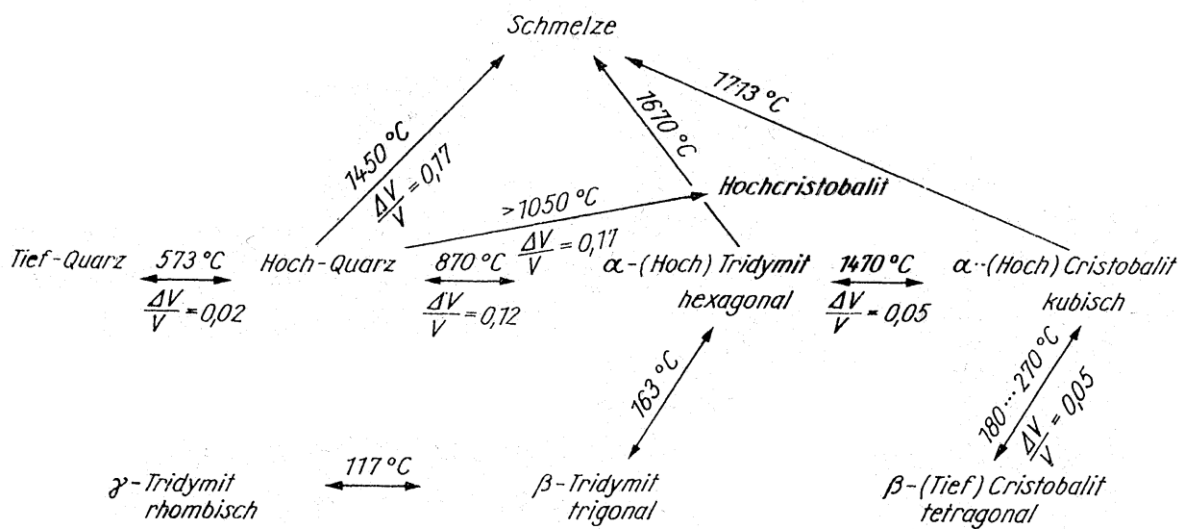


Abb. 5.2.1.2: Phasenumwandlung der SiO₂-Modifikationen bei hohen Temperaturen.

Wenn als Rohstoff Quarz eingesetzt wird, wandelt sich dieser bei 573° in seine Hochtemperaturmodifikation um, was mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist. Bei 870° entsteht in Tridymit, der sich bei 1470 in Cristobalit umwandelt. Auch dies ist mit Volumenveränderungen verbunden. Tridymit kann sich beim Abkühlen in seine

Tieftemperaturmodifikation umwandeln, ebenso Cristobalit (Abb. 5.2.1.2). Um die Entstehung von Spannungen bzw. daraus resultierend Rissbildung zu vermeiden, werden beim Abkühlen Haltezeiten im T-t Programm eingerichtet.

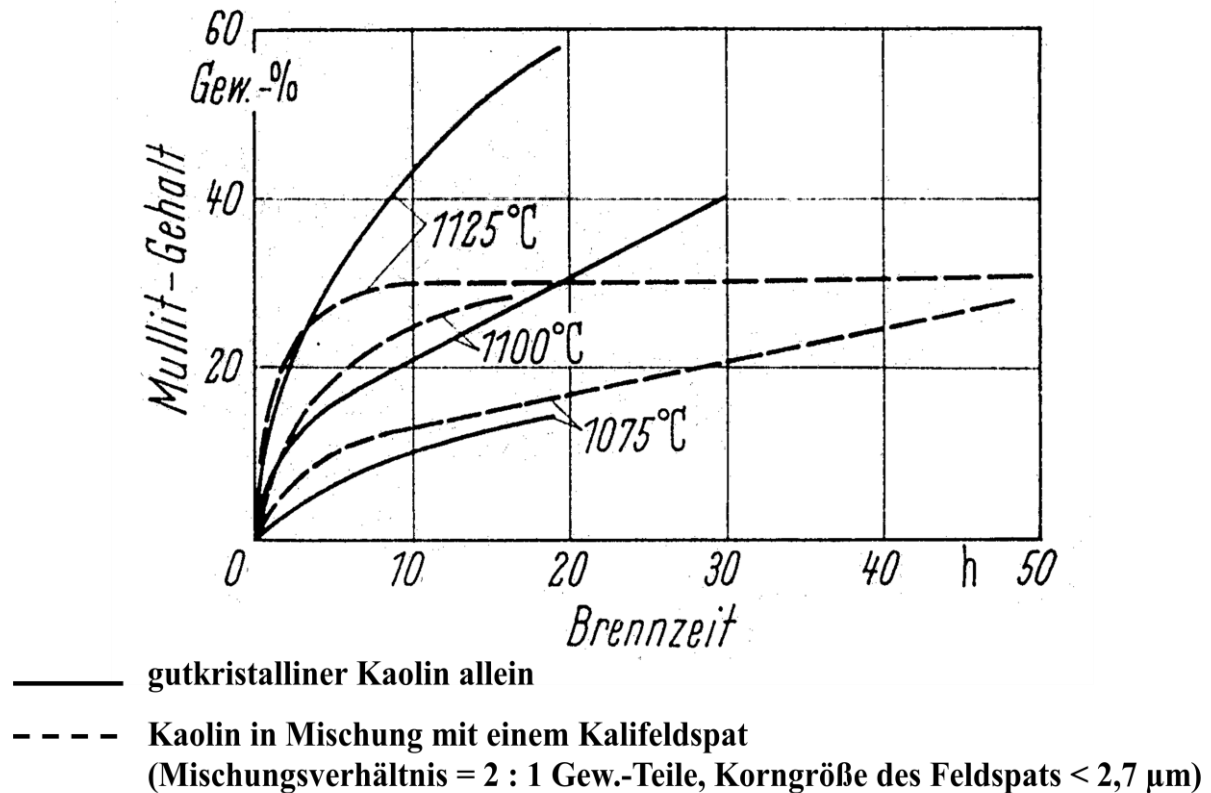
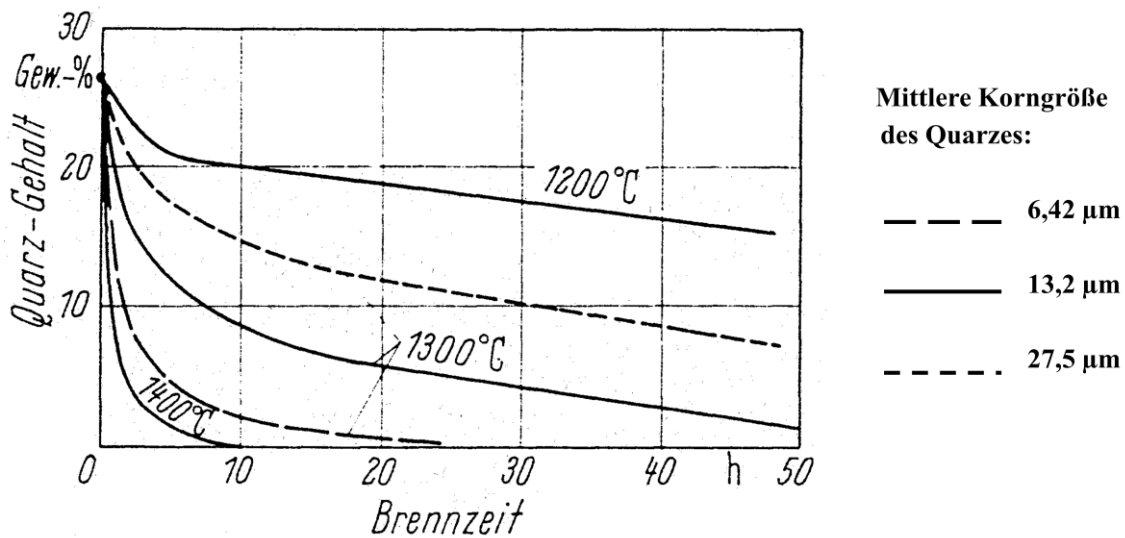
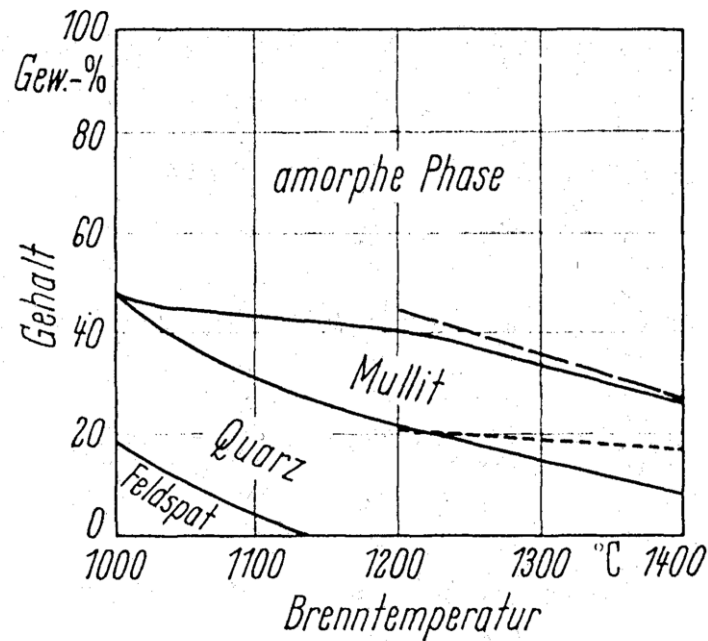


Abb. 5.2.1.3: Temperatur- und Zeitabhängigkeit beim Brennen verschiedener Kaolinmischungen [1].



Kaolin : Kalifeldspat : Quarz = 50 : 25 : 25

Abb. 5.2.1.4: Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Quarzauflösung beim Brennen einiger Mischungen [1].



- - - theoretisch aus der Gesamtzusammensetzung nach dem System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ berechneter Mullitgehalt
- — theoretisch berechneter Mullitgehalt unter Berücksichtigung des Restquarzes

Abb. 5.2.1.5: Phasenbestand eines Porzellans nach dem Brennen bei verschiedenen Temperaturen (Kaolin : Kalifeldspat : Quarz = 40 : 30 : 30 Gew.-%) [1].

Neben Kristallumwandlungen kommt es beim Sintern von Porzellan auch zu chemischen Reaktionen. Nach der Wasserabspaltung reagiert Kaolin mit Quarz zu Mullit (Ab. 5.2.1.1). Mit steigender Temperatur nimmt der Mullitgehalt daher zu (Abb. 5.2.1.3). Im aufgeschmolzenen Feldspat löst sich ein Teil des Quarzes auf, weshalb mit zunehmender Temperatur der Quarzgehalt im Gefüge abnimmt (Abb. 5.2.1.4). Je nach Sintertemperatur findet man aufgrund dieser Reaktionsabläufe in Porzellanengefügen Anteile an Feldspat, Quarz, Mullit und silikatischer amorpher Glasphase (Abb. 5.2.1.5).

Porzellan wird im Temperaturbereich von ca. 900°C – 1400°C in gasbeheizten Öfen reduzierend, also bei CO-Überschuss gebrannt (Abb. 5.2.1.6). Der Grund ist folgender: Die natürlichen Rohstoffe enthalten gewisse Anteile an Eisenoxid. Wenn Fe₂O₃ bei hohen Temperaturen oxidierend gesintert wird, entsteht Fe₃O₄. Im Gegensatz zu Fe₂O₃, das weiß, grünlich oder blau erscheint, hinterlässt Fe₃O₄ braune und schwarze Flecken. Bei Temperaturen

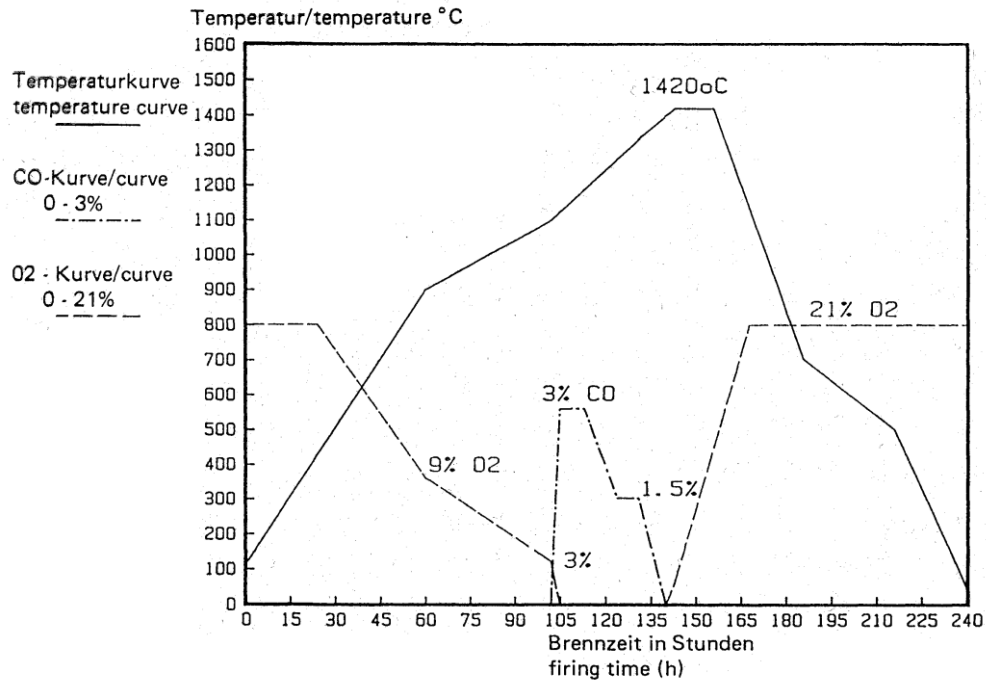


Abb. 5.2.1.6: Glattbrand von Porzellan.

Boudouard-Gleichgewicht:

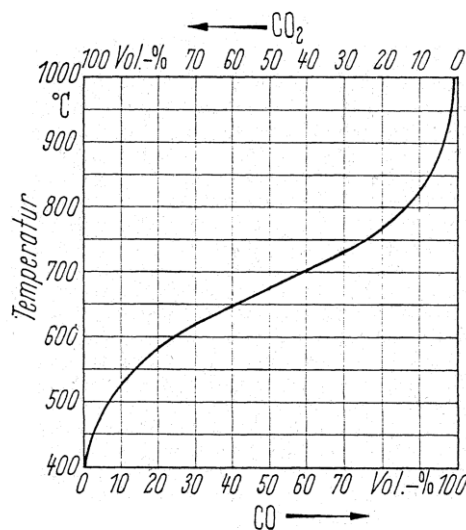
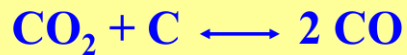
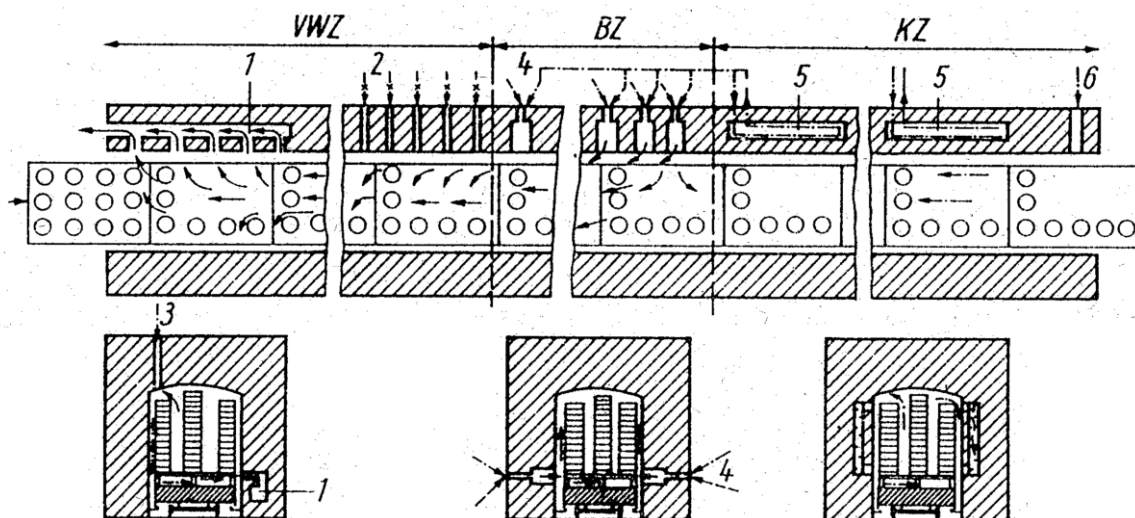


Abb. 5.2.1.7: Temperaturabhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichtes.

oberhalb 900°C wird daher eine Kohlenmonoxid-Atmosphäre eingestellt, um die Eisenumwandlung zu verhindern. Wenn versehentlich bei Temperaturen unterhalb 900°C schon CO-Überschuss herrscht, wandelt sich nach dem Boudouard-Gleichgewicht Kohlenmonoxid in CO₂ und Kohlenstoff um (Abb. 5.2.1.7). Dies muss verhindert werden, da Kohlenstoff ebenfalls schwarze Flecken auf Porzellan produziert. Das gleiche kann bei Auftreten von Siliziummonoxid passieren, welches entstehen kann, wenn Brennunterlagen aus SiO₂ verwendet werden. SiO kann zu SiO₂ und Si reagieren wodurch wiederum schwarze Flecken entstehen.



- | | | |
|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1 Abgasführung | 2 Umwälzbrenner | 3 Umwälzinjektoren |
| 4 Hauptbrenner | 5 Rührbündelrekuperator | 6 Sperrluft bzw. Schiebeluft |

Abb. 5.2.1.8: Schematische Darstellung eines Tunnelofens mit Vorwärmzone (VWZ), Brennzone (BZ) und Kühlzone (KZ).



Abb. 5.2.1.9: Ofenanlage für Sanitärkeramik – Mehreretagen-Tunnelofen.



Abb. 5.2.1.10: Ofenanlage für Sanitärkeramik – Herdwagenofen (kurze Brennzeiten durch Vollfaserauskleidung).

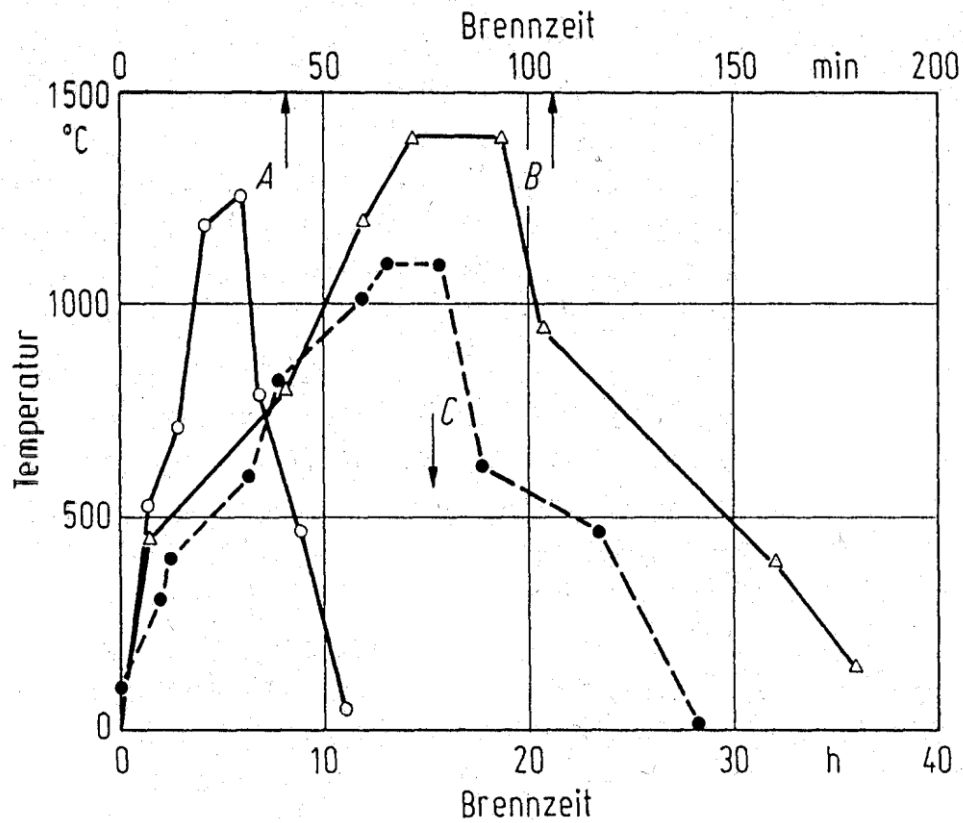


Abb. 5.2.1.11: Optimale Brennkurven für Porzellan (A und B) und Hohllochziegel (C) nach Mörtel (A), Holmström (B) und Schmidt (C).

Porzellan wird kontinuierlich in Tunnelöfen (Abb. 5.2.1.8 und Abb. 5.2.1.9) oder diskontinuierlich in Herdwagenöfen (Abb. 5.2.1.10) gebrannt. Im Tunnelofen wird die Ware kontinuierlich durch die Vorwärmezone, Brennzone und Abkühlzone geschoben. Dieses Ofenaggregat eignet sich insbesondere für große Stückzahlen. Die Brennzeit liegt heute in modernen Brennaggregaten bei unter 10 Stunden (Abb. 5.2.1.11).

Tabelle 43. *Mittlere Falltemperaturen (in °C) von Kegeln*

Erhitzungsge- schwindigkeit grd/h	Seegerkegel [S18]				Ortonkegel			
	groß		klein					
	20	150	20	150	20	100	150	600
Nr.								
06a ¹	970	990	980	995	1005			1015
05a	990	1000	1010	1010	1030			1040
04a	1015	1025	1035	1035	1050			1060
03a	1040	1055	1055	1070	1080			1115
02a	1070	1085	1090	1100	1095			1125
01a	1090	1105	1105	1125	1110			1145
1a	1105	1125	1120	1145	1125			1160
2a	1125	1150	1135	1165	1135			1165
3a	1140	1170	1150	1185	1145			1170
4a	1160	1195	1170	1220	1165			1190
5a	1175	1215	1185	1230	1180			1205
6a	1195	1240	1210	1260	1190			1240
7	1215	1260	1230	1270	1210			1250
8	1240	1280	1255	1295	1225			1260
9	1255	1300	1270	1315	1250			1285
10	1280	1320	1290	1330	1260			1305
11	1300	1340	1315	1350	1285			1325
12	1330	1360	1340	1375	1310			1335
13	1360	1380	1375	1395	1350			1350
14	1380	1400	1395	1410	1390			1400
15	1400	1425	1420	1440	1410			1435
16	1425	1445	1445	1470	1450			1465
17	1445	1480	1465	1490	1465			1475
18	1470	1500	1480	1520	1485			1490
19	1495	1515	1505	1530	1515			1520
20	1515	1530	1530	1540	1520			1530
23		1540		1560		1580		
26		1560		1585		1595		
27		1595		1605		1605		
28		1605		1635		1615		
29		1635		1655		1640		
30		1655		1680		1650		
31		1680		1695		1680		
32		1695		1710		1700		
33		1710		1730		1745		
34		1725		1755		1760		
35		1765		1780		1785		
36		1790		1805		1810		
37		1815		1830		1820		
38		1840		1855		1835		
39				1875				1865
40				1900				1885
41				1940				1970
42				1980				2015

¹ Buchstabe a bei 06 bis 6 entfällt bei den Ortonkegeln.

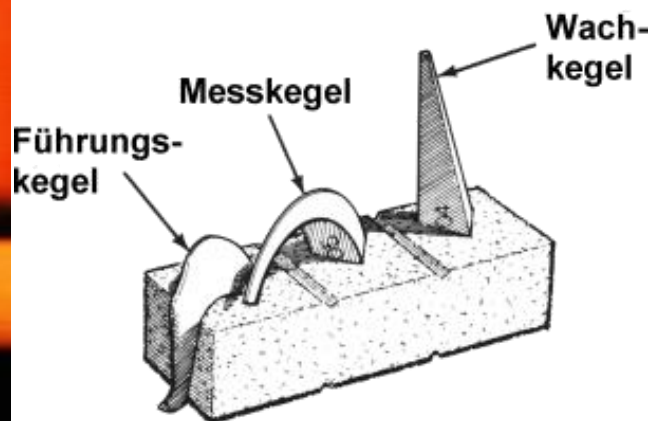


Abb. 5.2.1.12: Mittlere Falltemperatur von Segerkegeln (in °C).

Wegen der Vielzahl von Einflussfaktoren wird die Temperaturmessung mit Thermoelementen oder Pyrometern unterstützt durch die Beobachtung von Segerkegeln. Segerkegel erweichen je nach chemischer Zusammensetzung bei unterschiedlichen Temperaturen (Abb. 5.2.1.12). Im Gegensatz zu Thermoelementen und Pyrometern berücksichtigen Segerkegel auch die

Gasatmosphäre und zeitlich bedingte Einflüsse. Sie stellen bis heute eine sinnvolle Ergänzung zur Temperaturmessung dar.



Videoclip: Rollenofen

Im Rollenofen wird das Brenngut auf Rollen durch den kontinuierlichen Ofen transportiert. Die Gaszuführungsleitungen führen den Brennern Gas zu. Hierüber wird auch die reduzierende Gasatmosphäre eingestellt. In dieser Einstellung erkennt man, dass man mehr Brenngut aufheizt als zu verkaufende Ware. Der Energieaufwand ist daher sehr hoch. Die Rollen bestehen aus rekristallisiertem Siliziumkarbid und transportieren die Ware kontinuierlich durch den Ofen. Wie schon erwähnt, ist er geeignet für Massenware, die in großer Stückzahl und möglichst immer gleichen Geometrien durch den Ofen transportiert wird. Werden unterschiedliche Massen, die verschiedene T-t-Kurven benötigen, verarbeitet, werden häufig flexible Herdwagenöfen zum Sintern eingesetzt.



Videoclip: Herdwagenofen



Videoclip: Elevatorofen

Im Technikum der Firma Riedhammer ist ein Herdwagenofen und ein Elevatorofen im Labormaßstab zu sehen. Gesintert werden oxidkeramische Katalysatortäger für die Automobilindustrie. Das relativ komplizierte Gaszuführungssystem erlaubt ebenfalls die Einstellung unterschiedlicher Gasatmosphären. Die nächste Einstellung zeigt einen elektrisch beheizten Elevator-Ofen zum Sintern von Ferriten.

5.2.2 Sintern und Infiltration von Nichtoxidkeramik

Zur Vermeidung der Oxidation müssen nichtoxidische keramische Werkstoffe im Vakuum oder in Schutzgasatmosphäre thermisch behandelt werden. Abb. 5.2.2.1 zeigt beispielhaft die Infiltration von SiC mit flüssigem Silizium bei 1600°C. Siliziumkarbidpulver wird zunächst mit Kohlenstoff und einem kohlenstoffhaltigen Binder gemischt. Diese Mischung wird homogenisiert und anschließend nach unterschiedlichen Verfahren in Form gebracht. Nach der Entbinderung wird das poröse Vorprodukt mit flüssigem Silizium im Vakuum infiltriert. Der Schutzgasofen ist mit Graphit-Heizelementen und Graphitisolierung ausgestattet. Die Bauteile stehen auf Platten, die mit Siliziumpulver versehen sind. Oberhalb des Schmelzpunktes von Si wird Silizium in die Poren gesaugt, weil das Benetzungsverhalten von SiC durch Silizium sehr gut ist. Der

Kohlenstoff reagiert mit flüssigem Silizium zu sekundärem SiC und es entsteht ein Produkt, das etwa zu 80% aus SiC und zu 20% aus Silizium besteht.

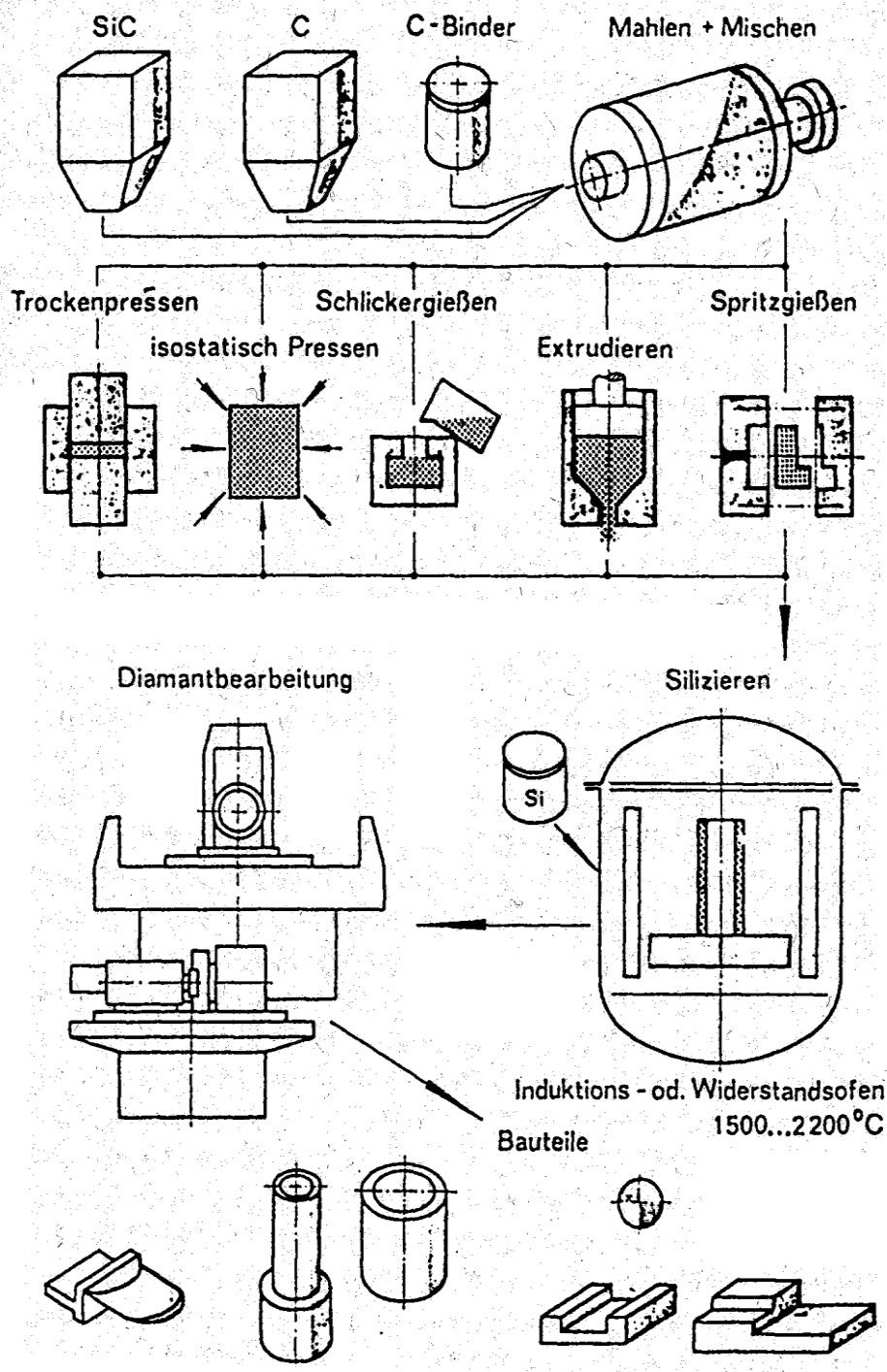


Abb. 5.2.2.1: Herstellungsschema für Silizium-infiltriertes Siliziumcarbid nach Gugel.



Videoclip: Siliziuminfiltration

5.2.3 Drucksintern

Das Sintern von Siliziumnitrid erfolgt häufig bei höherem Stickstoffdruck. Dadurch kann die Sinteremperatur erhöht werden, was zu einer deutlichen Erhöhung der Diffusionskoeffizienten und damit zu einer Beschleunigung der Sintervorgänge führt. Das Sintern erfolgt in diesem Fall in Drucksinteröfen (Abb. 5.2.3.1). In der Ofenkammer wird durch Kompressoren das Gas auf Drücke bis zu 200 MPa erhöht, wodurch die Sinteremperatur von ca. 1800°C bei Normaldruck auf ca. 2100°C angehoben werden kann.



Abb. 5.2.3.1: Drucksinterofen.

5.2.4 Mikrowellensintern

Beim konventionellen Sintern in elektrisch oder gasbeheizten Öfen werden keramische Bauteile von außen nach innen langsam erhitzt. Bei großvolumigen Bauteilen können an der Oberfläche bereits Sintervorgänge auftreten, während in der Mitte noch nichts passiert. Das führt zu Spannungen bis hin zu Rissbildung. Beim Mikrowellensintern sind die Verhältnisse völlig anders (Abb. 5.2.4.1). Bei Materialien, die transparent für Mikrowellen sind, findet keine Erwärmung

statt. Wenn das Material Mikrowellen reflektiert, wird es ebenfalls nicht erwärmt. Wenn aber Mikrowellen absorbiert werden, in dem Elektronen angeregt und in Schwingungen versetzt werden, erhöht sich die Temperatur des Werkstoffs. Das Aufheizen erfolgt gleichmäßig über den gesamten Bauteilquerschnitt.

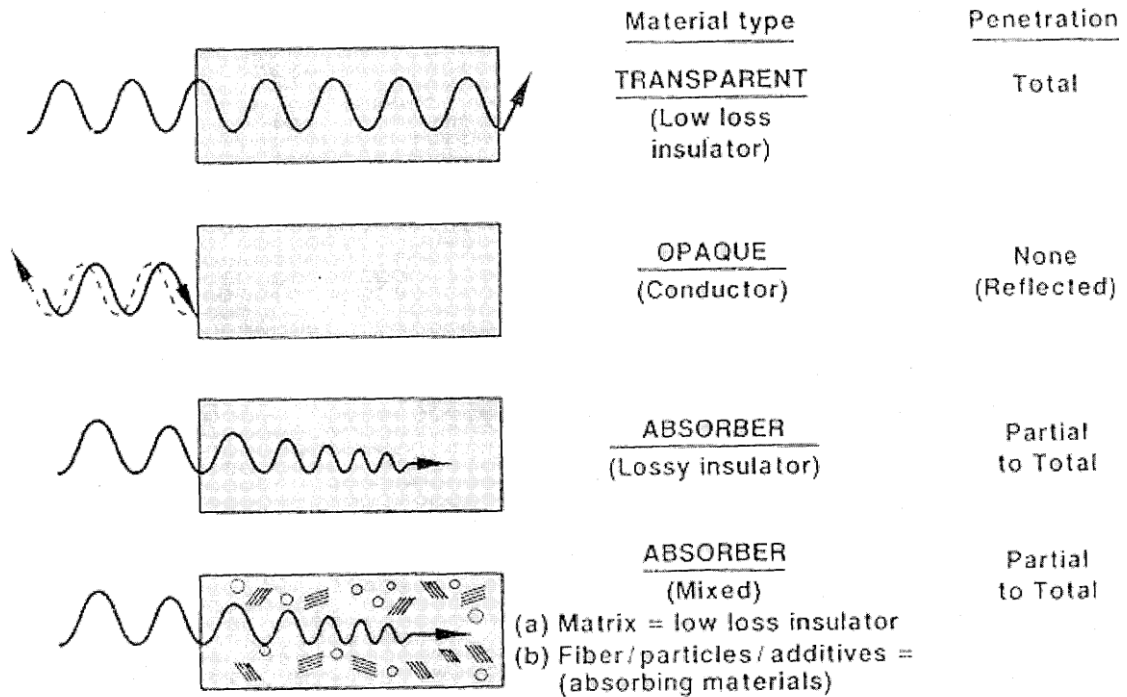


Abb. 5.2.4.1: Wechselwirkung von Mikrowellen mit unterschiedlichen Materialien [8].

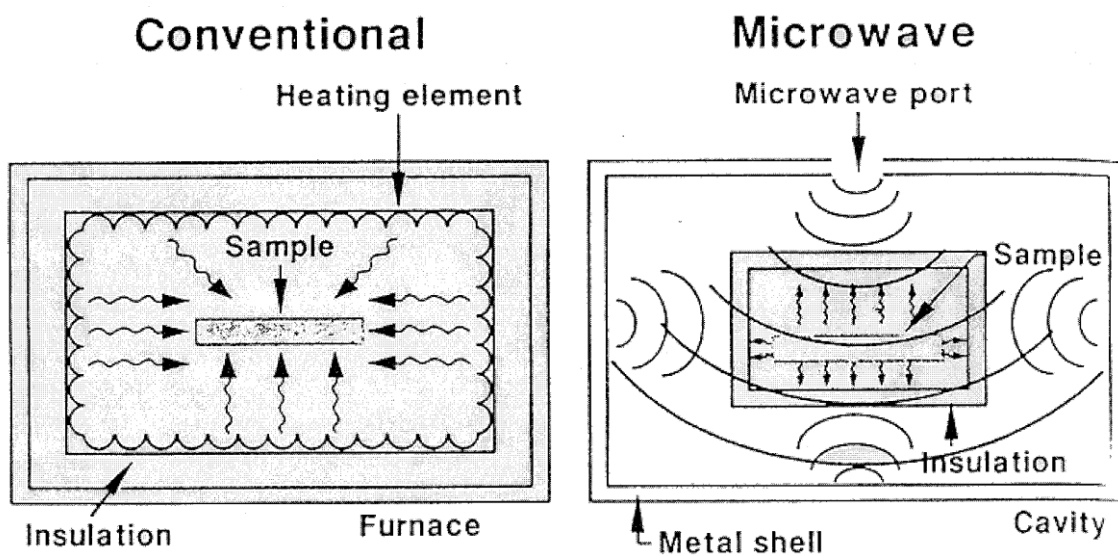


Abb. 5.2.4.2: Heating patterns in conventional and microwaves furnaces [8].

Abb. 5.2.4.2 zeigt schematisch den Unterschied zwischen konventioneller und Mikrowellen-Erwärmung. Der gleichmäßige Energieeintrag durch die Anregung von Elektronen hat einen deutlichen Anstieg der Sintergeschwindigkeit bei gleicher Temperatur zur Folge (Abb. 5.2.4.3).

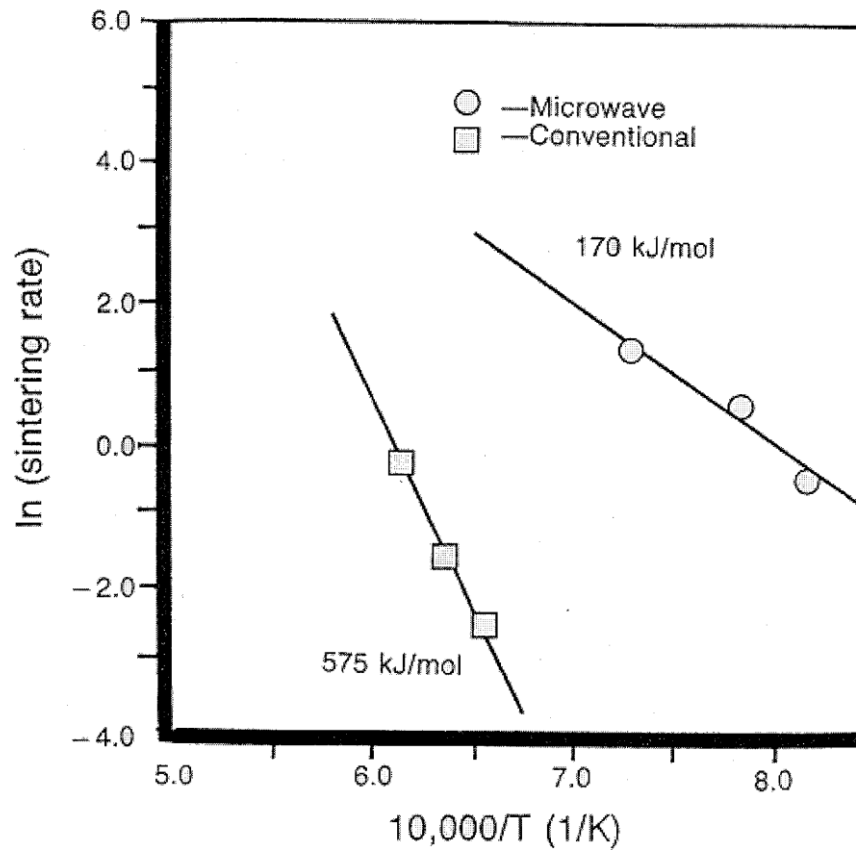


Abb. 5.2.4.3: Apparent activation energy for Al_2O_3 sintered by microwave and conventional processes [9].

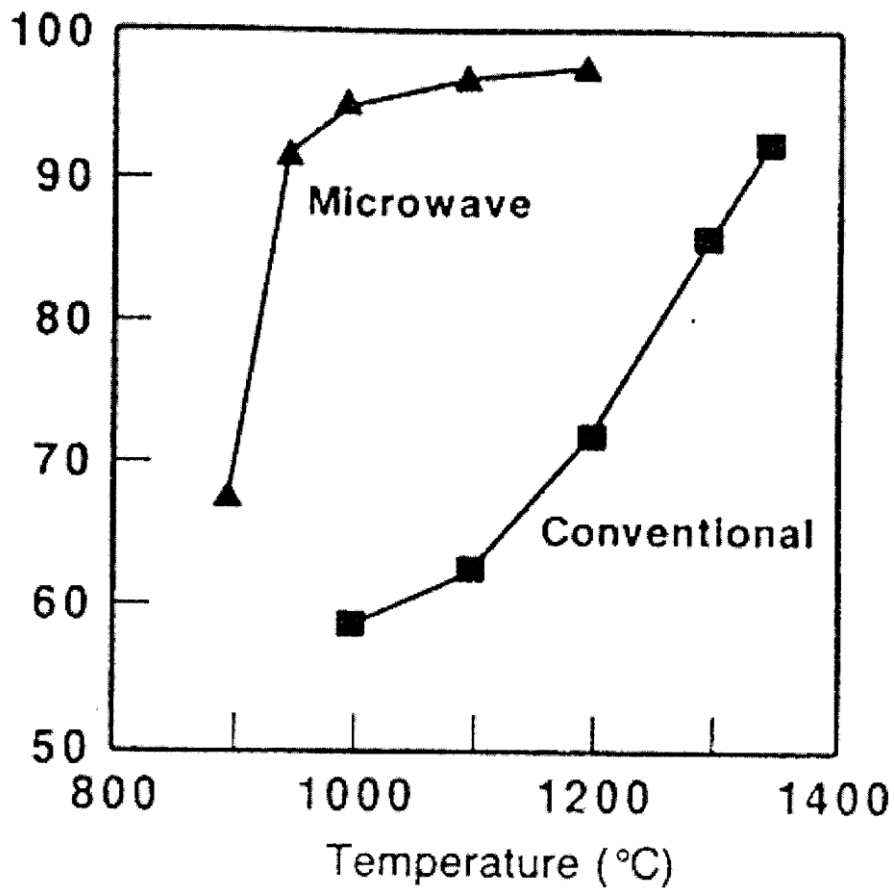


Abb. 5.2.4.4: Density versus temperature of microwave (28 GHz) and conventionally sintered Al_2O_3 [9].

Die Verdichtung eines Werkstoffes ist bei konstanter Temperatur dadurch beim Mikrowellensintern wesentlich früher abgeschlossen als beim konventionellen Sintern (Abb. 5.2.4.4).

Trotz dieser Vorteile hat sich das Mikrowellensintern großtechnisch aus Kostengründen noch nicht durchgesetzt. Mikrowellentrocknung ist dagegen in der Massenproduktion z.B. bei der Porzellanherstellung Stand der Technik.

6. Veredelung und Nachbearbeitung

6.1 Glasieren

Unglasierte Porzellanoberflächen sind relativ matt und stumpf, was z.B. beim Trinken sehr unangenehm ist. Porzellan wird daher zur Versiegelung der Oberfläche glasiert. Nach dem Glasieren wird häufig noch dekoriert, es werden also Farbdrucke auf die Oberfläche aufgebracht.



Abb. 6.1.1: Manuelles Tauglasieren von Zierporzellan in einer Glasurwälzwanne.

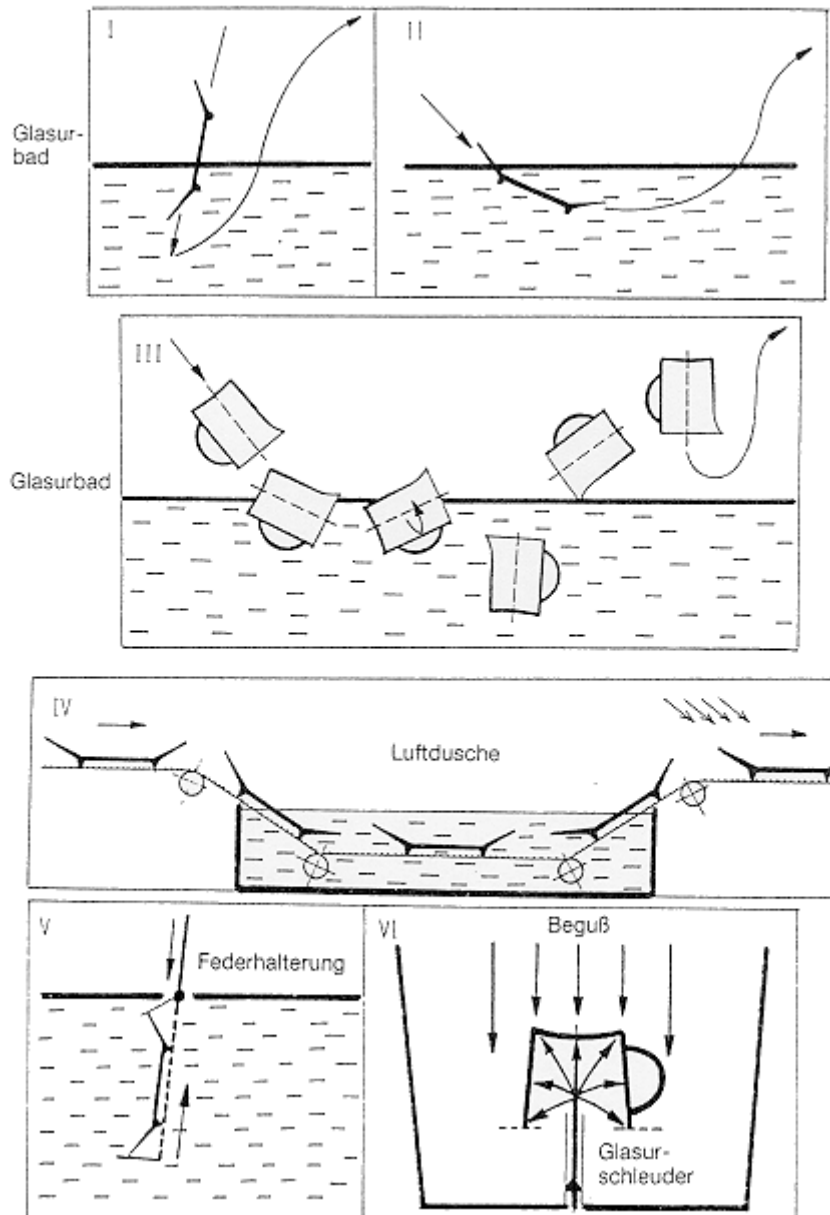
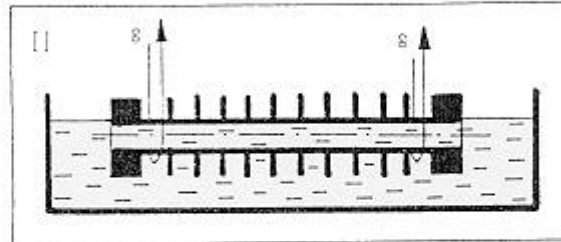
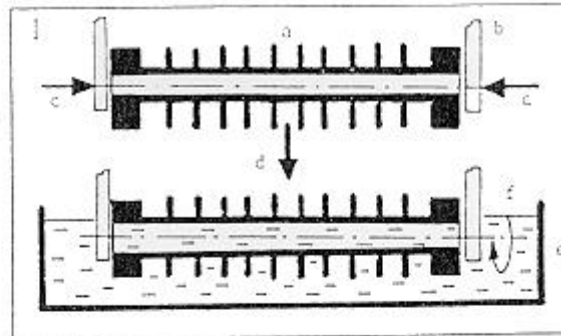


Abb. 6.1.2: Glasierverfahren für Geschirre.

Beim Glasieren werden bei 900°C vorgebrannte Teile (Glühbrand) mit einer Glaspulversuspension überzogen. Das Glasieren geschieht durch Tauchen oder auch durch Spritzen. Bei kleinen Stückzahlen glasiert man heute nach wie vor von Hand (Abb. 6.1.1), bei großen Stückzahlen vollautomatisch (Abb. 6.1.2). Nach dem Trocknen werden die glasierten Teller bei ca. 1450°C dichtgesintert und man erhält einen Porzellanteller mit dichter, glatter und glänzender Oberfläche.

- a = Isolator
- b = Einspannvorrichtung
- c = Druckkraft
- d = Absenkvorrichtung
- e = Glasurbad
- f = Drehvorrichtung
- g = Seilschlaufen



- h = Haltevorrichtung
- i = Beflutung mit Glasur
- j = Ablauf der Glasur
- k = Einspannvorrichtung
- l = Tauch- und Hebevorrichtung

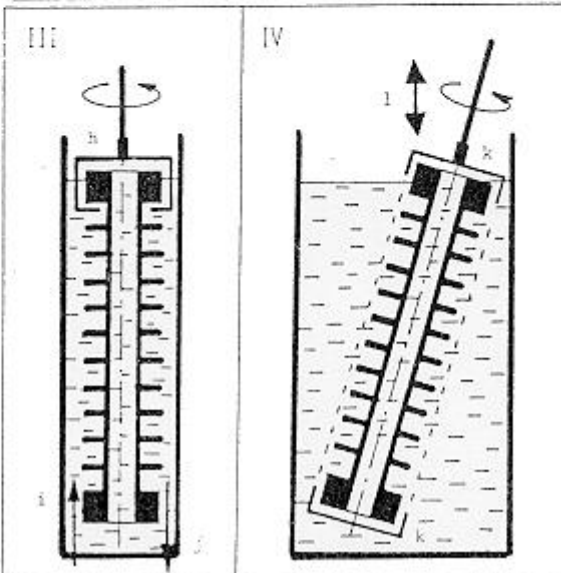


Abb. 6.1.3: Glasierverfahren für Isolatoren.



Videoclip: Glasieren

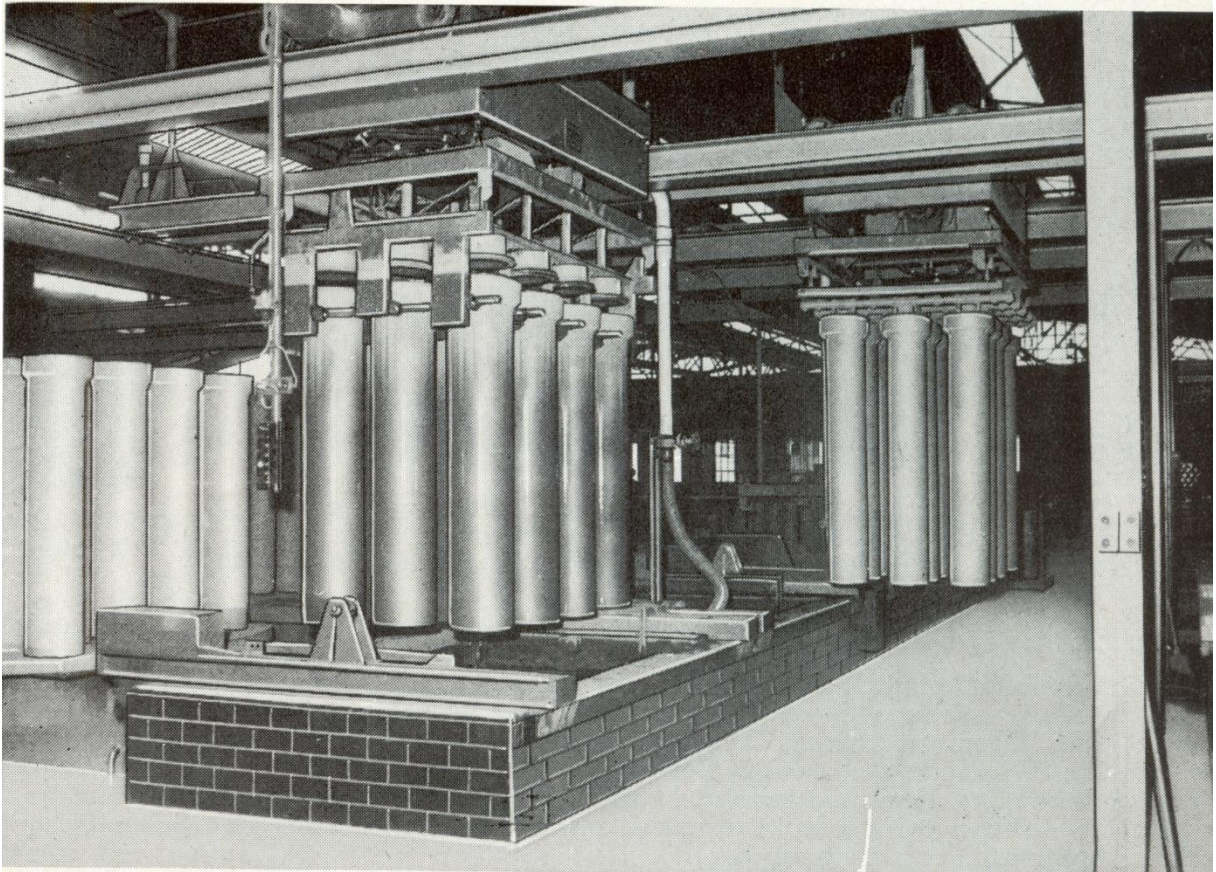


Abb. 6.1.4: Mechanisiertes Tauchglasieren von Kanalisationssteinzeug.

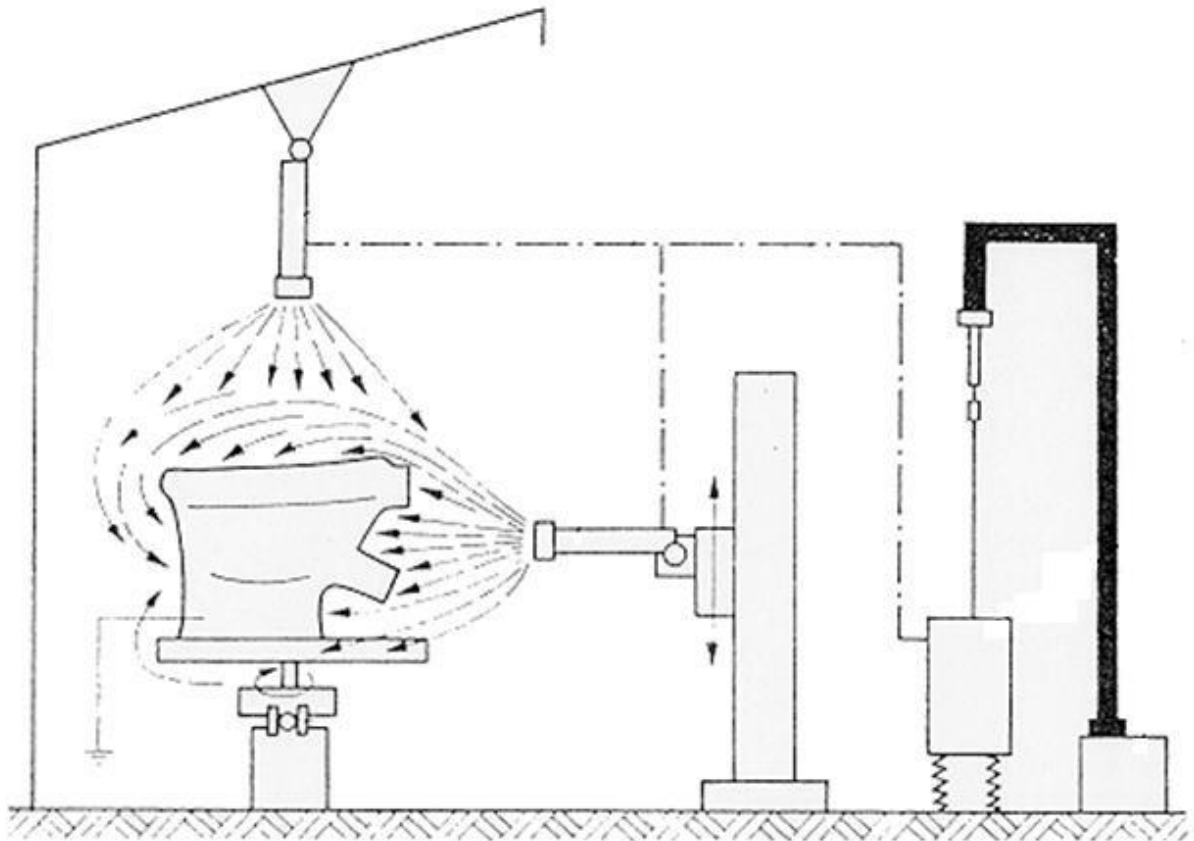


Abb. 6.1.5: Spritzroboter (schematisch).

Großformatige Bauteile, wie z.B. Hochspannungsisolatoren oder Steinzeugrohre, werden in großen Glasurwannen an Trägergurten gedreht, getaucht (Abb. 6.1.3 und 6.1.4) und anschließend gesintert. Wenn die Teile sehr kompliziert geformt sind, kommen Spritzroboter zum Einsatz, um die Glasur aufzutragen (Abb. 6.1.5).

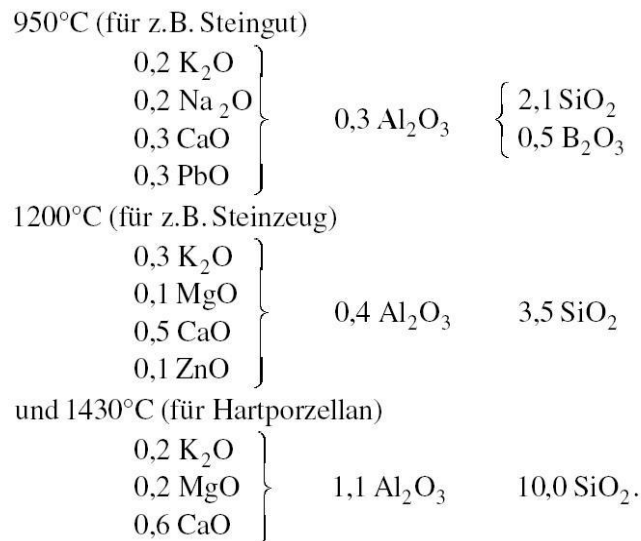
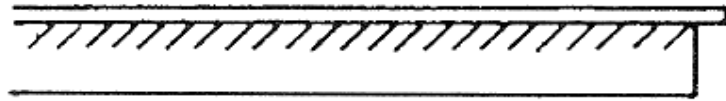


Abb. 6.1.6: Glasurzusammensetzung für unterschiedliche Schmelztemperaturen [1].

Durch Variation der chemischen Zusammensetzung werden die Schmelztemperaturen und Ausdehnungskoeffizienten an die zu glasierenden Grundkörper (Scherben) angepasst (Abb. 6.1.6). Details zur Glasbildung durch Netzwerkbildner und –wandler werden in der Vorlesung „Grundlagen Glas“ besprochen.

WAK der Glasur ist zu klein:

entstehender
Größenunterschied
beim Abkühlen:



Spannungsausgleich
durch Abplatzen
der Glasurschicht:



Spannungsausgleich
durch Wölbung der
glasierten Seite:

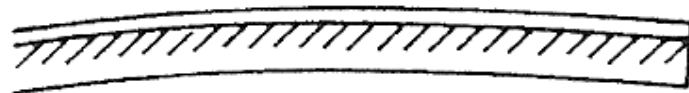
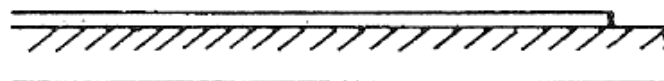


Abb. 6.1.7: Folgen eines zu kleinen WAK der Glasur im Vergleich zum Scherben (schematisch).

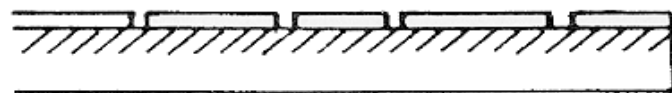
Wenn der Ausdehnungskoeffizient der Glasur zu klein ist (Abb. 6.1.7), zieht sich der keramische Scherben beim Abkühlen stärker zusammen als die Glasur. Das ist zum Teil gewünscht, weil in der Glasur Druckspannungen entstehen und Gläser gegenüber Druckspannungen sehr viel unempfindlicher sind als gegenüber Zugspannungen. Wenn die Spannungen allzu groß werden, kommt es zum Abplatzen auf der Oberfläche.

WAK der Glasur ist zu groß:

entstehender
Größenunterschied
beim Abkühlen:



Spannungsausgleich
durch Ribbildung
in der Glasurschicht:



Spannungsausgleich
durch Hohlwerden
der glasierten Seite:

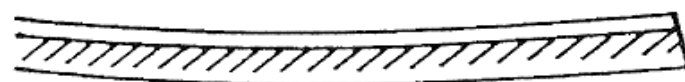
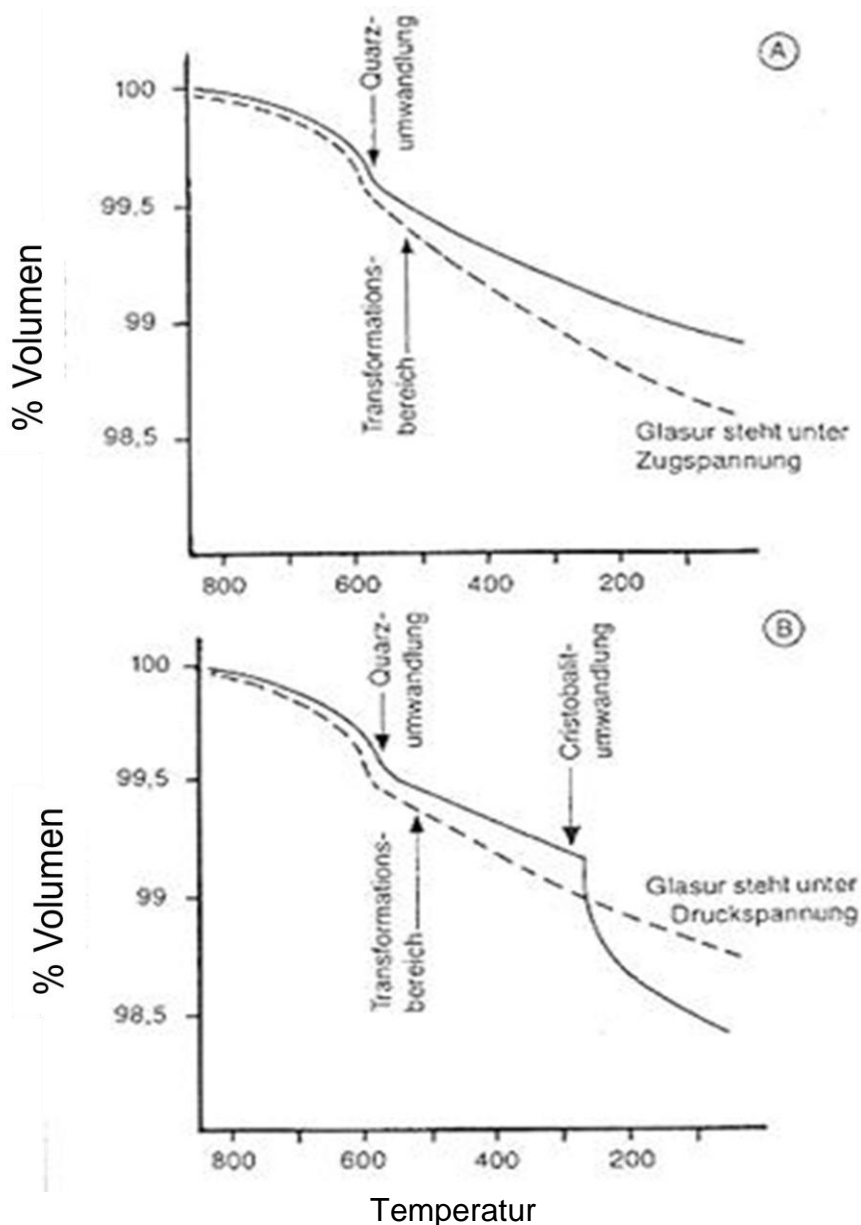


Abb. 6.1.8: Folgen eines zu großen WAK der Glasur im Vergleich zum Scherben (schematisch).

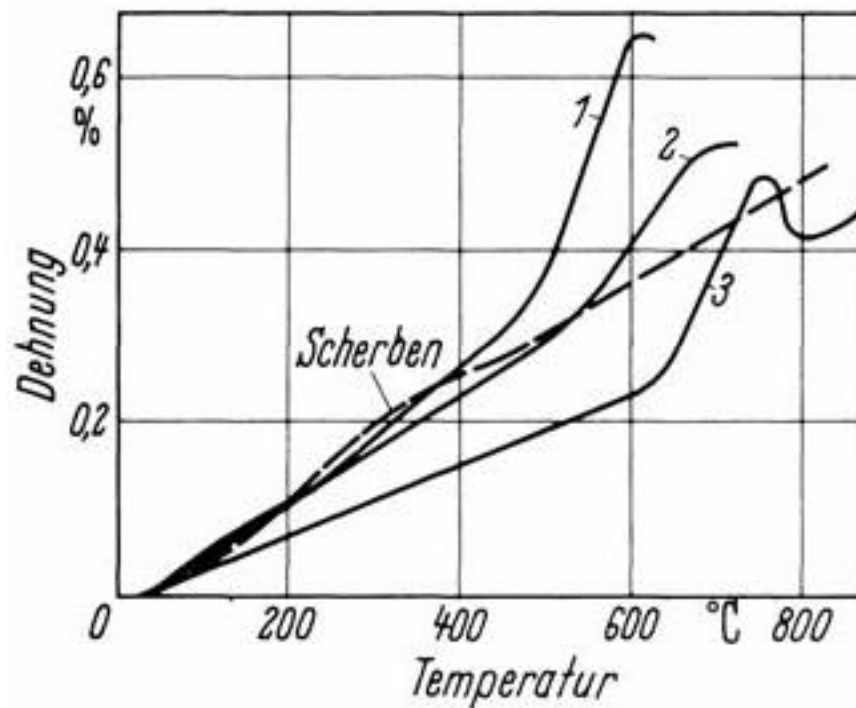


————— Kontraktion des Scherbens
 - - - - - Kontraktion der Glasur

Abb. 6.1.9: Schematische Darstellung der Volumenänderung eines glasierten quarzhaltigen (A) und eines cristobalithaltigen (B) Scherbens bei der Abkühlung.

Wenn der Ausdehnungskoeffizient der Glasur zu groß ist, zieht sich die Glasur beim Abkühlen schneller zusammen, als der Scherben und es kann zu Rissbildung in der Glasurschicht kommen (Abb. 6.1.8). Durch Kristallumwandlungen im keramischen Scherben können durch Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten statt zu erwartender Zugspannungen plötzlich Druckspannungen entstehen und umgekehrt (Abb. 6.1.9). Die Kenntnis temperaturabhängiger Veränderungen des Gefüges ist daher für die Bewertung der Rissbildung von essentieller Bedeutung.

Wie bereits erwähnt, kann das Ausdehnungsverhalten der Glasuren durch Variation der chemischen Zusammensetzung beeinflusst werden (Abb. 6.1.10).



Glasur 1:	0,25 K ₂ O	}	0,35 Al ₂ O ₃	}	2,5 SiO ₂
	0,25 Na ₂ O				
	0,25 CaO				
	0,25 PbO				
Glasur 2:	0,095 K ₂ O	}	0,376 Al ₂ O ₃	}	2,74 SiO ₂
	0,095 Na ₂ O				
	0,545 CaO				
	0,265 PbO				
Glasur 3:	1,0 CaO		0,2 Al ₂ O ₃		2,0 SiO ₂
					0,6 B ₂ O ₃

Abb. 6.1.10: Ausdehnungskurven eines Hartsteingutscherbens (Tonmineralsubstanz : Feldspat : Quarz = 50 : 8,5 : 41,5 Gew.-%) und dreier Glasuren [1].

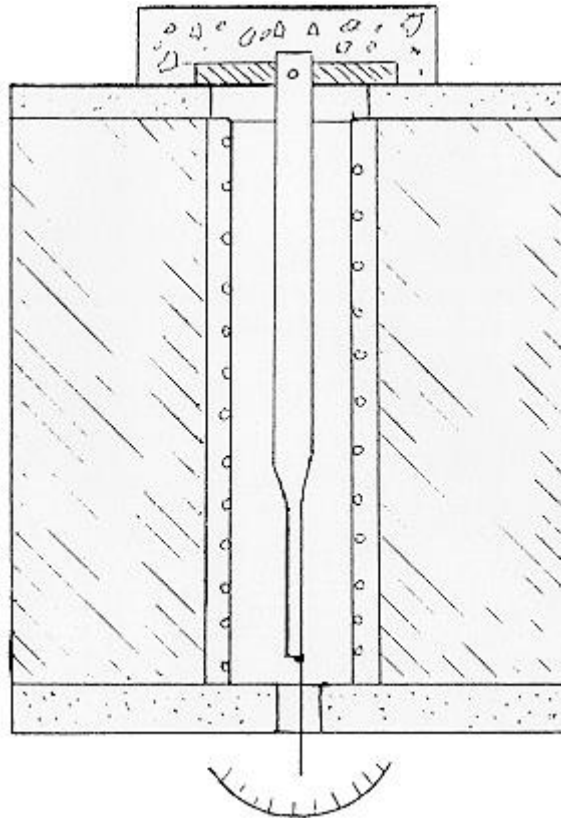


Abb. 6.1.11: Steger-Spannungsmessgerät (schematisch).

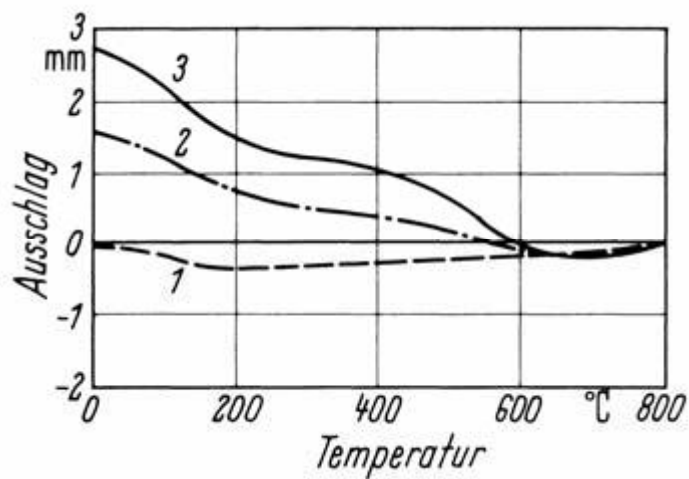


Abb. 6.1.12: Spannungsprüfung nach Steger an den Glasuren und Scherben [1].

Den Ausschlag von Probestäben im Steger-Spannungsmessgerät (Abb. 6.1.11), die mit verschiedenen Glasuren glasiert wurden, zeigt Abb. 6.1.12). Die Glasuren 2 und 3, die einen kleineren A_k besitzen als der Porzellanscherben, führen zu einem positiven Ausschlag im Steger-Spannungsmessgerät bzw. zu Druckspannungen in der Oberfläche.

Man kann die sich ausbildenden *Spannungen* σ zwischen Glasur (Index g) und Scherben (Index s) nach folgender Gleichung berechnen [1]:

$$\sigma_g = \frac{(\alpha_s - \alpha_g)\Delta T}{\frac{1-\mu_g}{E_g} + \frac{1-\mu_s}{E_s} \cdot \frac{d_g}{d_s}} \quad \text{und} \quad \sigma_s = \frac{(\alpha_g - \alpha_s)\Delta T}{\frac{1-\mu_s}{E_s} + \frac{1-\mu_g}{E_g} \cdot \frac{d_s}{d_g}}$$

mit

ΔT = Differenz

T_g der Glasur bis Raumtemperatur

μ = Poissonsche Konstante

E = Elastizitätsmodul

d = Schichtdicke

Positive Werte von σ zeigen Druckspannungen, negative Werte Zugspannungen an. Bei $\alpha_s > \alpha_g$ entstehen dann in der Glasur Druck-, im Scherben Zugspannungen.

Man weiß heute aus empirischer Erfahrung, dass Unterschiede der α 's von Scherben und Glasur nicht größer als $0,3 \cdot 10^{-6}$ sein dürfen. Bei größeren Differenzen werden die Spannungen so groß, dass Risse entstehen.

6.2 Dekorieren

Farbkörper können durch unterschiedliche Applikationsverfahren auf Porzellan aufgebracht werden. Bei den direkten Verfahren wird z.B. ein Gummitampon in einen Farbkörper getaucht. Anschließend drückt der Tampon die Farbe auf einen Teller. Farbkörper können auch aufgespritzt oder per Siebdruck direkt auf den Grundkörper aufgebracht werden. Bei den indirekten Druckverfahren werden Farbkörper zunächst in Form von Bildern verarbeitet und dann auf das Porzellanteil übertragen (Abb. 6.2.1).

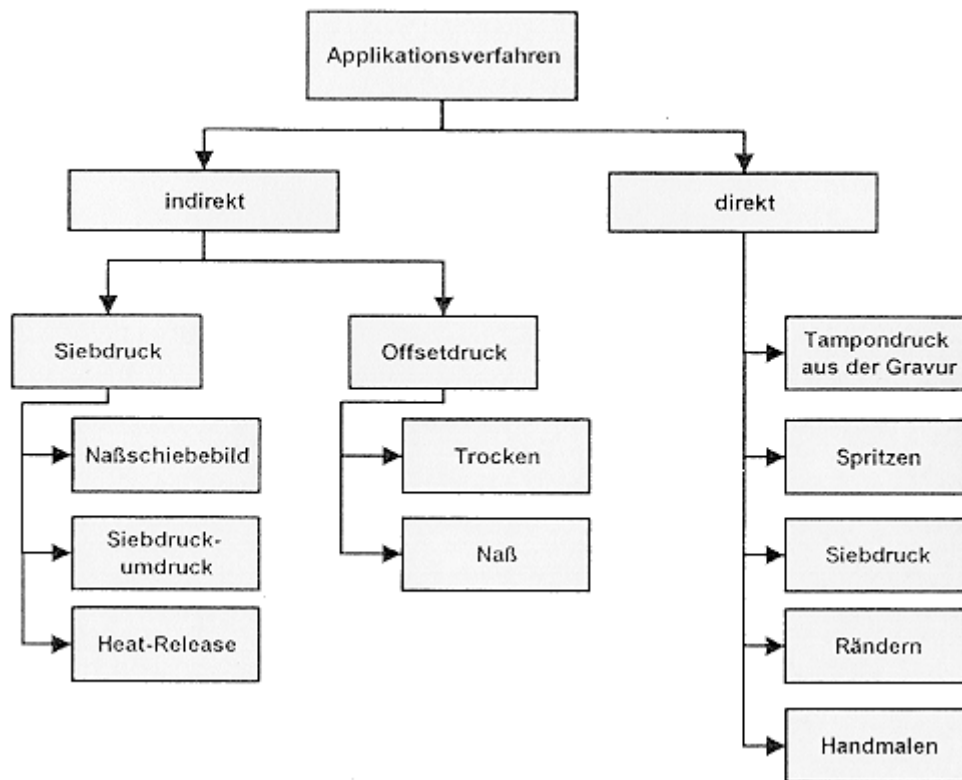


Abb. 6.2.1: Übersicht über verschiedene Dekorationsverfahren in der Keramik (nach Huber).

Werden die Farbkörper nach dem Glühbrand auf den Scherben gedruckt und wird danach glasiert und gesintert, spricht man von Unterglasurdekoratation. Die Farbkörper müssen dabei die Glattbrandtemperatur von ca. 1450°C aushalten und ihre Auswahl ist daher sehr begrenzt.

Brand	Porzellan	Bone China	Steingut
Aufglasur	800...840°C	750...820°C	750...820°C
Inglasur	1150...1250°C		
Unterglasur	1350...1450°C		

Abb. 6.2.2: Brenntemperaturbereiche für verschiedene Glasurtechniken und Scherben (nach Huber).

Werden die Farbkörper nach bereits erfolgtem Glattbrand auf die Glasur gedruckt und bei moderaten Temperaturen eingebrannt, spricht man von Auf- bzw. Inglasurdekoratation (Abb. 6.2.2).

Abb. 6.2.3 zeigt einige Dekorationswerkzeuge für die Dekoration von Hand. Abziehbilder für die Dekoration bestehen aus Trägerpapier, einer Dextrinschicht, dem eigentlichen Farbkörper und einer Filmlösung (Abb. 6.2.4). Derartige Abziehbilder werden im Siebdruckverfahren hergestellt. Die Bilder werden entweder von Hand (Abb. 6.2.5) oder vollautomatisch auf das zu dekorierende Teil übertragen (Abb. 6.2.6).



Abb. 6.2.3: Dekorationswerkzeuge.

Naßabziehbild

Filmlösung
Farbe
Dextrinschicht
Trägerpapier

Thermisches Abziehbild

Filmlösung
Farbe
Wachs
Trägerpapier

Abb. 6.2.4: Bildaufbauten.

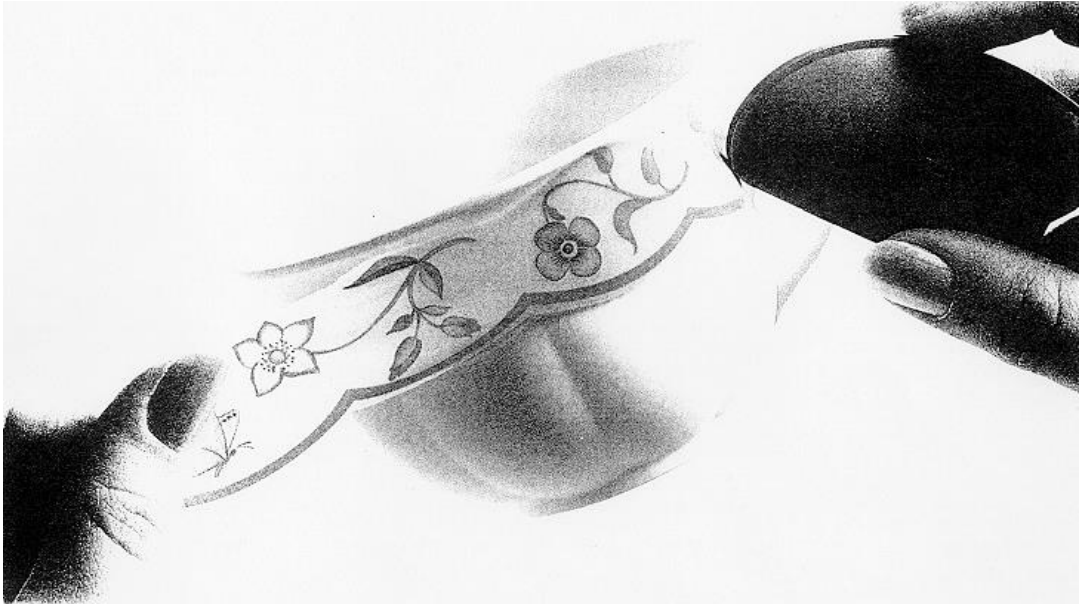


Abb. 6.2.5: Das Aufbringen eines Nassschiebebildes.



Abb. 6.2.6: Thermische Buntdruck-Übertragungsmaschine.



Abb. 6.2.7: Brennen von keramischen Dekoren.

In letzterem Fall holt sich ein Gummitampon das komplette Bild von einem bedruckten Sieb ab, fährt über den Teller nach unten, bedruckt den Teller und fährt wieder zum Sieb, das in der Zwischenzeit wieder mit Farbe versorgt wurde. Im Anschluss müssen die dekorierten Teile einem weiteren Dekorbrand zugeführt werden (Abb. 6.2.7).

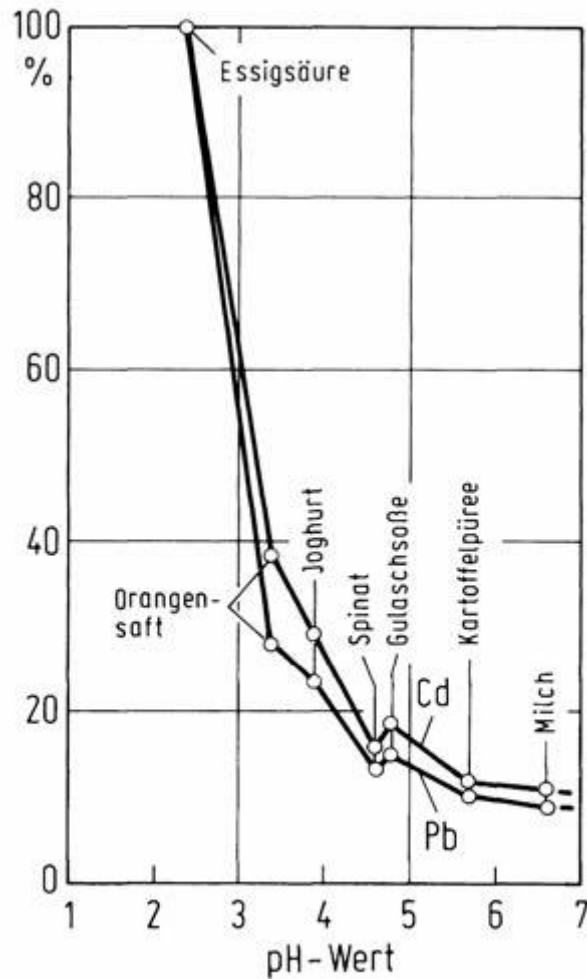


Abb. 6.2.8: Mittelwerte der relativen Pb- und Cd-Abgaben aus Glasuren und Schmelzfarben in Abhängigkeit von den pH-Werten einiger Lebensmittel (bezogen auf 4%-ige Essigsäure = 100% Abgabe).

Bei bunten Aufglasurdekoren ist Vorsicht geboten. Für Aufglasurdekore werden häufig Blei- oder Cadmiumoxid verwendet, um die Einbrenntemperaturen zu erniedrigen, wodurch das Farbspektrum erweitert wird. Bei der Verwendung von Essig (z.B. in Salatschüsseln) können aus dem Farbkörper Schwermetalle herausgelöst und beim Anmachen von Salat verzehrt werden (Abb. 6.2.8).

7. Spezielle Technologien der Keramik

Am Beispiel der Herstellung von Porzellan, Ziegeln, Siliziumkarbid und Piezokeramik sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Fertigungstechnik abschließend deutlich gemacht werden.

7.1 Porzellanfertigung

Der Rohstoff Kaolin wird in Wasser gelöst. Quarz und Feldspat müssen in der Regel noch aufgemahlen werden (Abb. 7.1.1). Die Suspensionen aus Kaolin und gemahlene Feldspat bzw. Quarz, werden gemischt, gesiebt, gereinigt und einer Filterpresse zugeführt. Die Filterkuchen werden in einer Vakuumpresse evakuiert und in dieser Konsistenz zum Über- und Einformen verwendet. So werden z.B. Teller hergestellt. (Was heute weitgehend von der Presstechnik abgelöst worden ist.) Obige Suspensionen können auch direkt zum Gießen verwendet werden.

Nach der Formgebung werden die Formteile bei ca. 900°C dem Glühbrand unterzogen. Wird in diesem Zustand als vor dem Glasieren dekoriert, spricht man von Unterglasurdekoration. Wird nach dem Glattbrand bei ca. 1400°C dekoriert, spricht man von Aufglasurdekoration. Nach dem Brand werden die Porzellanteile an Stellen, an denen sie mit Brennhilfsmitteln in Kontakt waren, geschliffen.

Die Herstellung von Porzellangeschirr

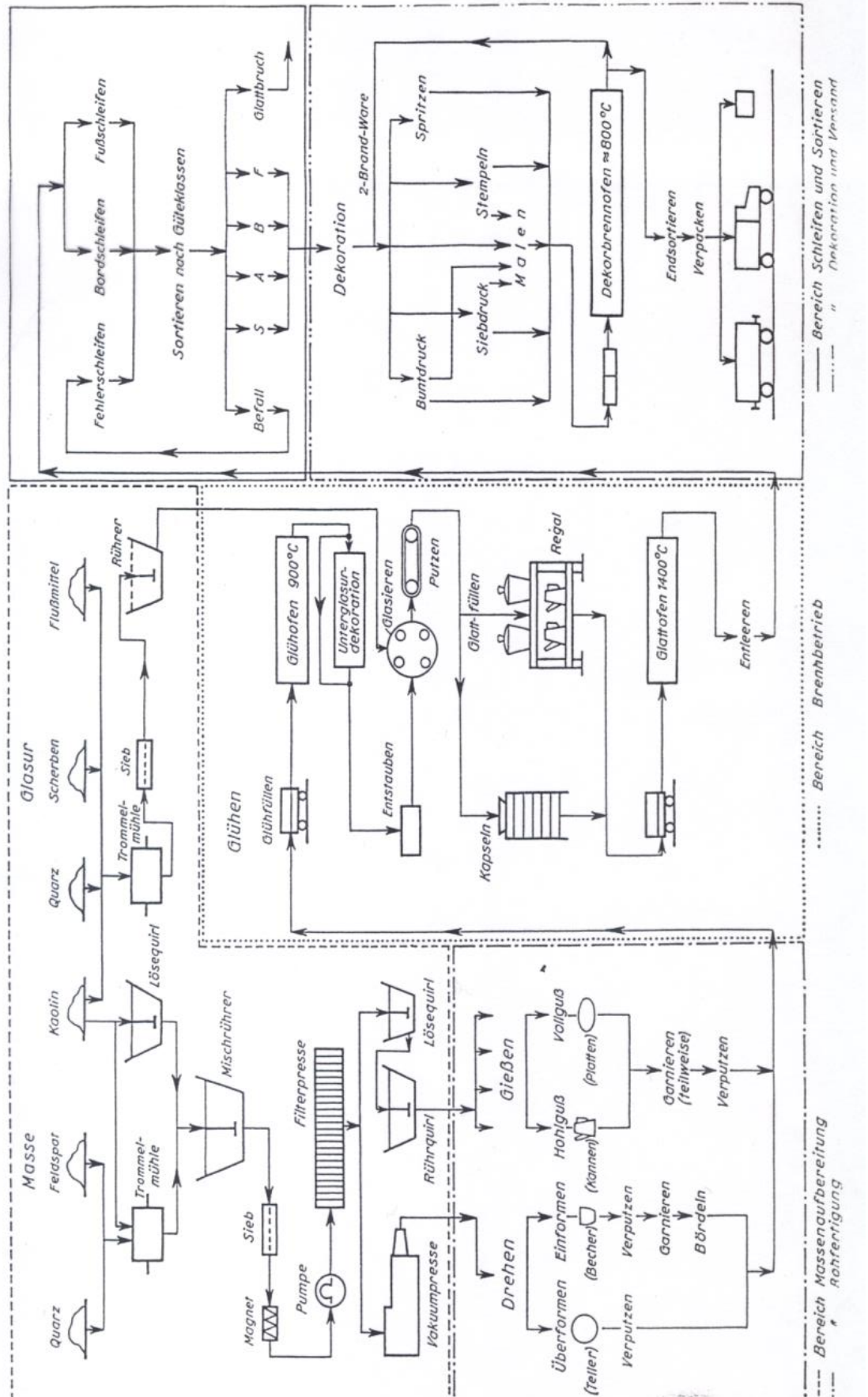


Abb. 7.1.1: Die Herstellung von Porzellangeschirr (schematisch).

7.2 Ziegelherstellung

Die Herstellung von Ziegeln läuft heute weitgehend vollautomatisch (Abb. 7.2.1). Der Masseaufbereitung (Homogenisierung der Rohstoffe) folgt die Formgebung durch Extrusion. Die extrudierten Teile werden einem Trockner zugeführt und anschließend in einer Setzstation auf Brennwagen gesetzt, die dann durch den Tunnelofen transportiert werden. Die Brennwagen werden automatisch entleert, die Ziegel vollautomatisch gestapelt und abtransportiert. Moderne Ziegeleien fertigen ca. 300 t/Tag.

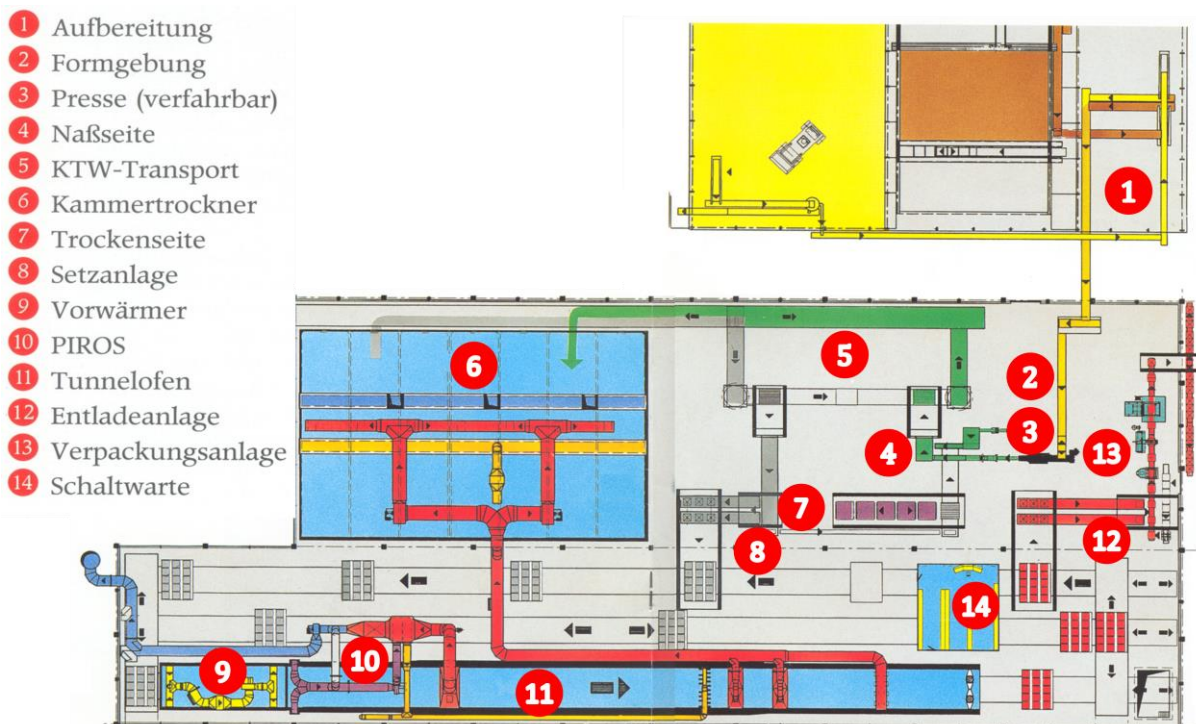


Abb. 7.2.1: Ziegelproduktionsanlage (Werksfoto Keller).

7.3 SiC-Fertigung

Nichtoxidkeramische Werkstoffe werden in Vakuum oder in Schutzgasatmosphäre z.T. bei erhöhtem Druck gesintert (Abb. 7.3.1). Dies geschieht in der Regel in diskontinuierlichen Ofenaggregaten. Beim Heißpressen von Siliziumkarbid wird SiC-Pulver mit Sinteradditiven gemischt und in einer Heißpresse, die aus einem Graphitzylinder und Graphitstempeln besteht, bei hohen Temperaturen und erhöhtem Druck, verdichtet. In der widerstandsbeheizten Heißpresse wird bei über 2000°C und Drucken von etwa 30 MPa verdichtet. Es können allerdings nur relativ einfach geformte Bauteile auf diese Art und Weise hergestellt werden.

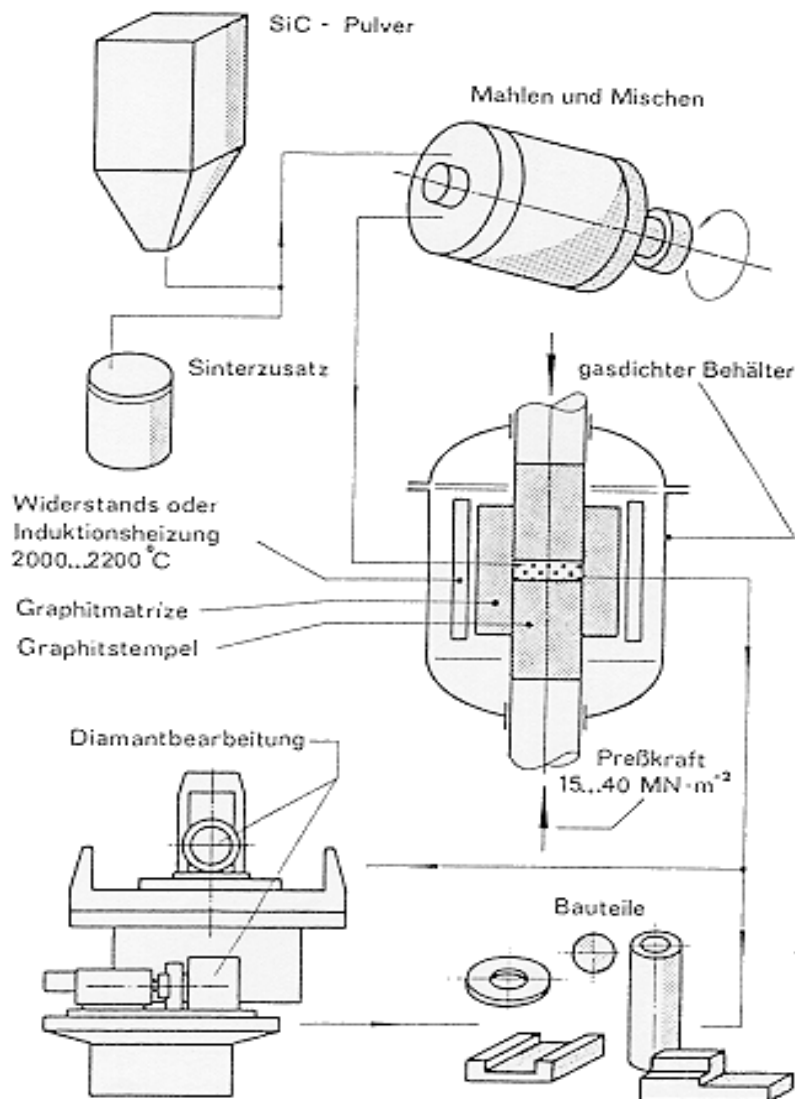


Abb. 7.3.1: Herstellungsschema für heißgepresstes Siliziumkarbid.

7.4 Fertigung von Piezokeramik

Abb. 7.4.1 zeigt die Herstellung von piezokeramischen Materialien. Zunächst werden wieder Rohstoffe gemischt, homogenisiert und in Form gebracht. Nach dem Sintern werden die Komponenten metallisiert. Bei der anschließenden Polarisierung wird eine hohe Spannung angelegt, ferroelektrische Domänen richten sich im elektrischen Feld aus und verleihen dem polykristallinen Bauteil piezoelektrische Eigenschaften.

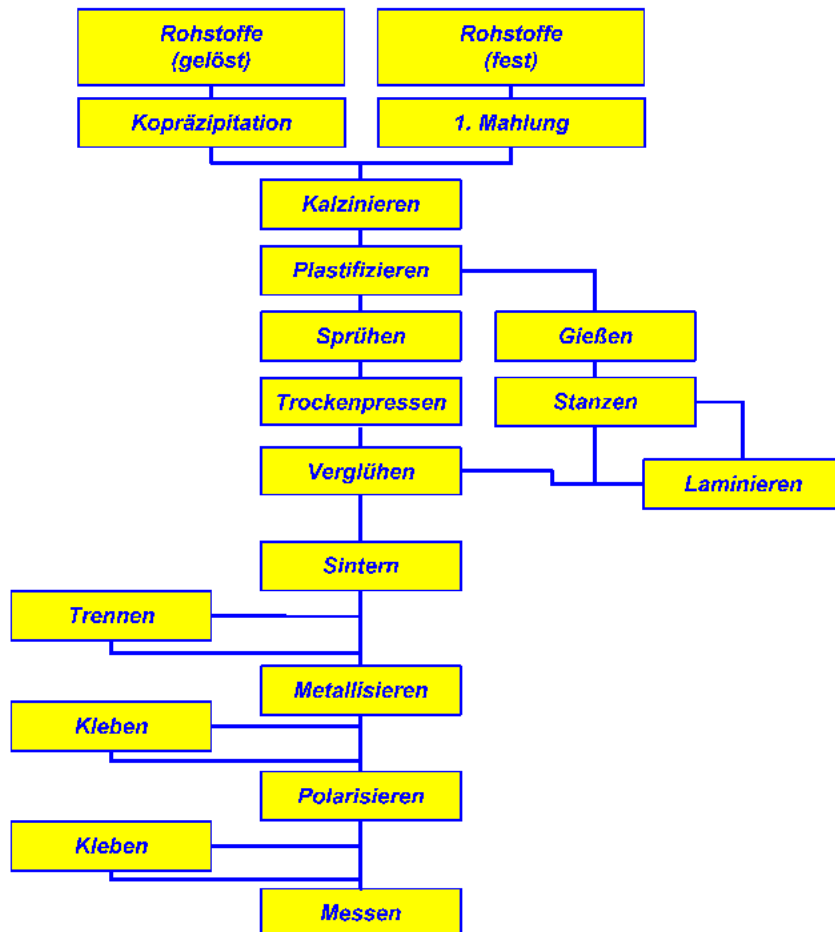


Abb. 7.4.1: Fertigungsschema für Piezokeramik.

7.5 Lasersintern



Videoclip: Lasersintern von SiO₂-Tiegeln

Höchstreine SiO₂-Tiegel für die Waver-Herstellung in der Halbleiterindustrie können mit einem Laserstrahl völlig verunreinigungsfrei gesintert werden.

8. Literatur

1. H. Salmang, H. Scholze: Keramik, 5.-7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1968-2007.
2. Handbuch der Keramik, W. Bilke (Hrsg.), Verlag Schmidt GmbH, Freiburg i.Br.
3. F. Harders, S. Kienow: Feuerfestkunde. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1960.
4. J.G. Heinrich: Einführung in die Grundlagen der keramischen Formgebung, Göller Verlag, Baden-Baden, 2004, CD, ISBN 3-87264-016-X.
5. R.A. Terpstra, P.P.A.C. Pex, A.H. de Vries: Ceramic Processing, Chapman & Hall, London, 1992.
6. W.D. Kingery: Ceramic Fabrication Processes. John Wiley & Sons Inc., New York, 1975.
7. E. Krause et.al.: Technologie der Keramik, Band 1-4, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1980-1986.
8. D.E. Clark, F.D. Gac, W.H. Sutton: Microwaves: Theory and Application in Materials Processing. In: Ceramic Transactions, Vol. 2, Am. Ceram. Soc. Inc., 1991.
9. R.L. Beatty, W.H. Sutton, N.F. Iskander: Microwaves: Processing of Materials III, Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 1992.
10. W.E. Matthes, Keramische Glasuren, Grundlagen, Eigenschaften, Rezepte, Anwendungen, Verlagsgesellschaft Rudolf Müller GmbH, Köln, 1985.
11. A. Huber: Dekoration von Porzellan, Steingut und Bone China, Cfi/Ber. DKG 73, 1996, 16-22.
12. O.E. Radczewski: Die Rohstoffe der Keramik, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1968.
13. J. Reed: Introduction to the Principles of Ceramic Processing. John Wiley & Sons, New York, 1988.
14. H. Schubert: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Band I-III, VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972, 1975, 1978.