



Anja Schwarz-Tatarin (Autor)

Wirkmechanismen anorganischer Sekundärrohstoffe in Silicatkeramischen Massen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1091>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

2 THEORETISCHER HINTERGRUND

In der vorliegenden Arbeit sollen die Wirkmechanismen industrieller Sekundärrohstoffe in silicatkeramischen Massen untersucht werden. In diesem Kapitel werden die Grundlagen zu Struktur und Eigenschaften der Tonminerale, die daraus resultierenden Wechselwirkungen mit Zusätzen sowie Grundlagen zum Sinterverhalten von Tonen beschrieben. Abschließend wird der Stand der Forschung zum Einsatz von Sekundärrohstoffen in keramischen Massen diskutiert.

2.1 Rheologie und Verarbeitungseigenschaften keramischer Massen

2.1.1 Struktur und Eigenschaften der Tonminerale

Tonminerale sind Schichtsilicate bestehend aus $[M(O,OH)_6]$ -Oktaedern und $[SiO_4]$ -Tetraedern, wobei jede Silicatschicht aus einer Oktaederschicht, die mit ein oder zwei Tetraederschichten kondensiert ist, gebildet wird.

Die Verknüpfung der $[SiO_4]$ -Tetraeder erfolgt über Sauerstoffionen zu einem Netzwerk aus Sechseringen, wobei die freien Spitzen der Tetraeder in eine Richtung weisen. Dabei ist eine isomorphe Substitution der Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen möglich. Die Oktaeder sind über Kanten miteinander verknüpft und haben Mg^{2+} -, Al^{3+} -, Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Ionen (M-Ionen) gebunden. Einige M-Positionen können auch unbesetzt sein. Sind in den Oktaederschichten alle Sauerstoffoktaeder mit Mg^{2+} -Ionen besetzt, liegen trioktaedrische Minerale, bei zwei Al^{3+} -Ionen statt drei Mg^{2+} -Ionen dioktaedrische Minerale vor. Die Sauerstoffionen stammen von den Tetraederspitzen.

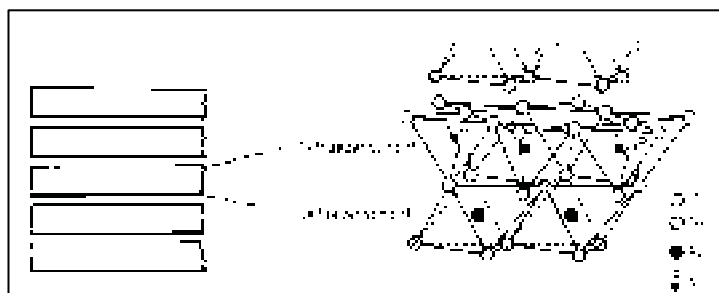


Abbildung 2-1: Struktur des 1:1-Tonminerals Kaolinit (Lagaly 1986, Jasmund & Lagaly 1993)

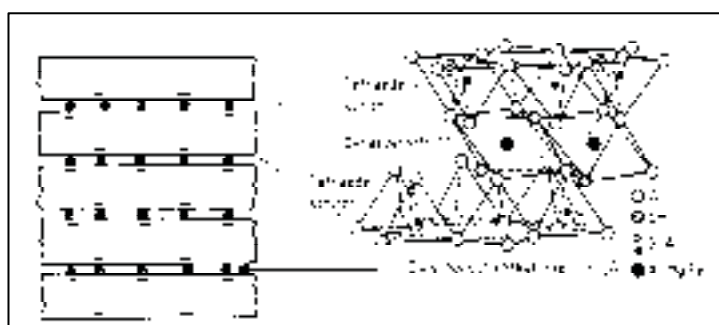


Abbildung 2-2: Struktur von 2:1-Tonmineralen wie Glimmern, Vermiculiten, Smectiten (Lagaly 1986)

Alle Sauerstoffionen, die keiner Tetraederschicht angehören, liegen infolge der Bindung eines Protons als Hydroxidionen vor (Lagaly 1986, Jasmund & Lagaly 1993).

Nach der Art der Schichtenfolge werden Zweischicht-, Dreischicht- und Vierschichtminerale unterschieden (Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2). Bei den **Zweischichtmineralen** (1:1-Tonminerale) wechselt je eine Tetraeder- mit einer Oktaederschicht. Ein Beispiel dafür ist der Kaolinit $\{\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]\}$. Zu den **Dreischichtmineralen** (2:1-Tonminerale) zählen Talk, Pyrophyllit und Glimmer. In diesen Mineralen ist jede Oktaederschicht zu beiden Seiten mit je einer Tetraederschicht kondensiert. Im trioktaedrischen Talk $\{\text{Mg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\}$ und im dioktaedrischen Pyrophyllit $\{\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\}$, in denen keine Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen substituiert wurden, sind die Schichten ungeladen. In den Glimmern führt die Substitution von Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen in den Tetraederschichten (tetraedrische Substitution) zu einer negativen Schichtenladung und damit zur Bindung von Zwischenschichtkationen zum Ladungsausgleich. Des Weiteren entstehen negative Schichtenladungen durch oktaedrische Substitution, d. h. in den dioktaedrischen Mineralen sind dreiwertige Metallionen der Oktaederschicht durch zweiwertige, und in den trioktaedrischen Mineralen zweiwertige Metallionen durch einwertige ersetzt (Lagaly 1986, Jasmund & Lagaly 1993). Werden anstelle der Zwischenschichtkationen Einfachschichten aus vernetzten $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ - oder $[\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern, so genannte Oktaederzwischen-schichten, eingelagert, entstehen 2:1-Schichtsilicate, die auch als **Vierschichtminerale** bezeichnet werden. Im Wesentlichen sind dies die Chlorite (Heim 1990, Lagaly & Köster 1993).

Der Ladungsausgleich erfolgt durch die Bindung von Kationen zwischen den Schichten und an den äußeren Oberflächen, welche sich durch organische oder anorganische Kationen austauschen lassen. Die **Kationenaustauschkapazität** ist abhängig vom pH-Wert und von der Art der Tonminerale. Mit steigendem pH-Wert kommt es zu einer Abnahme der Protonen an den Kantenflächen und damit zu einer Erhöhung des Kationenaustauschvermögens aufgrund erhöhter negativer Ladungen.

Weiterhin besitzen beispielsweise die Kaolinite austauschfähige Kationen nur an den äußeren Oberflächen. Bei Vermiculiten und Smectiten ist das Kationenaustauschvermögen deutlich höher, da es wesentlich durch die Zwischenschichtkationen bestimmt wird. Bei hohen Schichtladungen, wie sie bei Illiten und Glimmern auftreten, sind die Kationen (Kalium) fest in die Silicatschichten eingebunden und können nicht ausgetauscht werden. Lediglich ein Ersatz der Kaliumionen an den äußeren Oberflächen ist möglich (Lagaly 1986, Jasmund & Lagaly 1993).

Da die Zwischenschichtkationen als hydratisierte Kationen vorliegen und diese Hydrathüllen durch weitere Wassermoleküle miteinander verbunden sind, kommt es zur Einlagerung von Zwischenschichtwasser (zwei bis vier Wasserschichten), das in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks reversibel abgegeben und aufgenommen werden kann. Diese **intrakristalline Quellung** führt in Abhängigkeit von der Schichtladung und der vorhandenen Konzentration an Kationen zur Ausbildung von mehr oder weniger großen Schichtabständen. Diese reichen von etwa 1 nm (nahezu wasserfreier Zustand) bis etwa 2 nm für eine tetramolekulare Wasserschicht. Bei Überschreitung der 2nm-Grenze des Schichtabstandes, was in Gegenwart von Alkaliionen bei Schichtladungen von $< 0,6$ eintritt, werden die einzelnen Silicatschichten unabhängig voneinander beweglich und bilden diffuse Ionenschichten. Der quasikristalline Zustand geht verloren (Lagaly 1986).

2.1.2 Wechselwirkungen zwischen Tonmineralpartikeln

Das rheologische Verhalten keramischer Dispersionen und Massen liegt in der Wechselwirkung zwischen den Kanten und Flächen der Tonmineralteilchen begründet. Es werden Flächen/Flächen-, Flächen/Kanten- und Kanten/Kanten-Wechselwirkungen unterschieden (Abbildung 2-3). Die Art und Stärke der Wechselwirkungen ist im Wesentlichen abhängig von der Art und Wertigkeit vorhandener Kationen und Anionen, dem pH-Wert, dem Feststoffgehalt der Suspension sowie der Korngrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche der Feststoffpartikel (Lagaly 1986).

Einwertige Kationen wie beispielsweise Na^+ -Ionen bilden um die negativ geladenen Tonmineraloberflächen diffuse Ionenschichten, die zur elektrostatischen Abstoßung der Partikel führen. Durch zweiwertige Kationen findet keine vollständige Abschirmung der negativen Oberflächenladung der Tonmineralteilchen statt, d. h. es werden keine diffusen Ionenschichten um die Tonmineraloberflächen gebildet, was zu Anziehungskräften zwischen den Partikeln infolge der wirkenden van-der-Waals-Kräfte führt. Der Einfluss aus der Überlagerung von elektrostatischer Abstoßung und anziehender van-der-Waals-Kräfte auf die Stabilität von Dispersionen wird in der DLVO-Theorie (nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) beschrieben.

Die Wechselwirkungen mit Kanten sind zusätzlich vom pH-Wert abhängig. In saurer Umgebung sind die Kanten positiv geladen und koagulieren unabhängig von vorhandenen Kationen mit den negativ geladenen Flächen zu T-förmigen Aggregaten, was für die meisten technischen Systeme aufgrund deren höherer pH-Werte keine Rolle spielt. Infolge der negativen Kantenladung bei höherem pH-Wert kommt es zu einem Zerfall der Aggregate. Dann führt die Anwesenheit von Alkaliionen unterhalb bzw. oberhalb einer kritischen Kationenkonzentration zu kolloidalen Dispersionen bzw. zur Koagulation aufgrund resultierender Anziehungskräfte zwischen Kanten/Kanten und Kanten/Flächen (Lagaly 1986).

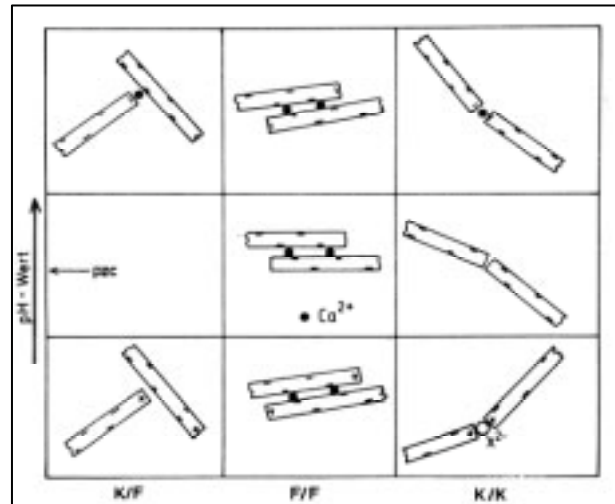


Abbildung 2-3: Wechselwirkungen zwischen Flächen und Kanten von Tonmineralpartikeln in Abhängigkeit vom pH-Wert (Lagaly 1986)

In Abhängigkeit davon, ob überwiegend Kanten/Flächen- oder Flächen/Flächen-Kontakte gebildet werden, liegen in Tonmineralsystemen **Kartenhaus-** bzw. **Bänderstrukturen** vor. In Ersteren bilden die Tonmineralteilchen aufgrund der Kanten/Flächen-Kontakte ein dreidimensionales Gerüst, in dem die entstehenden Hohlräume mit Flüssigkeit gefüllt sind. Technisch relevant sind solche Systeme, in denen negative Kanten und negative Flächen über Kationen miteinander verbunden sind. Besonders feste Kontakte entstehen mit zweiwertigen Kationen, die keine diffuse Doppelschicht ausbilden (Lagaly 1986).

Daneben sind infolge verschiedener Bedingungen Bänderstrukturen möglich. Aufgrund einer negativen Flächenladung sind beispielsweise Kaolinite in der Lage, durch Ca^{2+} -Ionen über Flächen-/Flächenkontakte Bänder auszubilden. Bei fehlender negativer Flächenladung sind Bänderstrukturen aufgrund von Kanten-/Kantenwechselwirkungen möglich, deren Gerüste jedoch weniger stabil sind. Des Weiteren können Bänder auch durch van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen entstehen (Lagaly 1986).

Das rheologische Verhalten keramischer Massen und Suspensionen wird maßgeblich durch die Ausbildung von Kartenhaus- bzw. Bänderstrukturen bestimmt.

2.1.3 Wechselwirkungen zwischen Tonmineralpartikeln und Zusätzen

Durch Zusätze lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den Tonmineralteilchen beeinflussen. Diese sind von der Größe der Oberfläche, der Mineralart, der Art und Konzentration der in der Lösung befindlichen Ionen sowie der Art der flüssigen Phase abhängig (v. Platen & Winkler 1958, Schön 1970). Als **Verflüssigungs- und Dispergiermittel** kommen überwiegend Natriumphosphate oder neutralisierte Polycarbonsäuren zum Einsatz (Lagaly 1986, Bohlmann 1999, Brühl 2003, Andreola et al. 2004, Penner 2007, Romagnoli & Andreola 2007).

An den Oberflächen von Tonmineralteilchen sind im natürlichen Zustand meist Ca^{2+} -Ionen gebunden. Durch den Austausch der zweiwertigen durch einwertige Kationen wird die Tonmineraloberfläche gleichmäßiger besetzt, was durch das nach außen neutrale Verhalten der Tonmineralteilchen und die damit verbundenen Abstoßungskräfte zu einer Verstärkung der elektrischen Doppelschicht führt. Dadurch wird die Agglomeration verhindert, d. h. die Viskosität der keramischen Masse oder Suspension nimmt ab (Bohlmann 1999, Brühl 2003, Andreola et al. 2004, Rimpel & Rehme 2004, Penner 2007). Um eine gute Verflüssigung (kolloidale Verteilung) zu erhalten, werden üblicherweise Na^+ -Ionen in Form von Soda oder Wasserglas zugesetzt. Günstig ist ein schwach alkalischer pH-Wert, um positive Randladungen und damit Kanten-/Flächenkontakte zu vermeiden. Durch Natriumphosphate kann die Verflüssigung von Tonmineraldispersionen nochmals verbessert werden. Dabei wird, neben dem Zusatz von Na^+ -Ionen und der Erhöhung des pH-Wertes, die negative Randladungsdichte aufgrund der bevorzugten Adsorption vergrößert (Lagaly 1986).

Die Wirkungen von Verflüssigungs- und Dispergiermitteln sind sehr komplex und vom Massenanteil des Tonminerals in der Dispersion, von der Art und dem Mengenverhältnis der Gegenionen (Verhältnis von Na^+ - zu Ca^{2+} -Ionen), vom pH-Wert, von der Salzkonzentration sowie von vorhandenen Beimengungen abhängig (Jasmund & Lagaly 1993, Permien & Lagaly 1995).

Des Weiteren werden in grobkeramischen Massen **Plastifizierungsmittel** zur Steigerung der Bildsamkeit der Massen eingesetzt. Dies kann durch Quellmittel, Netzmittel, temporäre Bindemittel oder Gleithilfsmittel erreicht werden (Bohlmann 1999).

Quellmittel, die auf Polysacchariden basieren, erhöhen durch die Fähigkeit, Wasser einzulagern die Bildsamkeit der Masse. Netzmittel wirken als Tenside, d. h. als oberflächenaktive Substanzen, und führen aufgrund der Verringerung der Oberflächenspannung des Wassers zu einer besseren Benetzung der Massepartikel. Damit wird eine bessere Einlagerung des Wassers in die Schichtsilicate der Tone und zwischen die Tonpartikel, verbunden mit einem verbesserten Aufschluss der Massen mit weniger Anmachwasser erreicht. Zudem beeinflussen solche Zusätze die elektrische Doppelschicht der Tonmineralpartikel, was aufgrund eines veränderten Kationenaustauschs eine zusätzliche Verflüssigung bewirkt (Bohlmann 1999, Rimpel & Rehme 2004).

2.1.4 Rheologie keramischer Suspensionen und Massen

Als Rheologie wird das Fließverhalten beziehungsweise das Verformungsverhalten von Flüssigkeiten, Festkörpern und kolloidalen Systemen unter Einwirkung äußerer Kräfte bezeichnet, wobei Abhängigkeiten von der physikalischen und chemischen Struktur eines Stoffes untersucht werden. Da keramische Systeme aus einer Feststoff- und einer Flüssigkeitskomponente zusammengesetzt sind, liegen sowohl Feststoff- als auch Flüssigkeitseigenschaften nebeneinander vor, d. h. sie zeigen viskoelastisches Verhalten. Dabei beschreibt der elastische Anteil der Viskosität das Festkörperverhalten (Hooke-Modell) und der viskose Anteil das Verhalten der Flüssigkeit (Newton-Modell). Daneben sind bildsame keramische Massen durch plastische Verformungsanteile (St. Venant-Modell) gekennzeichnet.

Keramische Suspensionen

In Abhängigkeit der Verformungsanteile kann das rheologische Verhalten eines viskoelastischen Körpers entweder durch das Maxwell-Modell (viskoelastische Flüssigkeit) oder durch das Kelvin-Voigt-Modell (viskoelastischer Festkörper) beschrieben werden.

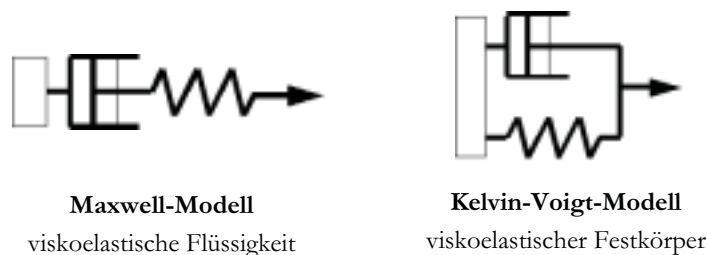


Abbildung 2-4: Darstellung des Maxwell Modells bzw. des Kelvin-Voigt-Modells durch Verknüpfung des Hooke- und des Newton-Modells in Reihen- bzw. Parallelschaltung (Latief 2007)

Viskoelastische Flüssigkeiten sind durch einen irreversiblen Deformationsprozess gekennzeichnet. Das bedeutet, dass der viskose Anteil, welcher der permanent bleibenden Deformation entspricht, gegenüber dem elastischen Anteil überwiegt. Das Material verhält sich im Wesentlichen wie eine Flüssigkeit.

Viskoelastische Festkörper hingegen zeichnen sich durch einen reversiblen Deformationsprozess aus. Das bedeutet, dass eine zeitverzögerte, aber vollständige Rückdeformation auftritt. Der elastische Verformungsanteil überwiegt gegenüber dem viskosen Anteil. Das Material verhält sich im Wesentlichen wie ein Festkörper (Mezger 2006, Latief 2007).

Bildsame keramische Massen

Bildsame keramische Massen sind aus rheologischer Sicht den keramischen Pasten zugeordnet. Unter Bildsamkeit wird eine bleibende Deformation infolge äußerer Krafteinwirkung verstanden, die bei Überschreitung eines Grenzspannungszustandes im Inneren des Materials auftritt. Das heißt, oberhalb einer materialabhängigen Mindestspannung (Fließgrenze) beginnt das Material zu fließen, unterhalb verhält es sich wie ein viskoelastischer Festkörper. Dieses Materialverhalten

kann durch das so genannte Bingham-Modell (ideal-plastischer Körper) beschrieben werden (Hoffmann & Berger 2001, Mezger 2006, Klein 2007).

Ausgehend vom Bingham-Modell, das einen linearen Anstieg der Scherspannung τ mit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{punkt}}$ beschreibt, existieren weitere Ansätze wie die von Ostwald-de-Waele, Herschel-Bulkley und Casson, welche ein nichtlineares Verhalten abbilden.

Des Weiteren sind bildsame keramische Massen durch das Wandgleiten gekennzeichnet. Partikel-Wand- bzw. Fluid-Wand-Wechselwirkungskräfte führen in Wandnähe zu einer verstärkten Agglomeraterstörung und -ausrichtung sowie zu einer Feuchtigkeitsanreicherung. Dadurch wird am Rand eine dünne, niederviskose Grenzschicht gebildet, die aufgrund hoher Geschwindigkeitsgradienten im Inneren zum Abgleiten der Paste an der Wand führt. Im Wesentlichen wird dabei von einem Zweischichtmodell ausgegangen, d. h. es bildet sich ein überwiegend aus der flüssigen Phase bestehender, niederviskoser wandhaftender Gleitfilm (Hoffmann & Berger 2001).

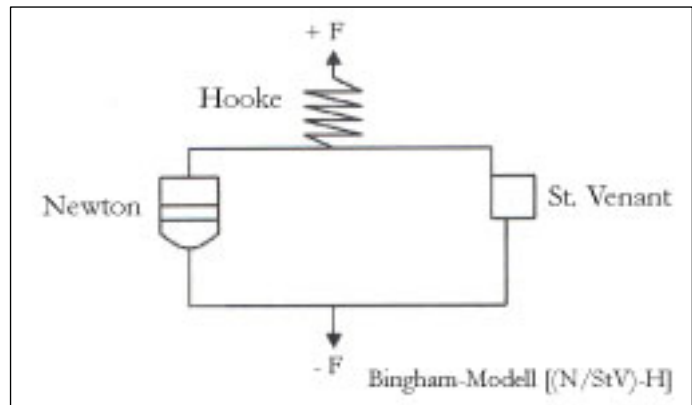


Abbildung 2-5: Darstellung des Bingham-Modells durch Verknüpfung des Hooke-, des Newton- und des St. Venant-Körpers (Klein 2007)

Folglich ist in plastischen Massen die Scherbelastung in der Probe nicht konstant, sondern inhomogen verteilt. Damit ist die Bestimmung von Materialparametern nicht möglich, da die geforderten Scherbedingungen (keine Wandhaftung, keine inhomogene Verformung) nicht erfüllt werden (Mezger 2006).

Scherraten- und zeitabhängiges Fließverhalten

Daneben können in keramischen Systemen sowohl scherverdünnendes (strukturviskoses) als auch scherverdickendes (dilatantes) Verhalten sowie zeitabhängiges Verformungsverhalten auftreten. Scherverdünnendes Verhalten bzw. scherverdickendes Verhalten beschreibt die Abhängigkeit der Viskosität von der Höhe der Scherbelastung, das heißt bei steigender Scherbelastung nimmt die Viskosität ab bzw. zu.

Beim zeitabhängigen Fließverhalten werden Thixotropie und Rheopexie unterschieden. Thixotropes Verhalten wird durch den Strukturabbau und resultierende Viskositätsverminderung während einer konstanten Scherbelastung und dem vollständigen Strukturwiederaufbau mit resultierendem Viskositätsanstieg während der anschließenden Entlastungsphase charakterisiert. Rheopexie beschreibt das entgegengesetzte Verhalten, d. h. Strukturaufbau unter konstanter Scherbelastung und anschließendem, vollständigem Wiederabbau der Struktur bei Entlastung. Beide Vorgänge werden als vollständig reversibel angenommen (Mezger 2006).