

Rheologie und Extrudierbarkeit keramischer Massen

Rheology and extrudability of ceramic compounds

J. Graczyk,
W. Gleißle,
Karlsruhe,
Germany

Viele keramische Produkte entstehen durch Extrusion von Materialien, die ursprünglich nicht extrudierbar sind und die erst durch geeignete Behandlung und Zugabe von verschiedenen Additiven zu extrudierbaren keramischen Massen entwickelt werden müssen. Der Keramiker sagt: „Die Rheologie muß eingestellt werden“. Die für die Extrusion entscheidenden Eigenschaften dieser Massen können tatsächlich anhand rheologischer Messungen charakterisiert und quantifiziert werden. Insbesondere die Kapillarrheometrie ermöglicht vielfältige Prüfungen der Extrudierbarkeit: Von einfachen Eignungstests bis zur aufwendigen Erfassung der Materialeigenschaften zum Zweck der Prozeß- und Produktoptimierung.

Many ceramic products are made by extruding materials which are not extrudable in their original state and must be made so by appropriate treatment and by incorporating various additives which adjust their rheology or flow properties. The properties that are of importance for extrusion can, in fact, be characterised and quantified by means of rheological measurements. Capillary rheometry especially enables many different extrudability tests to be carried out, ranging from simple suitability tests to complex determinations of properties in order to achieve optimum processes and products.

1 Einleitung

Das Extrudieren ist ein weit verbreitetes Verfahren in vielen Zweigen der keramischen Industrie. Sowohl grobkeramische als auch feinkeramische und technisch-keramische Formkörper, von Ziegelsteinen bis zu Hochleistungskatalysatoren, werden auf diesem Weg hergestellt. Ein Beispiel eines extrudierten technisch-keramischen Formkörpers zeigt Abb. 1.

1 Introduction

Extrusion is a much used process in many branches of the ceramics industry. Coarse earthenware as well as fine ceramic and industrial ceramic products, ranging from bricks to high performance catalysts are made in this way. Fig. 1 shows an example of an extruded industrial ceramic product.

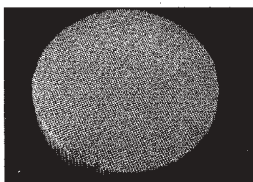
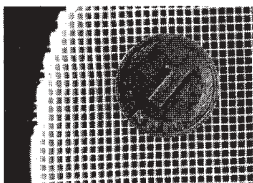


Abb. 1:
Ein Beispiel eines extrudierten Katalysatorformkörpers (Abgaskatalysator für ein Kraftfahrzeug)

Fig. 1: Example of an extruded catalyst carrier (used for car exhaust gases)

Die kontinuierliche Extrusion keramischer Massen hat sich seit über 150 Jahren bewährt. Die ersten Extruder für die Herstellung von Ziegeln aus steifen Tonmassen wurden im Jahre 1835 konstruiert [1]. An die zu extrudierenden Massen wurde als einzige Bedingung eine ausreichend gute Plastizität, die in der traditionellen keramischen Forschung und Industrie häufig Bildsamkeit genannt wird, vorausgesetzt. Sowohl das Definieren als auch das Einstellen dieser Eigenschaft ist jedoch in vielen Fällen nicht einfach und vor allem nicht eindeutig. Scott Blair schrieb im Jahre 1940 [2]: „Plastizität ist wie die Ehrlichkeit – etwas undefinierbares, was man jedoch mit bestimmten Eigenschaften verknüpft“.

Ceramic masses have been successfully extruded for more than 150 years. The first extruders for making bricks from stiff clay were made in 1835 [1]. The only condition which the extrusion compounds had to fulfil was that they should have sufficient plasticity. This, however, is not always easy to achieve and is not easy to define accurately. Scott Blair wrote in 1940 [2]: "Plasticity is like honesty – something indefinable which, however, is linked with specific characteristics".

Several definitions have been formulated which summarise different material properties, some of which are difficult to determine, e.g. yield point, permanent deformation and the cohesion of the material during and after deformation.

Es wurden mehrere Definitionen formuliert, die verschiedene, oft schwierig zu bestimmende Materialeigenschaften zusammenfassen, wie z.B. Fließgrenze, bleibende Verformung, Zusammenhalt des Materials während und nach der Verformung.

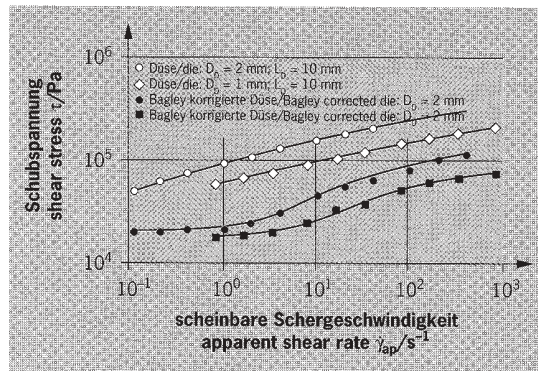
The classic definition, formulated by Haase [3] is as follows: "Plasticity is the ability of a solid substance to react to externally applied forces with permanent changes in shape without loss of cohesion of the particles which form that substance".

Die klassische Definition von Haase [3] lautet: „Bildsamkeit ist das Vermögen einer festen Substanz auf von außen einwirkende Kräfte mit bleibenden Formänderungen zu reagieren, ohne daß dabei der Zusammenhang der die Substanz bildenden Teilchen verlorengeht“.

More recent definitions, such as that proposed by Schulle [4] refer to the rheological behaviour of the material. In the ceramics industry, attempts to measure plasticity have been made for nearly a hundred years. Several methods have been developed to determine certain figures, indexes and factors, e.g. by Pfefferkorn [5], Atterberg [6] and Rieke [7]. Bloor [8]

Abb. 9:
Scheinbare Fließkurven und Bagley-korrigierte Fließkurven für die keramische Masse C (Aluminiumoxid mit Ammoniumalginat)

Fig. 9:
Apparent flow curves and Bagley-corrected flow curves for ceramic compound C (aluminium oxide with ammonium alginate)



lysatorträgermassen dargestellt. Die feste Phase wurde für alle Massen gleich aus γ -Aluminiumoxid und Pseudoböhmit (Plural SB, Condea Chemie GmbH) im Verhältnis 2:1 zusammengesetzt.

Die fluide, wässrige Phase enthält als Fließhilfsmittel entsprechend:

Masse A – ≈ 10 Gew. % Hydroxyethylcellulose (Tylose H 10.000 P)

Masse B – ≈ 20 Gew. % Polyvinylpyrrolidon

Masse C – ≈ 10 Gew. % Ammoniumalginat.

Eine prinzipielle Darstellung der typischen Meßdiagramme, der zugehörigen Fließbilder und die entsprechenden Extrudate sind in Abb. 8 gezeigt.

Die nicht korrigierten Fließkurven für zwei Düsenlängen L_1 und L_2 in den Diagrammen der ersten Zeile in Abb. 8 lassen für alle drei Massen ein ausgeprägtes strukturviskoses Fließen vermuten. Bei hoher Extrusionsgeschwindigkeit wird für die Masse B ein Anstieg und plötzliche Schwankungen der scheinbaren Schubspannung bzw. des Extrusionsdruckes sichtbar. Das unterschiedliche Verhalten der Massen ist im Verlauf der nach Bagley [19] korrigierten Fließkurven (BK in den Diagrammen, Zeile 1) und beim Bagley Diagramm (Zeile 2) deutlich.

Die Gegenüberstellung des Bagley-Druckes und des Extrusionsdruckes, d.h. aus der zwei grundsätzlich unterschiedlichen Deformations- und Fließvorgänge resultierenden Druckverluste (Druckverlustdiagramm, Zeile 3), ergibt Kurven, die für das Extrusionsverhalten der Massen charakteristisch sind. Die Zunahme des Extrusionsdruckes ist für die Masse A fast ausschließlich auf die Zunahme des Bagley-Druckes zurückzuführen. Die entsprechende Schubspannungsfunktion BK im Diagramm (Zeile 1; A) ist nahezu unabhängig von $\dot{\gamma}_{ap}$. Für die Masse B sind die beiden Terme p und p_B sehr unterschiedlich, abhängig vom Gesamtdruck bzw. von der Deformationsgeschwindigkeit, wogegen beide Drucke p und p_B für die Masse C proportional zueinander mit wachsendem Volumenstrom ansteigen.

Zur unmittelbaren Detektierung von Fließvorgängen können keramische Massen schichtweise unterschiedlich eingefärbt werden. Interne Fließvorgänge werden dann durch die Verformung der eingefärbten Proben sichtbar. Die Fließbilder des eingefärbten Materials in Zeile 4 bestätigen das unterschiedliche Fließverhalten der drei keramischen Massen. Die Masse A wird durch das „Fließen“ intern nicht deformiert. Es liegt reine Pfropfströmung vor, und die Masse gleitet vollkommen an der Wand. Sehr starke Scherdeformationen in

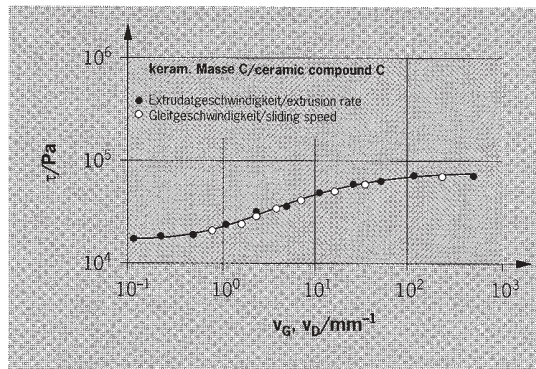


Abb. 10:
Schubspannung in Abhängigkeit von Extrudiergeschwindigkeit und nach der Mooney-Methode ermittelter Gleitgeschwindigkeit für die keramische Masse C

Fig. 10:
Shear stress vs. extrusion rate and sliding speed for ceramic compound C, determined by the Mooney method

two basically different deformation and flow processes, produces curves which are characteristic for the extrusion behaviour of the compounds. The increase in extrusion pressure for compound A is due almost exclusively to the increase in the Bagley pressure. The corresponding shear stress function BK in diagram 1 A is almost independent of $\dot{\gamma}_{ap}$. For compound B, the two pressures p and p_B are very different, depending on the total pressure and the deformation rate, whereas both pressures p and p_B for compound C increase proportionally to each other with increasing volume throughput.

Ceramic compounds can be dyed in different colours in layers, to enable flow processes to be detected immediately. Internal flow processes will then become visible through deformation of the coloured specimens. The flow diagrams of the dyed material in line 4 confirm the different flow behaviour of the ceramic compounds. Compound A is not deformed by internal "flow". There is pure plug flow and the material slides completely along the wall. The flow diagram for compound B indicates very marked shear deformation near the wall, whilst compound C is only slightly deformed. With this compound, the volumetric flow results from internal flow and wall slippage.

For this compound C, Fig. 9 shows flow curves determined by measurements with dies of different diameters (1 and 2 mm). Despite the Bagley correction there is no uniform flow function $\tau(\dot{\gamma}_{ap})$. Checking the sliding properties by the method developed by Mooney [20] gives a material transport which is caused almost exclusively by sliding processes. Plotting sliding speed and extrusion rate ($v_D = 4V/\pi D^2$) against shear stress (Fig. 10) gives a single curve.

If the suitability of rheometric methods to check extrusion performance is to be checked, it is necessary to extrude these compounds through dies as used in



wandnahen Bereichen ergeben sich aus dem Fließbild bei der Masse B, wohingegen Masse C nur leicht deformiert wird. (Bei dieser Masse ergibt sich der Volumenstrom aus innerem Fließen und Wandgleiten.)

Für diese Masse C zeigt Abb. 9 Fließkurven, ermittelt aus Messungen mit Düsen unterschiedlichen Durchmesser ($D = 1 \text{ mm}$ und $D = 2 \text{ mm}$). Trotz Bagley-Korrektur ergibt sich keine einheitliche Fließfunktion $\tau(\dot{\gamma}_{ap})$. Eine Überprüfung der Gleiteigenschaften nach der Methode von Mooney [20] ergibt einen Materialtransport, der nahezu ausschließlich durch Gleitvorgänge hervorgerufen wird. Die Auftragung der Gleitgeschwindigkeit und der Extrudiergeschwindigkeit ($v_D = 4\dot{V}/\pi D^2$) in Abhängigkeit von der Schubspannung (Abb. 10) ergibt eine einzige Kurve.

Soll die Anwendbarkeit rheometrischer Methoden zur Beurteilung des Extrusionsverhaltens überprüft werden, dann müssen diese Massen auch durch praxisnahe Formwerkzeuge gepreßt werden. Die Ergebnisse der rheometrischen Messungen der Massen A, B und C wurden deshalb mit dem Verlauf der Formgebung von Wabenkörpern konfrontiert (Zeile 5 in Abb. 8). Die spezifischen rheometrischen Charakteristiken der Massen A und C entsprechen besonders guten Extrusionseigenschaften. Die Masse B ist dagegen für die Herstellung komplizierter Formkörper ungeeignet, obwohl die feste Phase denen der Massen A und C identisch ist. Die Ergebnisse beweisen, daß die beste Extrudierbarkeit keramischer Massen dann gewährleistet ist, wenn in der Kapillare keine bzw. unwesentliche Scherdeformation stattfindet (d.h. in einem Bereich, der eigentlich außerhalb der gewöhnlichen Zielsetzung rheologischer Messungen liegt). Die Feststellung dieser Eigenschaft erfolgt jedoch am effektivsten durch die Anwendung rheologischer Meßmethoden.

3 Zusammenfassung

Keramische Formkörper werden häufig durch Extrusion hergestellt. Die für das Extrudieren nötigen Materialeigenschaften können anhand rheologischer Messungen geprüft werden. Besonders geeignet dafür ist die Kapillarrheometrie, die vielfältige Tests der Extrudierbarkeit keramischer Materialien ermöglicht.

Am Beispiel der Untersuchungen keramischer Massen für die Herstellung von Katalysatorträgern wurden die Meßmethoden, vom einfachen Test bis zur komplexen rheologischen Analyse der Extrusionseigenschaften, dargestellt. Charakteristische Phänomene, die die Extrudierbarkeit keramischer Massen beeinflussen, wurden beschrieben. Die Ergebnisse der kapillarrheometrischen Messungen und der Extrusion komplizierter Formkörper wurden verglichen.



- [1] A.T. Green; G.H. Stewart; *Ceramics*, British Ceramic Society 1953, p. 755
- [2] G.W. Scott Blair; *Einführung in die technische Fließkunde*, Th. Steinkopf Verl. Dresden, 1940, p. 58
- [3] Th. Haase; *Silicatechnik* 3 (1954), p. 428-432
- [4] W. Schulle, R. Bartusch; *Keram. Zeitschrift* 36 (1984), p. 524-528
- [5] K. Pfefferkorn; *Sprechsaal* 57 (1924), p. 297-299
- [6] R. Rieke; *Ber. Deutsch. Keram. Ges.* 4 (1923), p. 176-187
- [7] A. Atterberg; *Int. Mitt. Bodenkunde* 1 (1911), p. 10
- [8] E.C. Bloor; *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 56 (1957), p. 423-481
- [9] F. Moore; *Rheologie in der Keramik*, H. Hübener Verl., Goslar 1967
- [10] G. Schober, H. Mortel; *cfi/Ber. DKG*, 65 (1988), p. 67-69, 134-136
- [11] F. Laenger; *cfi/Ber. DKG* 67 (1990), p. 92-94; 68 (1991), p. 409-413, 531-533
- [12] R. Felder; *Charakterisierung von Pasten mit einem Schergerät im Hinblick auf ihre Ausformbarkeit*, Dissertation Universität Karlsruhe (1990)
- [13] K. Raschka; *Bestimmung der Fließigenschaften feuchter Schüttgüter mit Anwendung bei der Schneckenextrusion*, Dissertation Universität Karlsruhe (1990)
- [14] J.J. Benbow, E.W. Oxley, J. Bridgwater; *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987), p. 2151-2162
- [15] J.J. Benbow, T.A. Lawson, E.W. Oxley, J. Bridgwater; *Ceram. Bull.* 68 (1989), p. 1821-1824
- [16] J.J. Benbow, S.H. Jazayeri, J. Bridgwater; *Ceram. Trans. ACS* 2 (1988), p. 624-634
- [17] J. Graczyk, W. Gleißle, A. Roth, M. Kötter; *Erdöl Kohle Erdgas Petrochemie* 43 (1990), p. 27-30
- [18] J. Graczyk, W. Gleißle; *The rheometric characterization of ceramic pastes for catalysis*, Theoretical and Applied Rheology, Proc. XIth. Int. Congr. on Rheology, Brussels, 1992, p. 601-603
- [19] E.B. Bagley; *J. Appl. Phys.* 28 (1957), p. 624-627
- [20] N. Mooney; *J. Rheology* 2 (1931), p. 210-222

actual practice. The results of rheometric tests on compounds A, B and C were therefore compared with the extrusion of honeycomb structures (line 5 in Fig. 8). The specific rheometric characteristics of compounds A and C are in accordance with specially good extrusion characteristics. Compound B, on the other hand, is unsuitable for making complex extrusions, although the solid phase is identical with that of compounds A and C. The results prove that ceramic compounds will give the best extrusion results if there is little or no shear deformation in the capillary – a case which, strictly speaking, lies outside the normal objectives of rheological determinations. This characteristic is, however, most effectively determined by rheological tests.

3 Summary

Ceramic parts are often made by extrusion. The material properties necessary for extrusion can be checked by rheological tests. Here, capillary rheometry, which enables many different extrudability tests to be carried out, is specially suitable.

In this article, we have described methods of determination ranging from simple tests to the complete rheological analysis of extrusion characteristics, ceramic compounds used to make catalyst supports serving as example. We have also discussed characteristic phenomena which influence the extrudability of ceramic compounds. Finally, we have compared the results of capillary-rheometric determinations and the extrusion of complex parts.

