

Titel

Ermittlung des Einflusses der partiellen Oberflächenverformung von Papier auf Topografie und Druckergebnis durch Nutzung der Nanoindentation

S. Pensold

1	Zusammenfassung	2
2	Abstract	5
3	Einleitung	8
3.1	Ausgangssituation.....	8
3.2	Stand der Technik.....	10
4	Material und Methoden	15
4.1	Messgeräte und Versuchsanlagen	15
4.2	Versuchsmuster und handelsübliche Papiermuster	17
4.3	Referenzmethoden – konventionelle Papieranalytik	20
5	Applikation des Nanoindenters auf papierspezifische Anwendungen	22
5.1	Konfiguration des Messsystems.....	22
5.2	Untersuchungen zur Abgrenzung des Rohpapiers	25
6	Erprobung der Aussagefähigkeit bei industriellen Fragestellungen	27
7	Einfluss von Strichbestandteilen und Strichaggregat auf mechanische Stricheigenschaften gestrichener Papiere	29
7.1	Einfluss der Streichfarbenrezeptur auf die mechanischen Stricheigenschaften.....	30
7.2	Einfluss des Auftragsgewichtes	31
7.3	Einfluss verschiedener Strichaggregate auf die mechanischen Stricheigenschaften	32
8	Einfluss von Stricheigenschaften und Satinagebedingungen auf die mechanischen Eigenschaften satinierter Papiere	35
8.1	Einfluss der Stricheigenschaften auf die Satinageergebnisse	36
8.2	Einfluss der Satinagebedingungen auf die mechanischen Stricheigenschaften	38
9	Erste Ableitung von Zusammenhängen	41
9.1	Einfluss der Strichverformung auf Bedruckbarkeit	41
9.2	Einfluss der Glättbedingungen auf Topografie, Glätte, Glanz, Dicke und spezifisches Volumen.....	42
9.3	Fazit	42
	Literaturverzeichnis	43

1 Zusammenfassung

Zielstellung Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer Messmethodik auf Basis der Nanoindentation zur Charakterisierung von mechanischen Eigenschaften dünner funktionaler Schichten auf Papieren. Es sollten Möglichkeiten zur verbesserten Spezifikation von Papieren bezüglich Strichkompressibilität, Strichelastizität und Strichsteifigkeit im Hinblick auf Satinageergebnis und Bedruckbarkeit aufgezeigt werden.

Ergebnisse Nach Abschluss der Forschungsarbeiten können folgende wesentliche Ergebnisse zusammengefasst werden:

1. Applikation des Messprinzips der Nanoindentation für Papieranwendungen

Zu Projektende steht eine neue innovative Messmethodik zur Charakterisierung elastischer bzw. plastischer Eigenschaften von Papieroberflächen/-beschichtungen zur Verfügung. Dazu waren neben den gerätetechnischen Anpassungen insbesondere Untersuchungen zur Abgrenzung des Einflusses des Rohpapiers notwendig. Über die Messkonfiguration mittels QCSM (Quasi continuous stiffness modul) ist eine tiefenabhängige Messung mechanischer Schichteigenschaften möglich. Das erlaubt eine vom Rohpapier unabhängige Bewertung von E-Modul und Strichsteifigkeit der jeweiligen Beschichtung.

2. Verschiedene Einsatzgebiete der Nanoindentation

Im Rahmen des Projektes wurde die Nanoindentation zur messtechnischen Bewertung zahlreicher Fragestellungen erfolgreich erprobt:

- Einfluss mechanischer Stricheigenschaften in z-Richtung auf das Auftreten von Markierungen im Bogenoffset
- Einfluss verschiedener Lacksysteme auf die Oberflächengüte bei Dekorfolien
- Einfluss von Härterzugaben auf E-Modul der Inkjetstriche
- Einfluss von Streichfarbenzusammensetzung und Strichaggregat auf den E-Modul von gestrichenen Offsetdruckpapier
- Einfluss von unterschiedlichen Glättaggregaten und Glättbedingungen auf den E-Modul von gestrichenen Offsetdruckpapieren

3. Einfluss von Strichbestandteilen auf die mechanischen Stricheigenschaften

Im Rahmen von kleintechnischen Streichversuchen konnten Zusammenhänge zwischen verschiedenen Pigmentabmischungen und Bindertypen und der Veränderung mechanischer Stricheigenschaften nachgewiesen werden. Erhöhter Einsatz von Calciumcarbonat führt generell zu höherem E-Modul des Strichs; durch den Austausch eines härteren durch einen weicheren Binder konnte die deutliche Absenkung des E-Moduls messtechnisch nachgewiesen werden.

4. Einfluss des Strichaggregats auf die mechanischen Stricheigenschaften

Es konnten Zusammenhänge zwischen Strichaggregat und Strichelastizität herausgearbeitet werden. Die deutlich höhere Elastizität eines Curtainstrichs gegenüber den steiferen Strichen des Blades und insbesondere der Filmpresse konnte messtechnisch über die Nanoindentation nachgewiesen werden.

5. Einfluss von Glättaggregat und Glättbedingungen auf die mechanischen Stricheigenschaften

Die Strichelastizität beeinflusst entscheidend das Glättergebnis. Der elastischere Strich des Curtain wird in allen unterschiedlichen Glätteinrichtungen im Vergleich zu Blade und Filmpresse beibehalten. Der getestete Multisoftkalender erzeugt bei steigendem Liniendruck deutlich weniger elastische Striche. Unter Berücksichtigung der Glätteentwicklung bei Beibehaltung der Strichelastizität hochvolumiger Papiere zeigt der Beltkalender seine Stärke.

Schlussfolgerung

Die Nanoindentation hat sich als geeignetes Messinstrument zur Charakterisierung von elastischen Stricheigenschaften erwiesen. Aufbauend auf den Ergebnissen der ersten systematischen Untersuchungen können gezielte Maßnahmen zur produktbezogenen Beeinflussung der mechanischen Schichteigenschaften abgeleitet werden.

Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

Die Projektergebnisse unterstützen Produktoptimierungen im Bereich gestrichener Druckpapiere, insbesondere im Offsetdruck- und Tiefdruckbereich. Weiter können die Projektergebnisse im Bereich der Spezialpapier- oder Verbundmaterialherstellung, insbesondere bei der Veredlung mit Folien, Primerbeschichtungen und Lacken genutzt werden, um gute Verformbarkeit und Elastizität der anspruchsvollen Beschichtungen zu sichern. Für Maschinenbauer auf dem Gebiet der Herstellung von Glättwerken oder Kalandern und Zulieferer besteht durch Nutzung der Projektergebnisse Optimierungspotential insbesondere im Hinblick auf Volumen schonende Techniken wie (super)soft-Nip oder Schuhkalender.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 16094BR der AiF-Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

2 Abstract

Objective

Aim of this research project was the development of a measuring method based on nanoindentation that can be used to characterize the mechanical properties of thin functional layers applied on paper. Possible ways were to be identified for improving the specifications of paper regarding coat layer compressibility, elasticity and stiffness with a view to calendering results and printability.

Results

Upon completion of the research work, the following main results can be summarized:

1. Application of the nanoindentation measuring principle to paper

The project has led to a new innovative measuring method for elastic or plastic property characterizations of paper surfaces/coatings. Besides adapting the instrumentation, it was necessary to define the base paper influence. A measuring set-up based on QCSM (Quasi Continuous Stiffness Module) enables the determination of mechanical coat layer properties as a function of depth. This makes it possible to assess the elastic modulus and stiffness of coatings independently of the base paper.

2. Various application areas of nanoindentation

Nanoindentation was successfully tested for the analytical assessment of various influences:

- influence of mechanical coat layer properties in z direction on the occurrence of markings in sheet-fed offset printing
- influence of different varnish systems on the surface quality of decorative foils
- influence of hardener additions on the elastic modulus of inkjet coatings
- influence of coating colour composition and coating unit on the elastic modulus of coated offset papers
- influence of different calendering units and parameters on the elastic modulus of coated offset papers

3. Influence of coating colour components on the mechanical properties of coatings

Relationships between various pigment mixtures / binder types and changes in the mechanical properties of coatings could be demonstrated in pilot-scale coating trials. Higher calcium carbonate additions generally resulted in higher elastic moduli of the coatings; a significantly lower elastic modulus was measured after substituting a softer for a harder binder.

4. Coater influence on the mechanical properties of coatings

Relationships between coater and the elasticity of coatings were identified. The significantly higher elasticity of curtain coatings as compared to the stiffer coatings obtained in blade and especially filmpress coaters could be demonstrated by nanoindentation measurements.

5. Influence of calendering unit and parameters on the mechanical properties of coatings

The elasticity of the coating is decisive for the calendering result. As compared to blade and filmpress coatings, the more elastic coat layers produced by curtain coaters retained their elasticity in all calendering units. The tested multisoft calender produced clearly less elastic coatings at higher line pressures. The belt calender proved its strength by developing smoothness in bulky papers without losses in coat layer elasticity.

Conclusions

Nanoindentation proved to be a suitable measuring method for characterizing the elastic properties of coatings. Based on the results of first systematic studies, targeted measures can be derived to influence the mechanical properties of coatings in a product-related manner.

Benefits and economic relevance of the research topic for small and medium enterprises (SME)

The project results will facilitate product optimizations of coated printing papers, especially for offset and gravure printing. They can also be used by manufacturers of specialty papers or composite materials - especially for ensuring the formability and elasticity of high-quality coatings in upgrading processes involving films and foils, primer coatings and varnishes. Manufacturers of calenders or calendering units and their suppliers can use the project results for product optimization - especially regarding volume-preserving techniques like (super)soft nip or shoe calenders.

Acknowledgement

The research project IGF 16094 BR of the research association PTS was funded within the program of promoting “pre-competitive joint research (IGF)” by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warm gratitude for this support.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

We would also like to thank the companies of the paper and supply sectors involved in the project for supporting the work.

3 Einleitung

3.1 Ausgangssituation

Belastungen von Papier und Karton in z-Richtung

Papier und Karton erfahren bei Herstellung, Veredlung und Weiterverarbeitung unterschiedliche Verformungen. Das sind in der Blattebene z.B. Zug- oder Druckkräfte (Bruchkraft oder Steifigkeit), die entscheidend von Materialzusammensetzung und –aufbau beeinflusst werden. In z-Richtung (in Richtung Blattdicke) wird Papier bzw. Karton insbesondere bei der Satinage, allen Veredlungsprozessen (z.B. Streichen und Lackieren) aber auch in der Weiterverarbeitung beim Druckprozess bzw. Rillen/Stanzen unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt [1].

Bei allen klassischen Streichverfahren (Blade, Rakel, Filmpresse...) erfolgt eine mehr oder weniger starke Belastung und Komprimierung des Papiers und des Striches in z-Richtung unter dem Strichaggregat. Die Technologie des Curtain-Streichens wurde auch entwickelt, um im Gegensatz zu klassischen Verfahren die Herstellung hochvolumigerer gestrichener Papiere zu ermöglichen [2].

Die Satinage bzw. das Kalandrieren von Naturpapieren aber auch gestrichenen Papieren oder Kartonen erfolgt zur Verbesserung der Oberflächentopografie (höhere Glätte), zur gleichmäßigen Verdichtung des Materials und zur Ausrüstung spezieller Papieroberflächen (matt, glänzend). Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Glättwerkstechnik (Schuhkalandrierer, soft- bzw. hard-nip – Walzen) tragen den neuen Anforderungen an sehr variable Gestaltung von Oberflächen bei der Satinage Rechnung [3]. Das Verhältnis elastischer und plastischer Verformung des Papiers in z-Richtung im Nip des Glättwerks spielt eine bedeutende Rolle für das Satinageergebnis.

Der Druckprozess verlangt eine hohe Flexibilität und Elastizität des Bedruckstoffes insbesondere der zu bedruckenden Papierseite. Beim Offsetdruck wird eine gute Elastizität und Anpassung der Papieroberfläche an das Gummituch verlangt, um eine maximale Farbübertragung und –gleichmäßigkeit zu erzielen. Der Tiefdruck benötigt eine hohe Kompressibilität des Papiers, damit die Druckfarbe aus den Farbnapfchen gleichmäßig angenommen werden kann und Missing dots vermieden werden.

Die Ausrüstung von Spezialpapieren und die Weiterverarbeitung von Papier und insbesondere Karton stellen weitere wichtige Herstellungsschritte dar, bei denen die mechanischen Eigenschaften in z-Richtung eine bedeutende Rolle spielen. Hier sind vor allem zu erwähnen:

- Feste, kratzfeste Ausrüstung von hochwertigen Verpackungskartons,
- Rill- und Stanzbarkeit von Karton,
- Schmutzabweisende und antistatische Nanobeschichtungen,
- Ausrüstung mit dünnen und sehr flexiblen Barrieren gegenüber Feuchtigkeit und Gasen.

Messtechnische Charakterisierung des Verformungsverhaltens von Papier in z-Richtung

Verformungseigenschaften von Papier und Karton in z-Richtung werden heute über Kompressibilitätsmessungen am Gesamtquerschnitt unter Einwirkungen verschiedener Druckimpulse und über Rauigkeitsmessungen an der Oberfläche bei verschiedenen Belastungen ermittelt. Dabei handelt es sich immer um integrierende Messungen, es können keine Differenzierungen zwischen z.B. Rohpapier und Strich vorgenommen werden.

Einfache oder meist mehrere funktionelle Beschichtungen mit Dicken von wenigen Mikro- bzw. Nanometern gewinnen wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften zur Optimierung und Veredlung von Papieren und Kartonen immer mehr an Bedeutung. Will man Aussagen zu elastischen/ plastischen Eigenschaften der Papieroberfläche machen, interessiert dadurch zunehmend die Verformung des Striches und Auswirkungen von Strichzusammensetzung (Art und Menge von Pigmenten, Bindern und Additiven) und Strichaufbau (Mehrfachstrich, Shapefaktor des Pigments und damit die Packungsdichte im Strich, Strichporosität), während die Kompressibilität des Rohpapiers eher eine untergeordnete Rolle spielt. Für die Charakterisierung elastischer bzw. plastischer Eigenschaften solcher dünner funktionaler Schichten in z-Richtung steht bislang in der Papiertechnik kein eingeführtes Verfahren zur Verfügung. In wenigen Literaturstellen (siehe 3.2.1) werden Ansätze und Versuchsanordnungen beschrieben, die dazu dienen, Verformungseigenschaften am Papier und Strich in z-Richtung während Satinage oder Druckvorgang zu simulieren, ohne das daraus allgemein verfügbare Messmethoden entstanden sind.

Messtechnische Charakterisierung des Verformungsverhaltens durch Indentationsverfahren

Indentationsverfahren sind für die Messung und Charakterisierung von Härte, Elastizitätsmoduli und Steifigkeit in z-Richtung in der Materialprüfung anderer Branchen seit vielen Jahren verfügbar. Die Weiterentwicklung dieses Verfahrens zur Bewertung elastischer und plastischer Eigenschaften sehr dünner Filme und Schichten auf einem Untergrundsubstrat, die sogenannte Micro- und Nanoindentation, beruht auf der Realisierung sehr kleiner Eindringtiefen (bis zu wenigen Nano- bzw. Picometern) durch hohe Messauflösung.

Die Micro- bzw. Nanoindentation wird in der modernen Materialprüfung zur Bewertung elastischer und plastischer Eigenschaften dünner Filme und Schichten schwerpunktmäßig wie folgt eingesetzt [4]:

Branche	Einsatz
Elektronik	Charakterisierung schmutzabweisender Sol-/Gel-Schichten, Nanobeschichtungen auf verschiedenen Sensoren
Kunststoff	Erhöhung der Oberflächenhärte von Beschichtungen
Automobilbau	Charakterisierung von kohlenstoffhaltigen Beschichtungen auf Verschleißteilen und Lackierungen
Medizin	Prüfung von Implantatbeschichtungen
Keramik	Einstellung von Oberflächeneigenschaften keramischer Grünkörperschichten

3.2 Stand der Technik

3.2.1 Verformungsprozesse am Papier in z-Richtung

Einflussgrößen und Auswirkungen auf Oberflächenausrüstung und Produktqualität

Es gibt zahlreiche Arbeiten, die sich mit Verformungsprozessen am Papier in z-Richtung befassen. Sie stehen dabei immer im Zusammenhang mit der Steuerung und Optimierung der Papierqualität beim Satinieren, im Druckprozess und bei der Weiterverarbeitung.

Die Porosität eines Papierstriches beträgt in Abhängigkeit von Pigmentmenge, -art und Bindergehalt 15 bis 40%. Je größer die Porosität umso geringer die Steifigkeit des Striches in z-Richtung und um so mehr kann der Strich im Nip des Glättwerkes bzw. beim Bedrucken verdichtet werden [5]. RÄTTÖ verglich Kompressionsmessungen außerhalb der Maschine mit dem Materialverhalten in der Maschine und erarbeitete eine strenge Korrelation zwischen der Strichporosität und der Strichkompressibilität [6].

Untersuchungen zum Einfluss der Rauigkeit auf die Strichelastizität ergaben, dass große Rauigkeitsschwankungen Einfluss auf die Strichsteifigkeit haben [7].

Pigmentart und dabei insbesondere die unterschiedlichen Partikelgrößen und -formen führen zu deutlich unterschiedlichen Packungsdichten des Pigments im Strich und damit zu mehr oder weniger porösen Strichen. Kaolin mit seiner plättchenförmigen Pigmentform und Titandioxid mit feinerer Partikelgröße neigen zu dichteren Schichten, als natürliches Calciumcarbonat. Pigmente besitzen unterschiedliche Härten, so ist beispielsweise TiO_2 ein deutlich härteres Pigment als Kaolin [8].

Binderart und Menge haben nach Ansicht mehrerer Autoren den entscheidenden Einfluss auf elastische Stricheigenschaften. Glasübergangstemperaturen der Binder und „harte“ bzw. „weiche“ Binderqualitäten sind entscheidende Kriterien zur Erzeugung weicherer und damit elastischer Striche und beeinflussen in hohem Maße das Satinageergebnis [**Fehler! Textmarke nicht definiert.**,9].

Neben Streichfarbenrezeptur und Strichstruktur haben auch Streich- und Glättwerkstechnik entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung und Änderung mechanischer Eigenschaften bei der Papierherstellung und Veredlung.

Es gab in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen zu Stricheigenschaften in Abhängigkeit vom Auftragsaggregat. Bekannt ist, dass ein Bladestrich durch einen hohen Druck unter dem Blade einen deutlich kompakteren Strich erzeugt, als das Curtainstreichen.

Bei der Satinage/ Kalandrierung werden über Druck, Temperatur und Materialkombination im Press-Nip die mechanischen Eigenschaften unmittelbar an der Oberfläche entsprechend der zu erzeugenden Papierqualität beeinflusst. Hochglänzende Oberflächen werden im Gegensatz zu matten Oberflächen durch höheren Druck in Kombination mit Temperatur und weniger elastischen Walzenbezügen erzeugt. Die Entwicklung sogenannter Soft-Nip-Glättwerke oder von Schuh-Kalandern sind durch die Entwicklung hochvolumiger Papiere mit guten Festigkeiten und matten bzw. seidenmatten Ausrüstungen notwendig geworden [10, **Fehler! Textmarke nicht definiert.**].

**Möglichkeiten
der messtechnischen
Erfassung
und Charakterisierung**

Da die Beschreibung des Verformungsverhaltens oberflächennaher Schichten zur Steuerung der Satinage bzw. des Druckprozesses eine wichtige Rolle spielt, hat es immer wieder Versuchsanordnungen und Modellierungen zur Beschreibung dieses Phänomens gegeben.

Es werden mehrere Modelle publiziert, bei denen über z.T. 3 dimensionale Darstellungen Veränderungen der Papierstruktur, der Porosität, und Strichstruktur beim Einfluss von Druck mathematisch beschrieben werden, z.T. auch unter Verwendung finiter Elemente. Abgeleitet werden daraus Möglichkeiten zur produktbezogenen Steuerung von Strichzusammensetzung, Struktur und Verdichtung [11,12 13].

Einige Autoren versuchen über die Nachstellung der Druckbedingungen z.B. im Nip des Glättwerks durch Druckplatten, einem drucksensitiven Film auf der Papieroberfläche und Messung von Dickenveränderungen, Aussagen zur Gleichmäßigkeit der Druckbeanspruchung und Kompressibilität des Materials zu erhalten. Nachteil aller Methoden ist dabei, dass immer nur der Gesamtverbund gemessen werden kann. Um nur die mechanischen Eigenschaften des Striches zu messen, wird in einigen Fällen, der Strich separat auf ein internes Material (z.B. Alufolie) gestrichen. Hier sind der LCSA (local contact stress analyzer) vom STFI Packforce [**Fehler! Textmarke nicht definiert.**], das Mistan-Verfahren (elastische/plastische Gesamtverformung des Papierblattes in Form der sogenannten „Landkarten der Verformung“ [1] und der „Micro-compression-platen-tester“ [**Fehler! Textmarke nicht definiert.**] zu nennen.

3.2.2 Nanoindentationsverfahren

Elastische – plastische Verformung von Materialien

Materialverformungen sind entweder rein elastisch oder plastisch bzw. eine Kombination aus elastischem und plastischem Verhalten.

Bei der reinen elastischen Verformung reagiert der Körper reversibel auf eine einwirkende Kraft, bei der reinen plastischen Verformung reagiert er irreversibel – er verändert seine Form nach der Krafteinwirkung. Bei der elastisch-plastischen Verformung bildet sich der Körper nach der Krafteinwirkung nur zum Teil zurück. Hier spielt das Verhältnis Elastizität zu Plastizität die entscheidende Rolle.

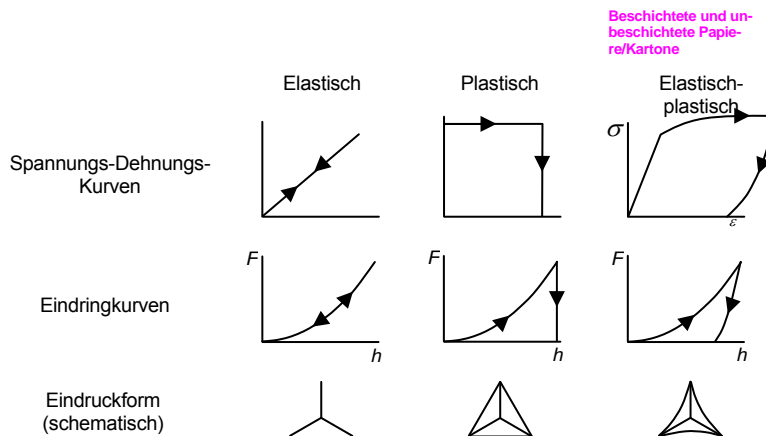


Abbildung 1: Elastische – plastische Verformung

Papiere, Kartone und auch alle Beschichtungen haben ein elastisch-plastisches Verhalten. Je nach Zusammensetzung und Aufbau variieren dabei die jeweiligen Anteile an elastischer und plastischer Arbeit.

Theorie - Indentation

Indentationsverfahren sind Eindruckverfahren, bei denen ein Körper (Pyramide, Halbkugel, Stempel) mit ansteigender Kraft in die zu prüfende Schicht eingedrückt und anschließend entlastet wird. Kraft und Eindringtiefe werden hochauflösend gemessen. Aus Be- und Entlastungskurve können Materialkennwerte, wie Eindringhärte, elastische und plastische Verformung, Elastizitätsmodul und Kompressibilität der Schicht ermittelt werden.

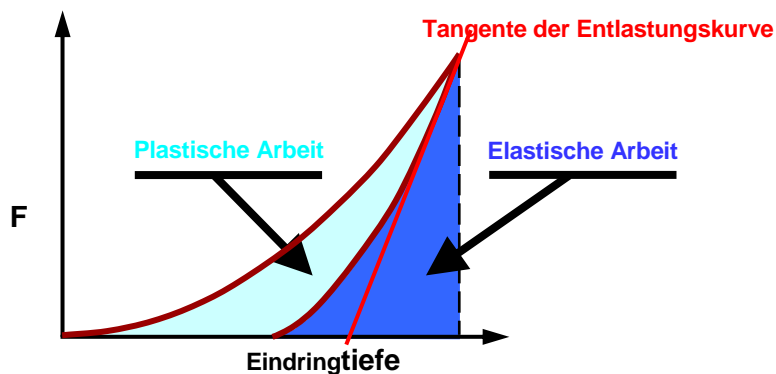


Abbildung 2: Kraft-Weg-Diagramm der instrumentierten Eindringprüfung [14]

Messprinzip Indentation**Vickers Härte, HV**

$$HV = \frac{0.189 \times F}{d^2}$$

$$\text{wobei: } d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

F in N

d_1 und d_2 in mm

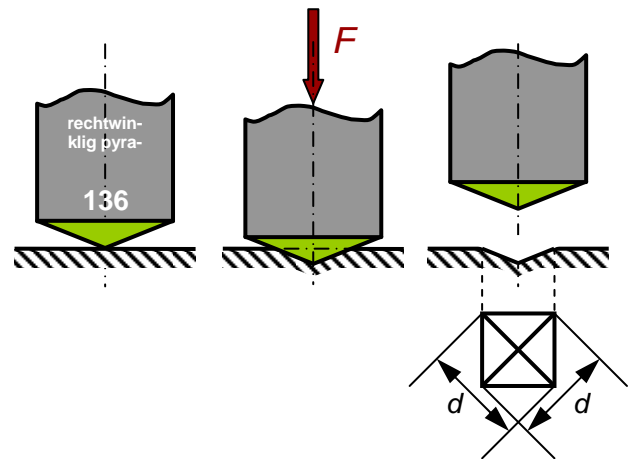


Abbildung 3: Messprinzip der Indentation [14]

Im Gegensatz zur konventionellen Härteprüfung (Vickers, Brinell...), bei der bei hoher statischer Last der bleibende Eindruck eines Indenters in das Material optisch vermessen wird, wird bei den sogenannten instrumentierten Eindringprüfungen nach DIN EN ISO 14577-4 [15] die Eindringtiefe des Indenters in Abhängigkeit der Kraft kontinuierlich gemessen und das elastische/plastische Verformungsverhalten der Schicht ermittelt [16,17]. Nach der OLIVER & PHARR-Methode [18] von 1992 wird der Elastizitätsmodul aus der Schichtsteifigkeit der Entlastungskurve tangential berechnet.

Nanoindentation an dünnen Schichten

Durch die Möglichkeit der hochauflösenden Messung der Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Kraft war es möglich, Indentationstester für die Bewertung dünner Schichten mit folgenden Konfigurationen zu entwickeln:

Tabelle 1: Einteilung Indenter

	Indentationstester		
	Ultra Nano	Nano	Micro
Maximalkraft	100 mN	500 mN	30 mN
Max. Eindringtiefe	100 µm	200 µm	200 µm

Mit der Anwendung der Hertzschen Kontakttheorie [19] sollte die maximale Eindringtiefe weniger als 10% der gesamten Schichtdicke betragen, damit der Einfluss des Substrats (Rohpapier) ausgeschlossen werden kann. Aus dieser Beziehung wird ersichtlich, dass die hochauflösende Nanoindentation erst die Voraussetzungen für die Bewertung mechanischer Eigenschaften an dünnen Schichten, wozu auch alle Papierbeschichtungen zählen, geschaffen hat. Für Papieroberflächen spielt zusätzlich noch die Problematik der vergleichsweise rauen Oberflächen eine wichtige Rolle. Die notwendige Eindringtiefe ist abhängig vom Mittenrauwert R_a der zu messenden Schicht, um unterschiedliche Positionen beim Start der Messung (Profilberg – bzw. –tal) auszugleichen.

Gerätelösungen

Es werden unterschiedliche Gerätelösungen angeboten, von einfachen Tablettegeräten ohne eine automatische xy-Verfahren des Messtisches bis hin zu komfortablen Plattformgeräten, die neben dem Indenter auch noch andere Messköpfe wie AFM (Atomic Force Mikroskop) zur Profilmessung oder Tribometer zur Reibungs- bzw. Verschleißmessung aufnehmen können.

Einsatz von Nanoindentation zur Charakterisierung von Papier

Im Gegensatz zu anderen Branchen gab es zu Beginn der Projektarbeiten nur sehr wenige Veröffentlichungen, die sich mit dem Einsatz der Nanoindentation zur Charakterisierung von mechanischen Eigenschaften von Papieroberflächen bzw. -beschichtungen beschäftigten. Zusammenhänge zwischen E-Modul und Blattdichte bzw. Oberflächenrauigkeit an Naturpapieren wurden von KELLER und PAWLAK durch Micro-Indentation untersucht **[Fehler! Textmarke nicht definiert.]**. Es wurden keine strengen Korrelationen zwischen Blattdichte und E-Modul nachgewiesen. Größeren Einfluss auf den E-Modul haben Rauigkeits- und Dickenschwankungen.

An der Universität in Maine, am Laboratory for surface science and technology [20] arbeitet man neben AFM auch mit der Nanoindentation zur Charakterisierung elastischer Eigenschaften von Papierstrichen, ohne diese Papierstriche wie oft bei anderen Versuchen (wie Plattenversuche) zu separieren.

Eine sehr aktuelle Information stammt aus dem Paper physics seminar vom Juni 2008 in Otaniemi [21]. Dort berichtete ein amerikanisches Forscherteam aus verschiedenen wissenschaftlichen Einrichtungen in Madison (Wisconsi) über Erfahrungen bei der Nutzung von Nanoindentation zur Messung des E-Moduls in z-Richtung. Sie beziehen sich dabei auf die Arbeiten von **[Fehler! Textmarke nicht definiert.]** und sehen in der messtechnischen Realisierung der Charakterisierung plastischer und elastischer Eigenschaften am Papier in z-Richtung eine wichtige Voraussetzung zur Beeinflussung des Kalandrierens und Bedruckens von Natur- wie auch beschichteten Papieren und Kartonem.

4 Material und Methoden

4.1 Messgeräte und Versuchsanlagen

Nanoindenter Der Nanoindenter der Firma ASMEC wurde zu Beginn der Forschungsarbeiten angeschafft. Sämtliche Messungen an labor- und kleintechnischen Versuchsmustern und alle industriellen Papieren bzw. Kartonen erfolgten an diesem Gerät.

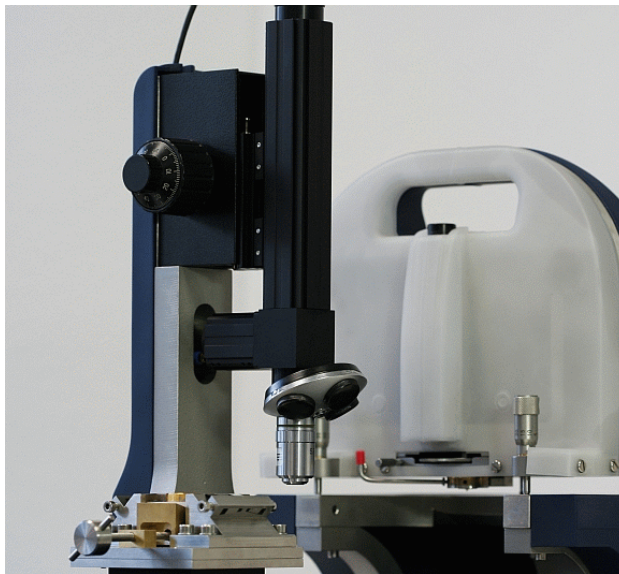


Abbildung 4: UNAT-M – Nanoindenter mit mobilem Messkopf der Firma Asmec GmbH, Radeberg

Auswahl der Messmodule

Im ersten Teil der Arbeiten wurden die Nanoindentationskurven der verschiedenen Muster mittels CSM-Modul aufgenommen und ausgewertet. Da ersichtlich wurde, dass bei sehr dünnen Strichschichten die Messauswertung nur bedingt reproduzierbare Ergebnisse liefert, wurden die Arbeiten mit der tiefenabhängigen Auswertung mit dem QCSM-Modul fortgesetzt.

CSM

Während der Messung wird die Steifigkeit aus dem Quotienten der Kraft-Amplitude und Weg-Amplitude einer kleinen Schwingung berechnet (CSM = continuous stiffness module).

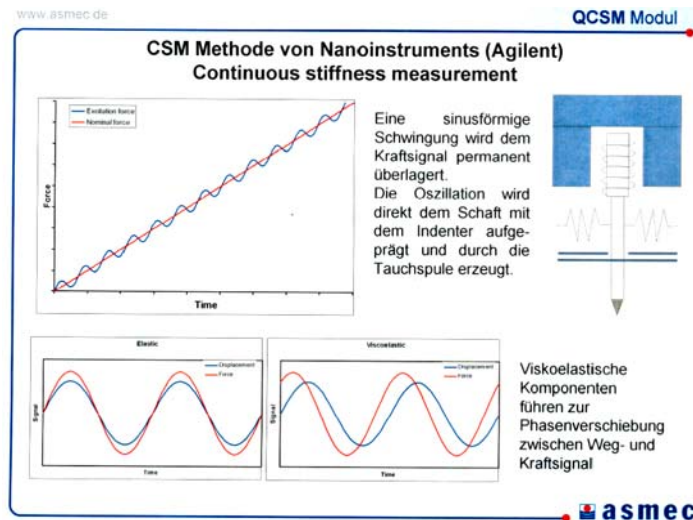


Abbildung 5: CSM-Modul [22]

Geringere Eindringtiefen sind nur über geringe Kräfte realisierbar. Hier gibt es jedoch für Papieranwendungen mit 10 bis 5 mN eine untere Grenze, da dann die Messwertschwankungen bei rauen Oberflächen zu groß werden. Bei höheren Kräften wird die Eindringtiefe höher und damit nimmt der Einfluss des Rohpapiers zu.

QCSM

Eine tiefenabhängige Auswertung der Messkurven ist unter Verwendung des QCSM-Moduls möglich, in jedem Kraftpunkt wird eine Schwingung realisiert, bei der die Steifigkeit ermittelt werden kann. Zusätzlich wird dadurch der Einfluss des Kriechens minimiert.

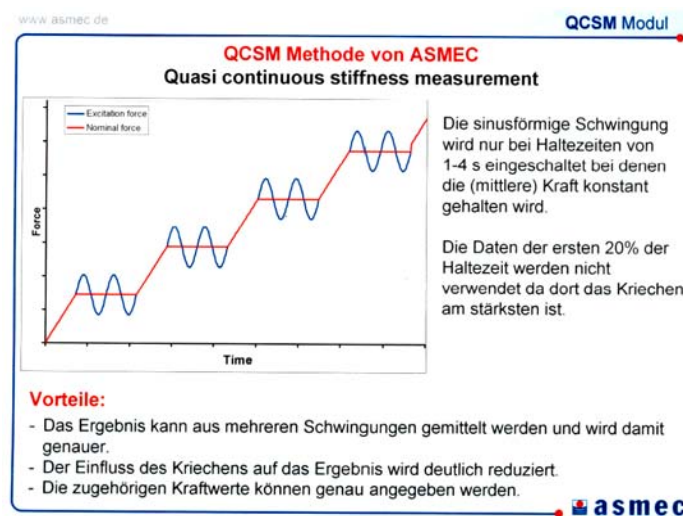


Abbildung 6: QCSM-Modul [Fehler! Textmarke nicht definiert.]

Versuchsanlagen Als kleintechnische Versuchsanlagen wurden folgende Einrichtungen genutzt:

- Versuchstreichmaschine VESTRA der PTS mit den Strichaggregaten Filmpresse, MCB (Blade) und Curtain (1 Vorhang)
 - Kleintechnischer Multisoftkalender, Softkalender und Beltkalender
-

4.2 Versuchsmuster und handelsübliche Papiermuster

Versuchsprogramm für Streichversuche an der VESTRA

Für die Versuche an der VESTRA wurde eine Standardoffsetrezeptur im Hinblick auf:

- Strichauftragsgewicht
- Pigmentabmischung – Calciumcarbonat : Kaolin
- Einsatz harter bzw. weicher Binder
- Strichaggregat (Filmpresse, MCB-Blade, Curtain)

variiert. In der Praxis ist es üblich, für jedes Strichaggregat spezielle Streichformulierungen vorzusehen. Um vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, wurde bewusst eine Standardrezeptur auf allen 3 Strichaggregaten verarbeitet, es wurden lediglich leichte Anpassungen im Feststoffgehalt und der Viskosität vorgenommen.

Gestrichen wurde auf das Streichroh papier Coldset 60 g/m².

Das vollständige Programm ist in nachfolgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle 2: Versuchsprogramm der Streichversuche an der Versuchsstrechanlage der PTS (VESTRA)

Nr.	Streichaggregat		speed m/min	Streich- auftrag	solid %	Brookf. - Visk. (100) mPas	Strichpigment		Bindemittel		Stärke
				single side	ca.	ca.	Calciumcarbonat CC 75 Gu	Kaolin Lustra	Styronal 809 (hart)	Litex P7110 (weicher)	
V1.0	Film-Presse / both sides	gerillte Stä- be 12 mm	1000	ca. 8 g/m ²	62	1400	70 T	30 T	9 T	-	2 T
V1				ca. 10 g/m ²			70 T	30 T	9 T		2 T
V2				ca. 8 g/m ²			50 T	50 T	9 T		2 T
V3				ca. 8 g/m ²			70 T	30 T	-	9 T	2 T
V4	Blade / single side	MCB	1000	ca. 10 g/m ²	60	1200	70 T	30 T	9 T	-	2 T
V5						600	50 T	50 T	9 T		2 T
V6						600	70 T	30 T	-	9 T	2 T
V7	Curtain / sin- gle side	1 Schlitz	600	ca. 10 g/m ²	64	400 bis 500	70 T	30 T	9 T	-	2 T
V8							50 T	50 T	9 T		2 T
V9							70 T	30 T	-	9 T	2 T

Versuchsprogramm für Glättversuche

Ausgewählte Rollen der Versuchsstrechanlage VESTRA wurden an folgenden Glätteinrichtungen einer Oberflächenbehandlung unterzogen:

- Multisoftkalender mit 2x5 Walzen und 2x4 Nips
- Softkalender mit 2x2 Walzen und 2x1 Nips
- Beltkalender mit 2x2 Walzen und 2x1 Nips

Augenmerk lag auf einer Volumen schonenden Satinage. Variiert wurden antragsgemäß der Liniendruck der Walzen in den Stufen 100 – 200 – 300 N/mm und die Temperatur von 105 und 135°C.

Die Strichrezeptur war in allen Versuchen konstant. Es wurde ein Pigmentgemisch aus 70 Teilen Calciumcarbonat und 30 Teilen Kaolin, 9 Teile Binder (Styronal 809) und 2Teile Stärke als Cobinder verwendet. Das Auftragsgewicht war in jedem Fall 10 g/m².

In der folgenden Tabelle ist das Versuchsprogramm zusammengestellt.

Tabelle 3: Versuchsprogramm der Glättversuche

Glättaggregat	Filmpresse			MCB (Blade)			Curtain		
	Versuchs-Nr.	Liniendruck [N/mm]	Temp. [°C]	Versuchs-Nr.	Liniendruck [N/mm]	Temp. [°C]	Versuchs-Nr.	Liniendruck [N/mm]	Temp. [°C]
	V1/00	-	-	V4/00	-	-	V7/00	-	-
Multisoftkalender	V1/01	100	105	V4/01	100	105	V7/01	100	105
	V1/02	200	105	V4/02	200	105	V7/02	200	105
	V1/03	300	105	V4/03	300	105	V7/03	300	105
	V1/07	100	135	V4/07	100	135	V7/07	100	135
	V1/08	200	135	V4/08	200	135	V7/08	200	135
	V1/09	300	135	V4/09	300	135	V7/09	300	135
Softkalender	V1/04	100	105	V4/04	100	105	V7/04	100	105
	V1/05	200	105	V4/05	200	105	V7/05	200	105
	V1/06	300	105	V4/06	300	105	V7/06	300	105
	V1/10	100	135	V4/10	100	135	V7/10	100	135
	V1/11	200	135	V4/11	200	135	V7/11	200	135
	V1/12	300	135	V4/12	300	135	V7/12	300	135
Beltkalender	V1/13	100	114	V4/13	100	114	V7/13	100	114
	V1/14	200	114	V4/14	200	114	V7/14	200	114
	V1/15	300	114	V4/15	300	114	V7/15	300	114
	V1/16	100	132	V4/16	100	132	V7/16	100	132
	V1/17	200	132	V4/17	200	132	V7/17	200	132
	V1/18	300	132	V4/18	300	132	V7/18	300	132

**Handelsübliche
Papiermuster**

Neben den Versuchsmustern, die für systematische Untersuchungen notwendig waren, sollten auch weitere Praxismuster unterschiedlicher Einsatzgebiete in die Untersuchungen einbezogen werden. Es war notwendig, industrielle Fragestellungen bei denen die Schichtsteifigkeit, -elastizität bzw. E-Modul eine entscheidende Rolle spielen, mit der neuen Methodik zu bewerten. Dabei wurden bewusst sehr unterschiedliche Bereiche anvisiert:

- Bewertung von Papiermarkierungen im Bogenoffsetdruck
- Einfluss unterschiedlicher Lackierungen
- Einfluss von Härtermengen im Inkjetdruck

Dazu wurden entsprechende Papiermuster gezielt ausgewählt.

4.3 Referenzmethoden – konventionelle Papieranalytik**Referenzmethoden**

Folgende Referenzmethoden wurden in unterschiedlichen Arbeitsschritten in die Untersuchungen einbezogen, bis auf die Oberflächentopografie mittels Infinite Focus handelt es sich um eingeführte Methoden, die an dieser Stelle nicht gesondert beschrieben werden sollen.

Tabelle 4: Konventionelle Papierprüfung

Prüfmethode	Norm/ Verfahren	Besonderheiten
Flächenbez. Masse, Dicke, spez. Volumen	DIN EN ISO 536, DIN EN 20534	
Rauhigkeit Bendtsen	DIN 53108	
Glätte Bekk	DIN 53107	
Rauhigkeit PPS	DIN ISO 8791-4	
Oberflächentopografie	Infinite Focus nach DIN EN ISO 4287	Siehe unten
Glanz	DIN 54502	
Rupffestigkeit	ISO 3783	Offsetdruckpapiere
Porengrößenverteilung	Quantachrom	Gestrichene Papiere

Oberflächentopografie - Messprinzip

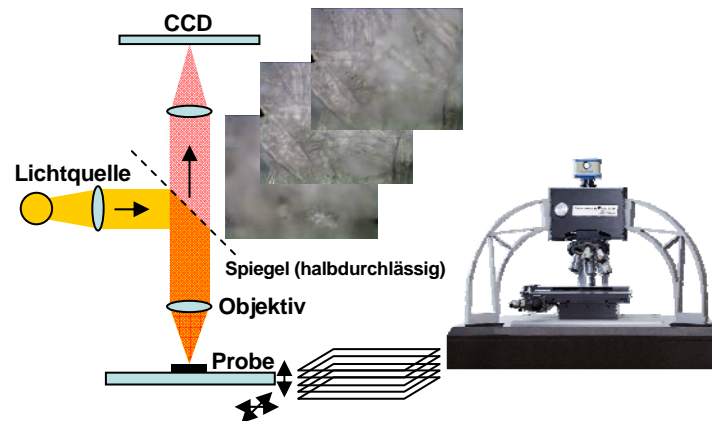


Abbildung 7: Messprinzip „Infinite Focus“ beim IFM G3 von Alicona [23]

Berührungslos wird über mehrere Fokussierungen die Papieroberfläche optisch erfasst und in Oberflächenkenngrößen nach DIN EN ISO 4287 bewertet.

Häufige Oberflächenkennwerte sind:

Ra, Sa	Arithmetischer Mittelwert der Profilorordinaten
Rq, Sq	Quadratischer Mittelwert der Profilorordinaten
Rz, Sz	Gemittelte Rautiefe
Sk	Kernrautiefe
Spk	Reduzierte Spitzenhöhe
Svk	Reduzierte Riefentiefe.

5 Applikation des Nanoindenters auf papierspezifische Anwendungen

5.1 Konfiguration des Messsystems

Allgemein

Die Durchführung der Indentationsprüfung und ihre physikalischen Grundlagen und Randbedingungen sind genormt [15]. Das betrifft jedoch nur die physikalischen Grundlagen der Messungen, die Auslegung der Messsysteme und Darstellung der Messgrößen.

Die Messgeräte sind durch variable Größen wie, Indentertyp und –größe, Messgeschwindigkeit, max. Druck, Eindringtiefe und Verweilzeit zwischen Belastung und Entlastung zur Bewertung des Kriechens der Schicht, sehr vielseitig einsetzbar. Die Messdurchführung muss deshalb immer auf die zu bewertende Schicht appliziert werden.

Unter Berücksichtigung der HERTZSCHEN Kontakttheorie darf die maximale Eindringtiefe 10 % der Schichtdicke nicht überschreiten, um den Einfluss des Basismaterials ausschließen zu können. Die Eindringtiefe wird über die Kraft gesteuert. Hier galt es, Messbedingungen in Abhängigkeit von der zu messenden Schicht festzulegen.

Auswahl des Indenters

Bei ASMEC liegen große Erfahrungen zum Einsatz verschiedener Spitzen bei unterschiedlichen Materialien. Auf Grund des ermittelten E-Modulbereichs von unter 20 GPa gehören Papiere und ihre Beschichtungen verallgemeinert zu den eher weichen Materialien. Dabei wird in nachfolgenden Ergebnissen noch deutlich eine Gruppierung in die sehr weichen Rohpapiere und die etwas härteren Beschichtungen, insbesondere Pigmentstriche, erkennbar. Erfahrungsgemäß werden die besten reproduzierbaren Werte bei weicheren Materialien mit dem Berkovich-Indenter erreicht. Bei Papier beeinträchtigt noch die relativ raue Oberfläche mit Poren und Unebenheiten die Messgenauigkeit, hier ist ein Indenter mit sehr kleiner Spitze und damit Eindringfläche ebenfalls von Vorteil.

Technische Daten des Messkopfes

Für den Einsatz bei der Bewertung elastischer/ plastischer Papierschichten hat sich folgende Konfiguration des mobilen Nanoindenter UNAT -M als geeignet erwiesen:

Normalkraft-Messkopf:

- Maximalkraft 1500 mN
- Maximaler Weg > 100 μm
- Digitale Auflösung der Kraftmessung < 100 nN
- Digitale Auflösung der Wegmessung < 0,05 nm
- Grundrauschen der Kraftmessung $\leq 10 \mu\text{N}$
- Grundrauschen der Wegmessung $\leq 1 \text{ nm}$

Programmierbarer Tisch:

- XY-Tisch Verfahrweg 25 mm
- Schrittweite 2 μm

Mikroskop (zur Positionierung der Messpunkt und Oberflächenannäherung)

- 20-er Objektiv

6 mm Arbeitsabstand

Variable Größen, Kalibrierung, Messwertkorrektur

Als Variablen wählbar sind die Anzahl der Einzelmessungen und die Aufteilung der Messpunkte.

Für die statistische Sicherheit als günstig haben sich während der Projektlaufzeit 20 Einzelmessungen erwiesen, bei unter 20 Einzelwerten ist der Anteil an fehlerkorrigierten Messkurven (insbesondere im Hinblick auf eine Nullpunktkorrektur) sehr hoch, bei 30 bis 50 Einzelmessungen steht die lange Messzeit nicht im Verhältnis mit der Verbesserung der statistischen Sicherheit.

Das Messsystem wird mit Standards aus Quarzglas und Saphir regelmäßig kalibriert, Quarzglas hat einen E-Modul von 72 GPa und Saphir von 410 GPa.

Die Messwertverarbeitung erfolgt nach ISO 14577 [24] mit Korrekturoptionen für:

- Nullpunktkorrektur
 - Korrektur der thermischen Drift und der Gerätesteifigkeit
 - Flächenfunktion des Indenters
-

Besonderheiten bei Papierbewertungen

Das Probenmaterial wird standardmäßig auf einen planen Probenträger gespannt und dann vermessen. Bei nicht plan liegenden Materialien, zu denen generell auch Papier und Karton zu rechnen ist, muss die Probe mit doppelseitigem Klebstreifen befestigt werden, da ein Andrücken des Papiers an den Probenträger im Anfangsbereich der Messung die Ergebnisse mehr oder weniger verfälscht. Die folgende Abbildung zeigt 2 Mittelwertkurven, wobei Graph1 die unbefestigte und Graph 2 die aufgeklebte Probe darstellt. Man erkennt deutlich die abweichenden Kurvenverläufe im Anfangsbereich aber auch bei der Entlastungskurve, was Auswirkungen auf die berechneten Messgrößen hat.

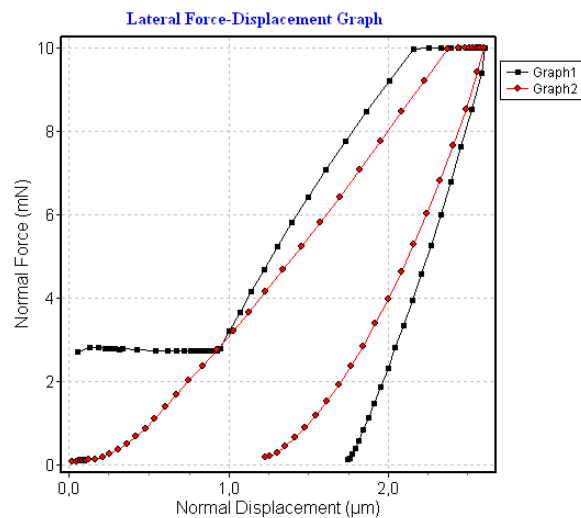


Abbildung 8: Kraft-Weg-Diagramm einer aufgespannten (Graph1) und aufgeklebten (Graph 2) Probe

Messgrößen und Auswertung

Entsprechend oben genannter ISO [Fehler! Textmarke nicht definiert.] werden zahlreiche Materialkennwerte bei der Messung berechnet. Im folgenden sind die wichtigsten zusammengestellt:

h	Max. Eindringtiefe bei wirkender Prüfkraft
E	E-Modul
We	Elastische Rückverformungsarbeit
Wp	Arbeit, die für plastische Deformation aufgewendet werden muss
S	Kontaktsteifigkeit des Materials

Im Rahmen der Messdatenauswertung der Versuche wurden die fett markierten Messgrößen verwendet. Die Verschiebungen plastischer und elastischer Anteile werden in den Messkurven ersichtlich.

5.2 Untersuchungen zur Abgrenzung des Rohpapiers

Allgemein

Bei Projektplanung war die Verwendung des CSM-Moduls mit kraftabhängiger Eindringtiefe geplant.

Beim Standardverfahren wird die Kontakttiefe h_c aus der Maximaltiefe und der Steifigkeit S des Kontaktes bei maximaler Last berechnet. Das entspricht dem Tangentenanstieg der Entlastungskurve (blaue Kurve). Nur beim Vorhandensein einer Entlastungskurve kann daher für die entsprechende Tiefe Härte und E-Modul ermittelt werden. Da die Messung kraftgesteuert ist, ist die Reduzierung der Eindringtiefe nur über eine Reduzierung der Kraft möglich.

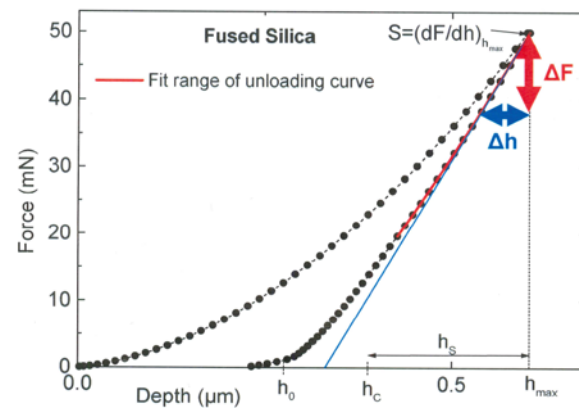


Abbildung 9: Auswertung der Entlastungskurve

In diesen Versuchen zur Applikation des Nanoindenters auf Papieranwendungen wurde jedoch deutlich, dass diese Vorgehensweise nicht Ziel führend ist. Das Problem war, dass selbst bei geringsten Messkräften von 3 mN die Eindringtiefe in die Strichschicht noch bei 2 µm oder größer lag. Außerdem streuten die Einzelwerte bei geringen Messkräften so stark, dass der Variationskoeffizient z.T. weit über 20% lag.

Insbesondere im Bereich gestrichener Druckpapiere liegen die Strichschichten bei üblichen 6 -12 g/m² im Bereich unter 10 µm Schichtdicke. Damit kann die HERTZsche Kontakttheorie nicht eingehalten werden und es wird immer einen deutlichen Einfluss des Rohpapiers geben.

Verwendung des QCSM-Moduls

Deshalb wurde versucht, über eine tiefenabhängige Auswertung der Indenterkurven die notwendigen physikalischen Grundlagen zu schaffen. Mittels QCSM (Quasi continuous stiffness modul) wird die Steifigkeit bereits während der Belastung aus Quotient von Kraftamplitude und Wegamplitude einer kleinen Schwingung berechnet. Während der sinusförmigen Schwingung von 1 bis 4 Sekunden wird die mittlere Kraft konstant gehalten. Dadurch wird es möglich, an nahezu jeder Kraft- bzw. Tiefenposition Angaben zu Kontaktsteifigkeit bzw. E-Modul zu erhalten und somit auch Papierstriche tiefenabhängig auszuwerten.

Ergebnisse der QCSM-Auswertung

Die folgende Abbildung zeigt die tiefenabhängige Messung des E-Moduls. In Abhängigkeit von der Schichtdicke des Striches ist es so möglich, die HERTZsche Kontakttheorie einzuhalten und den Einfluss des Rohpapiers auch bei sehr dünnen Schichten zu vermeiden bzw. zu minimieren.

Deutlich wird die völlig andere Größenordnung des E-Moduls des Rohpapiers im Vergleich zu den Pigmentstrichen unterschiedlicher Rezepturen. Je größer die Eindringtiefen werden, umso mehr nähern sich die Kurven der Striche der Rohpapierkurve an.

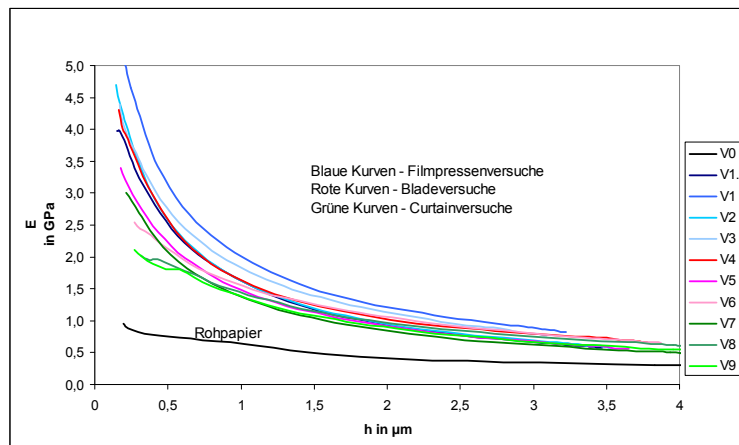


Abbildung 10: E-Modul in Abhängigkeit von der Eindringtiefe (VESTRA-Versuchspapiere)

Deutlich erkennbar wird eine Gruppierung der Kurven:

- E-Moduli bei der Filmpresse am höchsten, Blade niedriger, Curtain am geringsten
- Rezepturen mit CaCO_3 zu Kaolin von 70:30 + harter Binder habe die höchsten E-Moduli, gefolgt von gleicher Rezeptur mit weichem Binder, den geringsten E-Modul haben die Rezepturen CaCO_3 zu Kaolin von 50:50

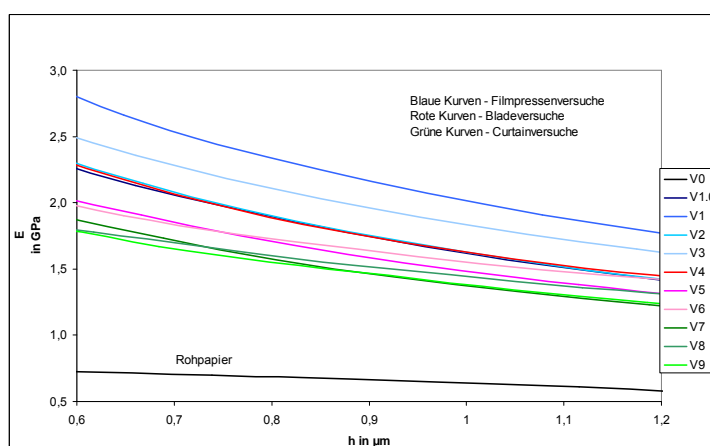


Abbildung 11: Ausschnitt aus Abbildung 10 im Bereich ohne Beeinflussung durch das Rohpapier

6 Erprobung der Aussagefähigkeit der Nanoindentation bei unterschiedlichen industriellen Fragestellungen

Bewertungen von Papiermarkierungen beim Offsetdruck

Insbesondere in schnell laufenden Druckmaschinen stören sogenannte Markierungen an der Papieroberfläche das Druckbild. Diese Markierungen können bereits aus der Papierveredlung herrühren bzw. in der Druckmaschine entstehen. Es sollte untersucht werden, ob mittels E-Modulmessung am Strich von Bogenoffsetpapieren ein Unterschied in den mechanischen Eigenschaften von Papieren, die keine bzw. eine starke Neigung zum Markieren zeigen, besteht.

Es wurden 6 verschiedene Bogenoffsetpapiere unter gleichen Bedingungen mittels Nanoindenter vermessen.

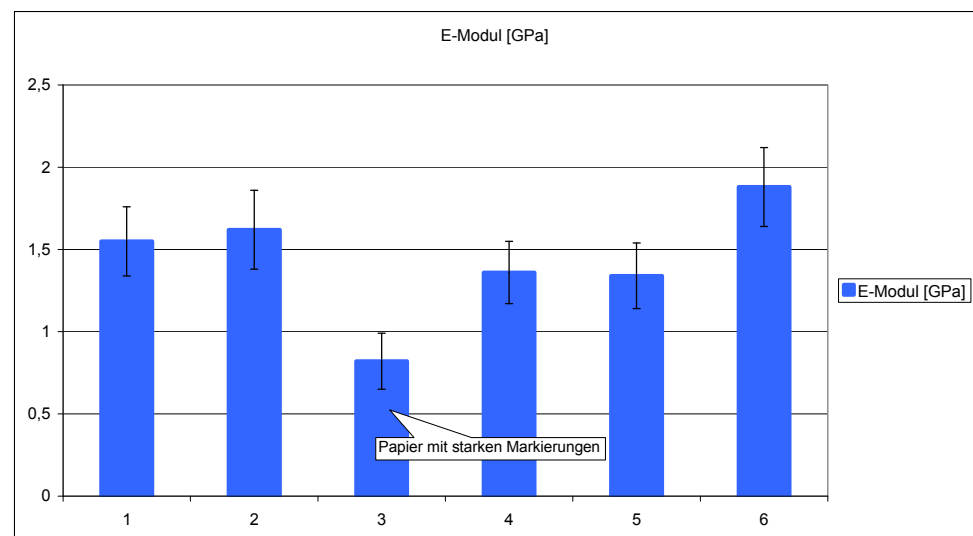


Abbildung 12: E-Modul des Strichs verschiedener Bogenoffsetpapier

Die Messung erfolgte bei 10 mN Maximalkraft, der E-Modul wurde bei einer Eindringtiefe von 0,75 μm ausgewertet.

Es ist deutlich erkennbar, dass das nachweislich stark markierende Papier einen deutlich geringeren E-Modul im Strich aufweist. Das bedeutet eine weichere Oberfläche, die unter Einfluss von Druck, Wärme bzw. Reibung schneller zum Markieren neigen kann.

Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Lacke

In einer Dekorfolienfertigung werden verschiedene Dekore mit jeweils gleichem Lack versiegelt. Nach Einsatz eines neuen Lacks kam es zu negativen Effekten im Verarbeitungsverhalten. In einer Serie von Untersuchungen sollte versucht werden, ob die veränderten Oberflächeneigenschaften der lackierten Muster mittels Nanoindentation nachweisbar sind.

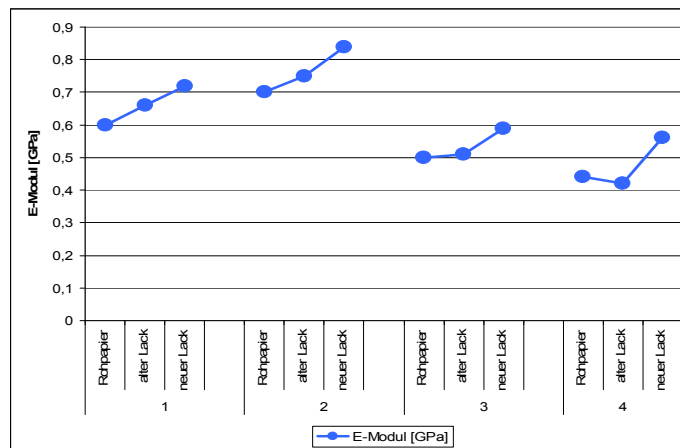


Abbildung 13: Veränderung des E-Moduls bei Lackänderungen im Dekorbereich

Die Messung erfolgte bei einer Maximalkraft von 5 mN und einer tiefenabhängigen Auswertung bei 0,2 μm .

Es wird deutlich, dass der Einsatz des neuen Lacks bei allen 4 verschiedenen Dekoren eine Erhöhung des E-Moduls und damit eine härtere und sprödere Oberfläche erzeugt.

Einfluss verschiedener Härtermengen beim Inkjetpapier

Durch die Zugabe geeigneter Härtungsmittel zum Inkjetstrich, soll die Oberflächenhärte gezielt einstellbar sein. Bis dato gab es keine Möglichkeiten, einen derartigen Effekt messtechnisch nachzuweisen. In ersten Untersuchungen sollte mittels Nanoindenter die Entwicklung der Schichthärte bei Zugabe von Härtungsmittel nachgewiesen werden.

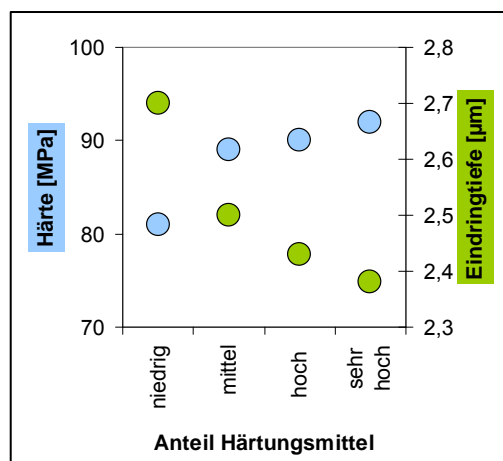


Abbildung 14: Einfluss von Härtermenge auf Schichthärte und Eindringtiefe

Die Messung und Auswertung erfolgte bei einer Maximalkraft von 10 mN.

Je höher der Anteil eines Härtungsmittels in der Beschichtung, umso größer ist die Härte bzw. umso kleiner die Eindringtiefe bei Maximalkraft.

Fazit

In den ausgewählten, recht verschiedenen Beispielen zu einem möglichen Einsatz des Nanoindenters zur Beschreibung mechanischer Schichteigenschaften auf Papierträgern konnte die Eignung der Methodik unter Einhaltung bestimmter Randbedingungen nachgewiesen werden.

7 Einfluss von Strichbestandteilen und Strichaggregat auf mechanische Stricheigenschaften gestrichener Papiere**Einleitung**

Nachdem im ersten Teil der Arbeiten eine Methodenanpassung und punktuelle Untersuchungen zur Einsetzbarkeit der Nanoindentation für die Charakterisierung mechanischer Schichteigenschaften durchgeführt wurden, sollten systematische Untersuchungen zum Einfluss bestimmter Strichkomponenten bzw. Strichaggregate auf die Eigenschaften des Strichs untersucht werden. In einem ersten Schritt wurden bei einer Standardoffsetrezeptur (siehe Tabelle 2: Versuchsprogramm der Streichversuche an der Versuchsstrechanlage der PTS (VESTRA)) folgende Inhaltsstoffe geändert:

- Verhältnis des Strichpigmentgemisches Calciumcarbonat zu Kaolin
- Austausch des härteren Binders durch einen weicherer Binder
- Variation des Auftragsgewichtes

In einem weiteren Schritt wurde die gleiche Standardrezeptur auf 3 verschiedene Strichaggregate unter vergleichbaren Strichauftragsgewichten aufgetragen, es erfolgte nur eine geringfügige Anpassung der Viskosität und des Feststoffgehaltes:

- Filmpresse
- Blade
- Curtain

Das Streichrohpapier war in jedem Fall ein 60 g/m² Papier für den Coldoffset.

7.1 Einfluss der Streichfarbenrezeptur auf die mechanischen Stricheigenschaften

VESTRA Ergebnisse

Am Beispiel des Filmpressenstrichs werden in nachfolgender Abbildung die Ergebnisse für die tiefenabhängige E-Modul-Auswertung bei Rezepturmodifikation dargestellt. Dabei wurde die Standardrezeptur von 70 Teilen CaCO₃/ 30 Teilen Kaolin + harter Binder (V1.0) bezüglich Pigmentgemisch zu 50 Teilen CaCO₃/50 Teilen Kaolin (V2) und bezüglich Austausch durch einen weichen Binder (V3) modifiziert.

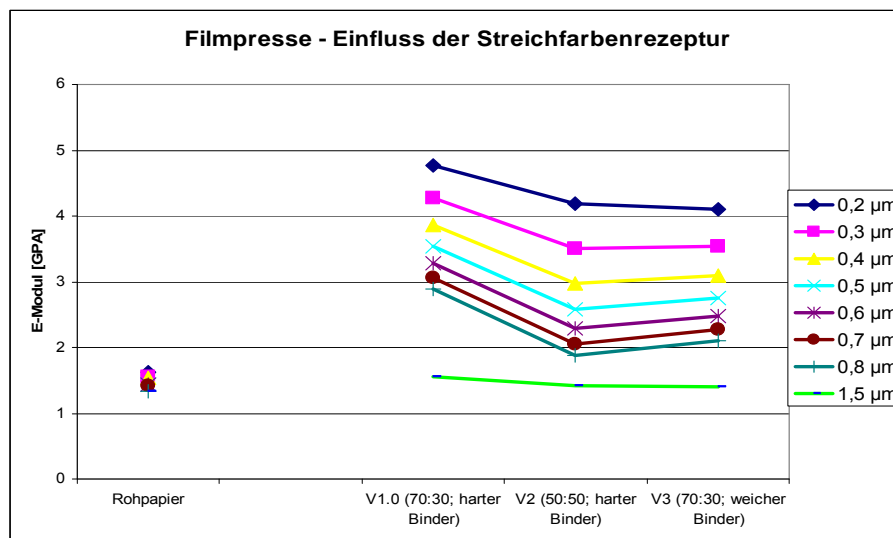


Abbildung 15: Einfluss der Streichfarbenrezeptur an der Filmpresse

Die Erhöhung des Anteils an Kaolin führt zur Absenkung des E-Moduls. Das bestätigten Untersuchungen von LARRSON, ENGSTRÖM und ZOU [**Fehler! Textmarke nicht definiert.**], die berichten, dass Kaolin auf Grund seiner geringeren Härte auch weichere Striche erzeugt.

Der Einsatz des weicheren Binders Litex P7110 gegenüber dem härteren Styronal 809 bewirkt ebenfalls eine deutliche Absenkung des E-Moduls.

Analoge Versuche am Blade und am Curtain lieferten vergleichbare Aussagen (sie sind ausführlich im Projekt-Abschlussbericht dargestellt).

7.2 Einfluss des Auftragsgewichtes

Variation des Auftragsgewichts

Auf Grund der hohen Anzahl an Technikumsversuchen, wurde sich im Rahmen dieses Projektes auf die punktuelle Untersuchung des Einflusses des Strichgewichtes auf die mechanischen Stricheigenschaften durch Erhöhung des Auftragsgewichtes an der Filmpresse von 8 auf 10 g/m² beschränkt.

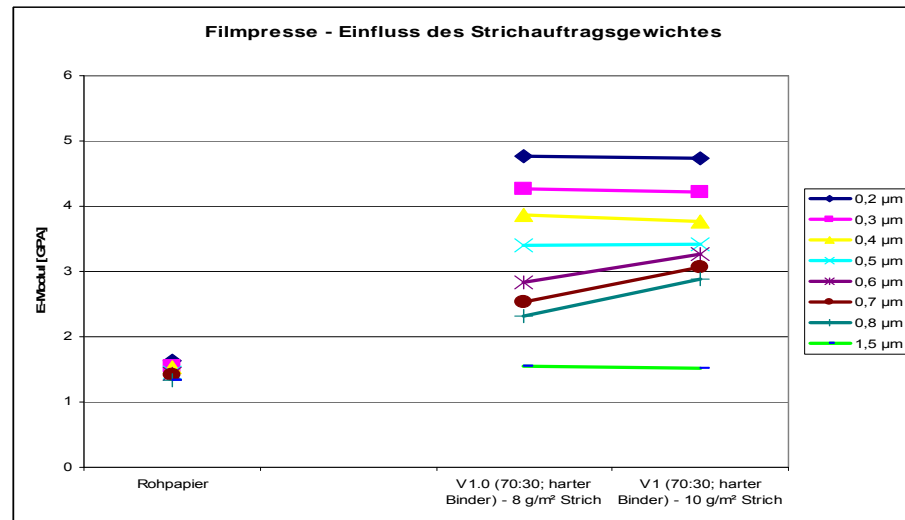


Abbildung 16: Einfluss des Strichgewichtes

Im Bereich bis zu einer Eindringtiefe von 0,5 µm ist kein Einfluss des Strichgewichtes auf das E-Modul feststellbar. Dieses Ergebnis bestätigt, dass mechanische Stricheigenschaften unabhängig vom Auftragsgewicht sind. Wird jedoch der Einfluss des Rohpapiers durch zu hohe Eindringtiefen merkbar (wie beim Auftragsgewicht von 8 g/m²) gilt diese Aussage nicht mehr.

Tiefenabhängigkeit der Auswertung

In allen Fällen wird wiederum die Bedeutung einer angepassten tiefenabhängigen Auswertung mittels QCSM ersichtlich. Anhand von Querschnittsbildern des Rasterelektronenmikroskops REM konnte die mittlere Schichtdicke für alle an der Versuchsstrechanlage VESTRA gestrichenen Papiere mit ca. 8 μm festgelegt werden.

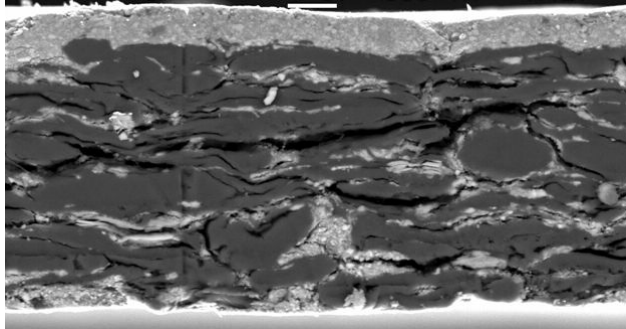


Abbildung 17: Querschnittsbild eines VESTRA-Musters

Geht man von der Sicherheit der HERTZschen Kontakttheorie aus, ist eine Maximale Eindringtiefe von 0,8 (10%) μm zulässig. In den obigen Kurven wird sehr deutlich, dass in Abhängigkeit vom Strichaggregat bereits bei 0,8 μm eine sehr starke Annäherung der Messwerte an das Rohpapier erfolgt, was auf einen deutlichen Einfluss des Rohpapiers hinweist.

Unter diesem Aspekt wurde entschieden die weitere vergleichende Bewertung bei einer sicheren Eindringtiefe von 0,3 μm durchzuführen, um so den Einfluss des Rohpapiers weitgehend zu eliminieren. Dies ist auch unter dem Aspekt der Strichungleichmäßigkeiten vertretbar.

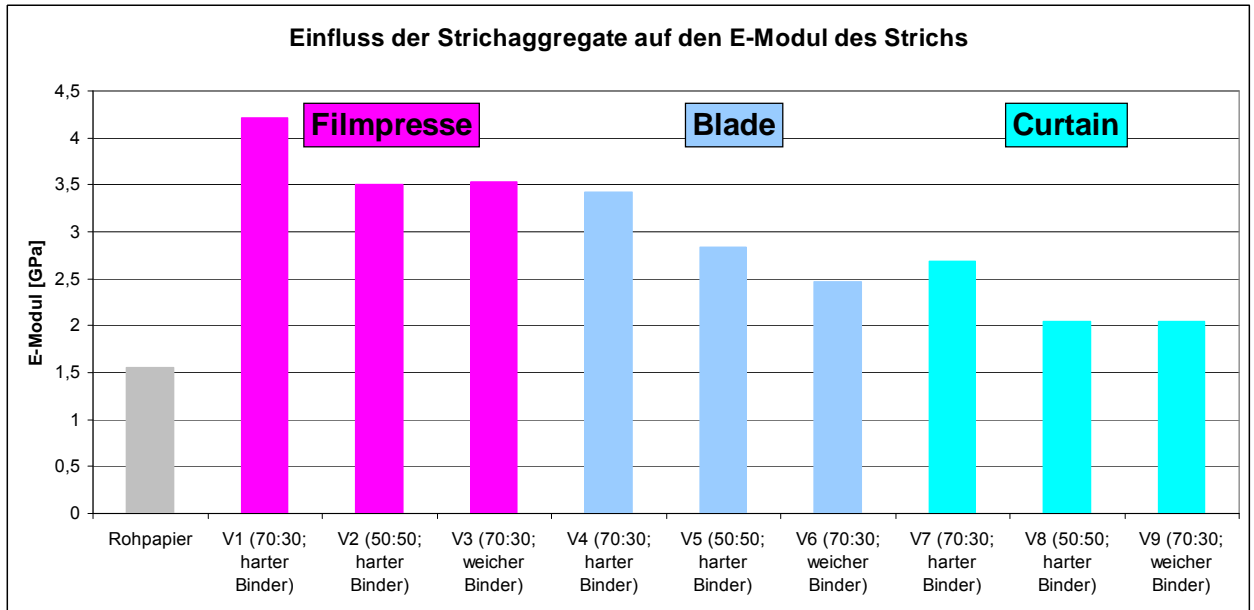
Fazit

In allen Strichversuchen konnte der Einfluss des Pigments bzw. Pigmentgemisches und der Bindertype auf die mechanischen Eigenschaften der Oberflächen nachgewiesen werden. Kaolin erzeugt einen weicherer Strich als Calciumcarbonat; je weicher die Bindertype um so weicher auch der Strich.

Bei Beachtung der HERTZschen Kontakttheorie-Regel sind die mechanischen Stricheigenschaften unabhängig vom Auftragsgewicht und der Schichtdicke.

7.3 Einfluss verschiedener Strichaggregate auf die mechanischen Stricheigenschaften**Allgemein**

In der nachfolgenden Grafik wird der direkte Vergleich des E-Moduls zwischen verschiedenen Strichaggregaten bei vergleichbaren Streichfarbenrezepturen und konstantem Auftragsgewicht dargestellt. Die Auswertung erfolgt bei einer Eindringtiefe von 0,3 μm .



Ergebnisse

Generell ist in Auswertung dieser Versuche festzustellen, dass die Filmpresse den Strich mit dem höchsten E-Modul erzeugt, gefolgt vom Blade. Der Curtain erzeugt den Strich mit der höchsten Elastizität, was dem vorgesehenen Einsatz des Curtain – die Erzeugung voluminöser, elastischer Striche – entspricht.

Darstellung elastischer und plastischer Anteile

In einer anderen Darstellung der Gesamtkurve kann das noch mal verdeutlicht werden:

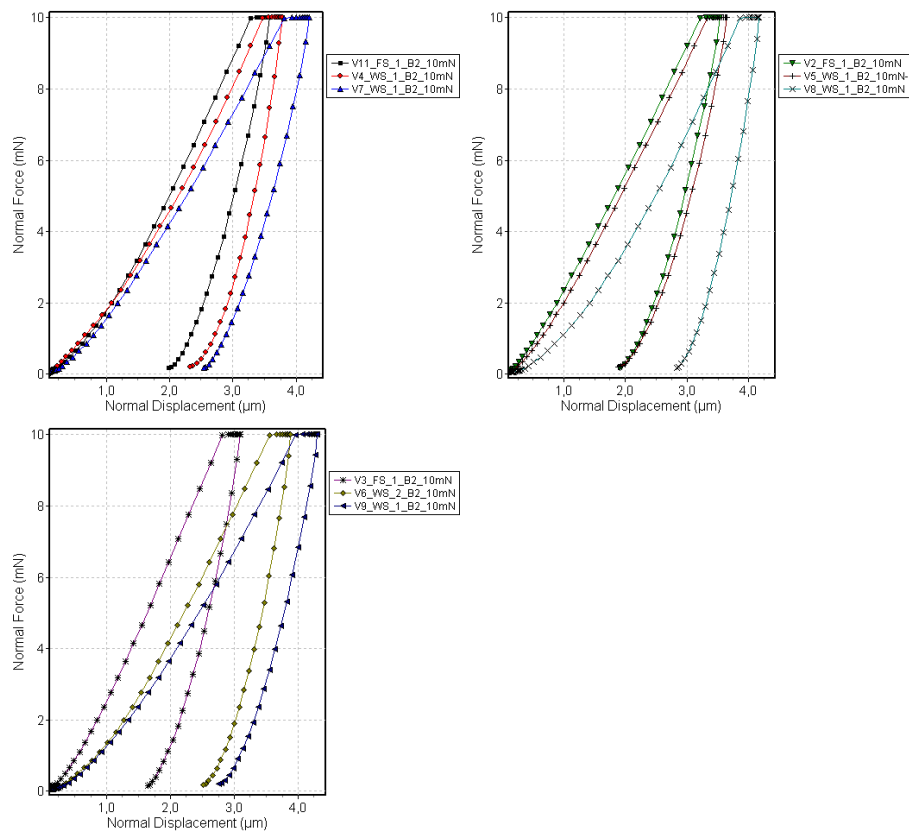


Abbildung 18: Verschiebung der Anteile an plastischer und elastischer Verformung in Abhängigkeit vom Strichaggregat

Es sind die Gesamtkurven der Nanoindentation der jeweils gleichen Streichfarbenrezepturen mit Filmpresse, Blade und Curtain gestrichen gegenübergestellt:

- linkes oberes Bild: 70 Teile CaCO₃, 30 Teile Kaolin und harter Binder,
- rechtes oberes Bild: 50 Teile CaCO₃, 50 Teile Kaolin und harter Binder,
- linkes unteres Bild: 70 Teile CaCO₃, 30 Teile Kaolin und weicher Binder

In jeder Grafik ist die jeweils linke Kurve die Filmpresse, die mittlere das Blade und die rechte der Curtain. Deutlich erkennbar wird in der Kurvenverschiebung die damit die Zunahme des Anteils an elastischer Verformung durch den Curtainstrich.

8 Einfluss von Stricheigenschaften und Satinagebedingungen auf die mechanischen Eigenschaften satinierter Papiere

Auswahl gestrichener Papiere und Glätteinrichtungen

Von den gestrichenen VESTRA- Papieren wurden die Rollen mit der Standardrezeptur und gleichem Strichgewicht an den 3 Strichaggregaten Filmpresse, Blade und Curtain ausgewählt. Zusätzlich wurde noch das Filmpressen-Muster mit variiertem Pigmentgemisch ausgewählt.

- Muster V1, V4, V7: 70 Teile CaCO₃/ 30 Teile Kaolin, 9 Teile Styronal, 2 Teile Stärke
- Muster V2: 50 Teile CaCO₃/ 50 Teile Kaolin, 9 Teile Styronal, 2 Teile Stärke

An folgenden kleintechnischen Glätteinrichtungen wurden Liniendruck und Temperatur variiert (siehe Versuchsprogramm Tabelle 3):

- Multisoftkalender mit 2x4 Nips
 - Softkalender) mit 2x1 Nips
 - Beltkalender) mit 2x1 Nips
-

8.1 Einfluss der Stricheigenschaften auf die Satinageergebnisse

Einfluss des Strichaggregats auf das Satinageergebnis

In nachfolgender Abbildung sind die unterschiedlichen Satinageergebnisse bei der Standardrezeptur, Liniendruck 100 N/mm und Temperatur 105°C (beim Multisoft- bzw. Softkalender) bzw. 108°C beim Beltkalender dargestellt.

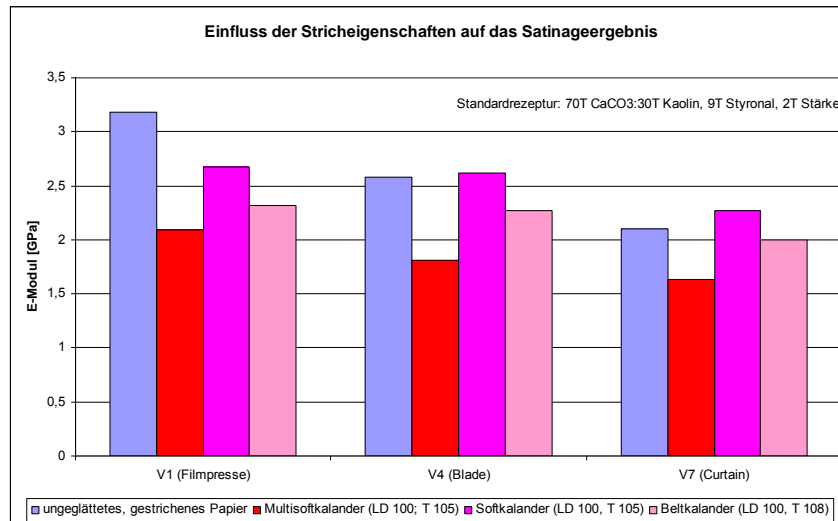


Abbildung 19: Einfluss der Stricheigenschaften unterschiedlicher Strichaggregate auf das Satinageergebnis

Der relative harte Strich der Filmpresse wird auch bei allen untersuchten Glätteinrichtungen im Vergleich zum Blade und Curtain beibehalten. Bei jedem Strich wird die größte Reduzierung des E-Moduls durch den Multisoft-Kalender erreicht, gefolgt vom Belt-Kalender und dem Soft-Kalender.

Einfluss des Pigments auf das Satinageergebnis

Da in den VESTRA-Versuchen der Einfluss der Pigmentabmischung Calciumcarbonat zu Kaolin die größten Auswirkungen auf die mechanischen Stricheigenschaften zeigte, wurde diese Fragestellung in den Glättversuchen weiterverfolgt. Das Ergebnis stellt nachfolgende Abbildung dar:

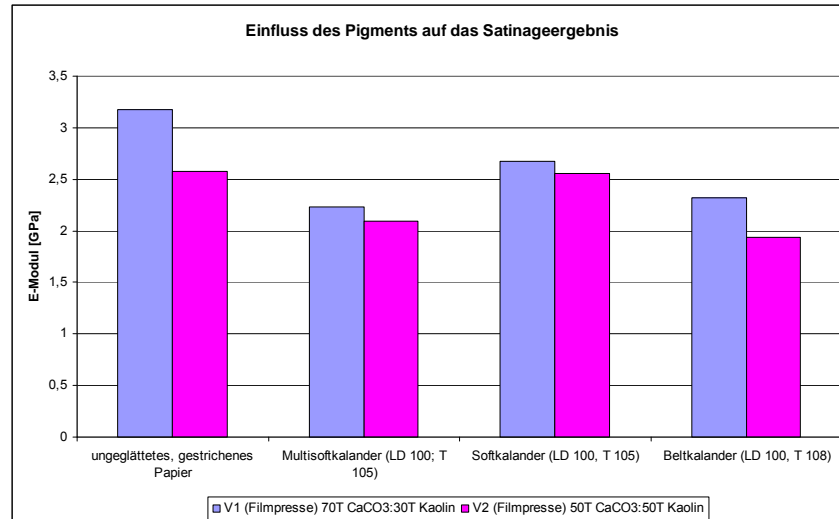


Abbildung 20: Einfluss des Anteils Kaolin auf das Satinageergebnis

Es wird deutlich, dass der prinzipielle Einfluss des höheren Kaolingehalts in den verschiedenen Glätteinrichtungen erhalten bleibt, sich aber insbesondere in den beiden Soft-Kalandertypen abschwächt.

Fazit

Es konnten eindeutige Zusammenhänge zwischen den unterschiedlichen Strichaggregaten und dem Glättergebnis gezogen werden. Mit dem Curtain gestrichene Papiere zeigen auch nach allen untersuchten Glättbedingungen elastischere Oberflächen als Filmpressenpapiere, die Vorteile des Curtain bleiben beim Glätten erhalten.

Ein höherer Anteil an Kaolin sorgt für weichere Striche im Vergleich zu Calciumcarbonat.

8.2 Einfluss der Satinagebedingungen auf die mechanischen Stricheigenschaften

Multisoftkalanders In der folgenden Grafik ist der Effekt der Liniendruck- und Temperaturerhöhung, den der Multisoftkalanders auf die unterschiedlichen gestrichenen Papiere hat, dargestellt. Eine Liniendruckerhöhung bewirkt in jedem Fall einen Anstieg des E-Moduls, also eine Tendenz zu verdichteten und härteren Oberflächen. Im Fall der Filmpressenstriche ist dieser Zuwachs vergleichsweise gering, vermutlich weil die Filmpresse bereits weniger elastische Striche erzeugt. Beim Bladestrich und insbesondere beim elastischen Curtainstrich werden durch erhöhten Liniendruck starke Verdichtungseffekte deutlich, der E-Modul steigt sehr deutlich an. Die Erzeugung von elastischen Strichen durch das Curtainstreichen, wird durch hohe Liniendrucke negativ beeinflusst.

Eine analoge Aussage zu den Effekten bei Steigerung des Liniendrucks ergibt sich auch bei Temperaturerhöhung (Liniendruck=100 N/mm). Insbesondere die elastischeren Striche des Blade und des Curtain weisen bei Temperaturerhöhung eine deutliche Erhöhung des E-Moduls auf.

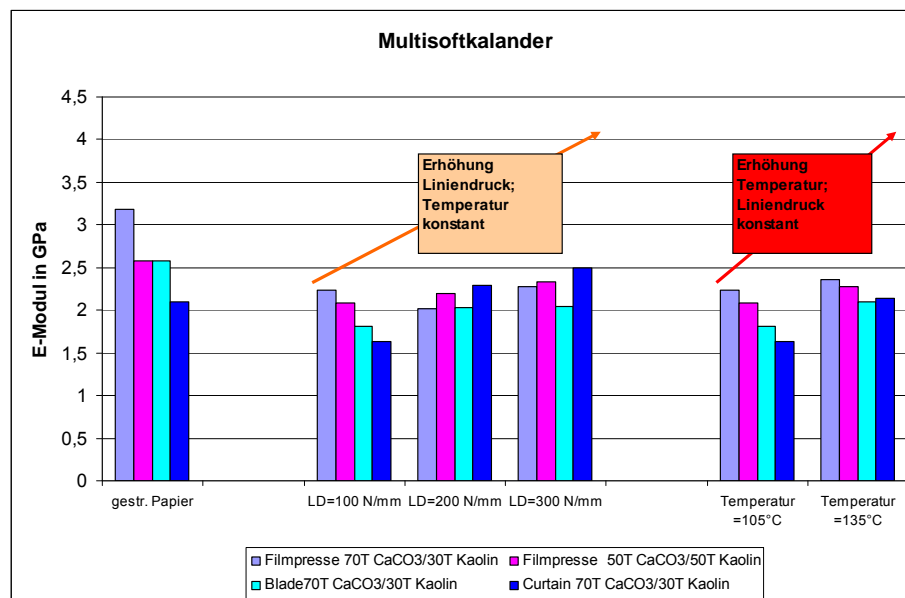


Abbildung 21: Einfluss von Liniendruck und Temperatur beim Multisoftkalanders auf mechanische Stricheigenschaften

Softkalender

Die gleiche Darstellung bezogen auf den Softkalender ergibt folgendes Bild:

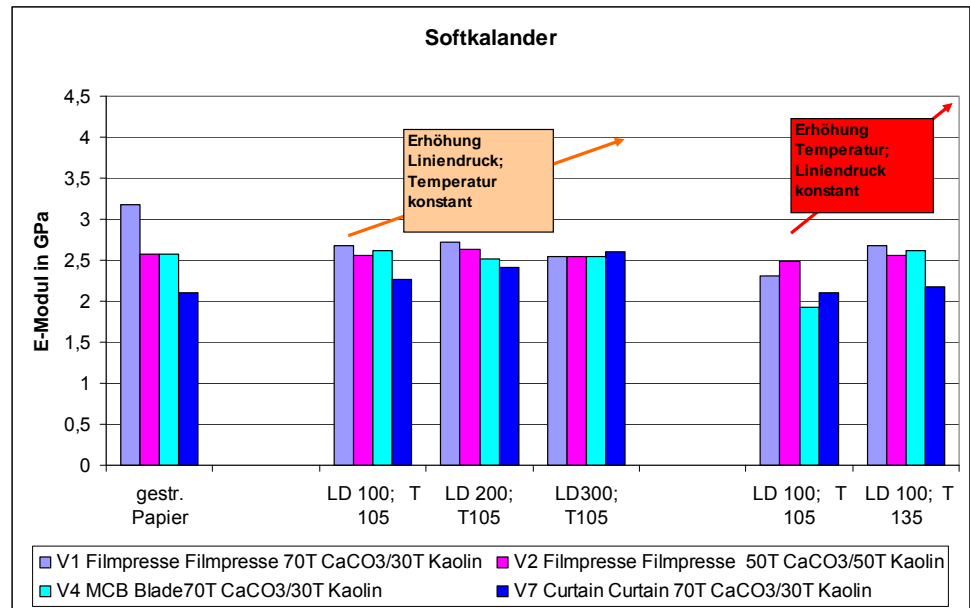


Abbildung 22: Einfluss von Liniendruck und Temperatur beim Softkalender auf mechanische Stricheigenschaften

Es wird deutlich, dass sich die Erhöhung des Liniendrucks bzw. der Temperatur beim Softkalender geringer auf die Veränderung des E-Moduls als beim Multi-softkalender auswirken. In diesem Zusammenhang spielen auch Oberflächenrauigkeiten der Papiere eine Rolle, mit dem Softkalender wurde bei allen gestrichenen Papieren die geringste Zunahme an Glätte erzielt.

Beltkalender

Anders als beim Multisoftkalender erzielt der Beltkalender keine signifikanten Veränderungen im E-Modul bei Liniendruck- bzw. Temperaturerhöhung. Im Hinblick auf die Beibehaltung notwendiger Elastizität der Papieroberfläche im Offsetdruck und unter Beachtung der doch steigenden Glätte insbesondere bei Liniendruckerhöhung, realisiert der Belt-Kalender optimale Glättbedingungen im Bereich matt gestrichener Offsetdruckpapiere. Diese Ergebnisse bestätigen Aussagen von H. VAITTINEN, dass Beltkalender in Verbindung mit dem Vorhangstreichen Materialien mit erhöhtem Volumen und guter Glätte erzeugen [25].

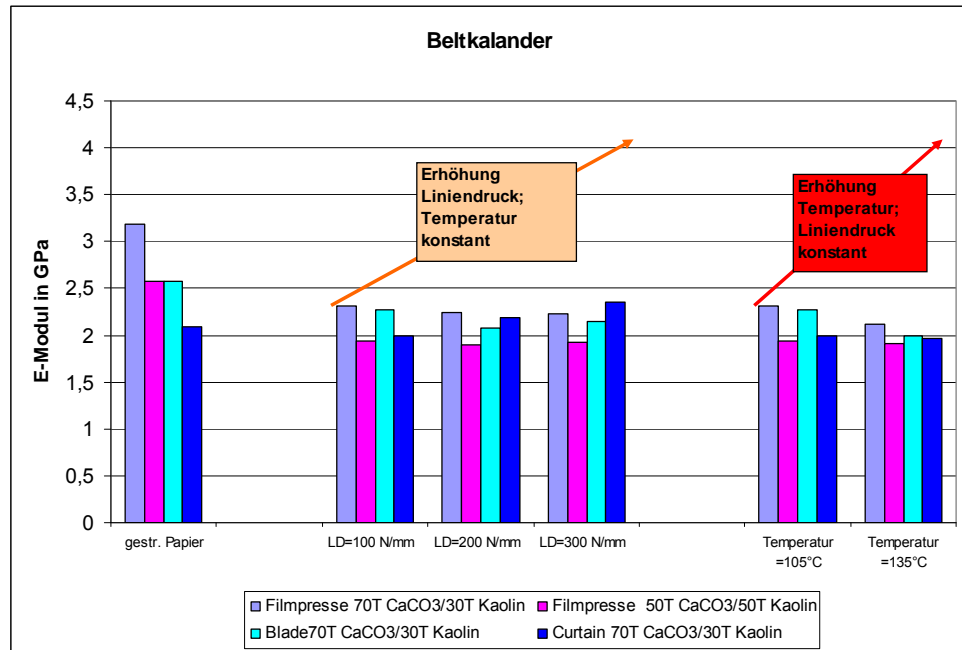


Abbildung 23: Einfluss von Liniendruck und Temperatur beim Beltkalender auf mechanische Stricheigenschaften

Fazit

Es sind deutliche Unterschiede zwischen den 3 unterschiedlichen Glätteinrichtungen zu erkennen. Die deutliche E-Modul-Zunahme bei steigendem Liniendruck des Multisoftkalenders führt zu weniger elastischeren Strichen. Softkalender und Beltkalender erzeugen dagegen keine signifikanten Veränderungen der Strichelastizität. Unter Berücksichtigung der Glätteentwicklung bei Liniendruckerhöhung und Beibehaltung möglichst elastischer Striche hochvolumiger Papiere zeigt der Beltkalender seine Stärken.

9 Erste Ableitung von Zusammenhängen

9.1 Einfluss der Strichverformung auf Bedruckbarkeit

Wichtige Anforderungen an Offsetdruckpapiere

Gestrichene Offsetdruckpapiere müssen ein optimales Wegschlagen der Druckfarbe, hohe Dimensionsstabilität, eine sehr hohe Rupffestigkeit und eine gleichmäßig glatte Oberfläche als wesentliche Eigenschaften besitzen. Rupffestigkeit und Glätte sind dabei Oberflächeneigenschaften des Strichs, die u.a. von Strichzusammensetzung, Strichaggregat und Glättbedingungen beeinflusst werden. Es galt, durch erste Vergleiche zwischen konventionellen Papierbewertungen und den Ergebnissen der Nanoindentation mögliche Korrelationen herzustellen.

Zusammenhang zwischen E-Modul und Oberflächenglätten

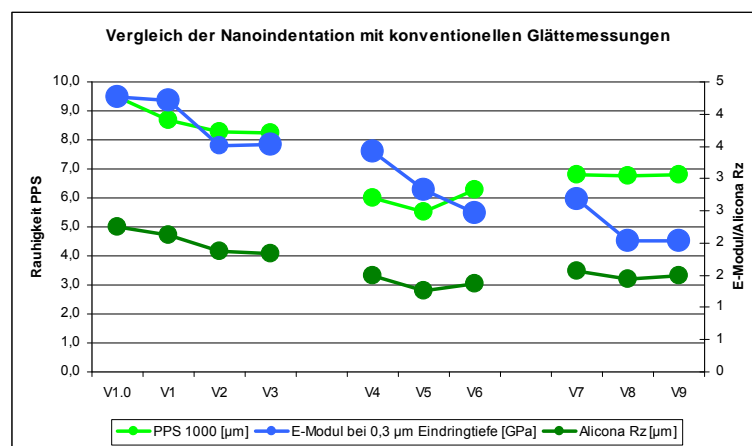


Abbildung 24: Zusammenhang zwischen Rauigkeiten und E-Modul des Strichs

Es können keine signifikanten Zusammenhänge zwischen dem E-Modul und den Rauigkeitswerten (gemessen nach PPS und Alicona) festgestellt werden.

Zusammenhang zwischen E-Modul des Strichs und der Rupffestigkeit

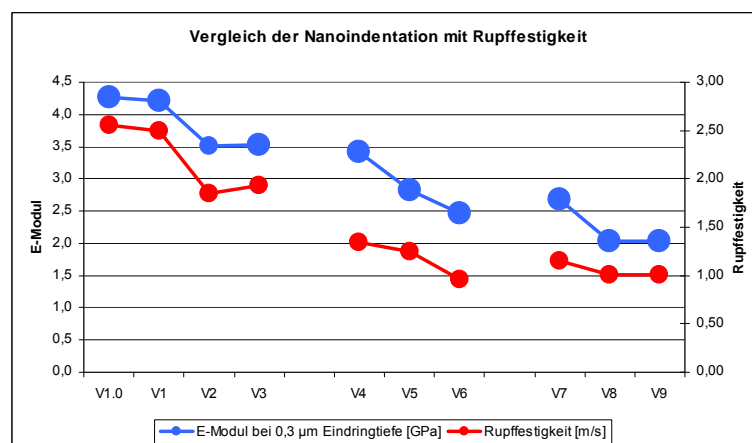


Abbildung 25: Zusammenhang zwischen Rupffestigkeit und E-Modul des Strichs

An den gestrichenen Versuchspapieren kann eine Korrelation zwischen der Rupffestigkeit des Strichs und seiner elastischen /plastischen Eigenschaften festgestellt werden. Je höher der E-Modul und damit auch die Kontaktsteifigkeit der Schicht, umso höher ist die Rupffestigkeit. Veränderungen, die eine Absenkung des E-Moduls bewirken (z.B. Einsatz weicherer Binder oder Verwendung des Curtainstreichens) haben eine Reduzierung der Rupffestigkeit zu Folge. Diese Aussage muss durch weitere Untersuchungen vertieft werden.

9.2 Einfluss der Glättbedingungen auf Topografie, Glätte, Glanz, Dicke und spezifisches Volumen

Ergebnisse

An dieser Stelle soll eine zusammenfassende Bewertung der sehr umfangreichen grafischen Auswertung, die im Abschlussbericht enthalten sind, gegeben werden.

Ausgehend von unterschiedlichen Ausgangseigenschaften der ungeglätteten, gestrichenen Papiere nach Filmpresse, Blade und Curtain, zeigt sich in jedem Fall beim Einsatz des Multisoftkalenders die höchste Glätteentwicklung bei steigendem Liniendruck. Beim Belt-Kalender ist das Glättepotential durch Erhöhung des Liniendrucks oder der Temperatur etwas geringer, das geringste Potential weist der Softkalender auf.

Der Einfluss von Liniendruck auf Dicke und spezifisches Volumen des Offsetdruckpapiers ist bei allen 3 Glätteinrichtungen vergleichsweise niedrig, diese Aussage wird sich natürlich bei hochvolumigeren Papieren bzw. Kartonen ändern.

Die bereits bei den gestrichenen Papiermustern erkennbaren Korrelationen zwischen E-Modul und Rupffestigkeit des Strichs werden hier wieder bestätigt.

9.3 Fazit

Fazit

Die Korrelation zwischen der Oberflächenfestigkeit gestrichener Papiere, ausgedrückt durch die zur Bewertung der Bedruckbarkeit angewendeten Rupffestigkeit, und dem E-Modul der Strichschicht ist ein wichtiger Hinweis auf die Möglichkeit der Charakterisierung des Bedruckbarkeitsverhaltens von gestrichenen Papieren mit Hilfe von mechanischen Stricheigenschaften über die Nanoindentation. Diese ersten Zusammenhänge müssen allerdings in Druckversuchen weiter untersucht werden, um allgemeingültige Zusammenhänge ableiten zu können.

Literaturverzeichnis

- 1 M. Lechthaler
Projekt z-Elastizität
Papier aus Österreich, No. 12/2006 –No. 01/2007;35-37
- 2 I. Endres, M. Tietz
Blade, film and curtain coating techniques and their influence on paper surface characteristics
TAPPI Journal, No. 11, 2007, S. 24-32
- 3 E. Davydenko, P. Svenka, W. Gnilke
Volumen schonende Glättverfahren
Vortrag anlässlich des 12. Dresdner Papiertechnik-Tages am 24.05.2008
- 4 N.N.
Mechanische Eigenschaften von Nanoschichten erforschen – mit Picometer genauer Auflösung
© Helmut Fischer GmbH+ Co. KG, Sindelfingen, 2003/2004
- 5 S. Nunnari, R.R. Farnood, M.T. Kortschot
High speed micro-compression testing of paper coatings
61th Appita Annual Conferences, 6-10 May 2007, Australia, Vol. 2, International Paper Physics Conference
- 6 P. Rättö
Mechanical properties of coating layers
International Paper Physics Conference, 7-11 September 2003, Victoria (Canada)
- 7 J.J. Pawlak, D.S. Keller
Relationships between the local apparent density, roughness and z.direction compressive characteristics
International Paper Physics Conference 2003, S. 37-45
- 8 M. Larrson, D. Vidal, G. Engström, X.J. Zou
Paper coating properties as affected by pigment blending and calendering
Tappi Journal, vol. 6, No. 8 (2007), pp 16-22
- 9 J. Mikkilä, H. Järvinen, P. Starck, M. Lahelin, B. Löfgren
Deformation of coating layer in calendering
Wochenblatt für Papierfabrikation, Nr. 20 (2002), S. 1328-1332
- 10 I. Endres, G. Engström
Influence of calendering conditions on paper surface characteristics – a comparison between hard-nip, soft-nip and extended soft-nip calendering
Tappi Journal Vol. 4, No. 9 (2005), pp 9-14
- 11 N. Provasas, T. Uesaka
Modelling paper structure and paper-press interaction
Journal of pulp and paper science, vol.29, no. 10 (2003), pp 332-340
- 12 V. Freygin
Modeling paper strain in a calender nip
Tappi Journal, vol. 82, no. 8 (1999), pp 183-188
- 13 O. Girlanda, C. Fellers
Modelling of delamination in paper board during sheet offset printing
Appita Journal, March 2008, pp 113-119

- 14 CSM Instruments Workshop „Advanced mechanical surface testing“, Dübendorf 22.02.2008
15 DIN EN ISO 14577-4
Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter
Teil 4: Prüfverfahren für metallische und nichtmetallische Schichten
- 16 M. Heß
Instrumentierte Nano-Eindringprüfung – Werkstoffprüfung an ultradünnen Schichten und
Strukturen
CSM-Workshop „Advanced mechanical surface testing“, 22.02.2008, Dübendorf
- 17 E. Jiménez-Piqué, Y. Gaillard, M. Anglada
Instrumented indentation of layered ceramics materials
Key Engineering Materials, Vol. 333 (2007) pp 107-116
- 18 W.C. Oliver, G.M. Pharr
An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and
displacement sensing indentation experiments
Journ. Material Research, No. 6 (1992), pp1564-1583
- 19 P.W. Gold, J. Loos, H. Klaas
Bewertung von Schicht-Substrat-Systembelastungen mit Hilfe der Kontaktspannungssimulation
Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, Bd. 35 (2004), Heft 11/12, S. 889-894
- 20 D. Bousfield, C. Tripp, W. Unertl
Modern laboratory techniques for coating surface characterization
Paper age, vol. 116, no. 5 (2000), pp26-28
- 21 B.F. West, B.T. Hottle, J.E. Jakes, J.M. Considine, R.E. Rowlands, K.T. Turner
Nanoindentation studies of paper
Progress in Paper Physics Seminar 2008, June 2-5, Ontaniemi, Finland
- 22 Firmenunterlagen der Firma ASMEC GmbH, Rossendorf
- 23 Klein.R.; PTS Forschungsbericht 23_09 zum Forschungsvorhaben IGF 15438
„Oberflächenanalytik“ bzw. <http://www.alicon.com>
ISO 14577 „Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte
und anderer Werkstoffparameter“ 10/2002
- 25 H.W. Maurer „Die TAPPI/PIMA paperCon ,08 und das 10. Advanced Coating Fundamentals
Symposium“
-Beiträge zum Papierstreichen und Glätten; 2,5. Neue Streich- und Kalandrierstrategien
Wochenblatt für Papierfabrikation; 3-4; 2009; S. 106-112