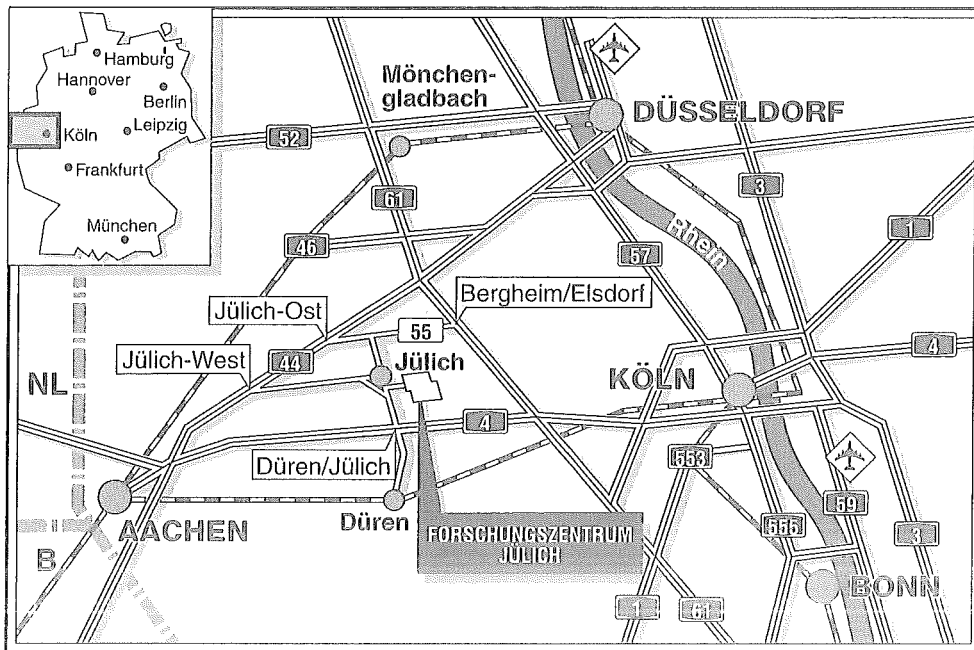


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

***Entwicklung poröser, gasdurchlässiger  
Keramikfolien für ein Anodensubstrat  
der Hochtemperatur-Brennstoffzelle***

*Holger Thülen    A. Naoumidis    H. Nickel*



**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3428**  
ISSN 0944-2952  
Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3428  
D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek  
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland  
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de



***Entwicklung poröser, gasdurchlässiger  
Keramikfolien für ein Anodensubstrat  
der Hochtemperatur-Brennstoffzelle***

*Holger Thülen\*    A. Naoumidis    H. Nickel*

# Entwicklung poröser, gasdurchlässiger Keramikfolien für ein Anodensubstrat der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

von  
H. Thülen\*, A. Naoumidis, H. Nickel

## Kurzfassung

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie direkt in elektrische Energie um. In der Bundesrepublik Deutschland besteht die Hochtemperatur-Brennstoffzelle aus planaren Bauteilen, die durch Foliengießen hergestellt werden können. Ein spezielles Konzept der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist das Substratkonzept des Forschungszentrums Jülich mit einem tragenden, porösen, gasdurchlässigen und elektrisch leitfähigen Anodensubstrat aus einem Cermet, das durch Reduktion eines Oxidgemisches aus Nickeloxid und Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxid entsteht.

Bei der Entwicklung eines Anodensubstrates mit hoher Porosität und Gasdurchlässigkeit werden die verschiedenen Möglichkeiten der Porenerzeugung untersucht und diskutiert. Rheologische Messungen werden zur Schlickercharakterisierung eingesetzt. Die Wirkung einzelner Komponenten kann mit Hilfe der relativen Schlickerviskosität  $\eta_r$  untersucht werden.

Variierender Bindergehalt und Binderart beeinflussen die Schlickerdispergierung und damit die Folienherstellung, haben aber nur geringfügig Einfluß auf das keramische Gefüge nach dem Sintern hinsichtlich Porosität und Gasdurchlässigkeit. Zugabe von Kohlenstoff erhöht die Porosität von gesinterten Folien, kann aber nicht die geforderte spezifische Gasdurchlässigkeit ausreichend verbessern.

Phenolformaldehydharz konnte als Porenbildner die Porosität und Gasdurchlässigkeit der hergestellten Folien deutlich verbessern. Der Einbau in einen organischen Schlicker konnte durch Anpassung der verwendeten organischen Bestandteile auf ein neues, erforderliches Lösungsmittel mit Hilfe rheologischer Untersuchungen optimiert werden. Die Porenstruktur hängt vom Harz- und Plastifiziergehalt ab und wird mit der Porenstruktur der im Forschungszentrum Jülich entwickelten Coat-Mix-Anodensubstrate verglichen. Hohe Porosität und Gasdurchlässigkeit wirken sich bei Anodenfolien sehr negativ auf die für die Brennstoffzelle erforderliche elektrische Leitfähigkeit aus. Durch die Entwicklung von Schlickern mit Phenolformaldehydharz ist es gelungen, Porosität und Gasdurchlässigkeit über einen großen Bereich gezielt einzustellen. Mit Hilfe der erarbeiteten Ergebnisse können Folien gefertigt werden, die einen Kompromiß zwischen Gasdurchlässigkeit und elektrischer Leitfähigkeit schließen.

Ein Verfahren zum Laminieren von Folien mit Polyvinylbutyral als Binder wurde erarbeitet. Es hat sich gezeigt, daß es relativ einfach ist, eine Verbindung von Folien herzustellen. Schwierig ist vor allem die Anpassung der Schrumpfung von Folien unterschiedlicher Ausgangspulver.

\*Dissertation

# Development of porous, gas permeable ceramic tapes as an anode substrate of the solid oxide fuel cell

von

H. Thülen\*, A. Naoumidis, H. Nickel

## Abstract

Fuel cells convert energy directly into electrical energy. In the Federal Republic of Germany the solid oxide fuel cell (SOFC) consists of planar components produced by tape casting. A special design of the SOFC is the Anode Supported Planar System proposed by the Research Centre Jülich with a supporting, porous and gas permeable anode substrate with an effective electrical conductivity. The anode substrate consists of a cermet of Ni and 8 mol%  $Y_2O_3$ -stabilised  $ZrO_2$ .

By developing an anode substrate with high porosity and gas permeability by tape casting the different possibilities to create pores are investigated and discussed. Rheological measurements are used to characterise the ceramic slurries. The effect of the particular components are investigated with the help of the relative viscosity  $\eta_r$  of the slurry.

Variation of the binder concentration and binder type have an important influence on the slurry dispersion, but only an insignificant influence on the porosity and gas permeability. The addition of carbon to the slurry has increased the porosity of sintered tapes, but it has not led to the demanded gas permeability.

With the addition of a special phenolic resin it was possible to improve the porosity and gas permeability significantly. With the help of rheological investigations it was also possible to optimise the developed slurries.

The porestructure depends on the concentration of resin and plasticizer and is compared with the porestructure of coat-mix anode substrates, which are developed at the Research Centre Jülich.

High porosity and gas permeability have a negative influence on the demanded electrical conductivity of the anode, which is very important for the performance of the SOFC.

With the development of different slurries with phenolic resin it was possible to manufacture tapes with specified porosity and gas permeability over a wide range. Thus substrates with a compromise between gas permeability and electrical conductivity can be produced.

A procedure to laminate tapes with polyvinylbutyral as a binder is worked out. There are no problems to connect two tapes, but there are a lot to adjust the shrinkage of tapes with different powders.

\*Dissertation

## **I. Inhaltsverzeichnis**

<b>I. INHALTSVERZEICHNIS</b>	<b>I</b>
<b>II. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>IV</b>
<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. STAND DER TECHNIK UND LITERATURÜBERSICHT</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Die derzeitige Brennstoffzellentechnik</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle</b>	<b>5</b>
2.2.1. Das Substratkonzept	7
2.2.2. Anforderungen an das Anodensubstrat	8
<b>2.3. Fertigungsverfahren bei keramischen Werkstoffen</b>	<b>8</b>
2.3.1. Pressen keramischer Massen	10
2.3.2. Gießen keramischer Schlicker	12
<b>2.4. Foliengießen (Doctor-Blade-Prozeß)</b>	<b>13</b>
2.4.1. Schlickerherstellung (allgemein)	14
2.4.2. Die Verfahrenstechnik beim Foliengießen	25
2.4.3. Laminieren keramischer Folien	28
<b>3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Rheologie</b>	<b>29</b>
<b>3.2. Permeabilität</b>	<b>36</b>
<b>3.3. Kapillarität</b>	<b>38</b>
<b>4. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>42</b>
<b>4.1. Ausgangsmaterialien</b>	<b>42</b>
4.1.1. Benutzte Pulver	42
4.1.2. Verwendete Lösungsmittel	43
4.1.3. Getestete Dispersionsmittel für unterschiedliche Lösungsmittel	43
4.1.4. Verwendete Binder und ihre Eigenschaften	44
4.1.5. Eingesetzte Plastifizierer	47

<b>4.2. Herstellung keramischer Folien durch Foliengießen</b>	<b>48</b>
4.2.1. Mahlen und Mischen	48
4.2.2. Entlüften	48
4.2.3. Gießen	49
4.2.4. Trocknen und Härten	50
4.2.5. Sintern	51
<b>4.3. Messungen mit dem Viskosimeter</b>	<b>51</b>
<b>4.4. Messung der Permeabilität</b>	<b>52</b>
<b>4.5. Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Proben mittels 4-Punkt- Gleichstrommessung</b>	<b>53</b>
<b>5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>54</b>
<b>5.1. Ausgangssituation</b>	<b>54</b>
5.1.1. Porosität durch Variation des Ausgangspulvers	54
5.1.2. Porosität durch Zugabe von Graphitpulver	55
<b>5.2. Untersuchungen von Bindervariationen im standardisierten Schlicker mit Hilfe rheologischer Messungen und deren Einfluß auf die Porosität</b>	<b>56</b>
5.2.1. Fließverhalten und Regressionsmodelle für den standardisierten Schlicker	56
5.2.2. Einfluß von unterschiedlichen Polyvinylbutyralanteilen auf die Schlickerdispergierung und die Porosität	57
5.2.3. Einfluß von Polyvinylbutyralen mit unterschiedlichem Polymerisierungsgrad auf die Schlickerdispergierung und die Porosität	61
5.2.4. Einfluß der Temperatur auf die Schlickerdispergierung	63
<b>5.3. Einbau eines Novolaks in den standardisierten Schlicker</b>	<b>64</b>
5.3.1. Novolak als Porenbildner	64
5.3.2. Porosität und Gasdurchlässigkeit der mit Novolak als Porenbildner hergestellten Proben	67
<b>5.4. Vorversuche zur Entwicklung eines Schlickers aus UNITEC 05-Pulver mit einem härtenden Phenolformaldehydharz</b>	<b>70</b>
5.4.1. Grundüberlegungen	70
5.4.2. Thermisches Verhalten unterschiedlicher Polyvinylbutyral / Phenolformaldehydharz-Mischungen	71
5.4.3. Umstellung des Schlickers auf ein neues Lösungsmittel	72
<b>5.5. Folien mit Phenolformaldehydharz aus UNITEC 05-Pulver</b>	<b>76</b>
5.5.1. Bestimmung des Dispersionsmittelgehalts	76
5.5.2. Variation des Lösungsmittels zur Vermeidung von Trocknungsrissen	78
5.5.3. Trocknen und Härten	79
5.5.4. Meßergebnisse der hergestellten Proben aus UNITEC 05-Pulver	79

## I. Inhaltsverzeichnis

---

<b>5.6. Poröse Folien aus YSZ/Ni-Cermet mit UNITEC 02-Pulver</b>	<b>80</b>
5.6.1. Bestimmung des Dispersionsmittelgehalts	80
5.6.2. Variation des Lösungsmittels zur Vermeidung von Trocknungsrisse	82
5.6.3. Porosität, Permeabilität und Gefüge der hergestellten Folien	83
<b>5.7. Poröse Folien aus YSZ/Ni-Cermet mit UNITEC 05-Pulver</b>	<b>88</b>
5.7.1. Bestimmung des Dispersionsmittelgehalts	88
5.7.2. Folienherstellung und Wirkung einzelner Additive auf die Schlickerdispergierung	89
5.7.3. Porosität und Gasdurchlässigkeit der hergestellten Folien	92
5.7.4. Dimension, Schrumpfung und Leitfähigkeit	96
5.7.5. DTA / TG Messungen	97
<b>5.8. Experimentelle Überprüfung der erarbeiteten Tendenzen bei der Porenentstehung</b>	<b>98</b>
5.8.1. Porosität und Permeabilität einer Anodenfolie in Abhängigkeit vom Phenolformaldehydharz- und Plastifizierergehalt	98
5.8.2. Porengröße, Porenverteilung und Nickelverteilung	103
5.8.3. Elektrische Leitfähigkeit von Anodenfolien in Abhängigkeit von ihrer Porosität und Gasdurchlässigkeit und im Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit von Coat-Mix-Substraten	108
<b>5.9. Erklärung und Diskussion der erarbeiteten Zusammenhänge</b>	<b>111</b>
5.9.1. Trocknen der gegossenen Folien	111
5.9.2. Härten des Phenolformaldehydharzes	114
5.9.3. Ausbrennen der organischen Bestandteile und Sintern	114
<b>5.10. Laminieren keramischer Folien</b>	<b>116</b>
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>123</b>
<b>7. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>126</b>

## II. Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
$a_r$	radiale Beschleunigung
B.E.T.	Messung der spezifischen Oberfläche eines Pulvers durch Stickstoffadsorption nach der Methode von Brunner, Emmet und Teller
BBP	Plastifizierer Benzylbutylphthalat
BuMEK	Lösungsmittelgemisch aus Butanol und Methylethylketon im Gewichtsverhältnis 40:60
CER	Probenbezeichnung für Folien aus 44 Gew.% NiO und 56 Gew.% YSZ
CRP	erste Trocknungsphase beim Trocknen keramischer Schlicker
D	Schergeschwindigkeit
$D_s$	spezifische Gasdurchlässigkeit
DTA	Differentialthermoanalyse
EMEK	Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Methylethylketon im Gewichtsverhältnis 40:60
F	Kraft
FRP1	zweite Trocknungsphase beim Trocknen keramischer Schlicker
FRP2	dritte Trocknungsphase beim Trocknen keramischer Schlicker
$G_d$	Gasdurchlässigkeitszahl
Gew.%	Gewichtsprozent
Hexa	Hexamethylentetramin
HTBZ	Hochtemperatur-Brennstoffzelle
I	elektrischer Strom
M	Drehmoment
MEK	Methylethylketon
nPm	Nanoperm, Einheit für die spezifische Gasdurchlässigkeit
NZ40	Probenbezeichnung für ein Coat-Mix-Substrat
p	Druck
PEG	Plastifizierer Polyethylenglycol
PEM	Lösungsmittelgemisch aus Propanol, Ethanol und Methylethylketon im Gewichtsverhältnis 19:5:1
PEN	positive Elektrode/Elektrolyt/negative Elektrode, eine HTBZ-Einheit
PHE	Plastifizierer Phtalsäure-bis-2-ethylhexylester
PIM	Lösungsmittelgemisch aus Propanol, Isopropanol und Methylethylketon im Gewichtsverhältnis 16:8:1
PVB	Binder Polyvinylbutyral

## II. Abkürzungsverzeichnis

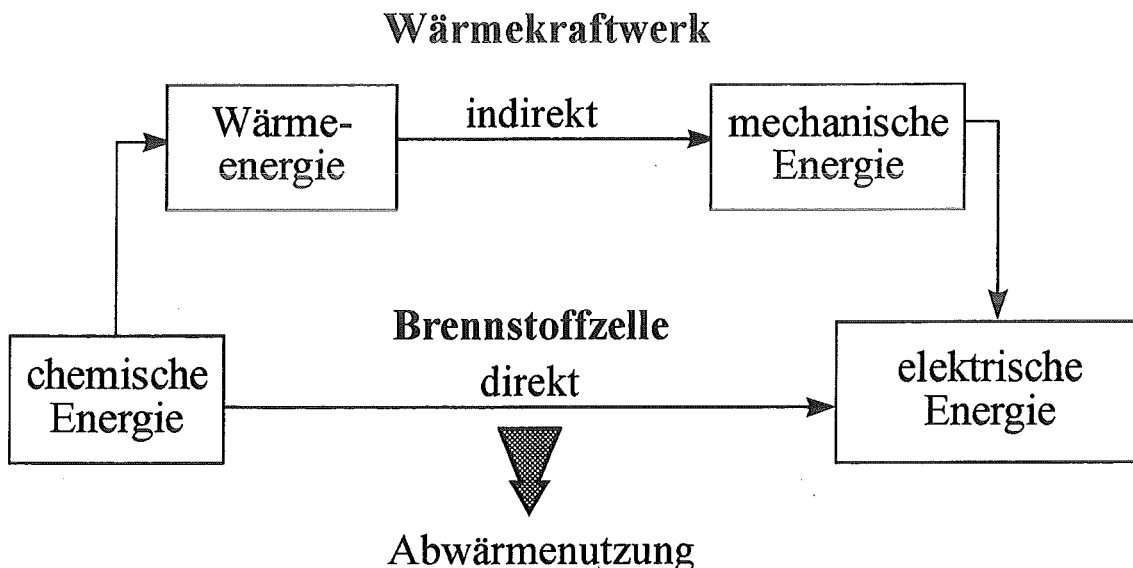
---

PVB 98	Binder Polyvinylbutyral Butvar B 98 des Herstellers Monsanto
PVB79	Binder Polyvinylbutyral Butvar B 98 des Herstellers Monsanto
R	elektrischer Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
S/cm	Siemens pro Zentimeter, Einheit der elektrischen Leitfähigkeit
T	Temperatur
t	Zeit
TBP	Tributylphosphat
TG	Thermogravimetrie
TIM	Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Isopropanol und Methylethylketon im Gewichtsverhältnis 26:3:1
U	elektrische Spannung
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
W	Arbeit
YSZ	mit 8 Mol% $Y_2O_3$ kubisch stabilisiertes $ZrO_2$
$\epsilon_r$	Dielektrizitätszahl
$\gamma$	Scherwinkel
$\nu$	kinematische Viskosität
$\rho$	Dichte
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
$\tau$	Schubspannung
$\Theta$	Randwinkel
$\eta$	dynamische Viskosität
$\eta_0$	Viskosität des Bindersystems eines Schlickers
$\eta_r$	relative Viskosität
$\eta_{BZ}$	Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle
$\eta_c$	Wirkungsgrad eines Carnot-Kreisprozesses
$\Delta S$	Reaktionsentropie
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie
$\gamma_{LV}$	Oberflächenenergie einer Flüssigkeit gegenüber der eigenen Dampfphase
$\gamma_{SL}$	Grenzflächenenergie eines Festkörpers gegen eine Flüssigkeit
$\gamma_{SV}$	Grenzflächenenergie eines Festkörpers gegen die Atmosphäre

## 1. Einleitung

Es erscheint immer notwendiger, die begrenzten Vorräte fossiler Brennstoffe rationell, d.h. sparsam und mit höchstmöglichem Wirkungsgrad zur Sicherung zukünftiger Energieversorgung zu nutzen. Die Nutzung regenerativer Energien wie Wasser-, Wind- und Sonnenenergie steckt ökonomisch noch in den Anfängen, die Kernenergie in Deutschland in einer politischen Sackgasse.

Für die konventionelle Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffs in Elektrizität ist derzeit die Verwendung einer Wärmekraftmaschine charakteristisch. Diese arbeitet nach dem Prinzip der indirekten Wärmeumwandlung. Es muß zunächst Wärme produziert werden, die dann in mechanische und schließlich in elektrische Energie umgesetzt wird, **Bild 1**. Dabei treten Energieumwandlungsverluste auf, die den Wirkungsgrad senken [1].



**Bild 1:** Vergleich der Umwandlungsstufen der Energie bei Brennstoffzellen und Wärmekraftwerken [1]

Die direkte elektrochemische Konversion von Brennstoffen in elektrische Energie mit Hilfe von Brennstoffzellen kann aufgrund ihrer inhärenten Vorteile ein neues Element für eine zukünftige rationellere und umweltfreundlichere Energietechnik werden. Voraussetzung für einen nennenswerten Beitrag zur Energieversorgung in unserer näheren Zukunft ist allerdings, daß Techniken entwickelt werden, die für die heute dominierenden fossilen Energieträger einsetzbar sind [2].

## 1. Einleitung

---

Eine Version der Brennstoffzelle ist die planare Hochtemperatur-Brennstoffzelle (engl. Solid Oxide Fuel Cell), die bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C arbeitet und Wasserstoff, Erdgas oder Kohlegas als Brennstoff verwenden kann. Sie besteht überwiegend aus dünnen, großflächigen keramischen Komponenten mit speziellen Anforderungsprofilen.

Foliengießen ist ein Fertigungsverfahren, das für große Stückzahlen keramischer Substrate bereits in der Elektronik eingesetzt wird und die Anforderungen an Maßgenauigkeit, Dimension, Automatisierbarkeit und Wirtschaftlichkeit erfüllen könnte. Die Prozeßkenntnis des Foliengießens mit organischen Schlickern ist jedoch lückenhaft, so daß man noch lange nicht von einem standardisierten Verfahren sprechen kann.

Hauptziel ist die Fertigung einer porösen, gasdurchlässigen keramischen Anodenfolie mit einer vorgegebenen Spezifikation, die als Substrat mit tragender Funktion in eine planare Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingesetzt werden kann.

Die Wirkung der Schlickerzusammensetzung auf den Fertigungsprozeß, das Sinterverhalten und die Mikrostruktur des Endproduktes bilden deshalb die Schwerpunkte dieser Arbeit. Hierbei werden die Komponenten Lösungsmittel, Dispersionsmittel, Binder, Plastifizierer und Pulver in ihren Einzel- und Wechselwirkungen untersucht. Viskositätsmessungen, Pulvercharakterisierungen, DTA / TG und Gefügebetrachtungen helfen, den Fertigungsprozeß zum gegebenen Ziel zu lenken.

Für das Erreichen einer ausreichenden Stabilität der porösen Substrate benötigt man eine höhere Foliendicke, die durch das einmalige Gießen nicht ohne weiteres verwirklicht werden kann. Deshalb wird eine Methode vorgestellt, mit der Folien laminiert werden können. Folien aus gleichen und unterschiedlichen Materialien werden zu Multilayern laminiert und gesintert. Ergebnisse, Vorgehensweise und Probleme werden dargestellt und diskutiert.

Ziel aller Untersuchungen ist die Erarbeitung der Wechselwirkung von Einflußparametern auf das Foliengießen mit organischen Schlickern. Schlicker, Foliengießbedingungen, Folienlaminiere und Sinterbedingungen werden soweit wie möglich optimiert, so daß poröse, gasdurchlässige Anodenfolien reproduzierbar und mit voraussiehenden Eigenschaften gefertigt werden können.

## 2. Stand der Technik und Literaturübersicht

### 2.1. Die derzeitige Brennstoffzellentechnik

Brennstoffzellen eröffnen eine neue Option einer Energieumwandlung von fossilen Brennstoffen in elektrische Energie mit einem hohen Wirkungsgrad. Als der eigentliche Erfinder der Brennstoffzelle gilt Sir Wiliam Grove, der im Jahre 1839 die Umkehrbarkeit der Wasserelektrolyse entdeckte. Wilhelm Ostwald beschrieb 1894 die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten von Brennstoffzellen. Nachdem Nernst 1899 die ersten Festkörperelektrolyten entdeckte, wurden 1937 von E. Baur und seinen Mitarbeitern keramische Brennstoffzellen gebaut [3].

Allen Brennstoffzellen gemein ist die direkte Umwandlung von chemischer Energie eines Brennstoffs in Elektrizität. Wie Batterien produzieren die Brennstoffzellen Gleichstrom von niedriger Spannung. Während eine Batterie einen chemischen Stoff, der im Zellblock selbst enthalten ist, verbraucht, werden bei Brennstoffzellen die Brennstoffe kontinuierlich zugeführt. Der thermodynamische Wirkungsgrad  $\eta_{BZmax}$  einer Brennstoffzelle unterliegt nicht den Beschränkungen der Carnot-Kreisprozesse in konventionellen Kraftwerken, bei denen der Wirkungsgrad  $\eta_{Cmax}$  abhängig vom Verhältnis der Aus-zur Eintrittstemperatur der Turbinen ist:

$$\eta_{Cmax} = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}} \times 100 \quad \text{Gleichung 1}$$

Der energetische Umsetzungsgrad in der Brennstoffzelle ist definiert:

$$\eta_{BZ} = \frac{\text{produzierte Energiemenge}}{\Delta H} \times 100 \quad \text{Gleichung 2}$$

$\Delta H$  stellt die Enthalpieänderung bei der Verbrennungsreaktion dar. Während bei der üblichen thermischen Verbrennung die gesamte Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  in Wärme umgesetzt wird, erfolgt in Brennstoffzellen die direkte Umsetzung des energetischen Anteils  $\Delta G$  in elektrischen Strom. Daraus folgt, daß der maximale Wirkungsgrad durch

$$\eta_{BZmax} = \frac{\Delta G_T}{\Delta H^0} \times 100 \quad \text{Gleichung 3}$$

gegeben ist.  $\Delta G_T$  entspricht der freien Reaktionsenthalpie bei der Zelltemperatur  $T$  und  $\Delta H^0$  dem Standardwert der Reaktionsenthalpie. Mit  $\Delta H = \Delta G + T \times \Delta S$  ergibt sich für den thermodynamischen Wirkungsgrad  $\eta_{BZmax}$  von Brennstoffzellen:

$$\eta_{BZmax} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \times 100 \quad \text{Gleichung 4}$$

Man kann hier erkennen, daß Brennstoffzellen der Beschränkung des Carnot-Prozesses nicht unterliegen. Der tatsächliche effektive Wirkungsgrad  $\eta_{BZ}$  ist immer kleiner als  $\eta_{BZmax}$  und berücksichtigt noch zusätzlich die internen Widerstände der Zelle, Elektrodenüberspannungen sowie die Ausnutzung der elektrochemisch aktiven Stoffe [1, 4].

Die für den Kraftwerksbauer interessanten Brennstoffzellen sind die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC), die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC) sowie die oxidkeramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), da bei diesen, insbesondere bei den letztgenannten, durch die Möglichkeit der Abwärmenutzung hohe Systemwirkungsgrade bei der Erzeugung elektrischer Energie erreicht werden können [5]. Für den mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen oder in der Raumfahrt sind die Alkalische-Brennstoffzelle (AFC) und die Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEMFC) aufgrund ihrer geringen Schadstoffemission von großem Interesse.

Die AFC mit einem alkalischen Elektrolyten, die PEMFC mit einer protonenleitenden Membran und die PAFC mit einem phosphorsäurehaltigen Elektrolyten gehören zu den Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Ihre Betriebstemperaturen liegen zwischen 80°C und 100°C [6]. Alle drei Niedertemperatur-Brennstoffzellen benötigen Wasserstoff als Brenngas. Die PEMFC wurde schon 1994 in einen Kfz-Prototypen von Daimler Benz eingebaut, jedoch sind die Kosten noch zu hoch, um diese Technik schon heute wirtschaftlich nutzen zu können. Die PAFC-Technologie wurde mit japanischer und amerikanischer Zellentechnik bereits in Demonstrationsanlagen der MW-Klasse gebaut. Die Kosten liegen auch hier noch um einen Faktor 20 zu hoch, um wirtschaftlich mit kommerziellen Stromerzeugungssystemen konkurrieren zu können, [5].

Zur Gruppe der Mitteltemperatur-Brennstoffzellen zählt die MCFC mit einer Betriebstemperatur von 650°C [6]. In diesen Brennstoffzellen kann sowohl Wasserstoff als auch Kohlegas umgesetzt werden. Als Elektrolyt wird ein eutektisches Gemisch aus  $Li_2CO_3$  und  $K_2CO_3$  verwendet. Die MCFC-Entwicklung ist derzeit bei der 10-kW-Klasse angelangt. Man spricht auch von Zellen der „zweiten Generation“, da die Entwicklung noch nicht so weit fortgeschritten ist wie bei der PAFC.

Hochtemperatur-Brennstoffzellen arbeiten in einem Temperaturbereich von 850 - 1000°C. Sie bestehen aus einem sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolyten und oxidkeramischen Elektroden.

In **Tab. I** ist ein Überblick über die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen gegeben.

Tab. I: Überblick über unterschiedliche Brennstoffzellentypen

Typ	Elektrolyt	Betriebs-temperatur	Primärbrennstoff Oxidationsmittel	Anlagen
PEMFC	protonenleitende Membran	50 - 80°C	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Luft	Kleinanlagen 5 - 100 KW (modular)
AFC	Alkalische Lösung	50 - 200°C	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Kleinanlagen 5 - 100 KW (modular)
PAFC	Phosphorsäure	200°C	Erdgas/Luft	Kleinanlagen 50 - 200 KW mittlere Anlagen 1- <50 MW
MCFC	Karbonatschmelze	650°C	Erdgas/Luft Kohlegas/Luft	Kleinanlagen >50 KW Blockheizkraftwerke >1 MW
SOFC	Festkörperelektrolyt	850 - 1000°C	Erdgas/Luft Kohlegas/Luft	Industriekraftwerke > 10MW Großkraftwerke >100 MW

## 2.2. Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Das Prinzip von Aufbau und Funktion einer Brennstoffzelle ist in **Bild 2** dargestellt.

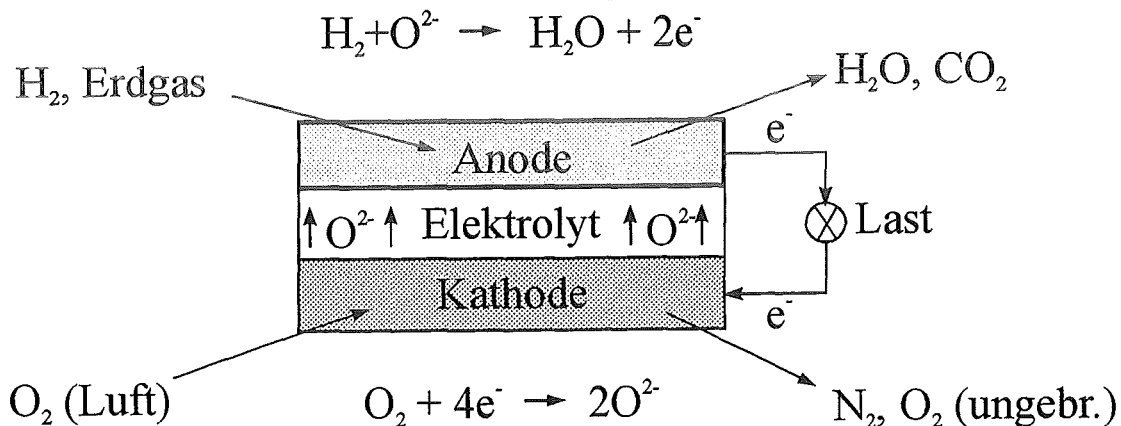


Bild 2: Aufbau und Funktion einer Brennstoffzelle

Zentrale Komponente der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist ein gasdichter, keramischer Sauerstoffleiter, der aus mit Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) besteht. YSZ wird als Festkörperelektrolyt verwendet, da es eine ausreichend hohe und reine Sauerstoffionenleitfähigkeit bei 950°C besitzt und in oxidierender wie in reduzierender Atmosphäre stabil ist [3]. Neben der Ionenleitung hat der Elektrolyt die Aufgabe, das Brenngas an der Anodenseite vom Sauerstoff an der Kathodenseite zu trennen. Die Anode ist ein poröses Cermet aus Nickel und YSZ. Die ebenfalls poröse Kathode besteht aus einem Perowskit auf LaMnO<sub>3</sub>-Basis.

## 2. Stand der Technik und Literaturübersicht

---

Alle Brennstoffzellenbauteile müssen phasenstabil sein, d.h. daß sich ihre Struktur auch bei längerem Betrieb der Zelle nicht wesentlich verändern darf. Der Wärmeausdehnungskoeffizient unter den Einzelbauteilen muß angepaßt sein, um die thermomechanische Stabilität zu gewährleisten. Außerdem müssen alle Komponenten chemisch stabil sein und keine Wechselwirkung untereinander eingehen.

Sauerstoff wird an der Kathodenoberfläche adsorbiert, nimmt dort Elektronen aus dem fließenden elektrischen Strom auf und wird so ionisiert. Die Sauerstoffionen diffundieren über Leerstellen im Elektrolyten zur Anode. Dort reagieren sie mit zwei Protonen ( $H^+$ ) unter Abgabe von zwei Elektronen zu Wasser, die über den äußeren Stromkreis zur Kathode geleitet werden. Im äußeren Stromkreis kann somit elektrische Arbeit verrichtet werden. Anode und Kathode müssen daher elektronisch leitend sein, während der Elektrolyt ausschließlich ionisch leitfähig sein darf, um keine elektrischen Verluste zu produzieren. Eine so arbeitende Einzelzelle liefert bei  $1000^\circ C$  eine aus der freien Enthalpie-Differenz  $\Delta G$  der Zellen-Bruttoreaktion berechenbare Leerlaufspannung von ca. 1 V. Die Stromdichte einer solchen Zelle kann abhängig von den Spannungsverlusten bis etwa  $1 A/cm^2$  betragen. Reale Systeme erreichen zwischen 250 und  $500 mA/cm^2$  bei einer Zellspannung von 0,7 V.

Zur technischen Nutzung müssen mehrere Einzelzellen in Serie geschaltet werden. Als elektrisches Bindeglied zwischen den Einzelzellen fungiert der Interkonnektor, auch bipolare Platte genannt. Dieser muß elektrisch leitend, gasdicht und beständig in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre sein. Bei einer Arbeitstemperatur von  $900 - 1000^\circ C$  kommen als Werkstoffe Perowskite auf  $LaCrO_3$ -Basis oder metallische Legierungen auf Cr-Basis zum Einsatz. Die ersten Feststoffoxid-Brennstoffzellen wurden in den 60er Jahren hauptsächlich von Westinghouse entwickelt und als selbsttragende zylindrische Konstruktion in Serienschaltung gebaut. Ein wesentlicher Nachteil dieser Bauweise ist die geringere Leistungsdichte.

Heute wird der Bau von planaren Brennstoffzellen, **Bild 3**, bevorzugt. Neben dem günstigeren Stromfluß, der kleineren Zellengröße und der höheren Leistungsdichte im Vergleich zum Röhrenkonzept ist vor allem die einfachere Fertigungstechnik der planaren Bauteile durch Foliengießen, Plasmaspritzen, Siebdrucktechniken usw. der Hauptgrund für die Entwicklung planarer Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Schwierigkeiten bereitet bei diesem Design vor allen Dingen die Abdichtung der Einzelzellen miteinander, um die Trennung der verwendeten Gase zu gewährleisten. Ein weiteres Problem ist die thermomechanische Stabilität der keramischen Bauteile.

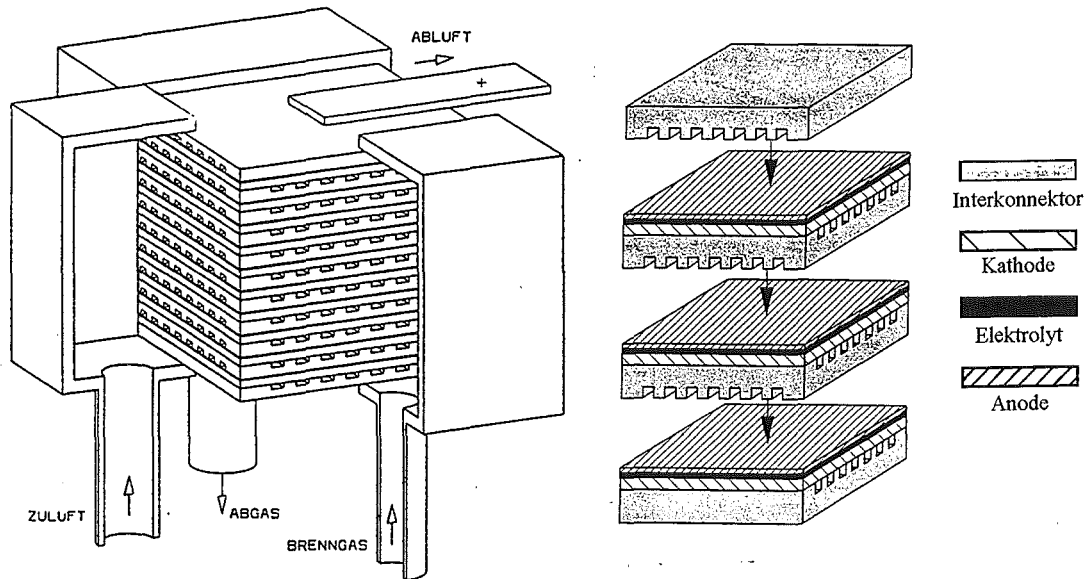


Bild 3: Darstellung einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle in planarer Bauweise [1]

### 2.2.1. Das Substratkonzept

In der industriellen Forschung wird beim Flachzellenkonzept hauptsächlich ein Brennstoffzellendesign mit einem selbsttragenden, möglichst dünnen keramischen Elektrolyten (ca.  $100\mu\text{m}$ ) vorgezogen. Dieser wird mit den beiden porösen Elektroden beschichtet und zwischen den bipolaren Platten assembliert. In der Bundesrepublik Deutschland verfolgen Siemens und Daimler Benz dieses Konzept. Wesentliche Schwachstelle dieses Designs ist die Elektrolytdicke. Der Elektrolyt, der den inneren Zellwiderstand und damit die Energieverluste wesentlich bestimmt, muß bei diesem Konzept eine Mindestdicke aufweisen, um bei der Fertigung handhabbar zu sein und der zusammengebauten Zelle eine ausreichende mechanische Stabilität zu garantieren. Weiterhin ist die Zellfläche der tragenden Elektrolytfolie bei der Herstellung von sehr dünnen keramischen Folien stark beschränkt.

Im SOFC-Programm des Forschungszentrums Jülich wird das sogenannte Substratkonzept verfolgt. Dieses Flachzellenkonzept verlegt die tragende Funktion des Elektrolyten in die Anode. Die Anode besitzt im Vergleich zur Kathode die höhere elektrische Leitfähigkeit. Die Erhöhung der Anodendicke ist daher problemlos. Auf das Anoden-substrat werden mittels bekannten Beschichtungsverfahren dünne Elektrolytschichten und Kathodenschichten aufgebracht. Aufgrund der zulässigen größeren Substratdicke und der damit verbundenen höheren Festigkeit können bedeutend größere Zellflächen realisiert werden. Die Elektrolytdicke kann bei diesem Konzept auf ein Maß von  $5 - 20\mu\text{m}$  reduziert werden. Damit wird der Ionenleitwiderstand stark herabgesetzt und die Leistung der Zellen erhöht. Dieser Zustand erlaubt auch die Reduktion der Betriebs-

temperatur. Zusätzlich ermöglicht dieses Konzept den Einsatz alternativer Elektrolytmaterialien mit deutlich höherer Ionenleitfähigkeit, die bisher aus Kostengründen nicht in Betracht gezogen wurden.

### 2.2.2. Anforderungen an das Anodensubstrat

Das Anodensubstrat besteht aus einem Cermet aus metallischem Nickel und einer Keramik, z.B. YSZ. Es muß porös, gasdurchlässig und elektrisch leitend sein. Die Dicke der Flachkomponente soll bei 1 - 2 mm liegen. Weiterhin wird eine ausreichende Ebenheit verlangt. Die elektrische Leitfähigkeit kann durch eine durchgehende Nickelphase garantiert werden. Die Dreiphasengrenze Elektrolyt, Anode und Brenngas muß eine ausreichende elektrochemische Aktivität besitzen, da nur hier die für die Stromerzeugung nötigen chemischen Prozesse stattfinden.

Die für das Substratkonzept charakteristische Beschichtung des Substrats mit dem Elektrolyten und der Kathode erfordert das Zusammensintern (Co-firing) dieser Komponenten. Für das poröse Anodensubstrat ist das gleiche Sinterverhalten wie für das gasdichte Elektrolytmaterial erwünscht.

### 2.3. Fertigungsverfahren bei keramischen Werkstoffen

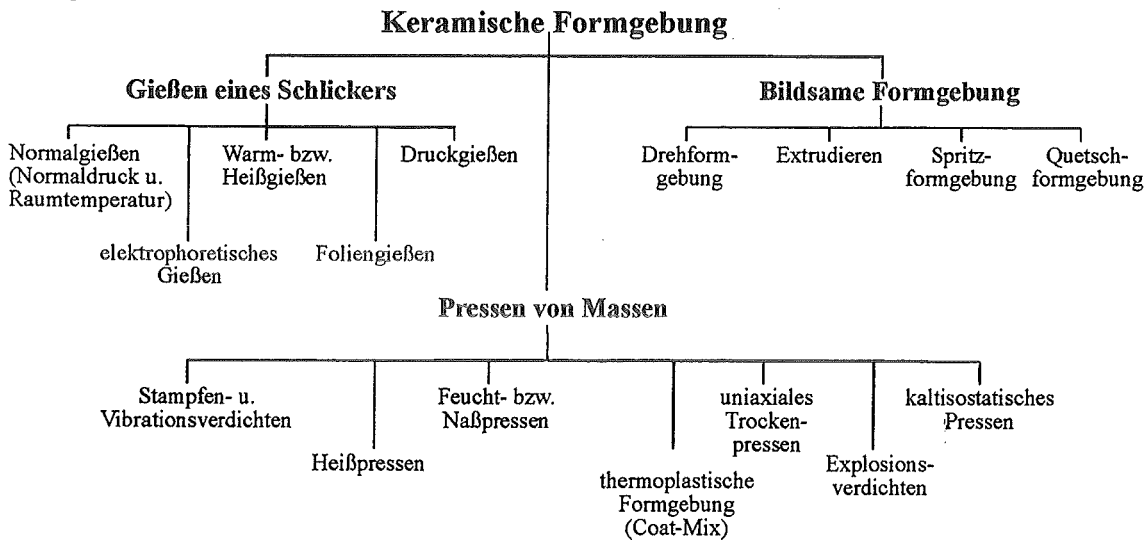
Die klassischen keramischen Werkstoffe wie z.B. die Gebrauchskeramiken sind als anorganisch, nichtmetallisch und in Wasser schwer löslich definiert. Sie bestehen zu 30% aus kristallinen Phasen und erhalten ihre Eigenschaften durch eine Temperaturbehandlung über 800°C. Diese Definition faßt eine sehr große Werkstoffgruppe zusammen. Unter dem Begriff „Ingenieurkeramik“ versteht man dabei im wesentlichen die Untergruppen der Nitride, Boride, Carbide und vor allem die Oxide, die unter anderem in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingesetzt werden [7]. Charakteristisch für diese Werkstoffe sind eine hohe Druckfestigkeit und Härte, die auch bei hohen Temperaturen nur wenig abnehmen. Problematisch ist die geringe Bruchzähigkeit, so daß selbst kleinste Fehlstellen an der Oberfläche eines Bauteils, hervorgerufen durch Verunreinigungen während der Fertigung oder unsachgemäße Handhabung bzw. Weiterverarbeitung, im Betrieb spontan wachsen und zum Bruch führen können.

Ausgangsmaterial für keramische Werkstoffe sind definierte körnige Pulver bzw. Pulvergemische, die über Pulversynthese hergestellt werden. Bei der Pulversynthese und Pulveraufbereitung sind Homogenität der Pulver, Flexibilität für variable Zusammen-

setzungen und eine einstellbare Sinterfähigkeit gefordert. Weitverbreitet ist die Pulverherstellung mittels Sprühtrocknung, bei der wäßrige Lösungen durch eine Zerstäuberdüse in einen Kessel gesprüht werden. Den fein zerstäubten Tropfen strömt in der Trocknungskammer heiße Trocknungsluft entgegen, wobei das Wasser spontan verdampft. Das übrigbleibende Pulver wird gesammelt und aufbereitet.

Das Pulver muß über Formgebungsverfahren in eine geometrische Form gebracht werden. Man spricht hier vom Scherben oder auch Grünling. Die keramische Formgebung gehört neben der Pulversynthese und dem Sintern zu den drei Hauptverfahrensstufen der keramischen Technologie.

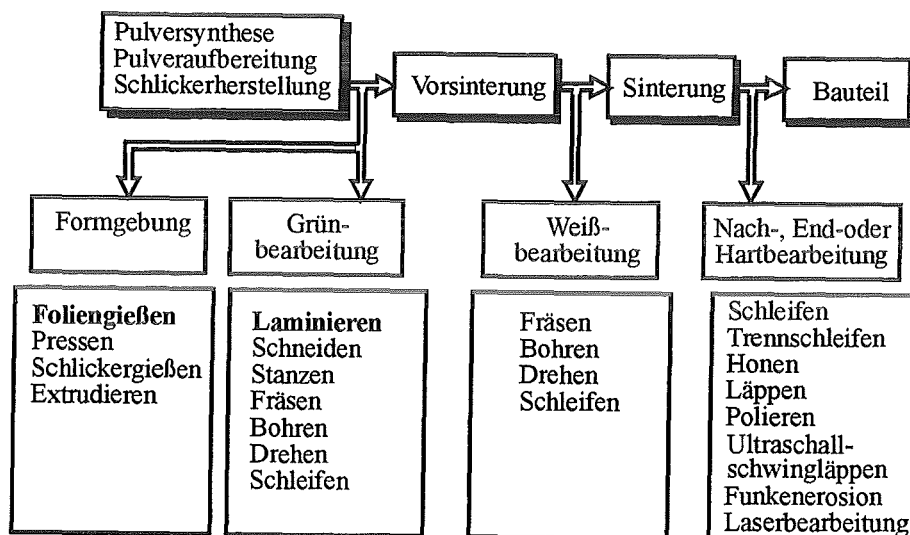
Man unterscheidet drei Hauptvarianten der keramischen Formgebung, die in der Übersicht aus **Bild 4** zu entnehmen sind. Gemeinsames Charakteristikum ist das Sintern von geformten Scherben.



**Bild 4:** Übersicht keramischer Formgebungsverfahren [8]

Die Auswahl des geeigneten Formgebungsverfahrens wird durch die geforderte Geometrie des Endproduktes, die Verarbeitungseigenschaften der keramischen Arbeitsmasse (besonders durch das rheologische Verhalten der Massen) und die technisch-ökonomischen Möglichkeiten und Anforderungen des Formgebungsverfahrens (z.B. Produktivität, Betriebs- und Wartungsaufwand u.a.) bestimmt [8]. Es ist wichtig, die Form- und Maßtoleranzen der einzelnen Verfahren zu kennen. Oft ist eine Nachbearbeitung von gesinterten Bauteilen nur mit Diamantwerkzeugen möglich. Dies ist zeit-, personal- und kostenaufwendig [9, 10]. Deshalb wird versucht, die Nachbearbeitung zu umgehen oder wenigstens zu minimieren.

Nach der Formgebung werden die Bauteile gesintert, wobei das Bauteil meist von Schrumpfung begleitet mit Zuwachs der mechanischen Festigkeit in den Endzustand gebracht wird. Die Schrumpfung ist eine Funktion der verschiedenen Herstellungsparameter (z.B. Korngröße, Gründichte, Temperatur, Zeit, Aufheizgeschwindigkeit usw.). Der Wert für die Schrumpfung wird überwiegend noch empirisch, d.h. durch Reihenversuche ermittelt. Im Idealfall schrumpft das Bauteil bei Trocknung und Brand gemäß einer affinen Abbildung, d.h. Streckenverhältnisse, Winkel und Parallelität bleiben erhalten. Aufgrund von Inhomogenitäten wird dieses nur selten erreicht. Übertrieben ausgedrückt, verzieht sich das Bauteil in unkontrollierbarer Weise [11]. Daher ist es besonders wichtig, auf einen homogenen Zustand der Scherben zu achten. Im gesamten Produktionsablauf muß bei der Auswahl von Fertigungsverfahren immer an das Anforderungsprofil des Bauteils gedacht werden. **Bild 5** gibt eine Übersicht über den Produktionsablauf von keramischen Bauteilen und mögliche Bearbeitungsmöglichkeiten im Fertigungsprozeß.



**Bild 5:** Übersicht über den Produktionsablauf von keramischen Bauteilen [12]

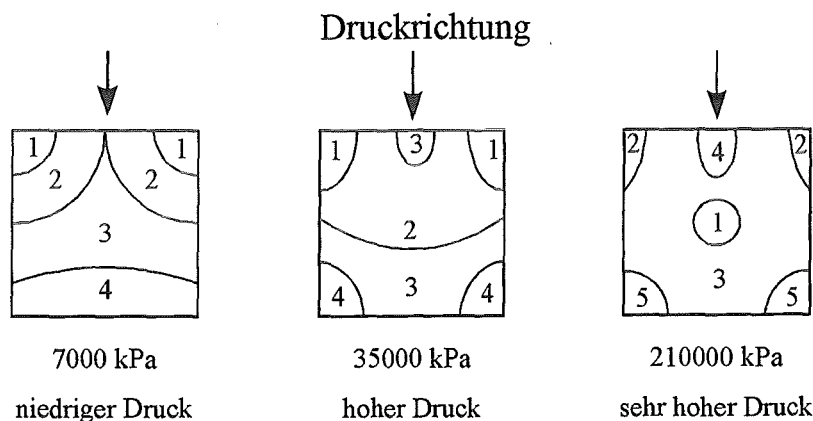
Im folgenden wird auf das Pressen keramischer Massen und das Gießen keramischer Schlicker ausführlicher eingegangen, da diese Fertigungsverfahren bzw. bestimmte Verfahrensvarianten für die Fertigung von Anodensubstraten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle geeignet sind.

### 2.3.1. Pressen keramischer Massen

Für die Formgebung durch Pressen wird der keramische Werkstoff, die „Preßmasse“, in Form eines Granulats, dessen Feuchtigkeit je nach der keramischen Zusammensetzung der Masse zwischen 0 und 16% liegt, uniaxial in einem Preßgesenk verdichtet und

geformt. Für das Preßverfahren benötigt man kostspielige Maschinen, Werkzeuge und Matrizen aus Stahl oder Hartmetall. Eine wirtschaftlich vertretbare Fertigung ist deshalb beim Preßverfahren nur möglich, wenn laufend größere Stückzahlen erzeugt und abgesetzt werden können und wenn es sich um die Herstellung kleiner bis mittelgroßer Teile handelt. Bei zu großen Teilen steigen die Kosten für die Hochdruckpressen und Preßwerkzeuge stark an. Vorteile gegenüber allen anderen Methoden der Formgebung sind eine hohe Leistung, eine vollautomatische Produktion, hohe Lebensdauer der formgebenden Werkzeuge und eine hohe Form- und Oberflächengenauigkeit [13].

Das Trockenpressen ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren für die Formgebung von Pulvern, bei denen sich häufig noch ein Feuchtigkeitsgehalt von 1 bis 6 Gew.-% vorteilhaft auswirkt [13]. Nachteilig sind Dichtegradienten durch Reibungseffekte an den Preßgesenkswänden. Diese Wandreibung, die das Fließen der Preßmasse einschränkt, verursacht Druckgradienten und damit Dichtegradienten im Preßkörper [14]. In **Bild 6** sind die Druckgradienten in einem zylindrischen Körper bei unterschiedlichen Drücken eines beweglichen Stempels aufgetragen.



**Bild 6:** Druckgradienten bei unterschiedlichen Drücken in einem zylindrischen Preßkörper beim uniaxialen Pressen [14]

Um die ungleichmäßige Verdichtung über die Preßhöhe zu vermeiden, ist nur ein Wechsel vom einachsigen auf den mehrachsigen, allseitigen Verdichtungsablauf möglich. Dies geschieht durch isostatisches Pressen [15, 16]. Beim kaltisostatischen Pressen wird der Druck allseitig unter Fortfall der Korn-Wand-Reibung eingeleitet. Das Pulver wird von einer Gummiform umhüllt, auf die von außen der Druck über Flüssigkeit (daher auch hydrostatisches Pressen) ausgeübt wird. Die vorhandene Luft wird komprimiert und muß bei der Druckentlastung durch das Porengefüge des Preßlings in den Umgebungsraum ausströmen können. Eine Variante des Pressens ist das Heißpressen, das Formgebung

und Temperaturbehandlung zusammenfaßt. Beim isostatischen Heißpressen wird das Pulver in eine temperaturbeständige, bei hohen Temperaturen plastisch verformbare Hülle eingeschlossen und im Ofen (in der Druckkammer) über Edelgase als Druckübertrager komprimiert [17]. Aufgrund des sehr aufwendigen Verfahrens ist das heißisostatische Pressen nur für kleine Komponenten einsetzbar.

Ein weiteres Preßverfahren ist die thermoplastische Formgebung. Hierbei wird das Pulver mit einem Binder vermischt und bei Temperatur verpreßt, wobei der plastische Binder die einzelnen Pulverpartikel über Binderbrücken verbindet. Vor dem Sintern muß der Binder ausgebrannt werden. Eine Variante der thermoplastischen Formgebung ist das im Forschungszentrum Jülich entwickelte Coat-Mix-Verfahren [18]. Im Gegensatz zu anderen Verfahren werden einzelne Körner mit einer dünnen Binderschicht ummantelt. Das so hergestellte Pulver läßt sich bei niedrigem Druck und einer Temperatur von etwa 120°C zu Formkörpern verpressen. In einem anschließenden Verkokungsprozeß wird der Binder vollständig in Binderkoks umgewandelt, wobei weder die Binderschichten noch die Binderbrücken aufreißen. Das Gefüge des so entstandenen Materials hat einen hohen Anteil durchgehender Porosität. Das entwickelte Verfahren findet vielseitige Verwendungsmöglichkeiten, so z.B. als Formenwerkstoff in der Glasindustrie und der Nichteisenmetallgießerei [19]. Durch vollständiges Ausbrennen des Binders können poröse, gasdurchlässige, planare Formbauteile hergestellt werden, die zur Zeit als Anodensubstrat für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingesetzt werden [20].

### 2.3.2. Gießen keramischer Schlicker

Beim Schlickergießen wird eine stabile Suspension geringer Viskosität in eine poröse saugfähige Form (meistens Gips) eingebracht und das Suspensionsmittel so entfernt, daß sich an der Formenwand eine zunehmende Teilchenschicht absetzt und somit ein Formling, auch Grünling genannt, entsteht, der die Negativabbildung der Arbeitsform besitzt. Die weitverbreitete Technik des Schlickergießens geht auf den Beginn des 18. Jahrhunderts zurück, wurde aber erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts allgemein eingeführt. Die zwei Hauptverfahrensschritte des Schlickergießens sind zum einen die Herstellung einer stabilen Suspension aus den pulverigen Ausgangsstoffen und zum anderen der Entzug des Suspensionsmittels in einer permeablen, kapillaraktiven Form zur Feststoffanreicherung an der Grenzschicht Form/Schlicker. Keramische Schlicker sind weitgehend wäßrige, kolloid- bis grobdisperse Systeme, die rheologisch als Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten anzusehen sind. Voraussetzung für den Gießprozeß sind gut gießfähige, stabile und homogene Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt bei ausreichend niedrigem Viskositätsniveau [8, 13].

Über die Schlickerparameter kann eine wirksame Beschleunigung der Grünlingsbildung erfolgen, was bei wäßrigen Schlickern durch eine Erhöhung der Schlickertemperatur zu erreichen ist. Darauf zielt auch die Gießformgebung bei Einsatz der Mikrowellentechnik, die für Kleinteile angewandt wird [21]. Eine weitere Möglichkeit zur beschleunigten Grünlingsbildung ist die gezielte Beschleunigung der Wandergeschwindigkeit der Feststoffteilchen zur Formenwand durch Anlegen eines elektrischen Gleichspannungsfeldes. Das führt zum elektrophoretischen Gießen [21,22].

Beim Druckgießen wird der Mechanismus der Entwässerung durch einen zusätzlich aufgebrauchten Druck erhöht. Dieses Verfahren benötigt nicht mehr das Saugvermögen der Form, sondern mehr oder weniger nur noch die Phasentrennung flüssig/fest zur Scherbenbildung. Gefordert wird eine hohe Formfestigkeit, die die der Gipsformen übersteigt. Andere feinporige Formwerkstoffe sind einfache Filtrationspapiere vor einer porösen Wand oder kunststoffgebundene Kügelchen aus Glas oder Kupfer. Ihre Herstellung und Kontrolle ist zum Teil aufwendig und ergibt wirtschaftliche Grenzen der praktischen Anwendung [13, 23, 24].

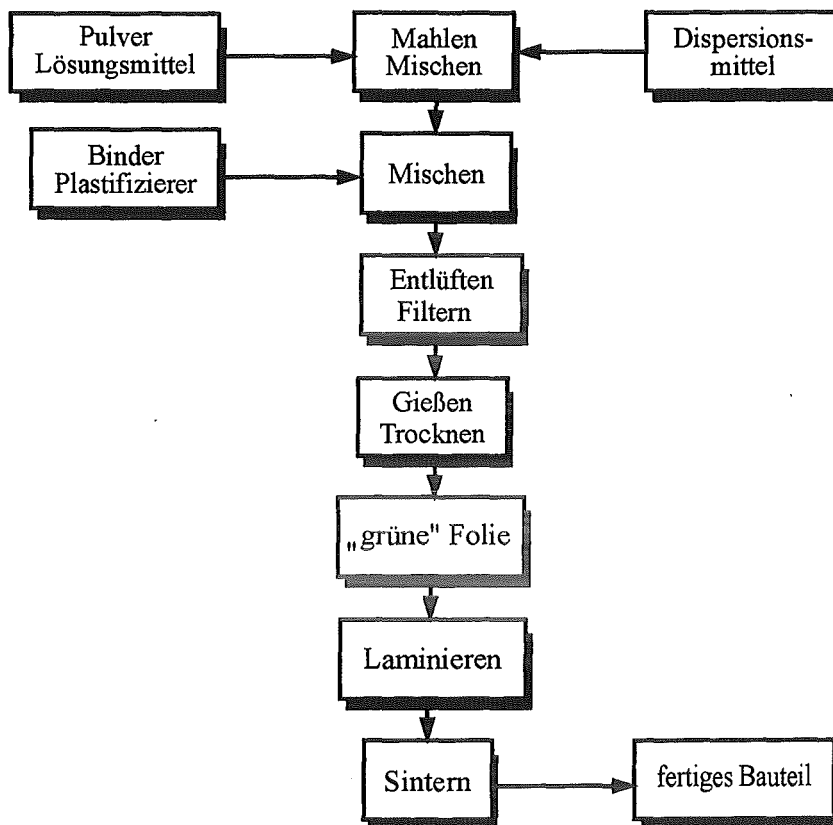
Eine Spezialvariante des Schlickergießens ist das Foliengießen zur Herstellung sehr dünner Keramikteile.

### 2.4. Foliengießen (Doctor-Blade-Prozeß)

Die Herstellung dünner, großflächiger, planarer keramischer Bauteile erfolgt nach dem Foliengießverfahren, das seinen Ursprung in der Film-, Kunststoff- und Verpackungstechnik hat und seit den vierziger Jahren zunächst zur industriellen Fertigung von keramischen Kondensatoren genutzt wurde. Howatt u.a. beschreiben 1947 eine Technik, bei der ein keramischer Schlicker aus Titanat auf ein sich bewegendes Fließband extrudiert wird [25]. Diese Technologie und die beschriebene Schlickerherstellung wurden noch in den frühen 70er Jahren angewandt. Das 1961 von Park angemeldete Patent erweitert diese Verfahrenstechnik auf eine Vielzahl keramischer Stoffe und reduziert die erreichbare Foliendicke auf 25µm [26]. In den Jahren 1972 und 1973 sind es Stetson und Gyurk, denen eine detaillierte Beschreibung der Schlickerherstellung, des Gießens und der Sinterung von noch dünneren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substraten patentiert wird [27]. Mehrere Veröffentlichungen von Shanefield und Mistler treiben das Foliengießverfahren in den 70er Jahren bei der Entwicklung von dünnen keramischen Platten für die Elektroindustrie stark voran [28, 29, 30, 31, 32]. 1988 beschreibt Roosen das Foliengießen von oxidischen und nichtoxidischen Pulvern für Substrate, Kondensatoren, Gassensoren,

Katalysatoren, Membranen, Wärmetauschern und Komponenten der planaren Hochtemperatur-Brennstoffzelle [33].

Beim Foliengießen wird ein keramisches Pulver in geeigneter Weise gleichmäßig in eine Kunststoffphase eingebettet. Wird der Schlicker unter einem sogenannten Doctor-Blade-Messer vergossen, entsteht eine „grüne Folie“, die plastisch und gut handhabbar ist. Aus dieser Folie werden die gewünschten Geometrien gestanzt, laminiert und gesintert. Der grundsätzliche Verfahrensablauf ist aus **Bild 7** ersichtlich.



**Bild 7:** Verfahrensablauf der keramischen Folienformgebung

### 2.4.1. Schlickerherstellung (allgemein)

Auf das Endprodukt, eine dünne, ebene keramische Platte mit bestimmter Mikrostruktur, haben sehr viele Größen Einfluß. In **Bild 8** sind alle möglichen Einflußparameter auf den gesamten Fertigungsprozeß aufgelistet. Änderung einzelner Parameter haben erheblichen Einfluß auf die Qualität des Endproduktes.

<b>Pulver:</b>	Korngrößenverteilung Morphologie spezifische Oberfläche Agglomerate	<b>Foliengießen:</b>	Umgebung ( <i>Temperatur, Atmosphäre</i> ) Gießschuhgeschwindigkeit Spaltöffnung Messergeometrie Viskosität
<b>organ. Additive:</b>	Lösungsmittel Dispersionsmittel Binder Plastifizierer	⇒	<b>Reproduzierbarkeit</b>
⇒	<b>Kompatibilität</b> <b>Reihenfolge</b>	<b>Sinterung:</b>	Aufheizrate Sintertemperatur Sinteratmosphäre Haltezeit Abkühlrate Auf- bzw. Unterlagen
<b>Aufbereitung:</b>	Mischung ( <i>Art, Zeit</i> ) Entlüftung	⇒	<b>Homogenität</b> <b>Stabilität</b>

**Bild 8:** Einflußparameter auf den Fertigungsprozeß bei der Herstellung keramischer Folien

Zur Herstellung eines Schlickers wird das Ausgangspulver zusammen mit einem Dispersionsmittel in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert. Diese Suspension muß möglichst homogen und stabil sein. Erst danach werden weitere organische Additive wie Binder, Plastifizierer und Homogenisierer hinzugegeben. Der Schlicker muß ebenfalls ein gut dispergiertes, stabiles und homogenes System sein, um eine homogene, rißfreie Folie herzustellen. Dies ist nur zu erreichen, wenn alle Komponenten aufeinander abgestimmt sind.

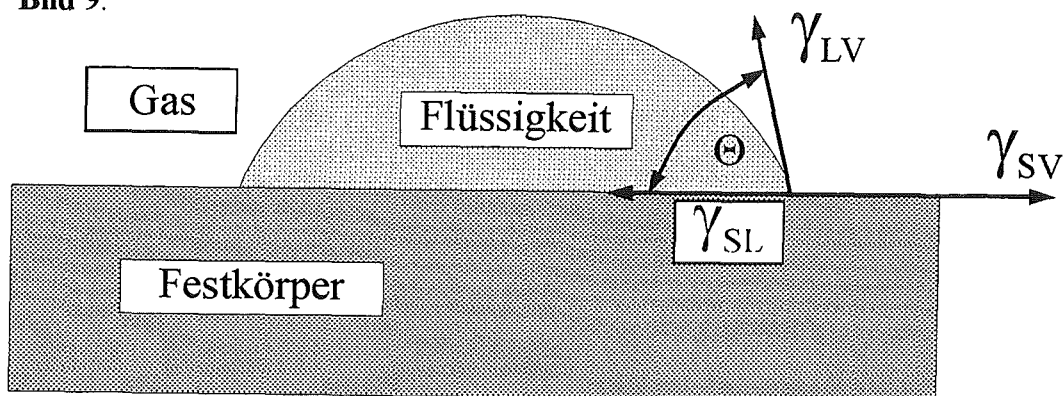
#### 2.4.1.1. Lösungsmittel

Das Lösungsmittel löst alle organischen Komponenten und verteilt sie einheitlich im Schlicker. Es ist Träger der keramischen Partikel, bis es nach dem Foliengießen verdampft und eine dichte Grünfolie hinterläßt [34]. Es darf nicht mit dem anorganischen Pulver chemisch reagieren. Bei den meisten oxidischen Pulvern können wäßrige und nichtwäßrige Lösungsmittel verwendet werden, während nichtoxidische Pulver, wie Carbide und Nitride, und hygroskopische Pulver, wie CaO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw., oft mit Wasser reagieren. Dies ändert den pH-Wert des Systems und führt zu Blasenbildung. Für diese Pulver müssen organische Lösungsmittel benutzt werden [33]. Organische

Lösungsmittel haben eine niedrige Viskosität, einen niedrigen Siedepunkt und einen hohen Dampfdruck. Daher verdampfen sie schneller als Wasser, was zu kürzeren Trocknungszeiten führt. Jedoch sind sie im Vergleich zu Wasser toxisch und umweltschädlich. Wasser ist umweltverträglicher und kostengünstiger, bedingt aber höhere Trocknungstemperaturen und längere Trocknungszeiten.

Bei der Herstellung eines stabilen Schlickers ist eine Polarisierung an der Feststoff-Lösungsmittel-Grenzfläche gefordert. Daher hat die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  (die elektrische Durchlässigkeit) des Lösungsmittels einen großen Einfluß auf die Stabilität der Suspension. In den meisten Fällen wird ein Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl, kleiner als der von Wasser, für das Foliengießen eingesetzt. Die elektrostatische Abstoßungskraft zwischen Pulverpartikeln hängt von der Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels und dem Quadrat des Oberflächenpotentials ab. Ist die Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels  $\epsilon_r \approx 20$ , so muß das Oberflächenpotential von Partikeln doppelt so hoch sein wie in Wasser ( $\epsilon_r \approx 80$ ), um die gleiche Abstoßung zwischen den Partikeln zu erzielen. Außerdem bestimmt die Dielektrizitätszahl den elektrischen Feldgradienten in der diffusen elektrischen Doppelschicht und begrenzt die Dissoziation von ionisierbaren Substanzen. Die Ionenkonzentration und das elektrische Feld sind kleiner. Das führt zu der Schlußfolgerung, daß in nichtwäßrigen Systemen die elektrostatische Stabilisierung eine untergeordnete Rolle spielt [35].

Die Oberflächenenergie des Lösungsmittels (vgl. Kap. 3.3.) spielt ebenfalls bei der Schlickerherstellung eine bedeutende Rolle. Organische Lösungsmittel besitzen eine niedrigere Oberflächenenergie als Wasser. Betrachtet man eine Flüssigkeit in Kontakt mit einer ebenen Fläche, dann wird diese benetzt, wenn der Randwinkel  $\theta$  kleiner als  $90^\circ$  ist, **Bild 9**.



**Bild 9:** Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Festkörpern [37]

Dabei liegen mehrere Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien nebeneinander vor:

## 2. Stand der Technik und Literaturübersicht

$\gamma_{LV}$  = Oberflächenenergie der Flüssigkeit gegenüber der eigenen Dampfphase

$\gamma_{SV}$  = Grenzflächenenergie des Festkörpers gegen die Atmosphäre und

$\gamma_{SL}$  = Grenzflächenenergie des Festkörpers gegen die Flüssigkeit

Zwischen dem Randwinkel  $\theta$  und den aufgeführten Größen gilt die Youngsche Beziehung für den Zustand minimaler Energie [35, 36, 37]:

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Je niedriger die Oberflächenenergie  $\gamma_{LV}$  der Flüssigkeit ist, desto besser ist die Benetzung mit dem Feststoff. Die mit der niedrigeren Oberflächenenergie der organischen Lösungsmittel verbundene bessere Benetzung wirkt sich sehr positiv auf die Dispergierung des Pulvers aus. In **Tab. II** sind die gebräuchlichsten Lösungsmittel für das Foliengießen zusammengestellt.

**Tab. II:** Physikal. Eigenschaften der gebräuchlichsten Lösungsmittel für das Foliengießen [35]

Lösungsmittel	Oberflächenenergie [mN/m]	Dielektrizitätszahl $\epsilon_r$	Viskosität [mPa s]	Siedepunkt [°C]	Dichte
Wasser	72,75	78,5	1,0	100	1
Ethanol	23	24	1,2	78,4	0,789
Isopropanol	21,4	18,8	2,4	82,3	0,785
Propanol	24	20	2,3	97,2	0,804
Methylethylketon	25	18	0,4	80	0,805
Toluol	28,5	2,4	0,6	110,6	0,867
Butanol	25	18	2,9	117,7	0,810

Oft werden Lösungsmittelgemische für das Foliengießen eingesetzt, um einen Kompromiß zwischen unterschiedlichen Eigenschaften zu erzielen. Die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  des Lösungsmittels kann durch Mischung mehrerer Lösungsmittel erhöht werden, um eine bessere elektrostatische Stabilisierung zu erzielen. Lösungsmittel als Dielektrikum zwischen den einzelnen Pulverpartikeln bestimmt die elektrostatische Abstoßung. Eine niedrige Dielektrizitätszahl begrenzt die Dissoziation des Dispersionsmittels und damit die Bildung einer elektrischen Doppelschicht an der Pulveroberfläche (vgl. Kapitel 2.4.1.2.).

Ebenfalls kann der Dampfdruck bzw. die Siedetemperatur durch Mischung mehrerer Lösungsmittel auf das gewünschte Trocknungsverhalten eingestellt werden. Auch ist das

Lösungsverhalten für die unterschiedlichen organischen Schlickerkomponenten in Lösungsmittelmischungen besser, da die einzelnen Additive höhere Löslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufweisen. Zur Vermeidung unterschiedlicher Verdampfung der Gemische werden azeotrope Lösungsmittelmischungen eingesetzt, **Tab. III** [38]. An dieser Stelle sei angemerkt, daß in der Literatur für die azeotrope Mischung von Ethanol und Methylethylketon unterschiedliche Mischungsverhältnisse angegeben werden. Diese sind: 40:60 [35], 60:40 [38] und 34:66 [39].

**Tab. III:** Binäre azeotrope Lösungsmittelmischungen [35]

Lösungsmittel A	Lösungsmittel B	Siedepunkt in °C
40 % Ethanol	60 % Methylethylketon	74,8
30 % Isopropanol	70 % Methylethylketon	77,3
32 % Toluol	68 % Ethanol	76,7
73 % Trichlorethylen	27 % Ethanol	70,9

#### 2.4.1.2. Dispersionsmittel

Dispersionsmittel sind notwendig, um die einzelnen keramischen Partikel im Lösungsmittel gleichmäßig zu verteilen und Agglomerate zu zerstören. Ein stabiler Schlicker aus desagglomerierten Partikeln führt zu einer hohen Packungsdichte der Partikel und zu einer homogenen Mikrostruktur der gesinterten Folie.

Die Wirkung und der optimale Dispersionsmittelgehalt können durch rheologische Messungen und das Sedimentationsverhalten der Partikel bestimmt werden [38, 40, 41]. Das Bemühen bei der Herstellung gießfähiger stabiler Schlicker muß stets sein, solche Verhältnisse zu schaffen, daß in dem System möglichst hohe Feststoffanteile erreicht werden und die Abstoßkräfte weitgehend überwiegen. Das Zusammentreffen feinsten Teilchen und damit das schnelle Absetzen von Teilchenagglomeraten muß durch den Aufbau einer Energiebarriere zwischen den Teilchen, die einer Annäherung entgegenwirkt, verhindert werden [42]. Die Stabilität einer Suspension bzw. eines Schlickers hängt von der Richtung und der Größe der im System vorliegenden Wechselwirkungskräfte ab. Diese Wechselwirkungskräfte treten an allen Partikeloberflächen im Schlicker gleichzeitig auf. Die Summe aller Wechselwirkungskräfte ist im stabilisierten Schlicker gleich Null. Es können anziehende und abstoßende Kräfte vorliegen.

Allgemein gilt:  $F_{(\text{Wechselwirkungskraft})} = F_{el} + F_V + F_S$  Gleichung 6

- $F_{el}$  = elektrostatische Kräfte, die als abstoßende Kräfte infolge gleichsinniger Ladungen wirken
- $F_V$  = Van der Waals'sche Kräfte, die als anziehende Kräfte zwischen Molekülen wirken
- $F_S$  = Kraftwirkungen durch sterische Effekte

Gleiches gilt für die Energieverhältnisse im System:

$$V_T = V_A + V_R \quad \text{Gleichung 7}$$

$V_T$  = Gesamtenergie

$V_A$  = Anziehungsenergie durch Van der Waals'sche Kräfte

$V_R$  = Abstoßungsenergie durch elektrostatische und sterische Kräfte

Man definiert daher drei grundsätzliche Schlickernetzwerke, **Bild 10**:

- a. Dominieren im Schlicker anziehende Van der Waals'sche Kräfte, so bildet sich ein stark gebundenes, flockiges Netzwerk, in dem sich die Partikel berühren.
- b. Wird die anziehende Van der Waals'sche Energie durch eine abstoßende Energie überlagert, die durch eine Doppelschicht aus dissoziierten Dispersionsmolekülen zustande kommt, **Bild 11**, dann entsteht ein disperses Netzwerk. Die Kurve der Gesamtenergie in **Bild 10b** zeigt zwei Minima und ein Maximum, das als Potentialbarriere Teilchenkontakt verhindern soll. Im primären Minimum stehen die Teilchen in Kontakt und sind agglomeriert. Im sekundären Minimum, das nicht immer vorhanden ist, ist eine Stabilisierung mit einem Flüssigkeitsfilm zwischen den Teilchen möglich. Man spricht hier von elektrostatischer Stabilisierung. [35, 43, 44]. Die Überlagerung von anziehender Van der Waals'sche Energie und abstoßender Energie durch die elektrische Doppelschicht wurde von Derjaguin-Landau [45] und Verwey-Overbeek [46] erstmals quantifiziert. Man spricht daher auch von der DLVO-Theorie. Zur Charakterisierung elektrostatischer Wechselwirkungen von wässrigen Dispersionen ist die elektrokinetische Beweglichkeit der Teilchen bedeutsam. Sie ist direkt proportional dem sogenannten Zeta-Potential. Das Zeta-Potential als elektrokinetisches Potential ist das Potential zwischen Grenzfläche konkret-diffus und dem Inneren der Lösung. Es wird mit steigender Dicke der Doppelschicht und der Gesamtladung der an der Oberfläche angelagerten Ionen größer. Hohe Zeta-Potentiale sind für die Stabilität wässriger, disperser Systeme notwendig. Aufgrund der niedrigen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  spielt diese Art der Dispergierung in Schlickern aus organischen Lösungsmitteln nur eine untergeordnete Rolle.

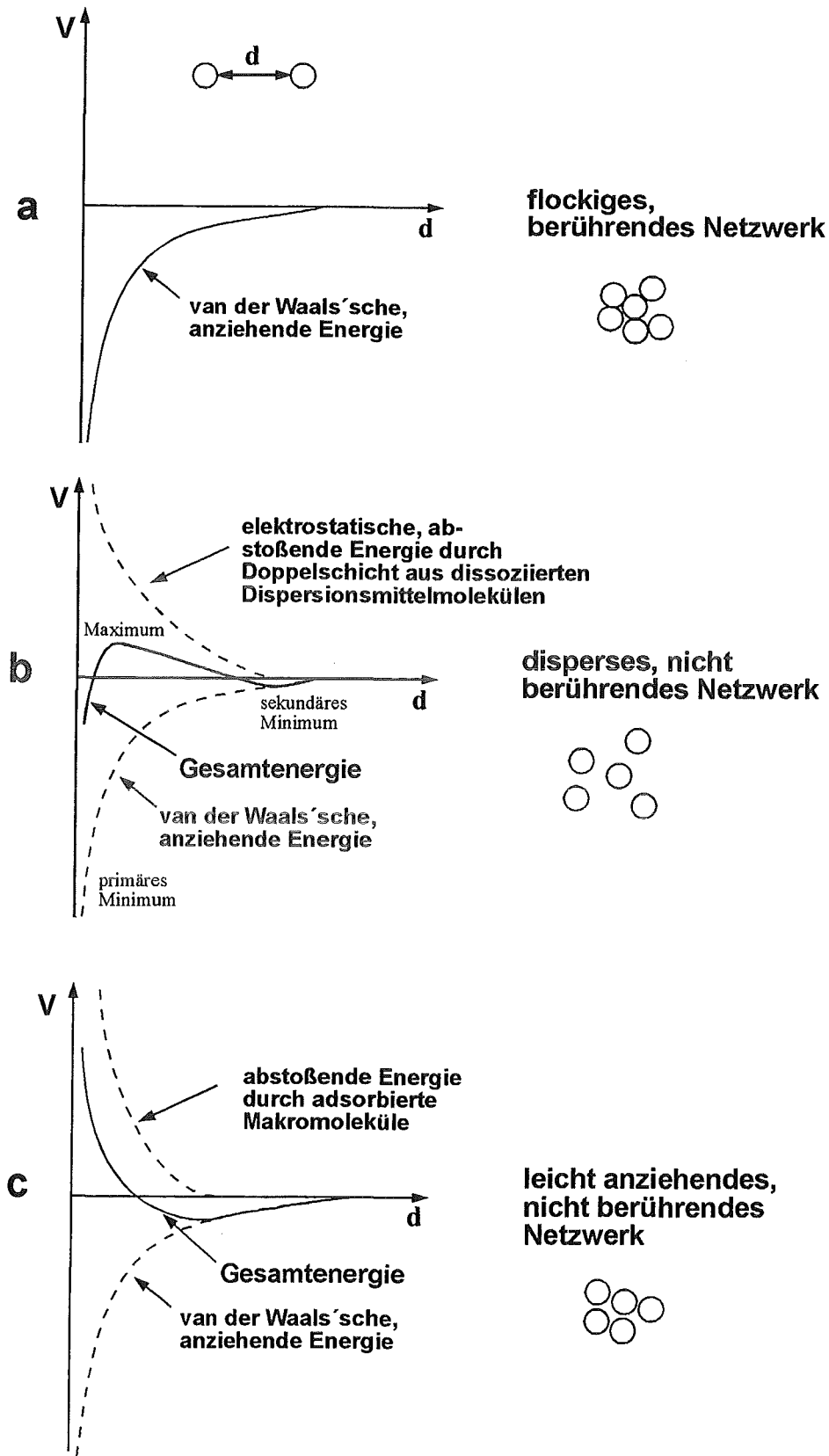
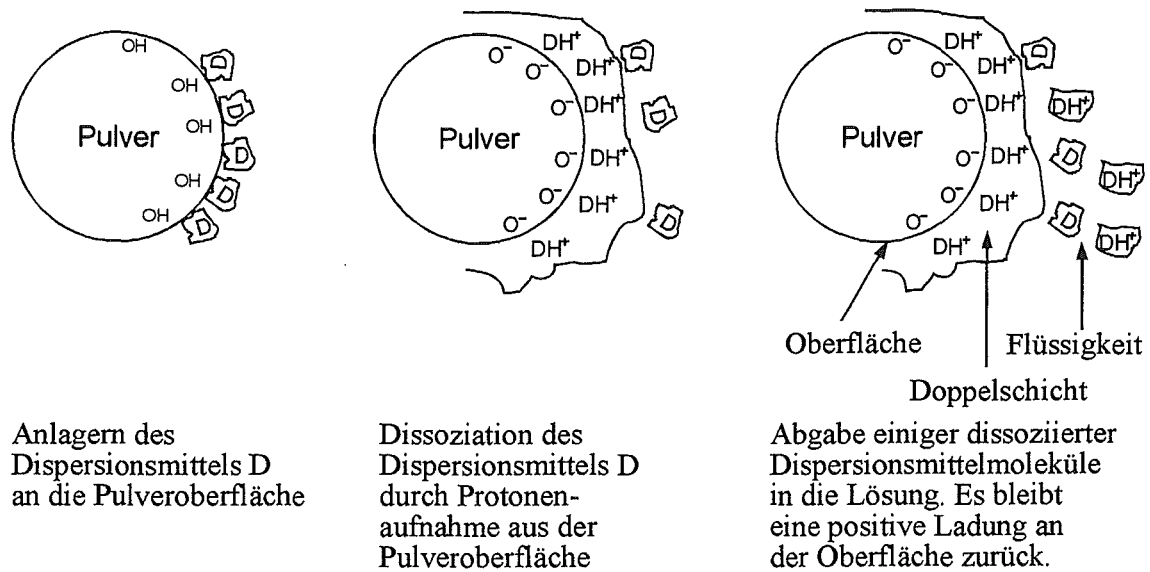
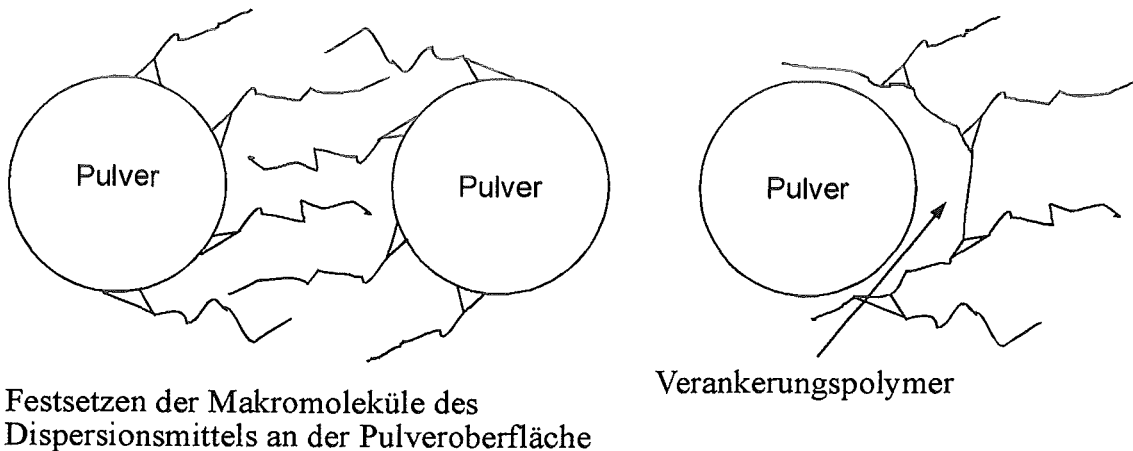


Bild 10: Schlickernetzwerke [47]



**Bild 11:** Schematische Darstellung der elektr. Doppelschicht an der Pulveroberfläche [37]

- c. Werden langkettige lipophile Dispersionsmittelmoleküle auf der Pulveroberfläche adsorbiert und strecken ihre Ketten in das organische Lösungsmittel hinaus, **Bild 12**, so spricht man von sterischer Stabilisierung.



**Bild 12:** Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung durch Adsorption von Makromolekülen an der Pulveroberfläche [35]

Die abstoßenden Kräfte haben ihre Ursache in einem Verlust an Strukturentropie, wenn sich zwei Polymerketten überlappen oder durchdringen. Zusätzlich verringern die Polymerketten die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln durch Van der Waals'sche Kräfte. Es entsteht ein leicht anziehendes, nicht berührendes Netzwerk. Die Verankerung der Dispersionsmittelmoleküle an der Pulveroberfläche muß stärker sein als die der anderen organische Additive, um Platzwechselforgänge zu vermeiden, damit die disperse Wirkung nicht aufgehoben werden kann. Teilweise werden zusätzliche Ver-

ankerungspolymere eingesetzt, die die Pulveroberfläche umhüllen und eine bessere Verankerung der stabilisierenden Polymerketten ermöglichen. In Schlickern mit organischen Lösungsmitteln liegt *hauptsächlich* die sterische Stabilisierung vor. Daher ist es sehr verbreitet, alle Dispersionsmittel in nichtwässrigen Systemen als sterische Stabilisatoren zu bezeichnen. Da viele Veröffentlichungen auch bei organischen Lösungsmitteln von sterischer *und* elektrostatischer Stabilisierung sprechen, kann es leicht zu einer Konfusion kommen [35, 48, 49, 50]. Zwischen den Schlickernetzwerken bzw. den Schlickerkraften und der Schlickerviskosität besteht ein direkter Zusammenhang. Abstoßende Kräfte sind wünschenswert, um Agglomerate zu trennen und Pulverpartikel gleichmäßig verteilt in der Schlickermatrix zu halten. Sie stellen eine niedrige Scherviskosität ein. Disperse, nicht berührende Netzwerke besitzen daher die niedrigste Viskosität. Bei flockigen, berührenden Netzwerken ist die Viskosität am höchsten.

Für Schlicker mit organischen Lösungsmitteln sind Menhaden Fish Oil, Ölsäure, Triolein, Phosphat Ester und Polyethylenglycol übliche Dispersionsmittel. Alternative Dispersionsmittel sind Pflanzenöle, Kokosnußöl, Sojabohnenöl, Olivenöl und auch Rizinusöl, die wegen ihrer geringen Kosten und guten Umweltverträglichkeit eingesetzt werden können [41].

### 2.4.1.3. Binder

Der Binder wird im Lösungsmittel gelöst. Beim Verdampfen des Lösungsmittels beschichtet er die einzelnen Pulverteilchen und bindet diese über Brücken miteinander. Er bestimmt in großem Maße die Festigkeit und Handhabbarkeit der zurückbleibenden Folie. Weiterhin bewirkt er im Schlicker eine Viskositätserhöhung und verringert Sedimentationen von Pulverpartikeln. An den Binder werden folgende Anforderungen gestellt [51]:

- Kompatibilität mit dem Dispersionsmittel und dem Lösungsmittel
- Fähigkeit, die Stabilität des Schlickers zu erhöhen
- Fähigkeit, als Schmiermittel zwischen den einzelnen Partikeln im Schlicker zu wirken
- Keine Beeinflussung der Lösungsmittelverdampfung oder Behinderung der Entlüftung
- Vollständige Verdampfung oder Verbrennung beim Aufheizen vor dem Sintern
- Effektivität bei kleinen Konzentrationen
- Hohes Molekulargewicht zur Erhöhung der Folienfestigkeit
- Geringe Glasatemperatur (Temperatur, bei der der Binder plastisch wird), d.h. Plastizität möglichst bei Raumtemperatur

Am häufigsten werden für das Foliengießen mit organischen Lösungsmitteln Polyvinylbutyrale (PVB) und Polymethylmethacrylate (PMMA) verwendet [38]. Polyvinylbutyral wird für die unterschiedlichsten Materialien eingesetzt, z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [31, 52, 53, 54, 55] und Yttrium stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  [56, 57, 58].

### 2.4.1.4. Plastifizierer

In den meisten Fällen ist es beim Foliengießen nötig, dem Schlicker einen Plastifizierer zuzufügen, um die Flexibilität und damit die Handhabbarkeit der Folie zu erhöhen. Der Plastifizierer erniedrigt die Glasstemperatur des Binderpolymers von ca.  $50^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur [33]. Das bedeutet, daß der Binder bei Raumtemperatur weich und plastisch vorliegt.

Man unterscheidet zwischen innerer und äußerer Weichmachung. Als innere Weichmachung bezeichnet man das Herabsetzen der Glasstemperatur eines Polymers durch Copolymerisation mit Monomeren, deren Homopolymere besonders niedrige Glasstemperaturen besitzen (wird technisch nur sehr selten genutzt). Äußere Weichmachung wird die Senkung der Glasstemperatur durch Zusatz geeigneter niedermolekularer organischer Substanzen, den Plastifizierern, genannt. Gegenüber kettenförmigen Makromolekülen mit polaren Gruppen verhalten sich Plastifizierer wie Löse- oder Quellmittel. Sie lagern sich zwischen die Fadenmoleküle, erweitern deren Abstand und reduzieren die Nebenvalenzbindungskräfte (Van der Waals'sche Kräfte). Diese Auflockerung führt zu einer erhöhten Beweglichkeit der Makromoleküle und infolgedessen zu erniedrigter Einfriertemperatur. Da leicht bewegliche Weichmachermoleküle auch als Gleit- oder Schmiermittel fungieren, erleichtern sie den Fadenmolekülen das gegenseitige Aneinandervorbeigleiten [59].

Das Binder-Plastifiziererverhältnis hat großen Einfluß auf die Verteilung der organischen Phase, den Trocknungsprozeß, die Dichte und damit auf die gesamte Mikrostruktur der keramischen Folie. Ein großer Anteil organischer Additive führt zu weniger Trocknungsrissen und zu höherer Festigkeit der Grünfolie, führt aber gleichzeitig zu größeren Abständen zwischen den einzelnen Pulverpartikeln und damit zu einer geringeren Gründichte der Folie [38]. Für optimale Flexibilität der Folie muß das Binder-Plastifiziererverhältnis genau angepaßt werden. Wenn der Binder-Plastifiziereranteil kontinuierlich erhöht wird, um eine hohe Folienflexibilität zu erzielen, dann wird die Porosität der Grünfolie solange abnehmen, bis alle Poren mit Binder und Plastifizierer gefüllt sind. Eine weitere Erhöhung führt zu einer Zunahme der Partikelabstände und

einer Abnahme der Foliendichte, [33,60, 61]. **Bild 13** gibt den Zusammenhang zwischen Bindergehalt und der Foliengründichte qualitativ wieder.

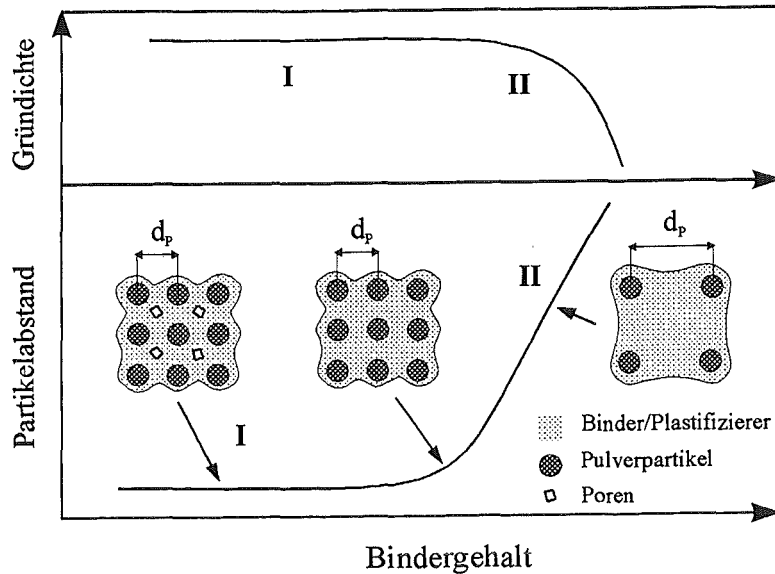


Bild 13: Zusammenhang zwischen Bindergehalt und der Foliengründichte [62, 51]

Die Zugfestigkeit der Folie nimmt mit höherem Plastifiziergehalt ab, während die Bruchdehnung zunimmt [33]. Die gebräuchlichsten Plastifizierer sind Glycole und Phtalate.

#### 2.4.1.5. Andere Additive

Andere Additive sind Benetzungsmittel, Homogenisierer, Antischäumungsmittel und teilweise auch Konservierungsmittel. Benetzungsmittel wie Polyethylenglycol werden hauptsächlich für wäßrige Schlicker wegen der höheren Oberflächenspannung des Wassers benutzt und verbessern die Oberflächenqualität der Folie.

In organischen Schlickern setzt man teilweise Homogenisierer wie Cyclohexanon ein, um die Homogenität des gegossenen Schlickers zu erhöhen und die Bildung einer Trocknungshaut der gegossenen Folie zu vermeiden. Zum einen reduzieren sie die Oberflächenspannung des Lösungsmittels und ermöglichen eine bessere Benetzung der Pulverpartikel, und zum anderen reduzieren sie die Verdampfungsrate des Lösungsmittels und verhindern damit Inhomogenitäten durch zu schnelles Trocknen an der Folienoberfläche. Im Falle einer Trocknungshaut kann das Lösungsmittel an der Grenze zu dieser Haut nicht mehr gleichmäßig verdampfen. Es kommt zu lösungsmittelreichen und verarmten Zonen. Kapillarkräfte führen dazu, daß es gleichzeitig zu inhomogenen Verteilungen von Binder und Plastifizierer kommt.

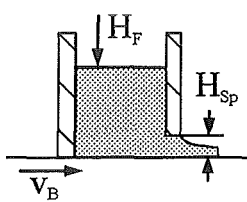
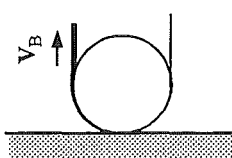
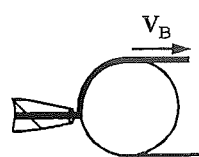
## 2. Stand der Technik und Literaturübersicht

Antischäumungsmittel vermeiden Schaumbildung beim Mahlen und Mischen während der Schlickerherstellung und erleichtern das Entlüften des Schlickers. Konservierungsmittel werden zugefügt, wenn Binder durch Bakterien oder Pilze zersetzt werden können.

### 2.4.2. Die Verfahrenstechnik beim Foliengießen

Bei der Formgebung von keramischen Folien in einem Bereich von 20  $\mu\text{m}$  und 2 mm werden die in **Bild 14** aufgezeigten Prinzipien angewandt. Dabei dominiert heute das Rakelverfahren [63]. Der Name Rakel stammt aus dem Druckwesen. Hierbei handelt es sich um eine Vorrichtung zum Abstreifen überschüssiger Farbe von einer eingefärbten Druckform.

Beim konventionellen Rakelverfahren wird der im Vorratsbehälter des Gießschuhs befindliche Schlicker ohne Anwendung eines zusätzlichen Druckes durch einen Spalt auf die Gießunterlage gebracht. Fließverhalten des Schlickers, Gießspaltgeometrie sowie die Relativbewegung der Unterlage zum Gießspalt bestimmen Abmessung und Qualität der Folie.

Wirkprinzip	Rakel	Tauchwalze	Extrusion
Prinzipskizze			
Arbeitsviskosität in Pas	0,1...5	<5	>5
Unterlagengeschwindigkeit $v_B$ in m/min	0,2...10	<2,5	3...25
Trockenschichtdicke in mm	0,02...2	<0,5	0,025...0,15
Schichtdickengenauigkeit in %	+/- 2...+/- 12	+/- 10	+/- 1...+/- 5

**Bild 14:** Keramische Folienformgebung, Grundverfahren [63]

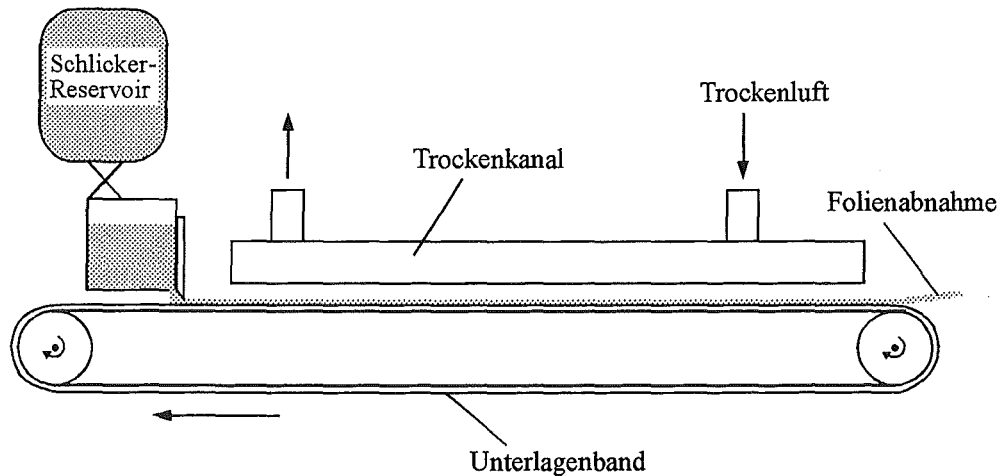
Es wird zwischen zwei grundsätzlichen Verfahrensvarianten unterschieden. Beim kontinuierlichen Doctor-Blade-Verfahren bewegt sich ein Band bzw. eine auf ihm befindliche Trägerfolie unter einem angeordneten Gießschuh. Dickenmeßsensoren regulieren den Gießfluß und garantieren eine konstante Dicke der Folie [64]. Unmittelbar nach der Formgebung durchläuft die Naßfolie eine Trockenstrecke, die in ihrer Länge der Bandgeschwindigkeit und Trockendauer angepaßt ist. Anschließend wird die Folie von der Trägerfolie getrennt und nach einer letzten Dickenmessung und visueller Inspektion zur Weiterverarbeitung auf Rollen aufgespult.

Die Trägerfolie, eine dünne Kunststoffolie (z.B. Polytetrafluorethylen oder Polyester), die teilweise zusätzlich beschichtet ist (z.B. mit Silikon), dient dazu, die Keramikfolie zur Weiterverarbeitung besser von der Unterlage lösen zu können. Wegen der Kopplung des Gieß- und Trocknungsvorgangs weisen derartige Anlagen bei einem kontinuierlichen Prozeßablauf oft eine Länge von meist 10 m auf.

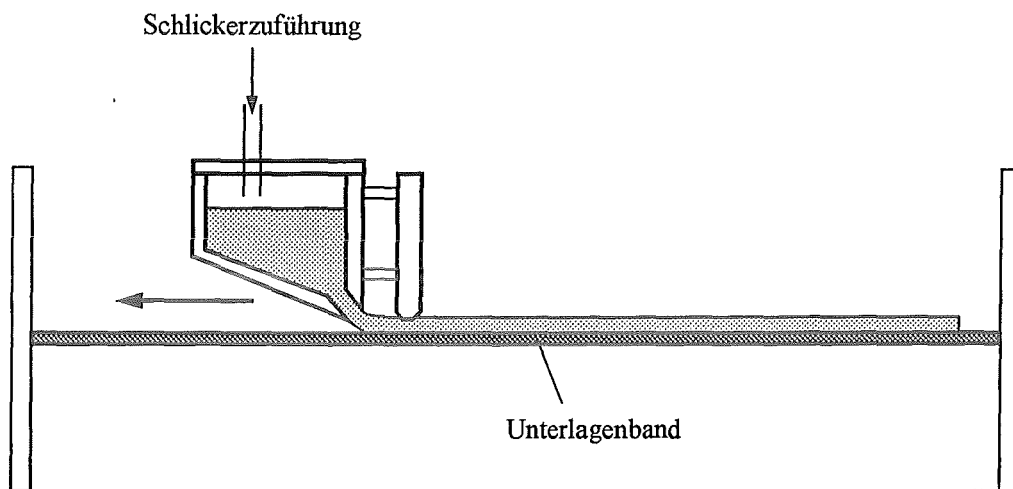
Das Batch-Casting-Verfahren arbeitet mit 1 bis 2 m langen Platten aus Hartgestein oder Glas als Gießunterlage, über die ein Gießschuh präzise geführt wird. Nach der Formgebung durch das Doctor-Blade-Messer wird die Folie diskontinuierlich in einer Ablage getrocknet oder mit der Trägerfolie in eine separate Trockenkammer umgesetzt. Die Anlage kann dadurch kürzer ausgeführt werden. Nach beiden Verfahren lassen sich Folien in einem weiten Dickenbereich (0,025 - 2,0 mm) herstellen. In **Bild 15** sind die beiden unterschiedlichen Rakelverfahren dargestellt.

Beiden Verfahrensvarianten ist gemeinsam, daß im Formungsspalt Druck- und Schleppströmungen auftreten. Die Druckströmung wird durch den hydrostatischen Druck des Schlickers (Füllhöhe) bestimmt, während die Schleppströmung aus der Relativbewegung von Gießschuh und Unterlagenband resultiert [63, 65]. Die Foliendicke hängt neben diesen äußeren Parametern vor allen Dingen vom Fließverhalten des Schlickers ab. Dazu gibt es mehrere numerische Modellansätze, die unter bestimmten Randbedingungen mit dem Experiment gut übereinstimmen [66, 67, 68].

Konstruktionelle Veränderungen zur Verbesserung der Fertigungstoleranzen, wie eine gekrümmte Unterlage oder zwei hintereinander angeordnete Doctor-Blade-Messer, werden u.a. von Runk und Andrejco beschrieben [69]. Mistler beschreibt drei hintereinander angeordnete Gießschuhe mit unterschiedlichen Schlickern, um eine Mehrschichtfolie (Multilayer) in einem Gießvorgang zu fertigen [70].



Kontinuierliches Foliengießen auf ein Endlosband



Diskontinuierliches Foliengießen nach dem Batch-Casting-Prinzip

Bild 15: Rakelverfahren zur Folienherstellung [63]

Beim Tauchverfahren wird das Band mit der Trägerfolie in den Schlicker getaucht. Durch die Rotation setzt sich auf dem Träger ein dünner Folienfilm ab. Das Tauchverfahren findet in der Technik kaum Anwendung. Beim Extrusionsgießen wird auf den Schlicker ein zusätzlicher Druck aufgebracht. Dadurch wird eine Druckströmung zwischen zwei festen Platten erzeugt. Der Schlicker wird durch den Schlitz des Formwerkzeugs gepreßt und zur Folie geformt, die von einem Band kontinuierlich abgefördert wird. Vorteile dieses Verfahrens ist die Verarbeitung von Schlickern höherer Viskosität und damit eine Reduzierung der Trockendauer, Verringerung von Umweltschutzmaßnahmen durch weniger organische Lösungsmittel und die Möglichkeit der Fertigung profilierter Folien [63].

Die hergestellten Folien werden gelagert oder sofort weiterverarbeitet. Zur Weiterverarbeitung werden geometrische Formen ausgestanzt, die vor dem Sintern beschichtet (z.B. durch Siebdruckverfahren) oder laminiert werden können.

### 2.4.3. Laminieren keramischer Folien

„Grüne“ Folien (nicht gesintert) können zwischen 20 µm und 2 mm gegossen werden. Mehrlagig gegossene Folien sind bis zu 2,5 mm dick. Bei Schrumpfungsraten zwischen 15 % und 20 % können gesinterte Folien bis zu 1,7 mm dick werden. Gießen von noch dickeren Folien würde das Fertigungsverfahren Foliengießen zweckentfremden. Keramikplatten dieser Stärke könnten viel einfacher durch Schlickergießen wäßriger Schlicker hergestellt werden.

Um dickere Folien herzustellen, werden Folien laminiert, d.h. so zusammengefügt, daß nach der Sinterung eine Folie mit kontinuierlichen, isotropen Eigenschaften über den gesamten Querschnitt innerhalb eines festgelegten Anforderungsrahmens entsteht. Durch gezieltes Laminieren kann eine vorher ausgestanzte Struktur auf ein Substrat gebracht werden. Auf das Laminieren haben Verbindungsparameter und Sinterparameter großen Einfluß, **Bild 16**.

Verbindungsparameter	Sinterparameter
1. Oberfläche	1. Sinterbedingungen
2. Verbindungsmittel	2. Auflegen von Gewichten beim Sintern
3. Auftragsverfahren des Verbindungsmittels	3. Material der Auf- und Unterlage
4. Aufbringen der zweiten Folie	
5. Druck	
6. Temperatur	

**Bild 16:** Parameter beim Laminieren keramischer Folien

An der Oberfläche „grüner“ Folien müssen beim Laminieren vorhandene Bindungen aufgebrochen und wieder geschlossen werden. Dies kann mechanisch, thermisch oder chemisch geschehen und erfordert eine bestimmte Behandlung der Oberflächen. In der Literatur wird hauptsächlich das thermische Laminieren beschrieben [71].

Organische Additive in den Folien beeinflussen diese Bindungen und haben damit starken Einfluß auf das Laminieren. Zuwenig Binder verhindert z.B. nötige Bindungen im grünen Zustand, zuviel Binder zerstört diese beim Ausbrennen. Eine andere Möglichkeit ist die

### 3. Theoretische Grundlagen

---

Verbindung durch eine Zwischenschicht, die wie ein Klebstoff wirkt, aber beim Sintern verschwindet. Sie muß mit der Folie chemisch kompatibel sein.

Gelöste Bindungen müssen in einem zweiten Schritt wiederhergestellt werden, damit die zwei laminierten Folien beim anschließenden Sinterprozeß zusammensintern können. Während des Sinterns ist es neben dem optimierten Sinterprogramm wichtig, genügend Druck aufzubringen, damit sich die neuen Bindungen nicht lösen, andererseits aber nicht zuviel Druck aufzubringen, damit die Folien beim Sinterprozeß in der Breite schrumpfen können.

Die zu laminierenden Folienoberflächen müssen so konditioniert sein, daß sie staubfrei und fettfrei sind, um Einschlüsse zu vermeiden. Zusätzlich muß beim Übereinanderlegen darauf geachtet werden, daß keine Lufteinschlüsse entstehen, was vor allem bei großen Folienabmessungen Probleme bereitet. Die Qualität des Laminierens hängt neben den Verbindungsparametern und Sinterparametern noch von der Folienbeschaffenheit ab. Hierbei spielen Plastizität, Geometrie und Festigkeit der Folien eine entscheidende Rolle. Nicht wiederhergestellte Verbindungen beim Laminieren führen zu offenen Stellen und Poren an den Fügeflächen. An der Fügefläche kann das Gefüge leicht verändert werden. Hier ist zu beachten, daß die Gefügeänderungen die Anforderungen an die Keramik (Porosität, Festigkeit, Leitfähigkeit) nicht negativ beeinflussen.

### 3. Theoretische Grundlagen

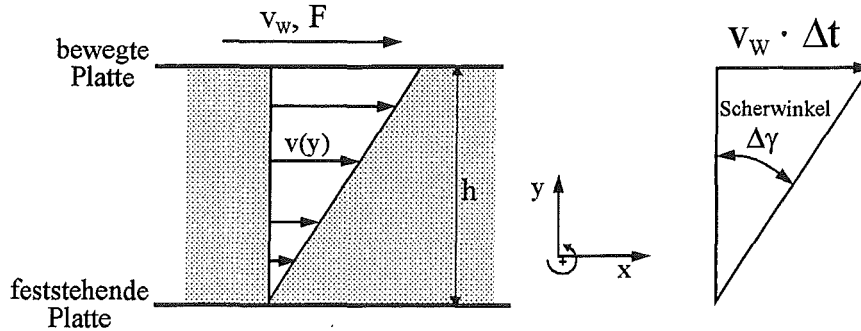
#### 3.1. Rheologie

Das Fließverhalten von isotropen Stoffen und Stoffgemischen ist heute sowohl für die Strukturaufklärung von Stoffgemischen als auch für die Qualitäts- und Produktionskontrolle in der Fertigung von großer Bedeutung. Die Lehre des Fließverhaltens von Flüssigkeiten wird Rheologie genannt. Die Viskosität (Zähigkeit) eines Stoffes ist ein Maß für die innere Reibung und daher eine für diese Anwendungen wichtige physikalische Größe. Befindet sich zwischen zwei Platten ein flüssiges Medium, so muß man zum Verschieben der oberen Platte mit der Geschwindigkeit  $v_w$  eine Kraft  $F$  aufwenden, **Bild 17** [72].

Die Adhäsionskräfte, die zum Haften der Flüssigkeit an den beiden Platten führen, sind größer als die Kohäsionskräfte (innere Reibung). Die Geschwindigkeit sei so gewählt, daß sich eine stationäre laminare Strömung ausbildet. Die an der oberen Platte befindlichen Flüssigkeitsschichten übertragen dann über Kohäsionskräfte einen bestimmten

### 3. Theoretische Grundlagen

Betrag des Impulses auf die nächste Flüssigkeitsschicht, diese auf die nächste usw.. Die einzelnen Schichten bewegen sich verschieden schnell.



$F$  = Kraft, mit der die obere Platte verschoben wird  
 $v_w$  = Geschwindigkeit der oberen Platte  
 $v(y)$  = Geschwindigkeitsprofil, das sich über den Plattenabstand einstellt  
 $h$  = Plattenabstand  
 $\Delta t$  = Zeit, nach der sich ein bestimmter Scherwinkel einstellt  
 $\Delta\gamma$  = Scherwinkel

**Bild 17:** Darstellung einer Schichtenströmung zur Ableitung der Viskosität [73]

Wird die obere Platte mit der Geschwindigkeit  $v_w$  bewegt, ändert sich die Geschwindigkeit in  $y$ -Richtung. Besteht eine lineare Beziehung zwischen aufgebrachter Kraft/Fläche und dem Geschwindigkeitsgradienten, so spricht man von NEWTONschem Fließverhalten. Flüssigkeiten, die sich so verhalten, nennt man NEWTONsche Flüssigkeiten.

Für sie gilt:  $v(y) = v_w \cdot (y/h)$  Gleichung 8

Aus der Verschiebung in  $x$ -Richtung läßt sich der Scherwinkel  $\Delta\gamma$  bestimmen:

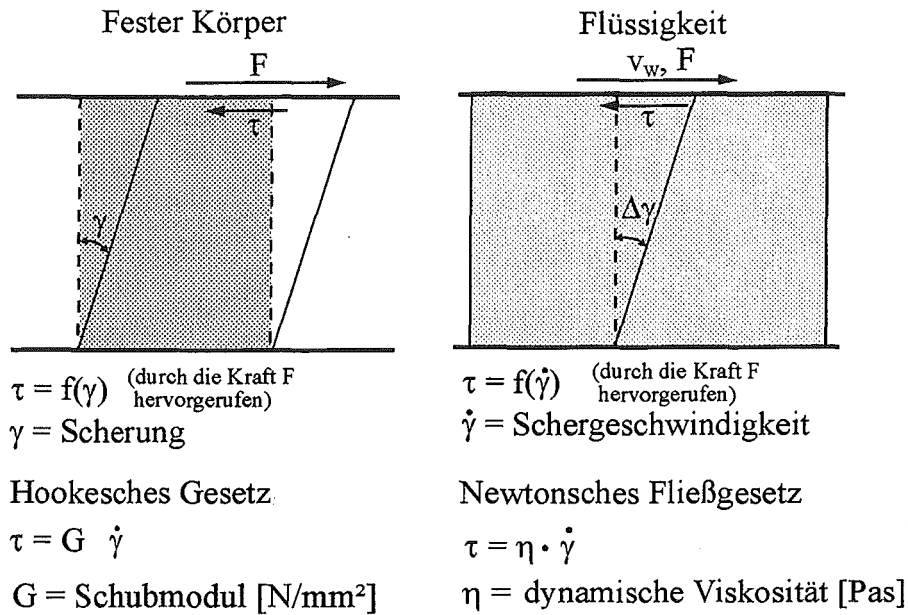
$\Delta\gamma = - (v_w \cdot \Delta t) / h$  Gleichung 9

Daraus folgt die Schergeschwindigkeit durch Bildung des Differentialquotienten

$\dot{\gamma} = D = - v_w/h$  Gleichung 10

$\dot{\gamma} = D = - dv/dy$  Gleichung 11

Für nichtlineare Geschwindigkeitsverteilung gilt allgemein: Der Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung ergibt sich durch Vergleich mit einem festen Körper, **Bild 18**.



**Bild 18:** Vergleich eines festen Körpers und einer Flüssigkeit unter Schubbelastung [73]

Die Schubspannung ist proportional zur Schergeschwindigkeit. Die Proportionalitätskonstante ist die dynamische Viskosität  $\eta$ . Sie hängt vom Medium, vom Druck und von der Temperatur ab. Das Verhältnis  $\nu = \eta / \rho$  (Gleichung 12) wird kinematische Viskosität genannt, wobei  $\rho$  die Dichte des Mediums ist. Der Begriff der kinematischen Viskosität ist in der Hydrodynamik gebräuchlich [74].

Viele Flüssigkeiten (z. B. hochpolymere Flüssigkeiten und Suspensionen), zu denen auch organische Schlicker gehören, gehorchen nicht dem NEWTONschen Fließgesetz. Um mit einfachen Beziehungen das sehr unterschiedliche Fließverhalten der Flüssigkeiten beschreiben zu können, hat man zahlreiche empirische Modellgesetze aufgestellt [74]:

Newton:  $\tau = \eta \cdot D$

Ostwald:  $\tau = m \cdot D^p$

Bingham:  $\tau = \tau_0 + \eta \cdot D$

Casson:  $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta \cdot D}$

Herschel-Bulkley:  $\tau = \tau_0 + m \cdot D^p$

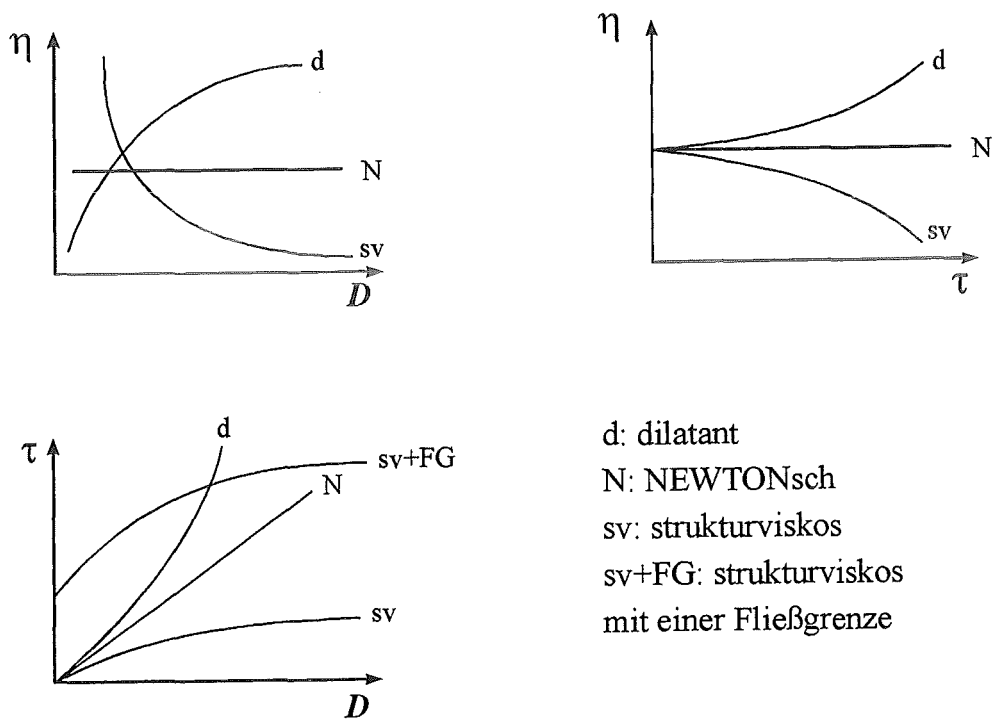
Polynom n-ter Ordnung:

$\tau = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + \dots + a_n \cdot D^n$

### 3. Theoretische Grundlagen

Das Bingham-Modell beschreibt solche Flüssigkeiten, die sich unterhalb einer bestimmten Schubspannung wie ein fester Körper verhalten (Zahnpasten), oberhalb der sogenannten Fließgrenze  $\tau_0$  besitzen sie lineares Fließverhalten. Die Modelle nach Ostwald, Casson und Herschel-Bulkley kennzeichnen nichtlineares Fließverhalten. Des weiteren kann jede Fließkurve an ein Polynom angeglichen werden.

Regressionsmodelle helfen, Fließkurven mathematisch zu beschreiben. Mit ihnen ist es oft einfacher, eine Meßkurve zu interpretieren und zu charakterisieren. Neben dem NEWTONschen Fließverhalten wird unter strukturviskosem und dilatantem Fließverhalten unterschieden, **Bild 19**. Bei NEWTONschen Flüssigkeiten ist die Viskosität unabhängig von der Belastung ( $\tau$ ). Flüssigkeiten, die bei steigender Belastung eine abnehmende Viskosität zeigen, nennt man plastisch / strukturviskos, solche, die eine zunehmende Viskosität aufweisen, dilatant.



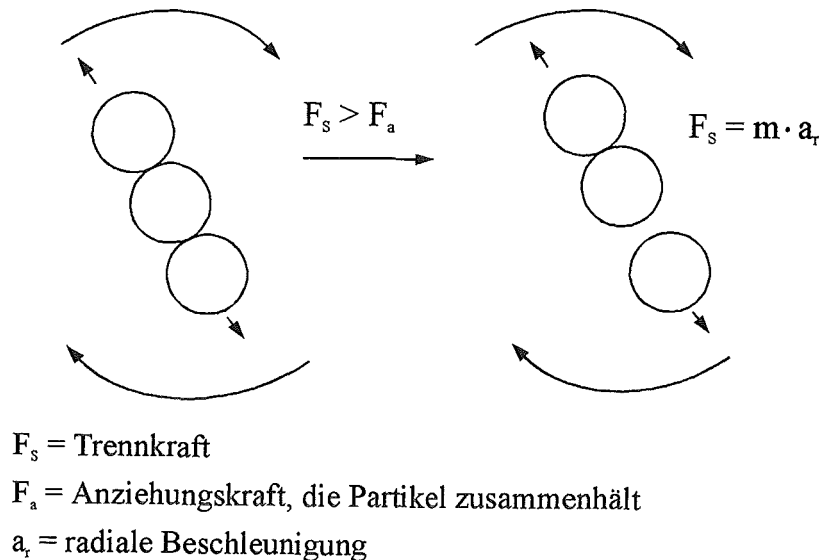
**Bild 19:** Dilatanz und Strukturviskosität [72]

Strukturviskoses Verhalten ist den Trennkräften  $F_S$  zuzuschreiben, die bei kleinen Schergeschwindigkeiten zwischen den Partikeln wirken. Die Größe der Trennkraft hängt von der radialen Beschleunigung  $a_r$  der Partikel (z.B. verursacht durch Zylinderdrehung bei Rotationsviskosimetern) und der Masse  $m$  der Pulverpartikel ab.

$$F_s = m \cdot a_r$$

Gleichung 13

Wenn die Trennkraft größer als die Anziehungskraft zwischen den Partikeln wird, werden sich die Partikel immer mehr voneinander entfernen, **Bild 20**, die Viskosität wird abnehmen [47].



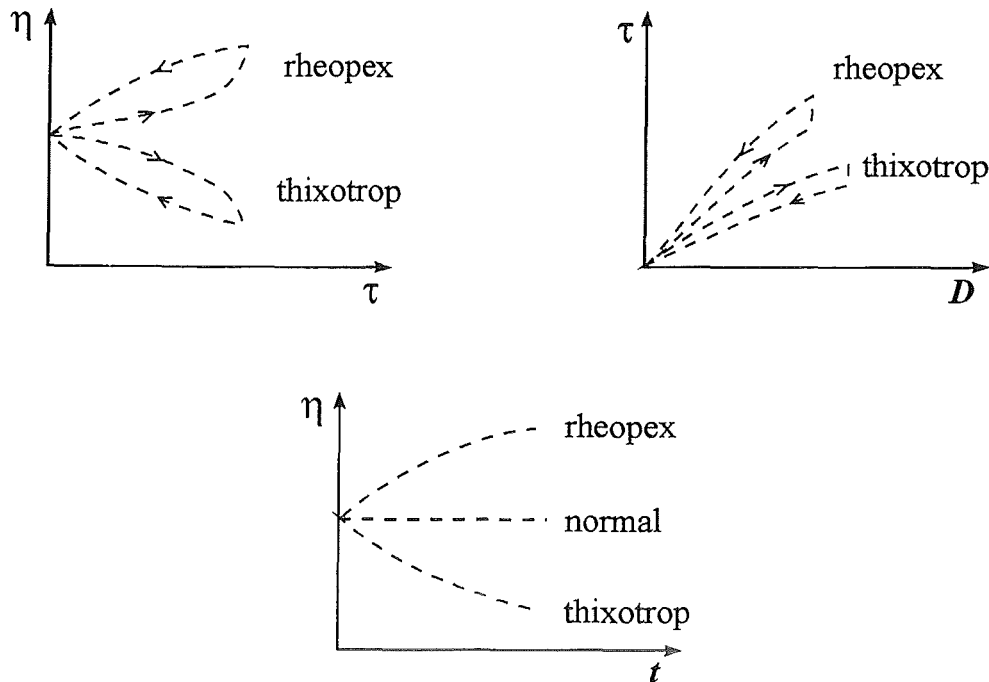
**Bild 20:** Kräfte bei der Scherung eines Schlickers [47]

Beim Foliengießen ist ein strukturviskoses Fließverhalten des Schlickers nötig. Unter dem Doctor-Blade-Messer (Belastung) soll die Viskosität abnehmen, der Schlicker soll hier leicht formbar sein. Bei abnehmender Belastung muß die Viskosität wieder ansteigen, damit der Schlicker in der gewünschten Form trocknet und nicht wegfließt.

Neben der Belastung bzw. Schergeschwindigkeit hängen viele Flüssigkeiten auch von der Belastungsdauer bzw. Scherzeit ab, d.h. die Abhängigkeit zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit hat zeitlichen Charakter. Dabei wird die Viskosität nicht nur durch die Schergeschwindigkeit, sondern auch durch die Dauer der Scherung bestimmt. Nimmt die Viskosität eines Stoffes bei einer gegebenen Schergeschwindigkeit mit der Scherzeit ab und bildet sich nach einer Ruhezeit wieder zurück, so liegt Thixotropie vor. Zur rheologischen Charakterisierung werden Hysteresekurven vermessen, **Bild 21**.

Man mißt die Schubspannung in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit. Bei thixotropen Stoffen liegt die Fließkurve bei steigenden Schergeschwindigkeiten oberhalb derjenigen, die bei fallenden Schergeschwindigkeiten gemessen werden kann [72]. Thixotropes Verhalten erleichtert Formgebungsprozesse, weil die dabei auftretenden Kräfte eine Verringerung der Viskosität mit der Bearbeitungsdauer bewirken. Nach Beendigung der Formgebung steigt die Viskosität wieder und erhöht dadurch die

Formstabilität. Eine inverse Erscheinung zur Thixotropie ist die Rheopexie. Rheopexe Flüssigkeiten verfestigen sich beim Fließen mit der Fließzeit.



**Bild 21:** Thixotropie und Rheopexie [72]

Mit Hilfe von Fließkurven kann einiges über die Struktur und das Fließverhalten von Flüssigkeiten ausgesagt werden. Fließkurven können quantitativ gemessen und verglichen werden. In der Foliengießtechnik ist es mit Hilfe rheologischer Messungen daher möglich, Schlicker mit augenscheinlich ähnlichen Qualitätsmerkmalen zu vergleichen. Weiterhin können Rheologiemessungen Viskositätsparameter festlegen, die eine Reproduzierbarkeit von Schlickern ermöglichen. Sind diese Parameter festgelegt, kann aufwendiges Optimieren von Schlickern stark verkürzt werden. Zwischen Schlickernetzwerken bzw. den Schlickerkräften und der Schlickerviskosität besteht ein direkter Zusammenhang. Abstoßende Kräfte sind wünschenswert, um Agglomerate zu trennen und Pulverpartikel gleichmäßig verteilt in der Schlickermatrix zu halten. Sie stellen eine niedrige Scherviskosität ein. Disperse, nicht berührende Netzwerke besitzen daher die niedrigste Viskosität. Bei flockigen, berührenden Netzwerken ist die Viskosität am höchsten.

Es ist offensichtlich, daß die Viskosität von Schlickern durch Zugabe von Lösungsmittel erniedrigt werden kann. Diese Viskositätserniedrigung ermöglicht die Einstellung der Viskosität für den Gießprozeß. Sie muß für bestimmte Foliendimensionen eingestellt werden. Eine Zugabe von Lösungsmitteln erniedrigt nur die absolute Viskosität  $\eta$  des Schlickers, nicht aber die **relative Viskosität**  $\eta_r$ .

$$\eta_r = \eta / \eta_0$$

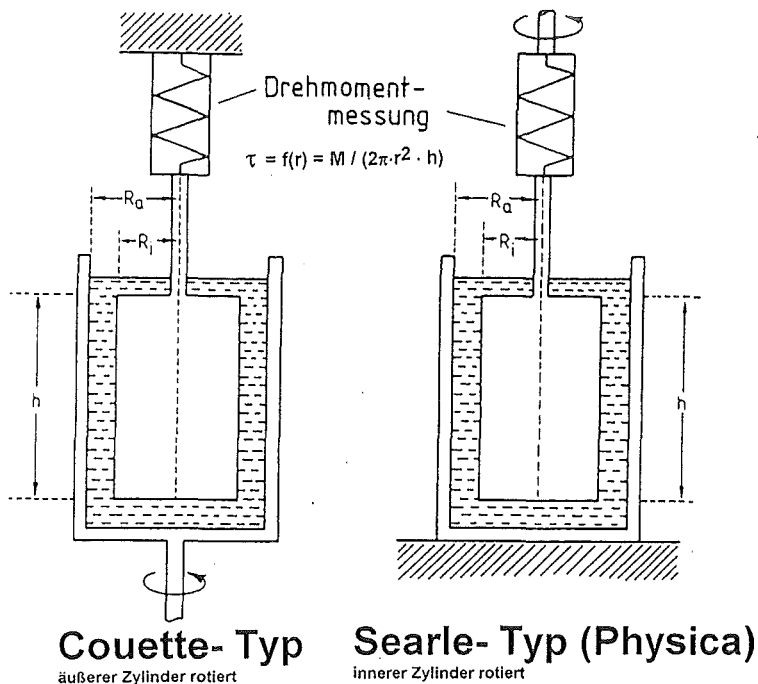
Gleichung 14

$\eta_0$  = Viskosität des Bindersystems (Lösungsmittel, Binder, Plastifizierer u. Dispersionsmittel)

$\eta$  = gemessene Viskosität des Schlickers

Die relative Viskosität sagt etwas über die Kräfte zwischen anorganischen Partikeln und die Kräfte des Bindersystems im Schlicker aus. Je niedriger die relative Viskosität, desto homogener ist die Pulververteilung im Schlicker, desto besser ist die Schlickerqualität bzw. die Folienqualität [75, 76, 77, 78, 79, 80].

Es gibt die unterschiedlichsten Verfahren, die Viskosität zu messen. Das einfachste ist ein Auslaufbecher nach DIN 53211. Durch Messen der Auslaufzeit kann hiermit die Viskosität bestimmt werden. Dieser DIN-Becher wird für Lacke, Anstrichfarben und ähnliche Beschichtungsstoffe eingesetzt und dient dazu, eine Kennzahl zu erhalten, mit der das Fließen solcher Stoffe einfach und für Betriebszwecke ausreichend beurteilt werden kann. Er wird hauptsächlich für Sprühfarben verwendet [81, 82]. Möchte man genauere Informationen über das Fließverhalten von Flüssigkeiten erhalten, mit denen Aussagen über die Flüssigkeitsstruktur gemacht werden sollen, bedarf es genauerer Rheometer. Hier werden meist Rotationsviskosimeter eingesetzt. Sie bestehen aus einem Becher mit dem Innenradius  $R_a$  und einem eintauchenden Zylinder mit dem Außenradius  $R_i$  und der Höhe  $h$ , **Bild 22**.



**Bild 22:** Rotationsviskosimeter [72]

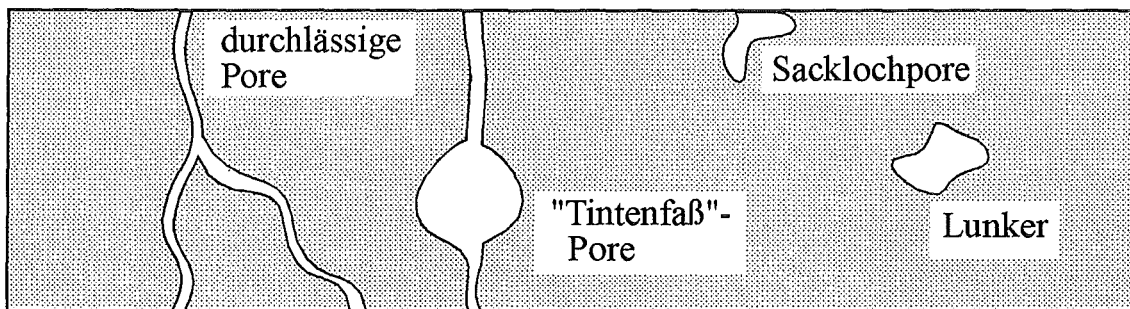
Beim Couette-Typ rotiert der äußere Zylinder, beim Searle-Typ der innere Zylinder. Bei beiden Rheometern wird am inneren Zylinder eine Drehmomentsmessung vorgenommen. Als Voraussetzung für die Viskositätsberechnung muß gelten, daß die Strömung im Meßspalt laminar und stationär ist. Deshalb wird der Meßspalt möglichst klein gefertigt. Für die Schubspannung  $\tau$  und das gemessene Drehmoment  $M$  gilt dann:

$$\tau = f(r) = M / (2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h) \quad \text{mit } M = F \cdot r = \quad \text{Gleichung 15}$$

Wählt man den Spalt sehr schmal ( $R_i \approx R_a$ ), ist  $\tau$  nahezu konstant. Die Viskositätskurve wird für jeden Wert  $\tau$  aus  $\eta = \tau / D$  (Gleichung 16) bestimmt, wobei  $D$  aus der vorgegebenen Drehzahl  $n$  bestimmt wird.

### 3.2. Permeabilität

Poren, Porenstruktur und Porenverteilung in einem keramischen Bauteil bestimmen neben seiner Mikrostruktur sehr viele Bauteileigenschaften wie mechanische Festigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Filtrationsverhalten, Adsorption, Gasdichtigkeit und Permeabilität [83]. Unter den Oberbegriff Porosität fällt nicht nur die Packungsdichte eines Bauteils, es werden vielmehr Porengröße, Porenform, Porenoberfläche und die Porenverbindung betrachtet. Man unterscheidet grundsätzlich vier Porenarten, **Bild 23**.



**Bild 23:** Porenarten in einem keramischen Bauteil [84]

Durchlässige Poren bestimmen die Permeabilität, die Durchlässigkeit oder auch Durchdringbarkeit eines Bauteils. Eine hohe Porosität, die durch solche Poren bestimmt ist, definiert eine hohe Permeabilität. Diese Poren treten im realen Bauteil stark verzweigt auf. Daher ist ihre Länge erheblich größer als die Bauteildicke. Teilweise sind durchlässige Poren an einigen Stellen stark aufgeweitet. Man spricht hier von Tintenfaßporen

### 3. Theoretische Grundlagen

[84]. Hohe Porosität ist bei solchen Poren nicht mit einer hoher Permeabilität verbunden. Sacklochporen enden im Bauteil und tragen zur Permeabilität eines Bauteils ebensowenig bei wie eingeschlossene Poren, sogenannte Lunker, **Bild 23**. Alle Porenarten bestimmen die Gesamtporosität eines Bauteils, bis auf die eingeschlossenen Poren auch die offene Porosität des Bauteils. Nur die durchlässigen Poren tragen zur Permeabilität bei.

Unter Gaspermeabilität oder Gasdurchlässigkeit versteht man die Eigenschaft eines keramischen Bauteils, bei einem Druckunterschied Gase durchströmen zu lassen. Molekulare Strömung und Diffusion fallen nicht unter den Begriff Gasdurchlässigkeit [85].

1856 hat Darcy eine Kenngröße für die Durchlässigkeit eines porösen Materials definiert [86]. Daher wird die Gleichung, die die Durchlässigkeit beschreibt, als „Regel von Darcy“ bezeichnet, die für laminare Strömung gilt:

$$D_s = \frac{\dot{Q} * \eta}{A * (\Delta p / h)} \quad \text{Gleichung 17 [87]}$$

$$\dot{Q} = \frac{V}{t} \quad \text{Gleichung 18}$$

$$D_s = \eta * \frac{h}{A * \Delta p} * \frac{V}{t} \quad \text{Gleichung 19 [88, 85]}$$

Hierbei bedeuten:

$D_s$  spezifische Gasdurchlässigkeit

$\dot{Q}$  Volumenstrom des durchströmenden Gases

$\eta$  dynamische Viskosität des durchströmenden Gases

$A$  durchströmte Querschnittsfläche

$V$  durchströmendes Gasvolumen

$t$  Durchströmzeit

$\Delta p = p_e - p_a$  Druckunterschied des Gases Gleichung 20

$p_e$  Gasdruck beim Eintritt in das poröse Material

$p_a$  Gasdruck beim Austritt aus dem porösen Material

Die Gasdurchlässigkeitszahl  $G_d$  gibt an, wieviel  $\text{cm}^3$  Luft bei einem Überdruck von 1 cmWS (0,009866 bar) in 1 Minute durch einen Körper mit Querschnitt  $A$  und Höhe  $h$  strömt, und es gilt die Beziehung:

$$G_d = \frac{V * h}{A * \Delta p * t} \quad \text{Gleichung 21}$$

Mit Gleichung 19 gilt:

$$G_d = \frac{D_s}{\eta_{\text{Luft}}} \quad \text{Gleichung 22}$$

Die Bestimmung der Gasdurchlässigkeitszahl  $G_d$  setzt eine konstante Luftviskosität und damit konstante Luftzusammensetzung und Temperatur voraus.

Soll die spezifische Durchlässigkeit einer Probe für ein anderes Gas als Luft berechnet werden, so ist diese leicht aus der Luftdurchlässigkeitszahl  $G_d$  abzuleiten, wenn die Viskosität des betreffenden Gases bei seiner Einsatztemperatur bestimmt wird. Für Wasserstoff gilt z.B.:

$$G_d(\text{H}_2^{1000^\circ\text{C}}) = \frac{\eta_{\text{Luft}}^{\text{RT}}}{\eta_{\text{H}_2}^{1000^\circ\text{C}}} * G_d(\text{Luft}^{\text{RT}}) \quad \text{Gleichung 23}$$

Die Einheit der Gasdurchlässigkeitszahl  $G_d$  ist  $\text{cm}^2/(\text{cmWS} \cdot \text{min})$  [85]. Die spezifische Gasdurchlässigkeit wird in Nanoperm [nPm] angegeben.  $3,08 \text{ nPm} = 1 \text{ cm}^2/(\text{cmWS} \cdot \text{min})$  für Luft bei  $20^\circ\text{C}$ .

Der Zahlenfaktor 3,08 ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung 19 von  $\eta = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ P}$  für Luft von  $20^\circ\text{C}$  und der Verwendung von  $\text{cmWS} = 981 \text{ dyn/cm}^2$  für  $\Delta p$  sowie von  $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$  für  $t$ .

### 3.3. Kapillarität

Kapillarwirkungen spielen in der Foliengießtechnik während des Trocknens der Folien und beim Ausbrennen der organischen Bestandteile während der Sinterung eine entscheidende Rolle. Die theoretischen Grundlagen helfen, Ergebnisse dieser Arbeit besser zu verstehen.

Kräfte, die einen einzigen homogenen Körper zusammenhalten, nennt man Kohäsionskräfte, solche, die zwischen zwei Körpern wirken, Adhäsionskräfte. Beide sind Molekularkräfte, die sowohl bei Festkörpern als auch bei Flüssigkeiten auftreten. Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist eine Folge der Kohäsionskräfte. Während sich bei einem Molekül in der Flüssigkeit die nach allen Seiten gleich großen Kohäsionskräfte aufheben, bleibt bei Molekülen in der Nähe der Oberfläche eine nach innen gerichtete Restkraft bestehen. Es muß also Arbeit verrichtet werden, soll ein Molekül gegen diese resultierende Kraft an die Oberfläche gebracht werden. Oberflächenmoleküle besitzen demnach potentielle Energie, die sogenannte Oberflächenenergie (vgl. Kap. 2.4.1.1.) [89,

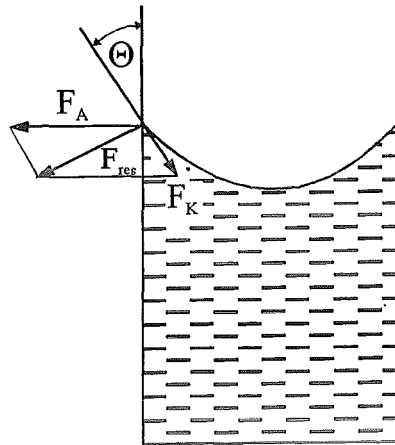
### 3. Theoretische Grundlagen

90]. Sie ist definiert als das Verhältnis der zur Vergrößerung der Oberfläche erforderlichen Arbeit  $\Delta W$  zur Oberflächenänderung  $\Delta A$ :

$$\gamma_{LV} = \frac{\Delta W}{\Delta A}$$

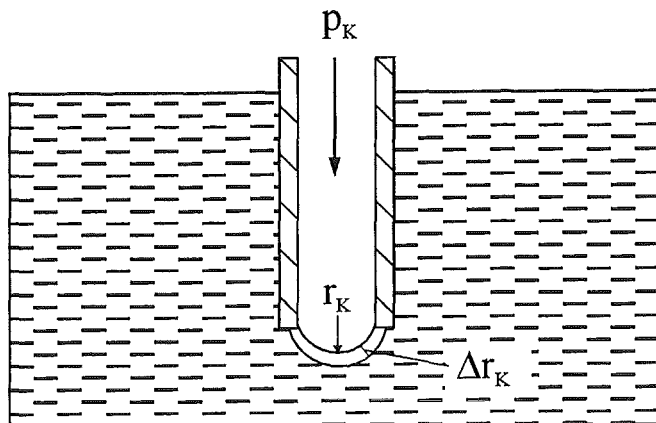
Gleichung 24

In einem mit Flüssigkeit gefüllten Kapillarrohr wirken auf die Flüssigkeitsmoleküle an der Gefäßwand auch die von den Molekülen der Wand ausgeübten Adhäsionskräfte  $F_A$ . Ist die auf ein Flüssigkeitsmolekül ausgeübte Adhäsionskraft sehr viel größer als die in das Flüssigkeitsinnere wirkende Kohäsionskraft  $F_K$ , so breitet sich die Flüssigkeit aus der Wand vollständig aus, sie benetzt die Wand, **Bild 24**.



**Bild 24:** Anhaften von Flüssigkeiten an einer Wand [89,90]

Die Oberfläche steht senkrecht zur resultierenden Kraft  $F_{res}$ . Den in **Bild 24** eingezeichneten Winkel  $\Theta$  zwischen Oberfläche und Wand nennt man den Randwinkel. Der Radius der kugelförmigen Flüssigkeitsoberfläche  $r_K$  hängt vom Randwinkel  $\Theta$  und dem Rohrradius  $R$  ab.



**Bild 25:** Eintauchen eines Kapillarrohres in Flüssigkeit mit der Oberflächenenergie  $\gamma_{LV}$  [89,90]

### 3. Theoretische Grundlagen

**Bild 25** zeigt eine Kapillare, die in eine Flüssigkeit mit der Oberflächenenergie  $\gamma_{LV}$  taucht. Durch Aufwenden eines Druckes  $p_K$  entsteht am Ende der Kapillare eine Blase mit dem Krümmungsradius  $r_K$ . Will man diesen Radius um  $\Delta r_K$  vergrößern, dann muß durch den um  $\Delta p_K$  erhöhten Druck das Volumen um  $\Delta V$  erhöht werden. Diese Arbeit  $\Delta p_K \cdot \Delta V$  ist gleich der Arbeit zur Vergrößerung der Oberfläche  $\gamma_{LV} \cdot \Delta A$ , woraus folgt:

$$\Delta p_K \cdot \Delta V = \gamma_{LV} \cdot \Delta A = \gamma_{LV} [4\pi(r_K + \Delta r_K)^2 - 4\pi r_K^2] \text{ mit } \Delta r_K^2 \ll 2r_K \cdot \Delta r_K$$

$$\Delta p_K \cdot A \cdot \Delta r_K = \Delta p_K \cdot 4 \cdot r_K^2 \cdot \pi \cdot \Delta r_K = \gamma_{LV} \cdot 8\pi r_K \cdot \Delta r_K$$

$$\Delta p_K = \frac{2 \cdot \gamma_{LV}}{r_K}$$

Gleichung 25 [37]

V : Blasenvolumen

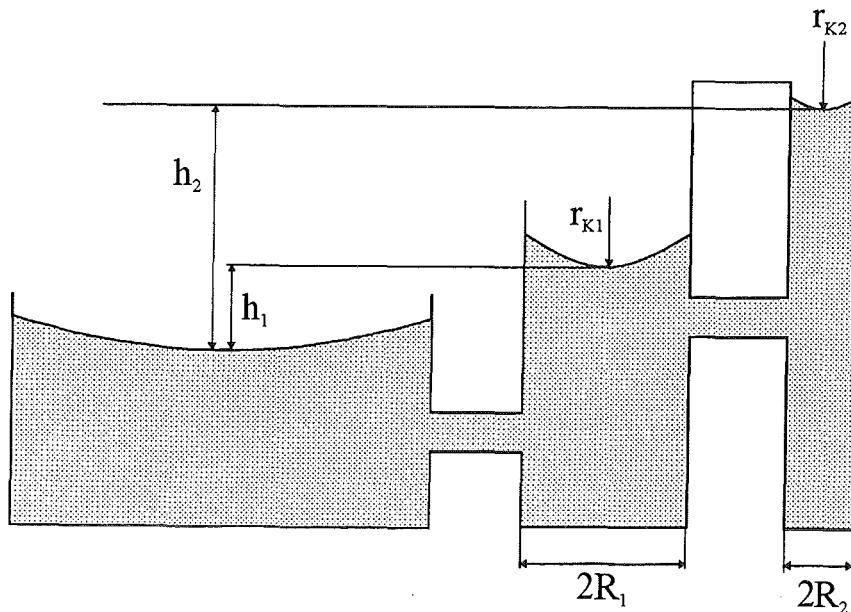
F : Blasenoberfläche

$\Delta p_K$  : Druckerhöhung zur Erhöhung des Radius in einer Blase am Kapillarrohrende

$r_K$  : Radius der kugelförmigen Flüssigkeitsoberfläche

$\gamma_{LV}$  : Oberflächenenergie der Flüssigkeit

Besonders deutlich wird diese Erscheinung, wenn man miteinander verbundene Kapillarrohre betrachtet, **Bild 26**:



**Bild 26 :** Kapillarwirkung in verbundenen Kapillarrohren [89,90]

### 3. Theoretische Grundlagen

In jedem Rohr stellt sich die Flüssigkeit so ein, daß der Schweredruck  $p_s$  und der von der Oberflächenenergie der Flüssigkeit herrührende Druck  $p_K$  sich das Gleichgewicht halten.

$$p_s = h \cdot \rho \cdot g$$

Gleichung 26

- $p_s$  : Schweredruck  
 $h$  : kapillare Steighöhe  
 $\rho$  : Dichte der Flüssigkeit  
 $g$  : Erdbeschleunigung

Für den Randwinkel  $\Theta$  zwischen Gefäßwand und Flüssigkeitsoberfläche gilt nach **Bild 27**:

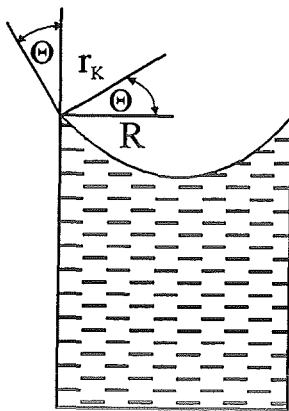


Bild 27: Geometrische Verhältnisse in einer Kapillaren [89,90]

$$\cos \Theta = \frac{R}{r_K}$$

Gleichung 27

Aus dem Druckgleichgewicht folgt:

$$p_K = p_s$$

Gleichung 28

$$\frac{2 \cdot \gamma_{LV}}{r_K} = h \cdot \rho \cdot g$$

$$h = \frac{2 \cdot \gamma_{LV}}{r_K \cdot \rho \cdot g} \quad \text{und mit Gleichung 27}$$

$$h = \frac{2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta}{\rho \cdot g} \cdot \frac{1}{R}$$

Gleichung 29

Abgesehen von den Materialkonstanten hängt die kapillare Steighöhe nur vom Radius des Rohres ab:  $h \sim 1 / R$

Je kleiner der Radius  $R$ , desto größer ist die Steighöhe. Diese Erscheinung ist als Kapillarwirkung bekannt.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Ausgangsmaterialien

#### 4.1.1. Benutzte Pulver

Bei den Untersuchungen dieser Arbeit wurden vier kommerziell erhältliche Pulver eingesetzt:

- |                                                                       |                   |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1. 8 Mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> (YSZ)       | Hersteller TOSOH  |
| 2. 8 Mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> (UNITEC 02) | Hersteller UNITEC |
| 3. 8 Mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> (UNITEC 05) | Hersteller UNITEC |
| 4. NiO                                                                | Hersteller BAKER  |

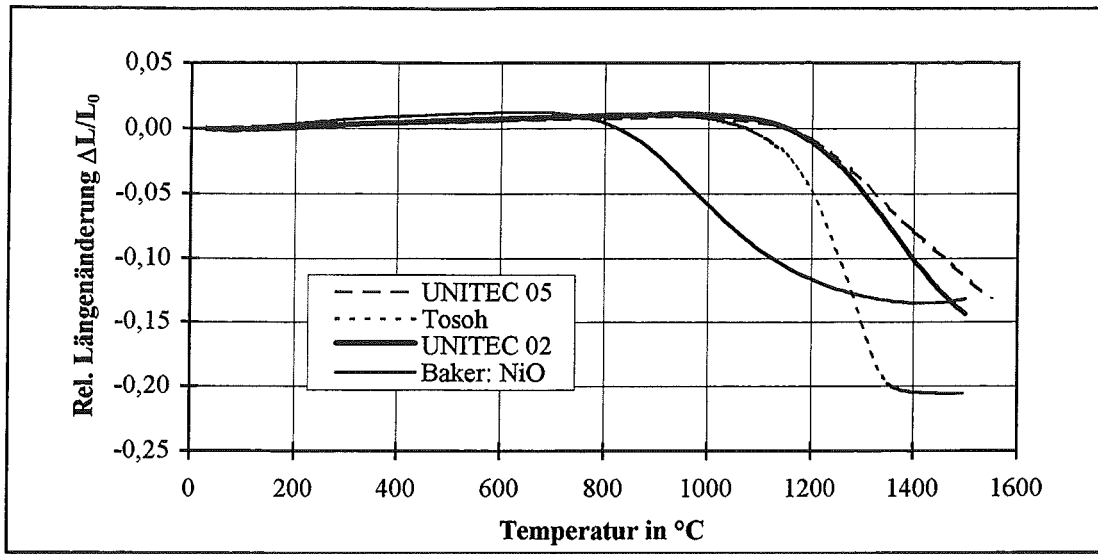
**Tab. IV** gibt einen Überblick über die verwendeten Pulver. Die spezifische Oberfläche wurde durch Adsorption von Stickstoff unter Verwendung des Gerätes „ARAMETER“ der Firma STRÖHLEIN bestimmt.

Tab. IV: Überblick über die verwendeten Pulver

Probe	Firma	TGV d <sub>50</sub> [µm]	Morphologie	spezifische Oberfläche mit B.E.T. gemessen [m <sup>2</sup> /g]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
YSZ	TOSOH	nanokristallines Pulver, das immer in Agglomeraten vorliegt	kugelförmige Agglomerate	13,5	5,9
YSZ	UNITEC 02	0,65 (Herstellerangabe)	kantig	9,9 (Herstellerangabe 7)	5,9
YSZ	UNITEC 05	1,5 (Herstellerangabe)	kantig	3,7 (Herstellerangabe 4)	5,9
NiO	BAKER	0,35 gemessen mit SHIMADZU SA-CP3	gerundet	3,2	6,67

Das Schrumpungsverhalten der Pulver wurde mit einem Dilatometer (402 E) der Firma Netzsch untersucht, **Bild 28**.

Es ist leicht zu erkennen, daß das TOSOH-Pulver die höchste Sinteraktivität im Vergleich zu den zwei anderen YSZ-Pulvern besitzt. Es ist daher ideal für die Herstellung dichter Materialien. Die beiden UNITEC-Pulver sind für poröse Bauteile geeigneter, da sie höhere Temperaturen (>1400°C) zum Aussintern benötigen.



**Bild 28:** Schrumpfungsverhalten der eingesetzten Pulver

### 4.1.2. Verwendete Lösungsmittel

Als Lösungsmittel zur Herstellung von Folienschlickern wurden je nach Löslichkeit der eingesetzten Binder und unterschiedlichem Trocknungsverhalten folgende Lösungsmittel eingesetzt (vgl. Tab. II):

Toluol (Fa. Merck); Isopropanol (Fa. Riedel de Haen); Methylethylketon (Fa. Merck), Ethanol, 96%, mit 1% Petroläther vergällt, (Fa. Merck); Butanol (Fa. Merck); Propanol (Fa. Riedel de Haen) und Cyclohexanon (Fa. Merck).

Mit Hilfe von Lösungsmittelmischungen wurde versucht, den Dampfdruck des Lösungsmittels so einzustellen, daß ein rißfreies Trocknen der Folien gewährleistet werden konnte (siehe dazu Tab. II).

### 4.1.3. Getestete Dispersionsmittel für unterschiedliche Lösungsmittel

Bei der Herstellung poröser Folien wurden unterschiedliche Pulver, Lösungsmittel und Binder eingesetzt. Für jeden Schlicker mußte das optimale Dispersionsmittel gefunden werden. Deshalb mußten ständig neue Dispersionsmittel getestet werden. Hilfestellung leisteten hier Literaturangaben und Erfahrungswerte. Folgende Dispersionsmittel wurden je nach Pulver und Lösungsmittel getestet, Tab. V:

Tab. V: Getestete Dispersionsmittel

Dispersionsmittel	Molmasse [g/mol]	Siedepunkt [°C]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Lieferant
Ölsäure	282	260	0,89	Fa. Merck
Triolein	884	235	0,92	Fa. Fluka
Menhaden Fischöl	-	-	0,93	Fa. Sigma
Phtalsäure-bis-2-ethylhexylester (PHE)	390	202	0,93	Fa. Riedel de Haen
Benzylbutylphthalat (BBP)	312	250	1,12	Fa. Merck

Ölsäure ist eine einfach ungesättigte Fettsäure (nur eine C=C Bindung). Fischöl ist ein natürliches Produkt aus einer Mischung von verschiedenen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, benannt nach dem einzigen Vorkommen bestimmter Fische im Lake Menhaden in Neufundland. Eines der Bestandteile ist Triolein (Ölsäureglycerid). Triolein ist ein in natürlichen Fetten und Ölen vorkommender Ester aus Ölsäuren und Glycerin. Da es chemisch herstellbar ist, sollte es dem Naturprodukt Fischöl bei gleich guter Wirkung vorgezogen werden.

Benzylbutylphthalat wird hauptsächlich als Plastifizierer eingesetzt. Erfahrungswerte zeigten jedoch bei einigen Pulvern eine disperse Wirkung. Daher wurde BBP teilweise zusätzlich zu den in der Literatur beschriebenen Dispersionsmitteln untersucht.

#### 4.1.4. Verwendete Binder und ihre Eigenschaften

Beim Foliengießen dichter Folien finden hauptsächlich Polyvinylbutyrale als Binder technische Anwendung. Polyvinylbutyrale werden aus Polyvinylacetaten der verschiedensten Molekülgrößen, die zu Polivinylalkoholen hydrolysiert werden, durch Polymerisation hergestellt. Durch die Umsetzung des Polyvinylalkohols mit Butyraldehyd entsteht das Acetal. Die Kondensation wird in Gegenwart saurer Katalysatoren durchgeführt. Hierbei läuft die Butyralisierung jedoch nicht 100%ig ab. Daher enthält Polyvinylbutyral immer einen gewissen Anteil an Hydroxylgruppen (-OH). Aus dem vorgeschalteten Hydrolyseprozeß des Polyvinylacetates zum Polyvinylalkohol bleibt ein kleiner Teil an Acetylgruppen übrig, der auch im Polyvinylbutyral erhalten bleibt. Je nach Anteil dieser Elemente im Polyvinylbutyral werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften geprägt. Der Polymerisierungsgrad übt auf die Viskosität in Lösung einen großen Einfluß aus. Er bestimmt auch weitestgehend die Löslichkeit, die Filmeigenschaften sowie die Kombinations- und Reaktionsfähigkeit. Polyvinylbutyrale sind thermoplastisch. Durch Vernetzung oder Kombination mit Hartharzen, wie Phenol-

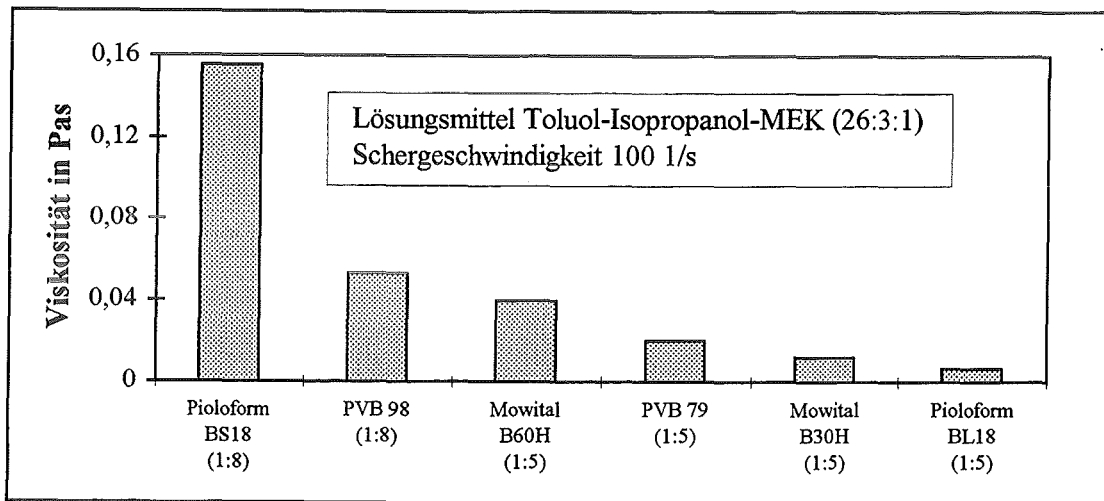
#### 4. Experimenteller Teil

formaldehydharz, läßt sich die Thermoplastizität jedoch zurückdrängen oder ganz aufheben.

Folgende Polyvinylbutyrale wurden in dieser Arbeit untersucht:

Mowital B-30-H	Hoechst
Mowital B 60-H	Hoechst
Pioloform BL 18	Wacker-Chemie
Pioloform BS 18	Wacker-Chemie
Butvar B 79 (kurz PVB79)	Monsanto
Butvar B 98 (kurz: PVB98)	Monsanto

Die Produkte Mowital B-30-H, Pioloform BL 18 und Butvar B 79 sind niedrig-, Mowital B 60-H, Pioloform BS 18 und Butvar B 98 hochpolymerisiert. Alle Binder werden als rieselfähiges, weißes Pulver angeliefert. Je höher der Polymerisierungsgrad, desto höher ist die Viskosität der Binderlösung, **Bild 29**.



**Bild 29:** Viskosität der untersuchten Polyvinylbutyrale

In Klammern ist das Mischungsverhältnis zwischen Binder und Lösungsmittel angegeben.  
(1:8) bedeutet 1 Gew.% Binder und 8 Gew.% Lösungsmittel

Als Porenbildner wurden u.a. Phenolformaldehydharze untersucht. Phenolformaldehydharz (Handelsname Bakelite) wird durch Polykondensation von Phenol und Formaldehyd gewonnen. Hierbei werden Kettenmoleküle gewonnen, die bei Abkühlung zu Harz erstarren.

Phenolformaldehydharz tritt in drei Zuständen auf:

## 4. Experimenteller Teil

---

### 1. A-Zustand: Resol

Resole entstehen beim ersten Schritt der Phenolharz-Polykondensation. Die Kettenmoleküle von mittlerem Polymerisationsgrad sind nicht vernetzt. Resole sind schmelzbar und löslich und bilden sich während der Erwärmung auf etwa 100°C.

### 2. B-Zustand: Resitol

Die Kettenmoleküle von höherem Polymerisationsgrad beginnen zu vernetzen. Resitole sind nur noch quellbar und in der Wärme teigig. Sie bilden sich während der weiteren Erwärmung auf etwa 120°C.

### 3. C-Zustand: Resit

Resite bilden sich bei längerem Halten bei etwa 160°C. Durch weitgehende Vernetzung härten sie aus. Nach dem Aushärten sind sie nicht mehr löslich und auch durch Erwärmen nicht mehr erweichbar. Nach dem Härten verhalten sie sich duroplastisch [91].

Phenolharze vom Novolaktyp sind ohne Härtezusatz nicht härtbar, jederzeit schmelzbar und in organischen Lösungsmitteln löslich. Zur Härtung von Novolaken wird am häufigsten Hexamethylentetramin (kurz Hexa) verwendet, das ab ca. 100°C mit dem Novolak unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Dimethylenamin- und Methylenbrücken reagiert. Hexa ist nicht in Alkoholen löslich. In organischen Schlickern können Novolake daher nur ohne Hexa eingesetzt werden. Neben einem Novolak werden daher zwei hexafrei-härtende Phenolformaldehydharze, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, untersucht. Dies sind die Harze 1708 DF und 9282 FP der Firma Bakelite Harze, **Tab. VI**.

Tab. VI: Herstellerangaben der untersuchten, härtenden Phenolformaldehydharze

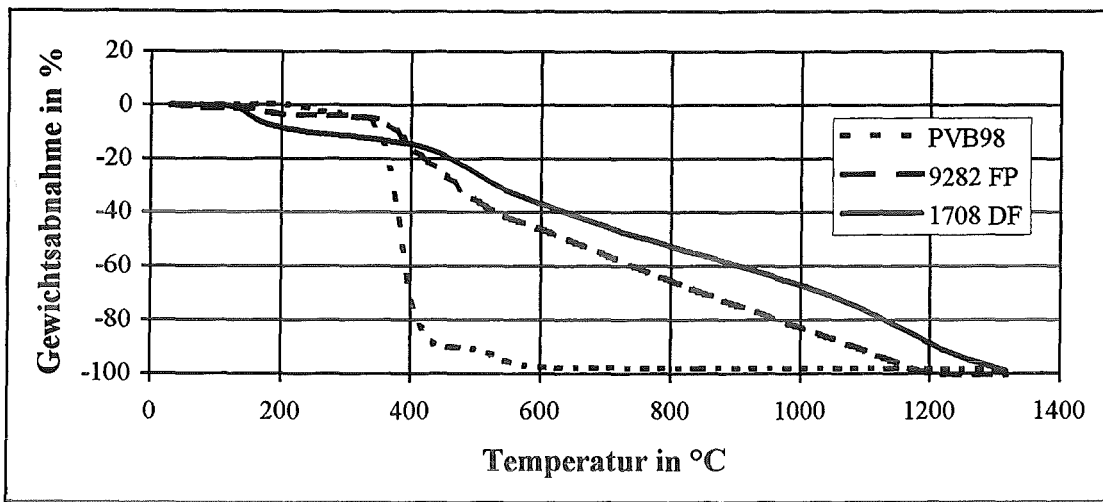
Harz	1708 DF	9282 FP
Schmelzbereich	55 - 65°C	82 - 92°C
Härtebeginn	70°C	70°C
Aushärtung	180 - 200°C	180 - 200°C

Die verwendeten Phenolformaldehydharze besitzen eine gelbe bis braune Farbe und werden als pulverförmige Feststoffe angeliefert. Bei Temperaturbehandlung werden sie zuerst weich, bevor die Vernetzung und das damit verbundene Härten beginnt. Eigene Beobachtungen an gepressten Harzpellets zeigen, daß das Harz 1708 DF innerhalb von 2h bei 120°C schon sehr stark gehärtet ist, während das Harz 9282 FP nach 17h bei 200°C noch nicht ganz aushärtet.

#### 4. Experimenteller Teil

Eine thermogravimetrische Untersuchung mit dem Gerät STA 409 der Firma Netzsch zeigt, daß die Zersetzung der Harze im Vergleich zum Polyvinylbutyral PVB 98 viel langsamer erfolgt und zu höheren Temperaturen hin verschoben ist, **Bild 30**.

Bei der Interpretation der Thermogravimetrie muß hier die kleine Oberfläche der gemessenen Probe berücksichtigt werden. Gemessen wurde jeweils ein Probenkörper mit einem Volumen in der Größenordnung von 50 mm<sup>3</sup>. In keramischen Folien werden die Binder feinst dispergiert. Durch die große Oberfläche verhalten sie sich daher im Foliengefüge anders. Darauf wird später genauer eingegangen.



**Bild 30:** Thermogravimetrie der eingesetzten Binder

Phenolformaldehydharze können plastifiziert werden. Hierzu wird oft Polyvinylbutyral benutzt. Das Gewichtsverhältnis von Harz zu Polyvinylbutyral liegt zwischen 95:5 und 70:30 [92].

##### 4.1.5. Eingesetzte Plastifizierer

Die Plastifizierer müssen im Lösungsmittel löslich und mit dem Binder kompatibel sein. Benzylbutylphtalat ist zu 100% kompatibel mit Polyvinylbutyral-Bindern und zu 50% mit Phenolformaldehydharzen [93] und wird daher bei den in dieser Arbeit hergestellten Schlickern hauptsächlich eingesetzt.

Polyethylenglycol und Phtalsäure-bis-2-ethylhexylester haben ebenfalls plastifizierende Wirkung, dienen aber bei den hergestellten Schlickern mehr der besseren Löslichkeit der getrockneten Folie von der Trägerfolie. **Tab. VII** faßt die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Plastifizierer zusammen.

## 4. Experimenteller Teil

Tab. VII: Eingesetzte Plastifizierer

Plastifizierer	Molmasse [g/mol]	Siedepunkt [°C]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Lieferant
Benzylbutylphthalat (BBP)	312	250	1,12	Fa. Merck
Phtalsäure-bis-2-ethylhexylester (PHE)	390	202	0,93	Fa. Riedel de Haen
Polyethylenglycol 400 (PEG)	400	>300	1,25	Fa. Merck

### 4.2. Herstellung keramischer Folien durch Foliengießen

#### 4.2.1. Mahlen und Mischen

In einer Polyethylenflasche werden Pulver, Lösungsmittel und Dispersionsmittel unter Zugabe von runden ZrO<sub>2</sub>-Mahlkugeln (TOSOH) im Mischer T 2 C der Firma TURBULA gemischt und zum Teil weiter gemahlen.

Durch Umstülpkinematik wird der Schlicker im Arbeitsbehälter durch Antrieb über zwei Gelenkbügel einem dreidimensionalen Bewegungsvorgang unterworfen. Das Zusammenwirken der dreidimensionalen Bewegungsart führt dazu, daß der Schlicker andauernd in zwei sich wechselweise vertauschende, pulsierende Wirbel versetzt wird. Die Intensität des Mischprozesses kann durch Änderung der Drehzahl und des Füllungsgrades der Kugeln im Behälter beeinflusst werden.

In einem zweiten Arbeitsschritt werden Binder und Plastifizierer zugegeben und mit der Suspension vermischt. Die Reihenfolge der Zugabe spielt eine große Rolle, da ständig Platzwechselfvorgänge an der Folienoberfläche stattfinden können.

#### 4.2.2. Entlüften

Vor dem Gießen muß der Schlicker entlüftet werden. Bei Schlickern, die nur Polyvinylbutyral als Binder enthalten, reicht meist ein Entlüftungsvorgang im Ultraschallbad (Sonorex Super, 250 Watt) von ca. 20 min aus. Entlüften im Ultraschallbad ist für organische Schlicker von Vorteil, da hierbei nur relativ wenig Lösungsmittel verdampft. Ein höherer Anteil der organischen Komponenten durch Zugabe von Phenolformaldehydharz erfordert jedoch ein Entlüften unter Vakuum, bei gleichzeitigem Rühren. Ein Vakuum von 5 mbar hat sich als ausreichend erwiesen. Der auftretende Lösungsmittelverlust wurde schon vor dem Entlüftungsvorgang dem Schlicker zugefügt.

Beim Einfüllen in den Gießschuh werden angetrocknete Schlickerteilchen und Schmutzteilchen durch ein feines Sieb herausgefiltert.

### 4.2.3. Gießen

Für die Folienherstellung wird in dieser Arbeit ein diskontinuierlich arbeitendes Laborgerät der Firma Netzsch verwendet, **Bild 31**.

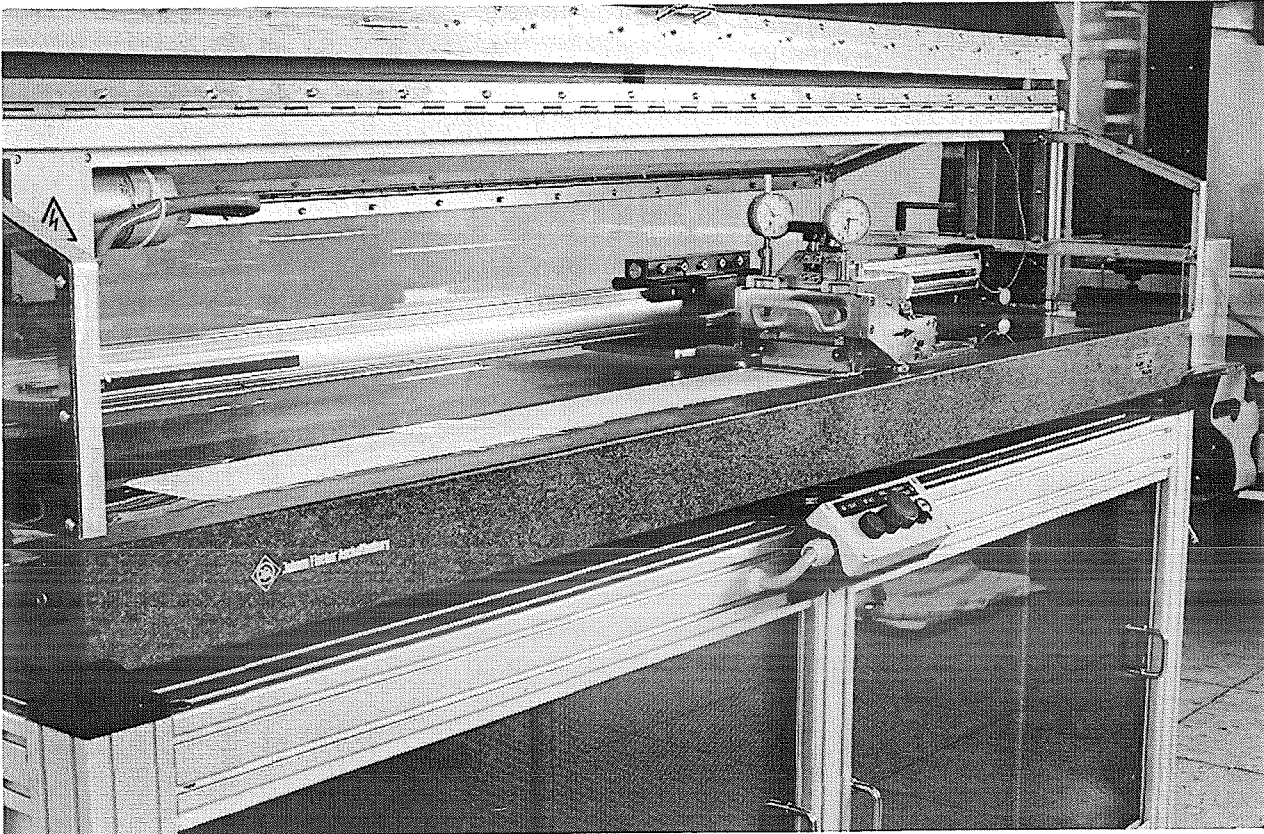


Bild 31: Labor-Foliengießbank der Firma Netzsch

Es besteht aus einer feinstgeläpten, 1,50 m langen Hartgesteinunterlage, die auf einen Aluminiumrahmen montiert ist. Der Gießschuh, **Bild 32**, kann mit einer Geschwindigkeit von 0 - 45 mm/s verfahren werden. Der Gießbehälter wird mit einem Deckel abgedeckt, um ein merkliches Austrocknen des Schlickers vor dem Ende des Gießvorgangs zu verhindern. Am Behälter kann die Durchflußmenge des Schlickers durch die Einstellung der Spaltöffnung festgelegt werden. Das Messer kann ebenfalls mit Stellspindeln in der Höhe verändert werden, so daß es dadurch möglich ist, die Foliendicke zu variieren. Die Messerhöhe kann mit Hilfe von Meßuhren genau eingestellt werden. Beim verwendeten Laborgerät müssen Verfahrensgeschwindigkeit und Spaltöffnung manuell geregelt werden. Daher bedarf es einiger Erfahrung, Folien gleichmäßiger Dicke zu gießen. Industriell wird dieser Prozeß über Sensoren geregelt.

Um die gegossene Folie vom Untergrund zu lösen, benutzt man eine mit Kunstharz beschichtete Polyesterfolie (Hersteller: Hoechst) als Trägerfolie.

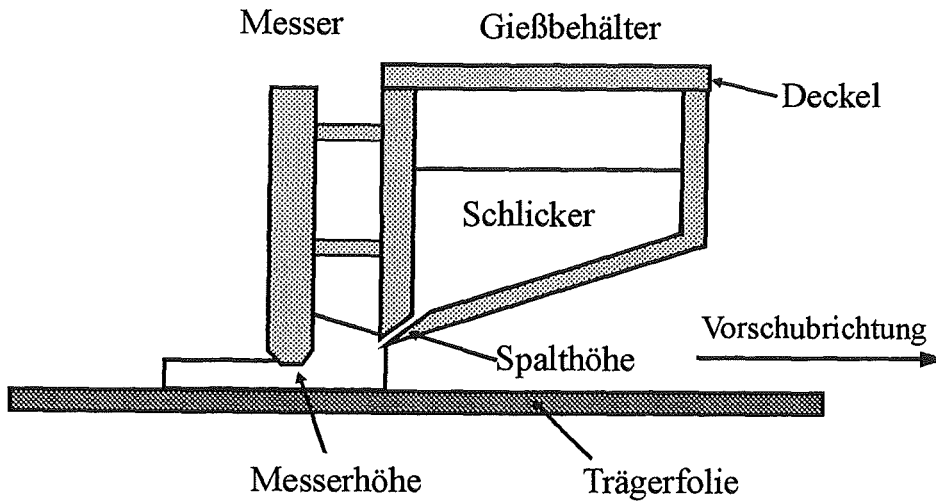


Bild 32: Gießschuh der Foliengießbank

### 4.2.4. Trocknen und Härten

Folien mit Polyvinylbutyral trocknen bei Raumtemperatur an Luft. Die Raumtemperatur konnte zur Zeit der Versuche nicht geregelt werden. Es kann daher nur annähernd von einer Temperatur zwischen 20 und 25°C gesprochen werden. Je nach Foliendicke (Messerhöhe) konnten die Folien nach 2-8h von der Trägerfolie gelöst werden.

Folien mit hohen Anteilen von Phenolformaldehydharz wurden zuerst 20h bei RT, dann 20h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Trockenschrank bei 200°C mindestens 5h gehärtet. Das aufwendige Trocknen ist darin begründet, daß die gegossene Folie nicht auf der Trägerfolie unter höherer Temperatur getrocknet werden konnte. Erst nach 20h war sie soweit angetrocknet, daß sie mit der Trägerfolie von der Gießbank abgenommen werden konnte, um sie im Trockenschrank bei höherer Temperatur zu trocknen.

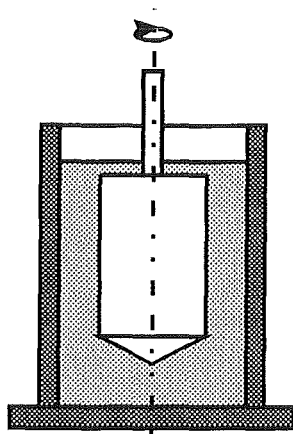
Da die Schlickerzusammensetzung zur Herstellung poröser Folien immer wieder variiert wurde, ist auf eine Optimierung der Trocknung weitestgehend verzichtet worden. Nur bei auftretenden Trocknungsrissen wurde die Trocknung an den neuen Schlicker angepaßt.

### 4.2.5. Sintern

Gesintert wurden alle Proben in geschlossenen Kammeröfen der Firma NABOTHERM mit interner Regelung. Die Ofentemperatur wurde mehrfach mit einem zusätzlich eingebauten Thermoelement überprüft. Es wurde versucht, alle Proben einer Versuchsreihe im gleichen Ofen durchzuführen, da Sinterergebnisse zeigten, daß das Kammer-volumen des Ofenraums auf die Temperaturverteilung und die entstehende Gas-atmosphäre einen erheblichen Einfluß hat. Ausnahmen werden in dieser Arbeit explizit erwähnt.

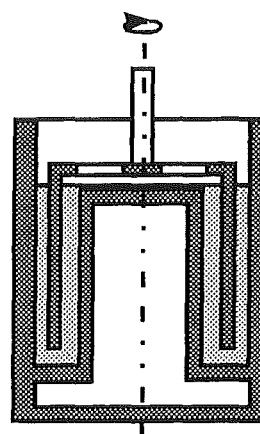
### 4.3. Messungen mit dem Viskosimeter

Viskositätsmessungen wurden mit dem Rotationsviskosimeter Viscolab LC 10 der Firma Physica durchgeführt, das nach dem Searle-Prinzip arbeitet. Regressionen konnten mit der Software VS 100, Version 3.71, berechnet werden. Bei jeder Messung wurde der Schlicker bzw. die Suspension zuerst vorgeschert, um Luft einschließen zu entfernen und ungleiche Höhenverteilungen im Meßspalt auszugleichen. Zusätzlich fand ein Tempera-turausgleich zwischen Schlicker und Meßzylinder statt, dessen Temperatur auf 25°C über einen Thermostaten geregelt wurde. Durch Vorscherung und anschließende Ruhephase haben alle Meßflüssigkeiten den gleichen Ausgangszustand. Die Schlicker-viskosität wird mit dem Meßbecher Z3 bestimmt, die Viskosität der Bindersysteme mit Z1, um die geeigneten Meßbereiche auszunutzen. Füllmenge beider Meßbecher ist 17 ml, **Bild 33.**



Z3

Schergeschwindigkeit	0 - 1032 1/s
Schubspannung	34 - 1141 Pa
Viskosität	0,02 - 120 Pas



Z1

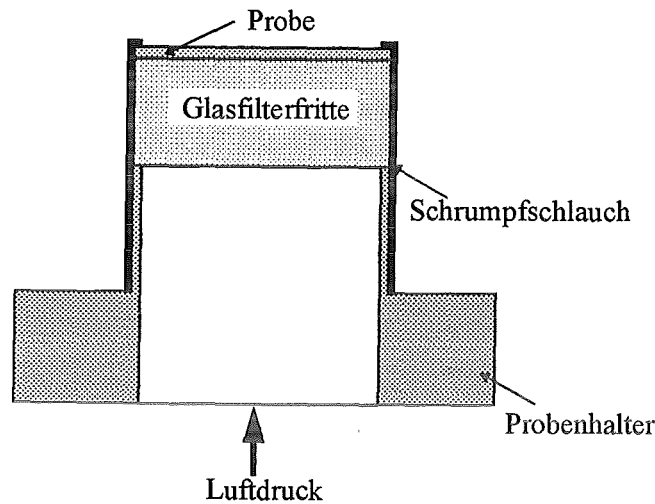
Schergeschwindigkeit	0 - 4031 1/s
Schubspannung	2 - 67 Pa
Viskosität	0,001 - 1 Pas

**Bild 33:** Meßbecher des Rotationsviskosimeters Viscolab LC 10

### 4.4. Messung der Permeabilität

Die Gasdurchlässigkeit der hergestellten Proben wurde mit dem Durchlässigkeitsprüfapparat Typ PDU der Firma GEORG FISCHER bestimmt.

Hierzu wurden Proben mit bestimmter Geometrie ( $\varnothing$  20 mm) hergestellt. Diese wurden auf den Probenhalter aufgelegt und rundherum mit einem Schrumpfschlauch abgedichtet. Gesinterte Proben geringer Dicke ( $< 250 \mu\text{m}$ ), die beim Messen fast immer zerbrachen, wurden mit einer Glasfilterfritte unterlegt, **Bild 34**. Jede Probe wurde mindestens dreimal neu abgedichtet und gemessen. Von einer Foliencharge wurden drei Proben zur Permeabilitätsmessung hergestellt.



**Bild 34:** Messung der Permeabilität

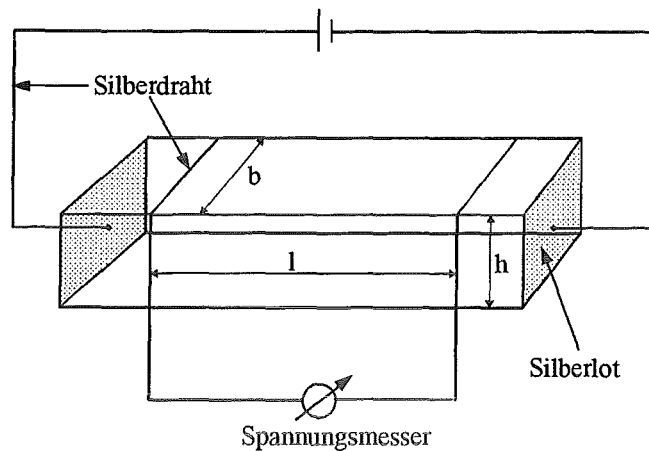
Die Durchlässigkeit wird nach der **Regel von Darcy** (Gleichung 21) bestimmt. Gemessen wird die Zeit  $t$ , in der das Gasvolumen  $V$  durch die Probe fließt.

Bei der Glasfilterfritte alleine betrug diese Zeit 32 s, während sie bei den zu messenden Proben zwischen 1200 und 13000 s lag. Daher konnte der Widerstand der Glasfilterfritte vernachlässigt werden.

Das Gasvolumen  $V$ , das durch die Probe in der Zeit  $t$  fließt [ $t$  in min], beträgt  $1000 \text{ cm}^3$ , die Fläche der Probe  $3,14 \text{ cm}^2$  und die Druckdifferenz  $\Delta p$  auf beiden Seiten der Probe  $10 \text{ cmWS}$ , das entspricht  $0,009866 \text{ bar}$ . Die Höhe  $h$  entspricht der Foliendicke, die bei jeder Probe gemessen werden muß. Aus der Gasdurchlässigkeitszahl  $G_D$  der Probe in  $\text{cm}^2/(\text{cmWS} \cdot \text{min})$  wird nach Gleichung 22 die spezifische Gasdurchlässigkeit durch Multiplikation mit dem Faktor 3,08 bestimmt und in nPm angegeben.

#### 4.5. Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Proben mittels 4-Punkt-Gleichstrommessung

Es gibt sehr unterschiedliche Meßverfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Die 4-Punkt-Gleichstrommessung hat den Vorteil, daß der Widerstand der Kontaktierungsdrähte nicht gemessen wird. Dies ist besonders dann von Bedeutung, wenn die zu messenden Proben selbst einen hohen Widerstand aufweisen. Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit werden quaderförmige Probenkörper gefertigt, **Bild 35**. Kontaktiert wurden die gemessenen Proben mit Silberdraht und Silberlot, das vor der Messung 30 min ausgeglüht wurde.



**Bild 35:** Meßprinzip zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Der Widerstand  $R$  berechnet sich aus:

$$R = \frac{l}{\sigma \cdot A} = \frac{l}{\sigma \cdot b \cdot h} \quad \text{Gleichung 30}$$

Hierbei bedeuten:  $l$  = Abstand zwischen den Elektroden

$b$  = Probenbreite

$\sigma$  = elektrische Leitfähigkeit

$A$  = Stromdurchgangsfläche

$h$  = Foliendicke

Gemessen wird die Spannung [V] über den Weg  $l$  bei konstantem Strom [A]. Der Widerstand  $R$  kann aus dem Ohmschen Gesetz (Gleichung 31) bestimmt werden.

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Gleichung 31}$$

Für die elektrische Leitfähigkeit gilt damit:

$$\sigma = \frac{l}{h \cdot b} \cdot \frac{I}{U} \quad \text{Gleichung 32}$$

### 5. Ergebnisse und Diskussion

#### 5.1. Ausgangssituation

Fast alle Veröffentlichungen über das Foliengießen beschreiben die Herstellung dichter Folien. Für den Keramiker sind Poren in Bauteilen im allgemeinen unerwünscht, da sie zur Schwächung der mechanischen Festigkeit führen. Ist doch eine Porosität für ein bestimmtes Anforderungsprofil gefordert, erreicht man diese durch Sintern bei niedrigeren Temperaturen. Mit der Fertigung von keramischen Folien offener Porosität betritt man für das Foliengießverfahren ein ziemlich neues Entwicklungsfeld. Bei allen Experimenten zur Herstellung gasdurchlässiger Folien wurde sich an den Meßergebnissen von Coat-Mix-Substraten orientiert, die sich in Brennstoffzellenstacks der Erprobungsphase sehr gut bewährt haben. Die schwierige und komplizierte Automatisierbarkeit des Coat-Mix-Verfahrens macht für eine Produktion hoher Stückzahlen einen Verfahrenswechsel zum Foliengießen sinnvoll.

##### 5.1.1. Porosität durch Variation des Ausgangspulvers

Bis zum Beginn dieser Arbeit wurde im Forschungszentrum Jülich das Brennstoffzellenkonzept mit tragendem Elektrolyten verfolgt. In mehrjähriger Entwicklungsarbeit entstand ein Standard für die Herstellung dichter Elektrolyten, Tab. VIII.

Tab. VIII: Standard zur Herstellung dichter Elektrolytfolien aus  $ZrO_2$

- Pulver und 25 Gew.% **Lösungsmittel** ( Toluol-Isopropanol-MEK, TIM im Verhältnis 26:3:1), werden mit 0,6 Gew.% **Dispersionsmittel** (Ölsäure) im TURBULA-Mischer 20 - 25h dispergiert [Mischkugeln ( $\varnothing$  5 und 2 mm aus  $ZrO_2$ ) zu je 30 Gew.%].
- 4,33 Gew.% **Plastifizierer** (Butylbenzylphthalat) werden 2,5h hinzugemischt.
- 5 Gew.% **Binder** (Polyvinylbutyral, d.h. 45 Gew.% in TIM gelöstes PVB werden hinzugegeben und 1,5h aufgemischt.
- Nach Zugabe von 1,7 Gew.% **Plastifizierer** Polyethylenglycol und 1,4 Gew.% **Plastifizierer** Bis-(2-ethylhexyl)-phtalat wird der fertige Schlicker 20h weitergemischt, um eine möglichst homogene Verteilung der einzelnen Komponenten zu erreichen. Im Ultraschallbad wird der fertige Schlicker entlüftet und ggf. ein bis zwei Tage ruhen gelassen, bevor er auf der Gießbank vergossen wird.

Bemerkungen:      Plastifiziereranteil insgesamt 7,5%  
                         Binder und Plastifiziereranteil können je nach Pulver leicht variieren  
                         TIM kann verdampfen und muß ggf. ergänzt werden  
                         Span 85 (Sorbitan-trioleat) kann zur besseren Löslichkeit der Folie von der Trägerfolie eingesetzt werden.

Mit der Einführung des Substratkonzepts wurde ausgehend von diesem Standard-schlicker versucht, ein poröses Substrat mit einer Mischung aus NiO und ZrO<sub>2</sub> herzustellen. Dies geschah empirisch, indem mit unterschiedlich vorbehandelten Pulvern und dem bekannten Schlickerstandard ein Schlicker hergestellt wurde. Der Anteil der organischen Komponenten wurde empirisch optimiert. Variiert wurde zwischen TOSOH- und UNITEC-Pulvern, die unbehandelt oder bei 1200°C bzw. 1300°C kalziniert in Folien eingebaut wurden. Die erreichten Porositätswerte lagen nach dem Sintern bei 1300°C zwischen 5 und 24%. UNITEC-Pulver führte zu höherer Porosität als TOSOH-Pulver, was aus dem untersuchten Schrumpfungsverhalten (vgl. Bild 28) zu erwarten war. Die Mischung zwischen kalzinierten und unbehandelten Pulvern führte zwar zu Porositätserhöhungen, doch waren diese nicht ausreichend, da sich zu diesem Zeitpunkt auch die nötige Sintertemperatur auf 1400°C erhöhte.

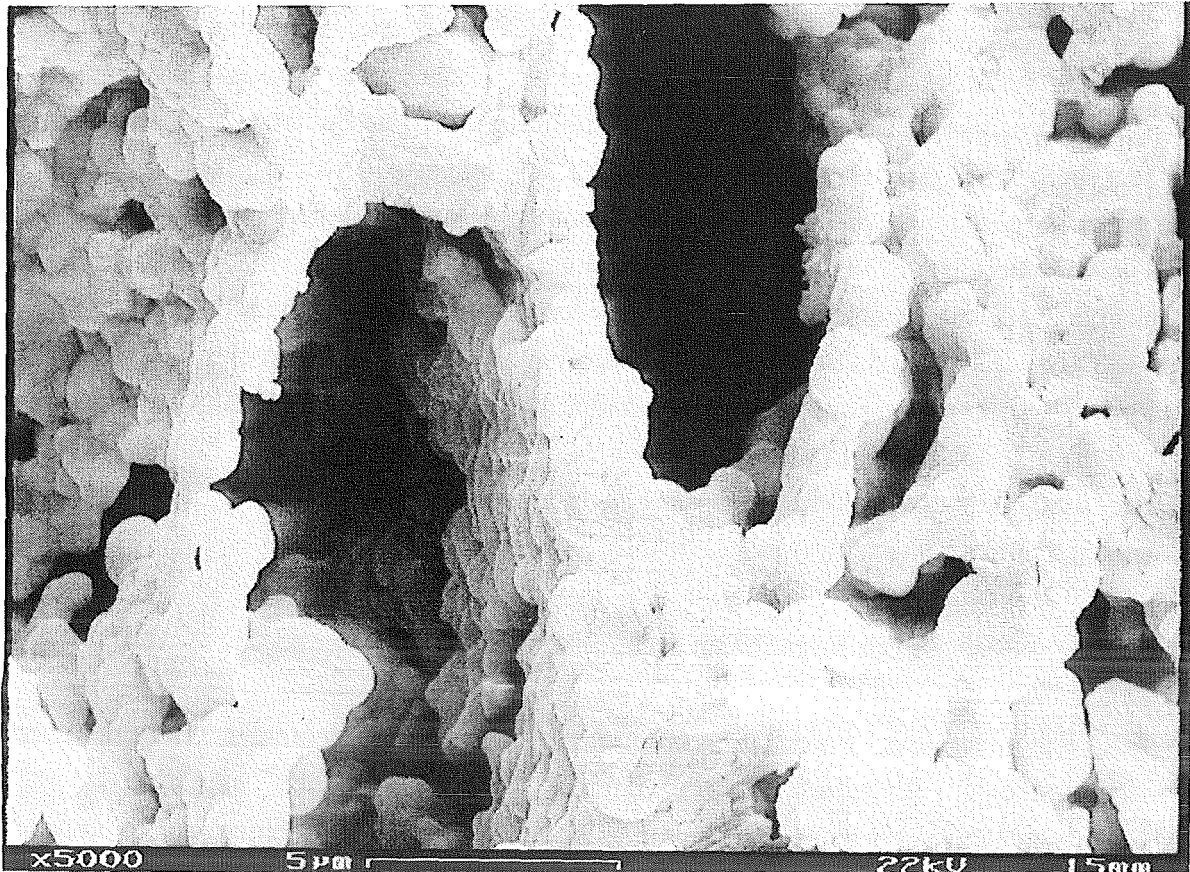
### 5.1.2. Porosität durch Zugabe von Graphitpulver

Zur Erhöhung der Porosität wurde dem Schlicker feinkörniges Graphitpulver (Spektralkohle, Ringsdorff Werke GmbH) zugegeben. Auch hier wurde die Folienherstellung von der Standardzusammensetzung ausgehend empirisch optimiert. Die erreichten Porositätswerte betragen nach dem Sintern bei 1400°C ungefähr 30%.

Parallel zur Substratherstellung durch Foliengießen wurden Substrate durch den Coat-Mix-Prozeß hergestellt. Coat-Mix-Substrate erreichten eine Porosität zwischen 20 und 35%.

Für die Funktion der Brennstoffzelle entscheidend ist jedoch nicht die absolute theoretische Porosität, sondern der Anteil gasdurchlässiger Poren. Die spezifische Gasdurchlässigkeit der Coat-Mix-Substrate liegt zwischen 0,03 und 0,185 nPm, je nach eingestellter Porosität, die spezifische Gasdurchlässigkeit der durch Graphitzugabe hergestellten Folien dagegen nur bei 0,03 nPm.

Bei gleicher Gesamtporosität von 30% ist die spezifische Gasdurchlässigkeit der Coat-Mix-Substrate um den Faktor 4 größer. Der Kohlenstoff erzeugt beim Ausbrennen einen großen Anteil an „Tintenfaßporen“, die stark zur Porositätserhöhung, aber wenig zur Durchlässigkeit beitragen, **Bild 36**.



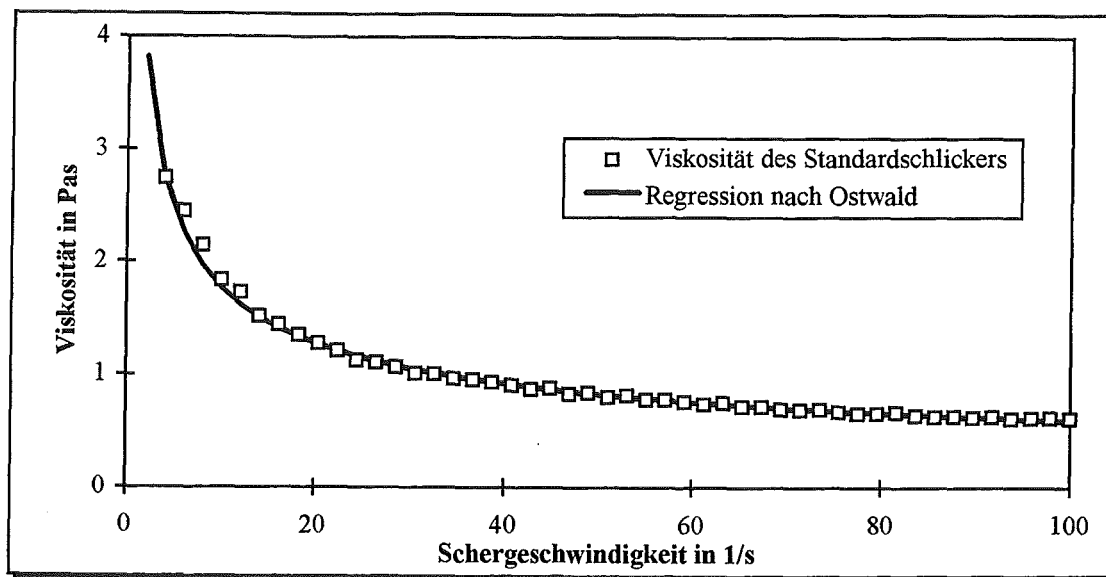
**Bild 36:** REM-Aufnahme einer gesinterten Anodenfolie mit Graphitzusatz, [94].

### **5.2. Untersuchungen von Bindervariationen im standardisierten Schlicker mit Hilfe rheologischer Messungen und deren Einfluß auf die Porosität**

Versuche haben gezeigt, daß mit der Standardzusammensetzung nur sehr bedingt gasdurchlässige Folien hergestellt werden können. Daher war es nötig, neue Wege zu gehen, d.h. den Standard systematisch zu variieren und die organischen Komponenten zu ändern bzw. zu ergänzen. Eine für Entwicklungsarbeiten schnelle und einfache Methode der Schlickercharakterisierung ist die rheologische Untersuchung. Sie hilft, die Wirkung einzelner Komponenten schnell zu erkennen und gibt Rückschlüsse auf das Verhalten der einzelnen Komponenten bzw. deren Wechselwirkung untereinander.

#### **5.2.1. Fließverhalten und Regressionsmodelle für den standardisierten Schlicker**

In **Bild 37** ist die Fließkurve des „Standardschlickers“ (vgl. Tab. VIII) mit TOSOH-Pulver wiedergegeben.



**Bild 37:** Fließkurve des Standardschlickers mit TOSOH-Pulver und die Regression nach dem Modell von Ostwald

Der Schlicker zeigt strukturviskoses Verhalten. Dieses ist auch unbedingt für eine genaue Formgebung unter dem Doctor-Blade-Messer erforderlich (Abnahme der Viskosität unter Belastung). Nach der Belastung steigt die Viskosität wieder an. Das strukturviskose Verhalten wird hauptsächlich vom Binder Polyvinylbutyral bestimmt, der u.a. deswegen für das Foliengießen sehr geeignet ist.

Mathematisch kann das Fließverhalten mit dem Regressionsmodell nach Ostwald beschrieben werden. Die mathematischen Konstanten betragen hierbei  $m = 5,373$  und  $p = 0,522$ . Für das Fließverhalten des Standardschlickers gilt nach mathematischer Regression:

$$\eta_{\text{Ostwald}} = 5,373 * D^{0,522-1}$$

Auch andere Regressionsmodelle geben das Fließverhalten des Schlickers sehr gut wieder. Eine ausgeprägte Fließgrenze konnte nicht ermittelt werden.

### 5.2.2. Einfluß von unterschiedlichen Polyvinylbutyralanteilen auf die Schlickerdispergierung und die Porosität

In einer ersten Versuchsreihe wurden 6 Schlicker mit unterschiedlichem Bindergehalt hergestellt, **Tab. IX**. Es ist untersucht worden, wie sich eine Änderung des Bindergehaltes auf Viskosität, Gießbarkeit und Gefüge bemerkbar macht. Erste Versuche wurden mit reinem  $ZrO_2$  der Firma TOSOH durchgeführt, da die Wirkung von Binder-

anteilen unabhängig vom Pulver untersucht wurde. Erst nach der Erarbeitung erfolgversprechender Zusammenhänge sollte im Hinblick auf die Anode der SOFC auf NiO und ZrO<sub>2</sub> zurückgegriffen werden, da hauptsächlich das ZrO<sub>2</sub> durch sein Schrumpfungsverhalten für die Porenstruktur verantwortlich ist.

Tab. IX: Schlicker aus TOSOH-Pulver mit unterschiedlichem Bindergehalt

Schlicker	PVB in TIM in Gew.%	TIM in Gew.%	BBP in Gew.%	PEG in Gew.%	PHE in Gew.%	Ölsäure in Gew.%
HT1,5PVB	1,5	65	4,33	1,7	1,4	0,6
HT2,0PVB	2,0	65	4,33	1,7	1,4	0,6
HT3,0PVB	3,0	65	4,33	1,7	1,4	0,6
HT5,0PVB	5,0	65	4,33	1,7	1,4	0,6
HT6,0PVB	6,0	65	4,33	1,7	1,4	0,6
HT8,0PVB	8,0	73	4,33	1,7	1,4	0,6

(alle Angaben beziehen sich auf den Pulvergehalt)

Gleichzeitig wurden die Bindersysteme hergestellt, um die relative Viskosität zu messen. Bindersysteme mit 1,5 und 2,0 Gew.% Bindergehalt (bezüglich des Pulvers) konnten mit dem Physica-Viskosimeter nicht gemessen werden, da die Viskosität unterhalb des Meßbereiches lag (weniger Binder bei gleichem Lösungsmittelgehalt).

Bild 38 gibt die relative Viskosität wieder.

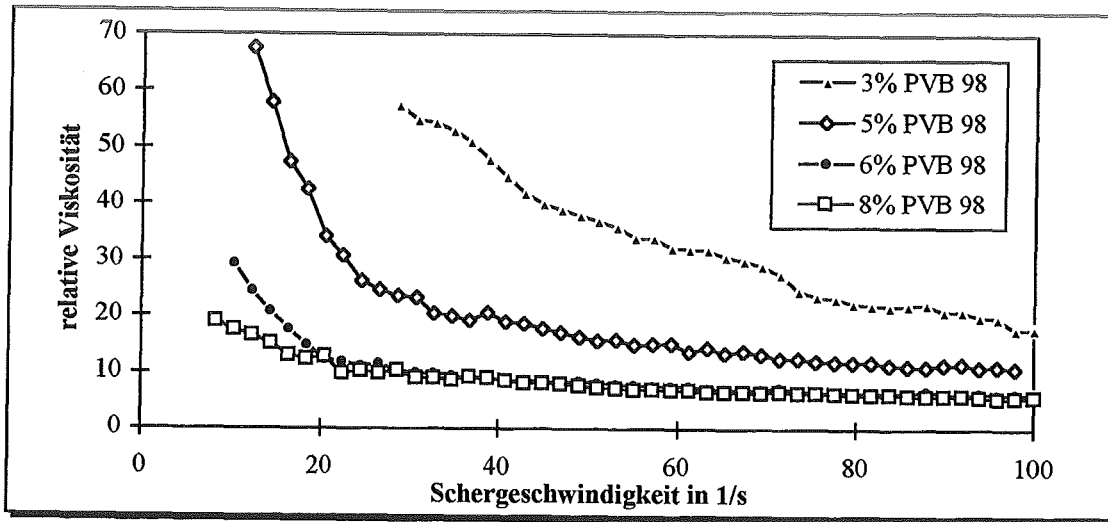


Bild 38: Relative Viskosität von Schlickern aus TOSOH-Pulver mit unterschiedlichem Bindergehalt

Es ist zu erkennen, daß eine Zunahme des Binders die relative Viskosität des Schlickers erniedrigt. Polyvinylbutyral PVB 98 wirkt dispers, hat neben der Binderfunktion auch eine Dispersionsmittelfunktion im Schlicker. Eine Viskositätserhöhung würde bedeuten,

daß sich Agglomerate oder Binderansammlungen bilden. Die Abnahme der relativen Viskosität zeigt, daß Polyvinylbutyral PVB 98 sich im Schlicker gleichmäßig und homogen verteilt. Alle Partikel können gleichmäßig mit Binder umhüllt werden. Es entsteht ein nicht berührendes Netzwerk. Bei weniger Polyvinylbutyral können nicht alle Pulverpartikel mit Binder ummantelt werden. Es kommt zu Inhomogenitäten, die die relative Viskosität erhöhen. Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen von Watanabe et. al. und Sack et. al. überein [77, 79].

Inhomogenitäten im Schlicker führen zu ungleichmäßigem Trocknen und damit zu Defekten in den gegossenen Folien. Beim Verdampfen des Lösungsmittels entstehen Poren, die zu Rissen führen (vgl. Bild 13). Die Messung kann an gegossenen Folien verifiziert werden. Mit nur 3 Gew.% Binderanteil kann keine rißfreie Folie gegossen werden. Gleiches gilt für 1,5 Gew.% und 2 Gew.% Bindergehalt. 5 Gew.% Binder entspricht dem Standardschlicker. Dies ist der Mindestbindergehalt, mit dem handhabbare Folien auf der verwendeten Gießbank defektfrei und reproduzierbar hergestellt werden können.

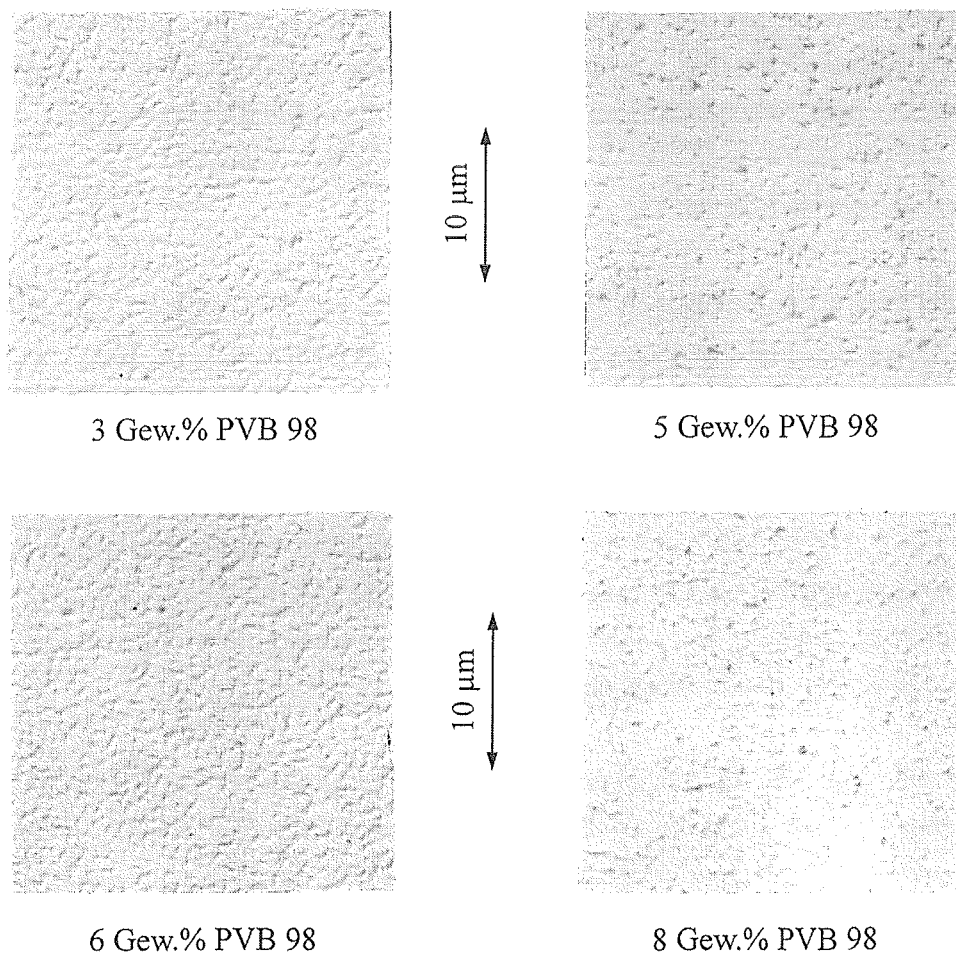
Bei der Entwicklung eines Schlickers für dichte Folien wird versucht, den Bindergehalt möglichst gering und den Feststoffgehalt möglichst hoch zu halten. Daher muß hier der Mindestbindergehalt eingesetzt werden. Bei porösen Folien muß der Bindergehalt möglichst hoch sein, um Poren und Gaskanäle nach dem Ausbrennen zu hinterlassen. Mit 6 Gew.% bzw. 8 Gew.% Binder konnten defektfreie Folien gegossen werden. Die Messungen zeigen, daß 6 Gew.% Binder eine homogenere Partikelverteilung ermöglicht. Eine Erhöhung auf 8 Gew.% bringt keine wesentliche Verbesserung. Die durchgeführten Messungen bestätigen den empirisch ermittelten optimalen Bindergehalt von 5 Gew.% für den Elektrolyt-Standardschlicker.

Es ist also sinnvoll, für Schlicker aus TOSOH-Pulver mindestens 6 Gew.% Binder zu verwenden. Durch einen etwas höheren Binderanteil wird die Rißgefahr beim Trocknen der „grünen“ Folien herabgesetzt. Negativ kann sich zuviel Binder jedoch beim Ausbrennen bemerkbar machen. Dieser negative Einfluß konnte aber bei den untersuchten Folien mit 8 Gew.% Binder nicht festgestellt werden.

Eine Erhöhung des Binderanteils auf 12 bzw. 24 Gew.% erlaubt das Gießen einer homogenen Folie, macht aber das defektfreie Ausbrennen des Binders unmöglich. Polyvinylbutyral ist ein Thermoplast, der bei Temperaturzunahme zuerst weich und klebrig, dann flüssig wird. Ein zu hoher Binderanteil in der Folie führt beim Sintern zum Festkleben auf der Unterlage. Der Binder zieht sich zusammen. Ist der Binderanteil zu

hoch, deformiert sich die Grünfolie so stark, daß es beim Ausbrennen des Binders automatisch zu Rissen kommt.

Nach der Sinterung mit 2K/min auf 1300°C und einer Haltezeit von 3h waren alle Proben gasdicht, wie die Schliffbilder, **Bild 39**, zweifelsfrei zeigen. Gesintert wurde anfangs bei 1300°C, da dies die niedrigste Temperatur ist, bei der das Dichtsintern des Elektrolyten aus  $ZrO_2$  möglich ist. Bei allen Überlegungen steckt immer der Einsatz des  $ZrO_2$ -Pulvers im Cermet einer SOFC-Anode. Die Sintertertemperatur geht vom „Cofiring“ (d.h. dem gleichzeitigen Endsintern) von Elektrolyt und Anodensubstrat aus. Entwicklungen in der Anodenbeschichtung mit einem Elektrolyten zeigten, daß die Sintertertemperatur auf 1400°C erhöht werden muß, um den Elektrolyten gasdicht herzustellen.



**Bild 39:** Schliffbilder von Folien aus TOSOH-Pulver mit unterschiedlichem Bindergehalt nach der Sinterung bei 1300°C

Eine Variation des Bindergehalts von 3 Gew.% auf 8 Gew.% führt bei reinem TOSOH-Pulver zu keiner erkennbaren Änderung der Mikrostruktur. Alle Folien sind dicht.

### 5.2.3. Einfluß von Polyvinylbutyralen mit unterschiedlichem Polymerisierungsgrad auf die Schlickerdispergierung und die Porosität

In einer zweiten Versuchsreihe wurden 6 Schlicker mit unterschiedlichen Bindern hergestellt. Dies waren Mowital B-30-H, Mowital B 60-H, Pioloform BL 18, Pioloform BS 18, PVB98 und PVB79. Hier wurde der unterschiedliche Polymerisierungsgrad von Polyvinylbutyralen auf die Schlickerherstellung und das Foliengefüge untersucht.

Alle Schlicker wurden mit 5 Gew.% Binderanteil hergestellt, **Tab. X**.

**Tab. X:** Schlicker aus TOSOH-Pulver mit unterschiedlichen Bindern

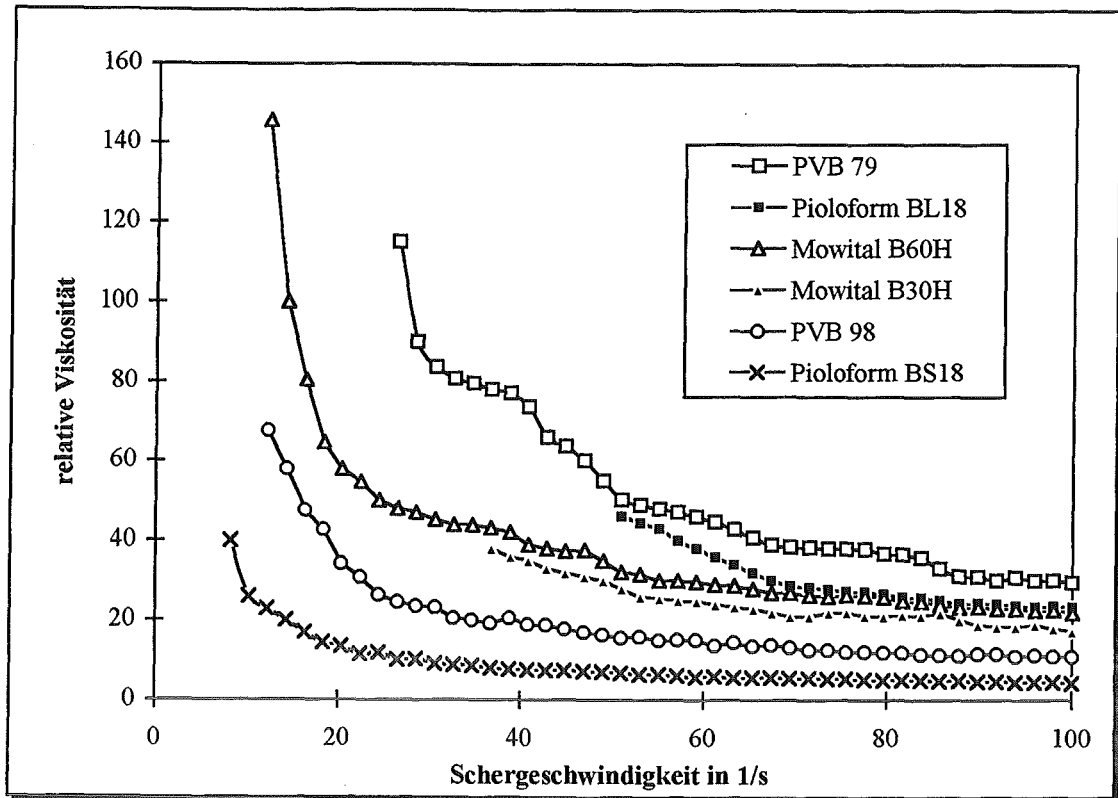
Schlicker	PVB in Gew. %	TIM in Gew. %	BBP in Gew. %	PEG in Gew. %	PHE in Gew. %	Ölsäure in Gew. %
HTMOB30	5 Mowital B-30-H	65	4,33	1,7	1,4	0,6
HTMOB60	5 Mowital B-60-H	65	4,33	1,7	1,4	0,6
HTPIBL18	5 Pioloform BL 18	50	4,33	1,7	1,4	0,6
HTPIBS18	5 Pioloform BS 18	92	4,33	1,7	1,4	0,6
HTPVB98	5 PVB 98 (Monsanto)	65	4,33	1,7	1,4	0,6
HTPVB79	5 PVB 79 (Monsanto)	65	4,33	1,7	1,4	0,6

(alle Angaben beziehen sich auf den Pulvergehalt)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Binders Pioloform BS 18 mußte der entsprechende Schlicker mit 92 Gew.% Lösungsmittel (bezüglich des Pulvers) hergestellt werden, da er sonst nicht mehr fließfähig war.

Anhand der Messung der relativen Viskosität, **Bild 40**, kann die Dispergierung der Schlicker und damit die Gießqualität objektiv bewertet werden. Es konnte so vorausgesagt werden, welcher Schlicker zu einer brauchbaren Folie führt.

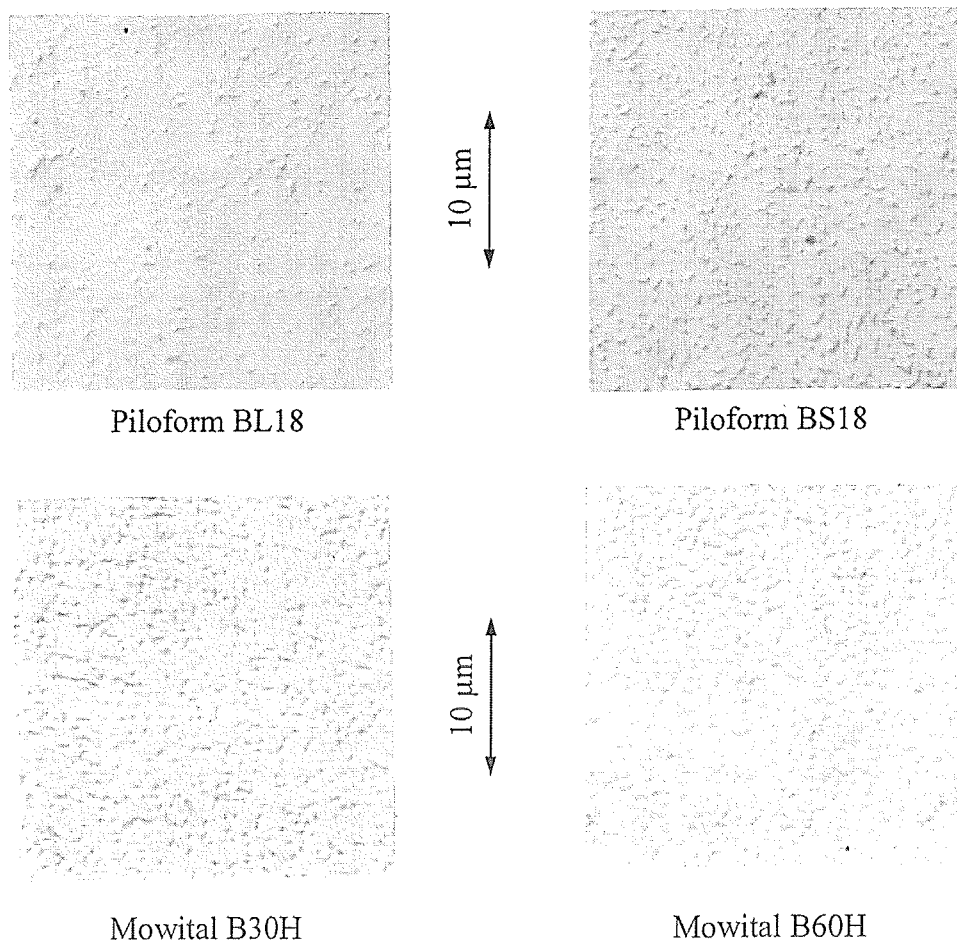
Der Schlicker mit der niedrigsten relativen Viskosität konnte ohne Probleme gegossen werden, mit PVB 79 konnte überhaupt keine Folie hergestellt werden. Auch hier hat sich in beeindruckender Weise gezeigt, daß die Bestimmung der relativen Viskosität eine einfache, schnelle und objektive Charakterisierungsmethode für organische Schlicker ist.



**Bild 40:** Relative Viskosität von Schlickern aus TOSOH-Pulver mit unterschiedlichen Bindern (0,6 Gew.% Ölsäure, 4,33 Gew.% BBP, 5 Gew.% Binder, 1,7 Gew.% PEG, 1,4 Gew.% PHE)

Das Polyvinylbutyral Pioloform BS18 ist eine gute Alternative zum PVB 98. Seine höhere Viskosität ist vor allem für das Gießen dickerer Folien von Vorteil. Es läßt sich nicht verallgemeinern, daß eine höhere Polymerisierung des Polyvinylbutyrals automatisch zu einer besseren Bindung zwischen den Pulverpartikeln und damit zu defektfreieren Folien führt. Mit PVB 79 konnte trotz höherem Polymerisierungsgrad im Vergleich zu Mowital B30H und Pioloform BL18 keine Folie hergestellt werden.

Auch eine Variation der Qualität des Polyvinylbutyrals führt bei reinem TOSOH-Pulver zu keiner erkennbaren Änderung der Porosität. Nach der Sinterung mit 2K/min auf 1300°C und einer Haltezeit von 3h waren wieder alle Proben gasdicht, wie die Schlifffbilder, **Bild 41**, zweifelsfrei zeigen. Die geometrisch bestimmte Dichte beträgt nach dem Sintern bei 1300°C (3h), 4,7 g/cm<sup>3</sup>, das entspricht einer Porosität von 17%.



**Bild 41:** Schliffbilder von Folien aus TOSOH-Pulver mit unterschiedlichen Polyvinylbutyralen nach der Sinterung bei 1300°C

In Bild 41 fehlt die Folie mit PVB 98, da sie als Standard schon in Bild 39 abgebildet ist. Die Schliffbilder der Folien zeigen, daß sich eine Änderung des Polyvinylbutyrals weniger auf das Porengefüge der gesinterten Keramik bemerkbar macht. Der Einfluß macht sich hauptsächlich bei der Folienherstellung bemerkbar, die natürlich Ausgangspunkt bei der Herstellung keramischer Folien ist. Je defektfreier die Grünfolie hergestellt werden kann, desto weniger Probleme entstehen beim Sintern.

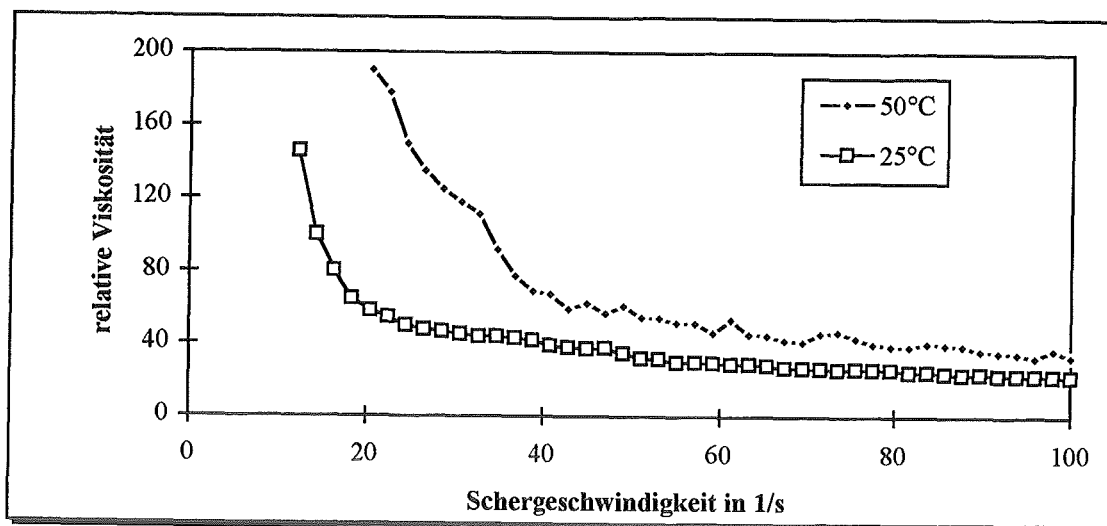
### 5.2.4. Einfluß der Temperatur auf die Schlickerdispergierung

Die Schlicker dieser Arbeit wurden bei Raumtemperatur in einem nicht klimatisierten Raum hergestellt. Daher wurde überprüft, wie sich eine Temperaturerhöhung auf die Schlickerdispergierung auswirkt.

Die absolute Schlickerviskosität ist stark temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt sie ab. Der Schlicker mit dem Binder Mowital B 60-H hat bei 25°C und einer

Scherrate von 100 1/s eine Viskosität von 1000 mPas. Eine Temperaturerhöhung auf 50°C reduzierte die Schlickerviskosität auf 700 mPas.

Die relative Viskosität verhält sich genau umgekehrt, d.h. sie steigt mit der Temperaturzunahme, **Bild 42**.



**Bild 42:** Relative Viskosität eines Schlickers aus TOSOH-Pulver mit 5% Mowital B 60 H bei unterschiedlichen Temperaturen

Es muß daher versucht werden, unnötige Temperaturerhöhungen bei der Schlickerherstellung zu vermeiden, wie das Meßergebnis zeigt.

### 5.3. Einbau eines Novolaks in den standardisierten Schlicker

#### 5.3.1. Novolak als Porenbildner

Nachdem weder eine Änderung des Polyvinylbutyralanteils, noch eine Variation der Polyvinylbutyral-Polymerisierung einen erkennbaren Einfluß auf die Porosität der Folien hatte, wurde nach neuen Wegen gesucht. Die Zugabe von Graphit führte zu porösen Folien, wobei die Porosität hier jedoch nicht gasdurchlässig genug war. Die Graphitpartikel hinterließen nach dem Ausbrennen große Löcher im Gefüge. Daher macht es Sinn, feineren Kohlenstoff in die Folien einzubauen. Dieser muß feinst dispergiert im Schlicker verteilt werden und die einzelnen Pulverpartikel am besten wie ein Binder umhüllen, um ein Kanalsystem zu erzeugen, das nach dem Sintern die Gasdurchlässigkeit gewährleistet. Durch den Einsatz eines Novolaks wurde versucht, dieses Kanalsystem zu erzeugen, indem das Harz in gelöster Form wie ein Binder in die Folien eingebaut und in einem anschließenden Verkokungsprozeß in ein Kohlenstoffgerüst umgewandelt werden sollte. Dieser Verkokungsprozeß kann nach zwei unterschiedlichen Verfahren stattfinden. Das einfachste Verfahren ist das Verkoken unter Schutzgas, z.B. Argon. Eine

zweite Möglichkeit ist das Ausnutzen des thermischen Abbaus von Phenolharzen und die damit verbundene Bildung von Polymerkohlenstoff. Hierbei ist kein Schutzgas erforderlich. Der Mechanismus des thermischen Abbaus von Phenolharzen, auch Carbonisierung genannt, ist heute weitgehend, aber nicht lückenlos geklärt. Untersuchungen der Firma Bakelite und Hinweise aus der Literatur [95] zeigen, daß bei der Pyrolyse von Phenolharzen neben Polymerkohlenstoff vor allem Phenol, Kresol sowie auch Xyleonol und etwas Formaldehyd entstehen. Während die Bildung von Wasser, Phenol und Kresol über den gesamten Temperaturbereich der Pyrolyse an Luft beobachtet wurde, treten Zersetzungsprodukte wie CO und CO<sub>2</sub> erst oberhalb von 450°C auf, wobei nicht der gesamte Kohlenstoff abgebrannt wird und der sog. Polymerkohlenstoff gebildet wird. Alles in allem ist der thermische Abbau der Phenolharze ein sehr komplexer Prozeß verschiedener konkurrierender Reaktionen von Spaltungs-, Zyklisierungs- und Oxidationsvorgängen, die durch die Vernetzungsdichte des Ausgangsproduktes sowie der Aufheizgeschwindigkeit und Temperaturhöhe wesentlich mitbestimmt werden. Am Ende dieses Pyrolyseprozesses steht die Bildung des Polymerkohlenstoffs in einer Größenordnung von 50 - 70% des Ausgangsproduktes.

Es wurden insgesamt 5 Schlicker mit einem Novolak der Firma Bakelite hergestellt. Als Pulver wurde YSZ der Firma TOSOH benutzt. Der Phenolformaldehydharzgehalt wurde von 2 Gew.% bis 10 Gew.% variiert. Zuerst wurde ein Schlicker mit 6 Gew.% Polyvinylbutyral hergestellt. Das Novolak, gelöst in 50% Isopropanol und 50% Methyl-ethylketon (kurz IM), wurde dem Schlicker am Ende zugemischt, Tab. XI. Das Harz ist nicht in Toluol löslich.

Tab. XI: Schlicker aus TOSOH-Pulver mit unterschiedlichen Novolakanteilen

Novolak-Anteil in Gew. %	Ölsäure in Gew. %	BBP in Gew. %	PVB in Gew. %	PEG in Gew. %	PHE in Gew. %	Novolak in IM in Gew. %	TIM in Gew. %
2	0,6	4,3	6	1,7	1,4	4	70
4	0,6	4,3	6	1,7	1,4	8	70
6	0,6	4,3	6	1,7	1,4	12	70
8	0,6	4,3	6	1,7	1,4	16	70
10	0,6	4,3	6	1,7	1,4	20	62,5

(alle Angaben beziehen sich auf den Pulvergehalt)

Die Schlickerherstellung wird ständig von Rheologiemessungen begleitet. Tab. XII erläutert kurz die Schlickerentwicklung unter Zurhilfenahme von Rheologiemessungen.

Tab. XII: Schlickerentwicklung unter Zurhilfenahme von Rheologiemessungen

- 1] Wahl des Binders  $\Rightarrow$  Lösungsmittel nach Herstellerangaben
- 2] **Rheologiemessungen** zur Bestimmung eines geeigneten Dispersionsmittels (Art und Anteil); Bestimmung der Mischdauer und des Lösungsmittelanteils durch **Viskositätsmessungen**
- 3] Herstellung verschiedener Schlicker mit unterschiedlichen organischen Zusätzen  
Bestimmung der **relativen Viskosität**, zur Bewertung der Wirkung einzelner Additive
- 4] Foliengießen  $\Rightarrow$  Einstellung einer geeigneten **absoluten Viskosität**
- 5] Sintern

Die relative Viskosität der Schlicker mit Phenolformaldehydharz stimmt bei einer Schergeschwindigkeit von 100 1/s mit der relativen Viskosität der Schlicker mit 6 Gew.% Polyvinylbutyral bzw. mit 6 Gew.% des Binders Pioloform BS 18 überein.

Das Novolak führt nicht zu Agglomerationen oder Inhomogenitäten. Aus den bekannten Interpretationen lassen die Meßergebnisse auf die Gießbarkeit der Schlicker schließen,

**Bild 43.**

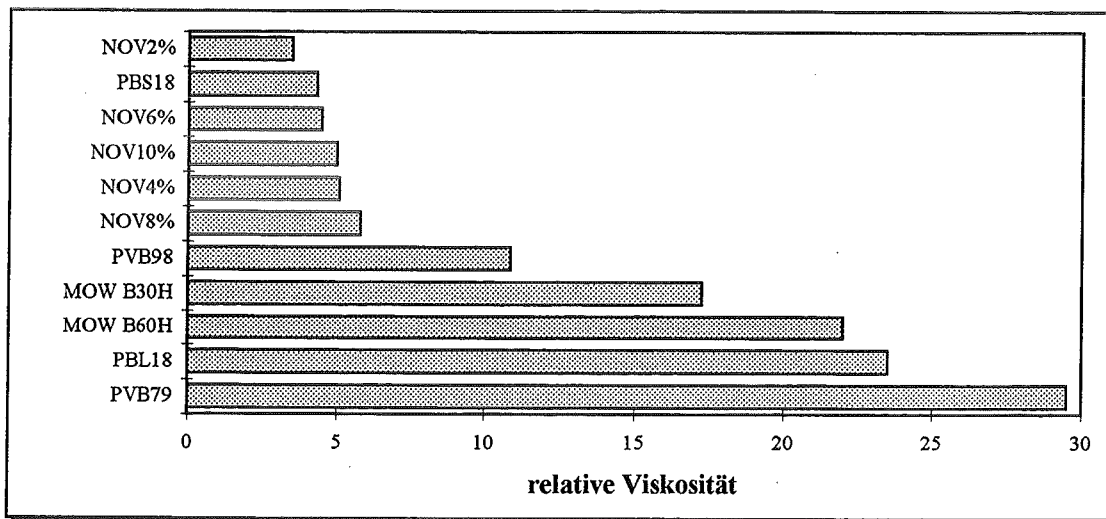


Bild 43: Relative Viskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 100 1/s

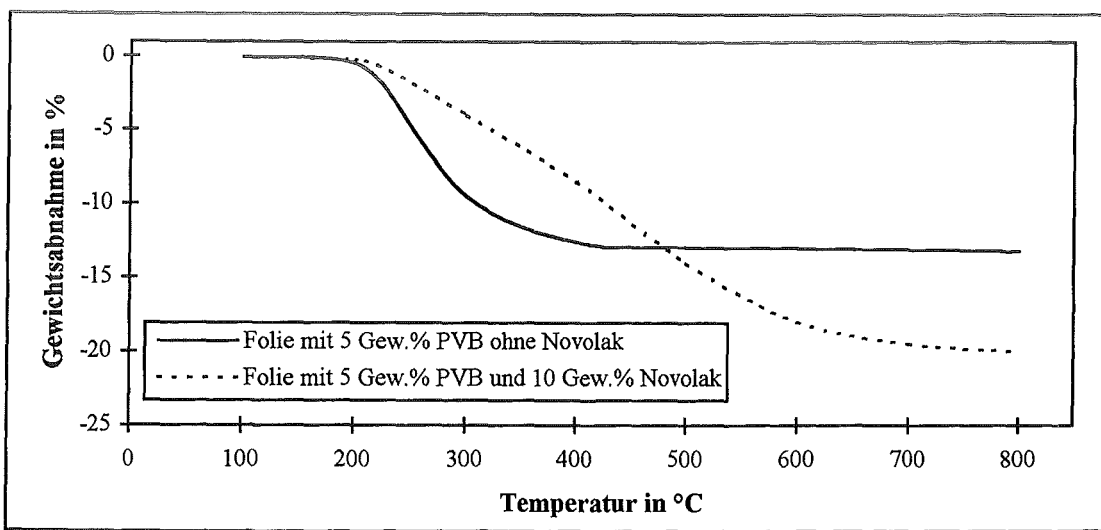
Es konnten sechs Folien ohne Risse gegossen werden. Die Gießviskosität lag zwischen 1100 mPas (Folie mit 10 Gew.% Novolak) und 650 mPas (Folie mit 2 Gew.% Novolak), bei einer Schergeschwindigkeit von 100 1/s. Bei 8 Gew.% und 10 Gew.% Novolak nahm die Flexibilität der Folien merklich ab. Hier ist eine Zugabe von Plastifizierer erforderlich. Der Einbau des Novolaks in den standardisierten Schlicker ist relativ problemlos, was Rheologiemessungen und eigene empirische Erfahrungen zeigen.

### 5.3.2. Porosität und Gasdurchlässigkeit der mit Novolak als Porenbildner hergestellten Proben

Die Gründichte der Folien nimmt mit der Novolakzugabe ab. Bei 1300°C kann schon mit 2 Gew.% Novolak eine Porosität von 60% eingestellt werden. Dies entspricht einer Porositätssteigerung von 43% im Vergleich zu den ohne das Harz hergestellten Proben. Gesintert wurden die Folien nach folgenden Sinterprogrammen:

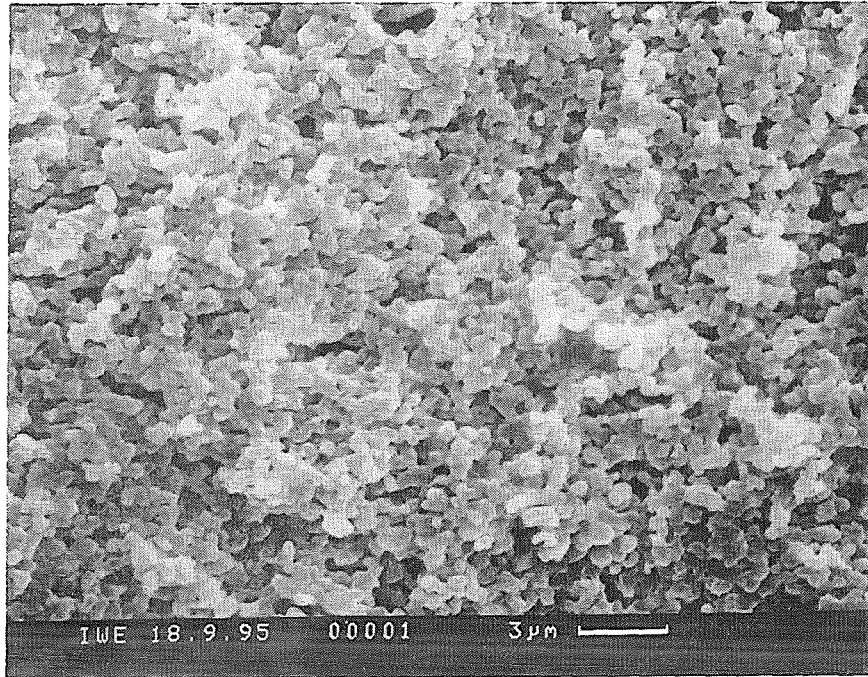
- a) 1K/min → 600°C/1h unter Argon, 3K/min → 1300°C/3h an Luft
- b) 1K/min → 800°C, "Gewichtsaufgabe", 3K/min → 1300°C/3h an Luft

Während der standardmäßig benutzte Binder Polyvinylbutyral 98 von Monsanto bei 420°C fast vollständig entfernt werden konnte, zersetzt sich Phenolformaldehydharz langsam und kontinuierlich bis 620°C, ist also länger im Foliengefüge vorhanden, **Bild 44**. Polyvinylbutyral wird zuerst relativ schnell zwischen 200 und 300°C abgebaut, bis zu einem kleinen Rest, der zwischen 300 und 420°C verbrennt. Die Umwandlung von Novolak in Polymerkohlenstoff und dessen anschließende Verbrennung führt bei der Folie mit Novolak zu einem gleichmäßigen Massenverlust.

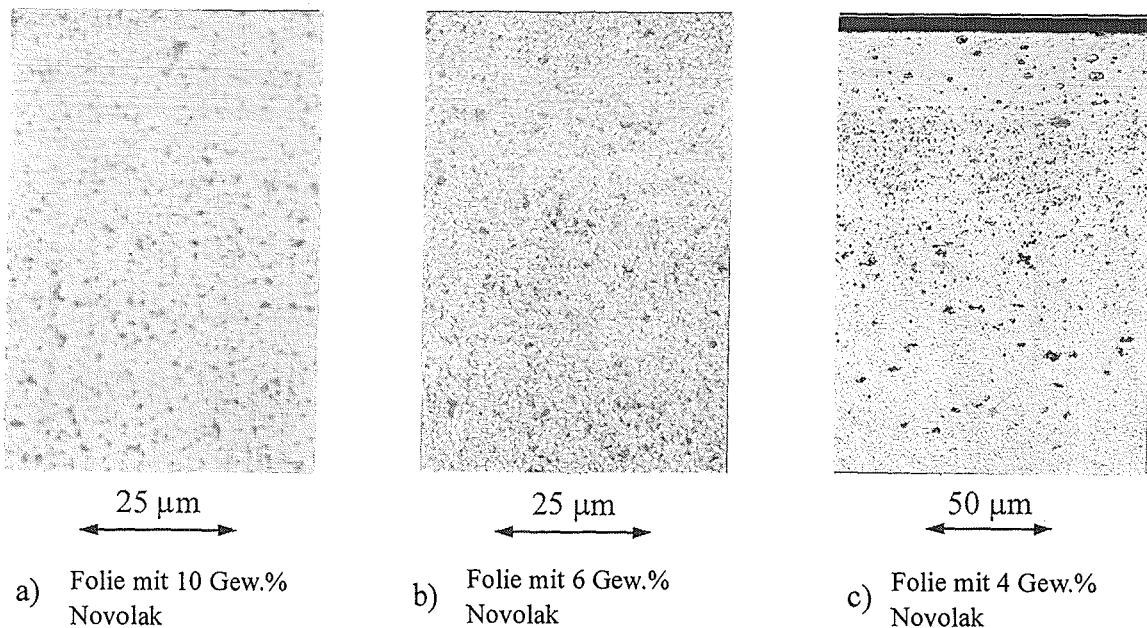


**Bild 44:** TG einer Folie mit Polyvinylbutyral 98 von Monsanto mit und ohne Novolak

Permeabilitätsmessungen, Schliffbilder und REM-Aufnahmen zeigen jedoch, daß Folien trotz einer sehr hohen Porosität von 60% kaum gasdurchlässig sind. Hierbei konnte kein Unterschied zwischen den zuerst verkokten und den direkt gesinterten Proben festgestellt werden, **Bild 45**, **Bild 46**, **Bild 47**.



**Bild 45:** REM-Aufnahme einer bei 1300°C an Luft gesinterten Folie mit 8 Gew.% Novolak aus TOSOH-Pulver



**Bild 46:** Schlichtbilder der mit Novolak hergestellten Proben aus TOSOH-Pulver

Das Gefüge besteht aus sehr vielen kleinen, aber geschlossenen Poren. In **Bild 46c** erkennt man, daß es an mehreren Stellen inhomogen ist. Das Novolak muß sich beim Erwärmen im Gefüge bewegt haben. Hierzu wurde das thermische Verhalten des Novolaks im Trockenschrank genauer beobachtet. Es hat sich gezeigt, daß das Harz bei 150°C sehr dünnflüssig wird. Das heißt, daß es sich im Foliengefüge schon bei gerin-

geren Temperaturen aufgrund von Kapillarkräften bewegen kann. Damit wird das erzeugte Kanalsystem beim Erwärmen des Harzes teilweise zerstört.

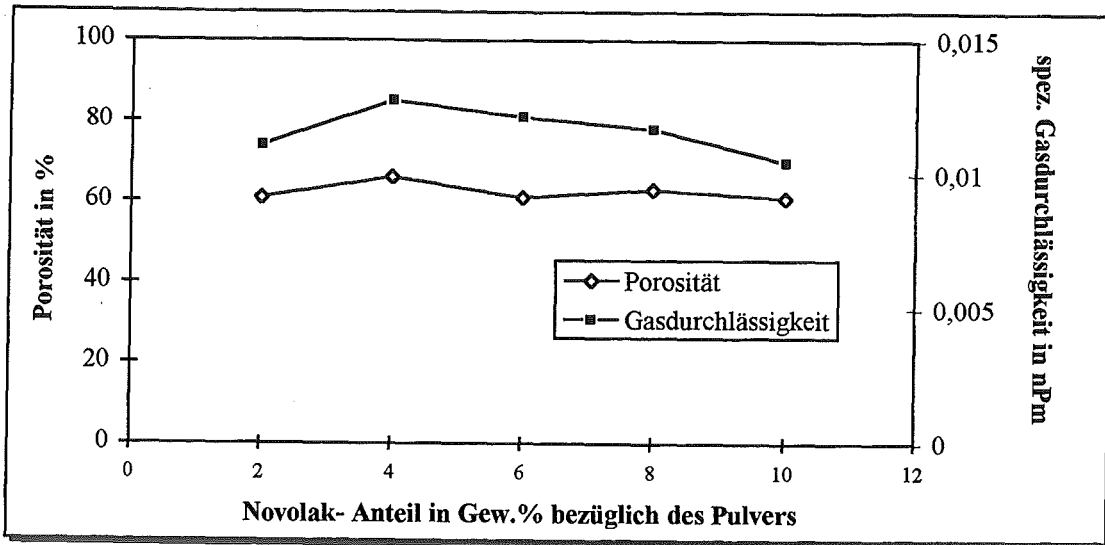


Bild 47: Porosität und Gasdurchlässigkeit der mit Novolak hergestellten Proben

Erfahrungen mit in Brennstoffzellenstacks getesteten Coat-Mix-Substraten weisen darauf hin, daß eine spezifische Gasdurchlässigkeit in der Größenordnung von 0,15 nPm für die Funktion der Anode nötig ist. Die spezifische Gasdurchlässigkeit der mit Novolak hergestellten Proben liegt noch unter der spezifischen Gasdurchlässigkeit der durch Kohlenstoffzugabe hergestellten Anodensubstrate.

Man kann also festhalten, daß ein Novolak zur Porenerzeugung in den Standardschlicker eingebaut werden kann. Eine Gasdurchlässigkeit in der erwünschten Höhe konnte nicht erzielt werden. Das kann zum einen an dem thermischen Verhalten des Novolaks liegen, zum anderen aber auch an der hohen Sinteraktivität des TOSOH-Pulvers. Es ist kein Unterschied zwischen dem Verkoken unter Argon mit anschließendem Sintern unter Luft und dem direkten Sintern unter Luft festzustellen. Die Bildung von Polymerkohlenstoff bei der Pyrolyse von Phenolformaldehydharz unter Luft führt zu den gleichen Ergebnissen wie das Sintern unter Schutzgas.

Im Hinblick auf die Herstellung einer gasdurchlässigen Folie für das Anodensubstrat einer SOFC ist es sinnvoll, zum einen das Pulver zu wechseln und zum anderen ein Harz zu finden, das seine Form beim Erwärmen beibehält. Ein Wechseln zum UNITEC-Pulver hat die Konsequenz, daß nach der Sinterung bei 1400°C immer noch ein Nachsintern zu erwarten ist. Da diese Arbeit parallel zu Projektarbeiten durchgeführt worden ist, konnten die Ergebnisse mit anderen Verfahren verglichen werden. Auch mit dem Coat-

Mix-Verfahren wurden zu diesem Zeitpunkt poröse Substrate nur mit UNITEC-Pulver hergestellt.

### **5.4. Vorversuche zur Entwicklung eines Schlickers aus UNITEC 05-Pulver mit einem härtenden Phenolformaldehydharz**

#### **5.4.1. Grundüberlegungen**

Der Einbau des Novolaks zeigte nicht die gewünschte Wirkung, da er beim Erwärmen dünnflüssig wurde und so das gebildete Kanalsystem zerstörte. Auch Polyvinylbutyral ist ein thermoplastischer Kunststoff, der sich bei Temperaturzunahme immer weiter verflüssigt, bis er verbrennt. Duroplastisches Verhalten des Binders wäre für poröse Keramiken wünschenswert, da sie beim Erwärmen nicht erweichen und fest bleiben. Weiteres Erhitzen führt lediglich zur Zersetzung und hinterläßt Kanäle und Poren.

Bei Duroplasten sind die Kettenmoleküle räumlich vernetzt, d.h. durch echte chemische Bindungen aneinander gebunden. Solche vernetzte Kunststoffe lassen sich in Lösungsmittel nicht lösen. Schieben sich Lösungsmittelmoleküle zwischen die Knäuel, kommt es höchstens zum Aufquellen des Kunststoffes. Da sie in organischen Lösungsmitteln nicht löslich sind, können duroplastische Kunststoffe nicht als Binder für das Foliengießen genutzt werden.

Härtende Phenolharze haben die Eigenschaft, sich bei niedrigen Temperaturen thermoplastisch zu verhalten und bei höheren Temperaturen zu Duroplasten überzugehen. Bei Erwärmung werden sie in einen dreidimensional vernetzten, unlöslichen und unschmelzbaren Zustand überführt. Bei weiterem Aufheizen bis zum Verkokungsprozeß zeigen sie im Gegensatz zu vielen anderen Bindemitteln kein Durchlaufen einer thermoplastischen Phase und deshalb einen wesentlich geringeren Festigkeitsabfall. Aufgrund ihres Aufbaus aus Netzstrukturen besitzen sie beim Erhitzen auf hohe Temperaturen ein sehr günstiges Verkokungsverhalten unter Ausbildung eines stabilen Kohlenstoffgerüsts. Dieses Gerüst soll das Kanalsystem in einer Folie erzeugen, das nach dem Sintern noch soweit besteht, daß es eine gute Gasdurchlässigkeit der Keramik gewährleistet. Probleme bereitet die Löslichkeit härtender Harze in organischen Lösungsmitteln. Die meisten handelsüblichen Harze härten nur unter Zugabe von Hexamethylentetramin. Hexa ist jedoch nicht in Alkoholen löslich. Hexafrei härtende Resole werden in Wasser gelöst geliefert. Wasser ist jedoch in organischen Schlickern mit Polyvinylbutyral nicht kompatibel. Polyvinyl-

butyral flockt in Wasser sofort aus. Es sind nur zwei hexafrei härtende Phenolformaldehydharze gefunden und getestet worden.

### **5.4.2. Thermisches Verhalten unterschiedlicher Polyvinylbutyral / Phenolformaldehydharz-Mischungen**

Die zwei untersuchten hexafrei härtenden Harze waren das Harz 1708 DF und das Harz 9282 FP der Firma Bakelite.

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden Pellets aus Phenolformaldehydharz und PVB 98 in unterschiedlichen Verhältnissen gepreßt und im Trockenschrank bei unterschiedlichen Temperaturen beobachtet.

Beide Harze härten. 1708 DF härtet schon bei 70°C. Das Harzpellet verläuft ein wenig (Viskositätsabnahme), hält aber mit zunehmender Vernetzung die Form und härtet aus. Durch Zugabe von PVB 98 kann die Formstabilität des Pellets erhöht werden. PVB 98 ist bei 70°C noch relativ fest. Das thermische Verhalten der Binderkombination ist unabhängig voneinander. Das thermische Verhalten von 1708 DF entspricht dem Verhalten, das nach den gemachten Überlegungen für einen Porenbildner einer gasdurchlässigen Porosität gewünscht ist.

Härten bei höheren Temperaturen beschleunigt die Vernetzung des Harzes. Jedoch darf die Aufheizrate nicht zu hoch sein, da sonst ein Aufquellen zu beobachten ist. Dieser Effekt muß beim Härten des Harzes in Folien vermieden werden, da das Quellen die Folien zerstören würde. Da bei hohen Anteilen organischer Zusätze in Folien grundsätzlich kleine Aufheizraten gewählt werden, wird dieser negative Effekt vermieden.

9282 FP bleibt bei 90°C formstabil. Das Harzpellet beginnt erst bei 120°C weich zu werden. Härten ist nur bei Temperaturen über 200°C und sehr langen Härtezeiten zu erreichen. Außerdem ist die Härtung immer mit einem Aufquellen des Harzes beim Vernetzen verbunden. 9282 FP ist daher aufgrund des thermischen Verhaltens weniger als 1708 DF als Porenbildner geeignet.

Da das thermische Verhalten von Phenolformaldehydharz und Polyvinylbutyral sich gegenseitig nicht beeinflussen, kann Polyvinylbutyral weiterhin als Binder eingesetzt werden. Das ist vor allen Dingen auch deshalb sehr positiv, da Polyvinylbutyral, wie gezeigt, auch gleichzeitig dispergierend im Schlicker wirkt. Es ist jedoch sinnvoll, nur soviel Polyvinylbutyral zur Folienherstellung einzusetzen, daß die Strukturviskosität des

Schlickers erhalten bleibt und eine defektfreie Folie herzustellen ist. Der Harzgehalt kann aus der Sicht des thermischen Verhaltens beliebig variiert werden.

### 5.4.3. Umstellung des Schlickers auf ein neues Lösungsmittel

Da die zwei ausgewählten Phenolformaldehydharze nicht in Toluol löslich sind, muß das bisher verwendete Lösungsmittel aus Toluol, Isopropanol und Methylethylketon verändert werden. Auch aus Gründen der Arbeitssicherheit und ökologischen Gründen ist ein Verzicht auf Toluol sinnvoll. Erfahrungen mit neuen Lösungsmittelmischungen können auch für den Standardschlicker aus eben jenen Gründen genutzt werden.

Literaturrecherchen ergaben drei sinnvolle azeotrope Mischungen für PVB 98 als Binder:

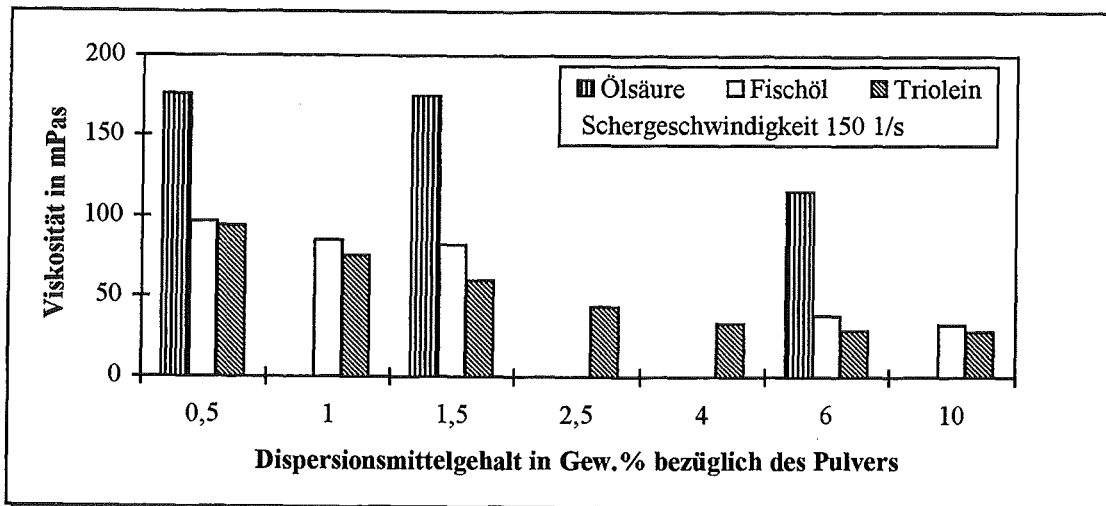
1. Isopropanol mit MEK (30:70)
2. Ethanol mit MEK (40:60) und
3. Trichlorethylen mit Ethanol (73:27)

Da Phenolformaldehydharz nicht in Trichlorethylen löslich ist, beschränkte sich die Auswahl auf zwei Mischungen. Im folgenden wurde mit einer Mischung aus Ethanol und MEK gearbeitet, zum einen, weil diese in der Literatur am häufigsten erwähnt wird, und zum anderen, weil der hohe Dampfdruck des MEK zu größeren Problemen bei der Folientrocknung führen kann.

#### 5.4.3.1. Untersuchung unterschiedlicher Dispersionsmittel für ein neues Lösungsmittel

In der Literatur wird als Dispersionsmittel zu dem gewählten Lösungsmittel aus Ethanol und MEK fast immer Menhaden Fischöl genannt. Alternativ kann Triolein verwendet werden. Da es chemisch herstellbar ist, sollte es dem Naturprodukt Fischöl, bei gleich guter Wirkung, vorgezogen werden. Neben diesen zwei Dispersionsmitteln wurde noch Ölsäure getestet, die sich beim bisherigen Lösungsmittel hervorragend bewährt hat.

Die Auswahl des neuen Dispersionsmittels geschah mit Hilfe rheologischer Messungen. Neben der Frage nach der Dispersionsmittelart mußte noch die Menge bestimmt werden. Bisher wurden im alten System 0,6% Ölsäure eingesetzt. Insgesamt wurden 15 Suspensionen mit 70% Feststoffanteil hergestellt und rheologisch gemessen, **Bild 48**.



**Bild 48:** Viskosität von Suspensionen aus UNITEC 05-Pulver mit 70% Feststoffgehalt in MEK/Ethanol

Markant fällt die schlechte Wirkung der Ölsäure auf, die als Dispersionsmittel für das neue Lösungsmittel nicht einsetzbar ist. Die beste disperse Wirkung zeigen 6% oder 10% Fischöl und Triolein. Nach anfänglicher Abnahme der Viskosität bleibt sie für Triolein oberhalb von etwa 3 Gew.% nahezu konstant. Beim Fischöl wird eine langsame weitere Erniedrigung der Viskosität bis zu einer Konzentration von 6 Gew.% beobachtet. Ein ähnliches Verhalten beschreibt Richards [40] für  $ZrO_2$  Suspensionen in MEK/Ethanol.

Triolein ist ein Bestandteil des Fischöls. Das erklärt die Ähnlichkeit der Viskositätsverläufe dieser beiden Dispersionsmittel. Die Ester als funktionale Gruppen in Triolein und Fischöl brauchen zur Adsorption an die Pulveroberfläche ein Kopplungsmedium wie Alkohole. Daher sind sie für das neue Lösungsmittelgemisch besser geeignet als für das Gemisch aus Toluol, Isopropanol und MEK. Die Viskosität nimmt solange ab, bis das Adsorptionsmaximum an der Pulveroberfläche erreicht ist [40].

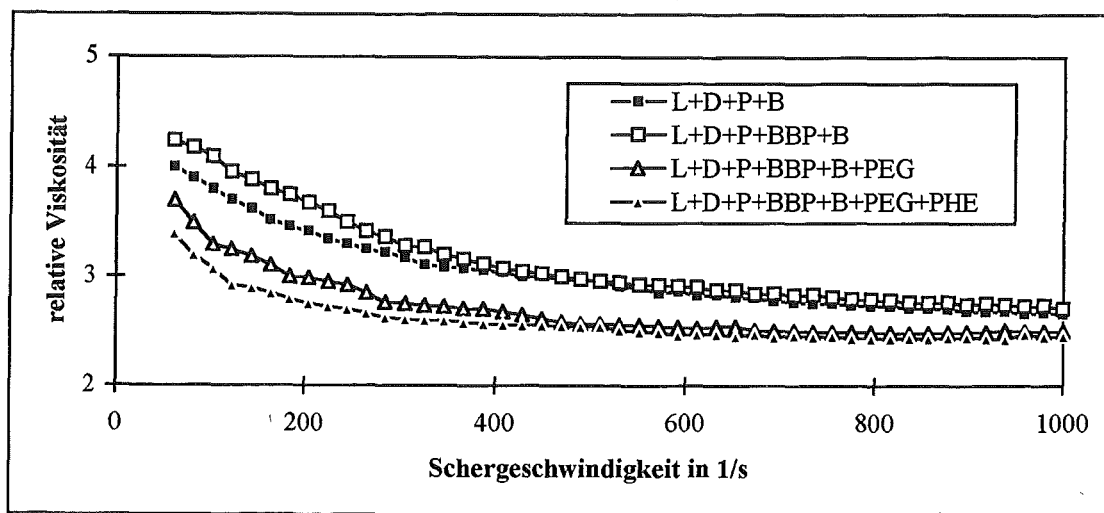
Die hohe Löslichkeit von Triolein und Fischöl hat die Eigenschaft, daß die dispergierende Wirkung erst bei relativ hohen Konzentrationen auftritt. Die Dispersionsmittelmoleküle neigen eher dazu, im Lösungsmittel zu verweilen, als sich auf die Partikeloberfläche zu setzen, wo sie dispergierend wirken können. Triolein und Fischöl bleiben zu einem Großteil im Lösungsmittel gelöst, bis sie eine Wechselwirkung mit der Pulveroberfläche eingehen. Daher sind große Mengen der Dispersionsmittel nötig, um eine hohe Dispersionswirkung zu erzielen, wie die Viskositätsabnahme bei höherem Dispersionsmittelgehalt zeigt (vgl. Bild 48).

Probleme kann es bei solch hohen Zugaben bei Platzwechselforgängen mit dem Binder geben, der, wie gezeigt, auch dispergierend wirkt und das Dispersionsmittel teilweise von der Pulveroberfläche verdrängen kann. Hierauf wird später noch eingegangen.

Im Gemisch aus Toluol, Isopropanol und MEK gehen die Ölsäuremoleküle mit einer funktionalen Gruppe der Carbonsäuregruppe wegen der geringen Polarität des Lösungsmittels mit den Sauerstoffionen der Pulveroberfläche direkt eine Bindung ein [58]. Im polaren Gemisch aus MEK und Ethanol wird die Pulveroberfläche sofort mit dem Lösungsmittel beaufschlagt und reduziert erheblich die dispergierende Wirkung der Ölsäure. Aufgrund der bereits erwähnten chemischen Herstellbarkeit von Triolein und der geringen Viskosität der Suspension bei 6 Gew.% wurden 6 Gew.% Triolein als Dispersionsmittel für einen Schlicker mit einer azeotropen Mischung aus Ethanol und MEK als Lösungsmittel und  $ZrO_2$  (UNITEC 05) als Pulver eingesetzt.

#### 5.4.3.2. Verhalten der bisher eingesetzten organischen Additive im neuen Lösungsmittel

Nach der Auswahl des Dispersionsmittels mußte noch die Wechselwirkung der Zusatzkomponenten im Schlicker mit dem neuen Lösungsmittelgemisch untersucht werden, da sich Teilkomponenten (Dispersionsmittel, Binder, Plastifizierer) gegenseitig negativ beeinflussen können. Hier haben sich Messungen der relativen Viskosität bewährt, **Bild 49**.



**Bild 49:** Relative Viskosität von Teilschlickern aus UNITEC 05-Pulver zur Bestimmung der Wirkung von Einzelkomponenten auf das Gesamtsystem

In Bild 49 bedeuten:

L	=	Lösungsmittel, Mischung aus Ethanol und MEK
D	=	Dispersionsmittel, 6 Gew.% Triolein
P	=	Pulver
BBP	=	Plastifizierer, 4,33 Gew.% Benzylbutylphthalat
B	=	Binder, 6 Gew.% PVB 98
PEG	=	1,7 Gew.% Polyethylenglycol
PHE	=	1,4 Gew.% Bis-(2-ethylhexyl) -phtalat,

(alle Gew.%-Angaben sind auf das Pulvergewicht bezogen)

Es wurden vier Schlicker mit unterschiedlichen organischen Zusätzen hergestellt. Die Gewichtsanteile wurden vorerst aus der Standardzusammensetzung übernommen. Dispersionsmittel war 6 Gew.% Triolein. Die Löslichkeit und die Verträglichkeit der organischen Additive untereinander wurden im Reagenzglas untersucht. Alle Komponenten sind im neuen Lösungsmittel löslich und verträglich mit Triolein.

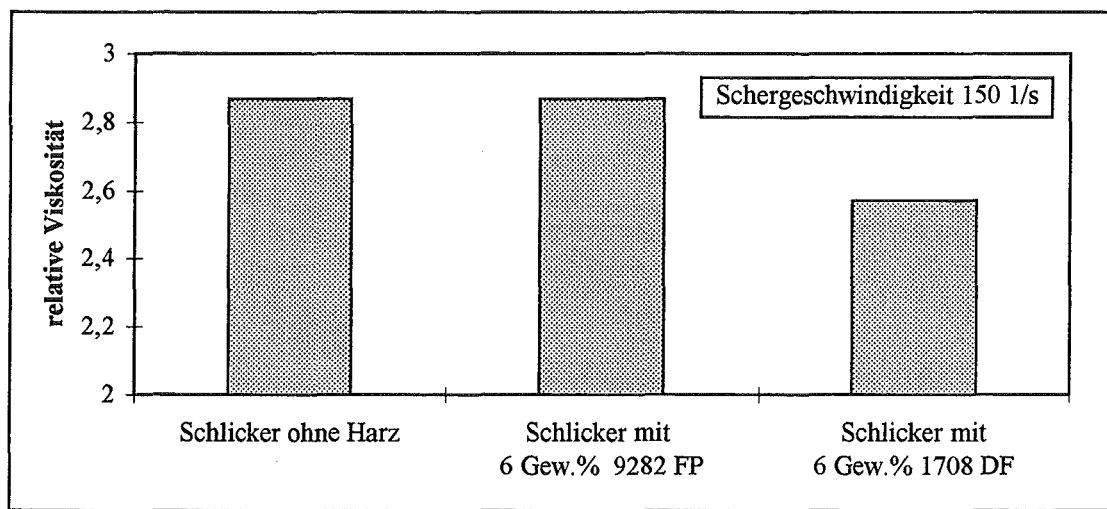
Der Plastifizierer erhöht die relative Viskosität nur leicht. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann nicht von einem negativen Einfluß gesprochen werden. Alle anderen Komponenten erniedrigen die relative Viskosität, wirken also dispers, und können im neuen Lösungsmittelgemisch eingesetzt werden. Mengenanteil und Wechselwirkung mit zuzusetzenden Harzen wird später diskutiert.

Aufgrund der rheologischen Meßergebnisse werden im neuen Bindersystem vorerst nur das Lösungsmittel und das Dispersionsmittel verändert. Cyclohexanon zur Verringerung der Trocknungsgeschwindigkeit wird allerdings in Erwägung gezogen, da das neue Lösungsmittel schneller verdampft und damit Risse beim Trocknen der Folien entstehen können. Cyclohexanon verringert den Dampfdruck des Lösungsmittels und verlangsamt somit den Trocknungsprozeß.

### 5.4.3.3. Verhalten der ausgewählten Phenolformaldehydharze im neuen Lösungsmittel

Die ausgewählten Harze 1708 DF und 9282 FP sind in Ethanol / MEK löslich und zu je 6 Gew.% in den Schlicker einzubauen, ohne daß sie ausfallen oder sich absetzen. Um genauere Informationen über die Wirkung zu erhalten, wurde wiederum die relative Viskosität der Schlicker gemessen.

1708 DF zeigte dabei eine stärkere dispergierende Wirkung als 9382 FP im Schlicker. Die Fließkurve des Harzes 9282 FP stimmt über einen größeren Schergeschwindigkeitsbereich mit der Fließkurve eines Schlickers ohne Harzzusatz überein, **Bild 50**.



**Bild 50:** Relative Viskosität der Schlicker aus UNITEC 05-Pulver mit und ohne Phenolformaldehydharz

Gegossene Folien mit 6 Gew.% 1708 DF hatten eine glattere Oberfläche mit weniger Trocknungsrissen als Folien ohne Harzzusatz. Folien ohne Harzzusatz und mit 6 Gew.% 9282 FP bekamen beim Trocknen eine Wabenstruktur an der Oberfläche. Alle Folien konnten problemlos ohne Risse gesintert werden. Die Wabenstruktur ist durch zuviel Lösungsmittel im Schlicker zu erklären, das beim Trocknen durch Kapillarkräfte schneller an die Folienoberfläche transportiert wird, als es verdampfen kann. Es bilden sich sozusagen kleine Pfützen an der Folienoberfläche, die das Wabenmuster erzeugen.

Aufgrund des thermischen Verhaltens und der dispergierenden Wirkung im Schlicker wurde das härtende Harz 1708 DF für alle weiteren Versuche ausgewählt.

### 5.5. Folien mit Phenolformaldehydharz aus UNITEC 05-Pulver

#### 5.5.1. Bestimmung des Dispersionsmittelgehalts

Für eine Suspension aus UNITEC 05-Pulver und einem Lösungsmittel aus MEK und Ethanol ist 6 Gew.% Triolein als Dispersionsmittelgehalt gefunden worden. Außerdem konnte geklärt werden, daß 6 Gew.% des Harzes 1708 DF im Schlicker dispers wirken. Um eine möglichst hohe Porosität zu erzeugen, ist es nötig, den Harzgehalt weiter zu erhöhen.

Viskositätsmessungen zeigen, daß eine Erhöhung des Phenolformaldehydharzgehalts im Schlicker eine Erhöhung der relativen Viskosität bewirkt. 6 Gew.% 1708 DF wirken sich positiv auf die Pulverdispergierung aus, während eine Erhöhung auf 12 Gew.% zu einer Verschlechterung führt (Zunahme der relativen Viskosität), **Bild 51**, (Kurve 2 und 3).

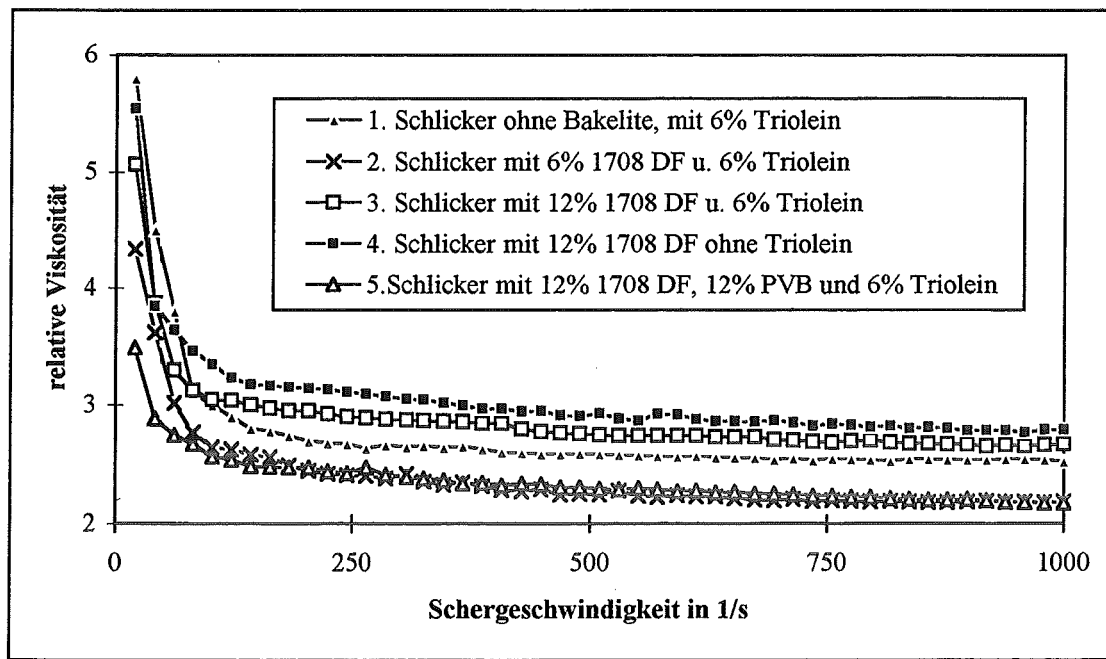
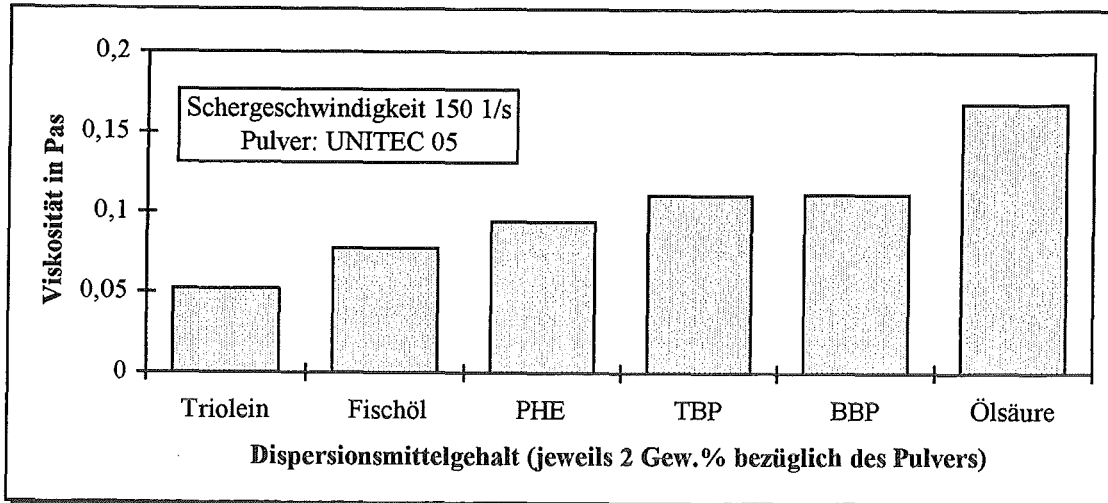


Bild 51: Relative Viskosität unterschiedlicher Schlicker mit UNITEC 05-Pulver

Die disperse Wirkung von Polyvinylbutyral ist bekannt. Eine Erhöhung des PVB-Anteils führte auch in Wechselwirkung mit Phenolformaldehydharz zu einer besseren Dispergierung im Schlicker. Eine Erhöhung des Polyvinylbutyralgehalts auf 12 Gew.% ermöglichte das Gießen homogener, glatter Folien. Jedoch wird Polyvinylbutyral, wie schon erwähnt, bei Erwärmung flüssig und klebrig. Dies führt beim Sintern zum Festkleben der Folien auf der Unterlage, die Folie kann nicht schrumpfen und reißt. Überlegungen, daß das gehärtete Harz das Festkleben der Folien mit hohem Polyvinylbutyralgehalt verhindern kann, wurden durch das Experiment widerlegt.

Die dispergierende Wirkung von 6 Gew.% Triolein konnte auch im Schlicker nachgewiesen werden (vgl. Bild 51 Kurven 3 und 4). Eine Erhöhung des Harzgehalts führte zu einer Verschlechterung der Dispergierung im Schlicker. Wahrscheinlich verdrängt das Phenolformaldehydharz das Triolein von der Pulveroberfläche und beeinflusst negativ die sterische Stabilisierung durch Triolein. Dies wird durch die Viskositätsmessungen und fettähnliche Ablagerungen auf der Folienoberfläche gegossener Folien belegt.

Der für Suspension optimierte Dispersionsmittelgehalt wurde daher auf 2 Gew.% reduziert. Hiermit sollte das Pulver mit geringeren Mengen Triolein im Lösungsmittel dispergiert werden, um Ablagerungen auf der Folienoberfläche zu vermeiden. Gleichzeitig wurden noch Tributylphosphat (TBP), Phtalsäure-bis-2-ethylhexylester (PHE) und Benzylbutylphthalat (BBP) als Dispersionsmittel mit 2 Gew.% rheologisch getestet, **Bild 52**.



**Bild 52:** Vergleich unterschiedlicher Dispersionsmittel in MEK/Ethanol

Da Triolein auch bei geringeren Mengen gegenüber anderen bekannten Dispersionsmitteln die beste Dispergierung bewirkt, werden bei der Herstellung weiterer Schlicker mit UNITEC 05-Pulver 2 Gew.% Triolein verwendet.

### 5.5.2. Variation des Lösungsmittels zur Vermeidung von Trocknungsrisen

Folien mit 12 Gew.% Phenolformaldehydharz bekamen beim Trocknen viele kleinere Risse. Dies kann eine Folge des hohen Dampfdruckes der Lösungsmittelmischung aus Ethanol und MEK sein, **Tab. XIII**.

**Tab. XIII:** Dampfdrücke einiger Lösungsmittel gegenüber Vakuum bei 25°C

1-Propanol	2,8 kPa
Toluol	3,7 kPa
2-Propanol	6,0 kPa
Ethanol	8,0 kPa
MEK	12 kPa
Cyclohexanon	0,6 kPa
1-Butanol	0,8 kPa

Ethanol-MEK hat einen höheren Dampfdruck als das bisher standardmäßig verwandte Toluol-Isopropanol-MEK. Zugabe von geringen Mengen Cyclohexanon (0,3 Gew.% bzw. 0,6 Gew.%; auch aus der Literatur bekannt) sollte den Dampfdruck des Lösungsmittels erniedrigen. Eine Verbesserung des Trocknungsverhaltens konnte jedoch nicht festgestellt werden. Daher wurden zwei Schlicker mit hohem Butanolanteil hergestellt, **Tab. XIV**. Das in der Folie UN13 verwendete Lösungsmittelgemisch besteht aus 40% Butanol und 60% MEK (BuMEK).

**Tab. XIV:** Schlicker aus UNITEC 05-Pulver mit Butanol zur Reduzierung des Lösungsmitteldampfdrucks

Name	UNITEC	Lösungsmittel	Triolein	BBP	PVB	PEG	PHE	1708 DF
UN12	100%	40 Gew.% EMEK 10 Gew.% Butanol	2	4,33	6	1,7	1,4	24
UN13	100%	40,5 Gew.% BuMEK (40% Butanol + 60% MEK)	2	4,33	6	1,7	1,4	12

(alle Angaben in Gew.% bzgl. Pulver)

### 5.5.3. Trocknen und Härten

Beide Schlicker wurden gegossen. Aufgrund des nun geringeren Dampfdruckes betrug die Trocknungszeit mehr als 100h. Die Folie mit nur 12 Gew.% Phenolformaldehydharz trocknete schneller als die mit 24 Gew.%. Beschleunigt wurde die Trocknung durch Temperaturerhöhung (ein Teil wurde bei 45°C im Trockenschrank getrocknet). Trocknungsrisse wurden durch Zugabe von hohen Anteilen von Butanol verhindert.

Gehärtet wurde das Phenolformaldehydharz 1708 DF in den Folien im Trockenschrank bei 90°C. Härten auf gasdichten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Unterlagen führte zu Foliendehformationen in Form von blasenartigen Wölbungen. Im Trockenschrank wird die Platte von unten erhitzt. Gas im unteren Folienteil versucht zu entweichen, stößt aber auf Widerstand in der Folie, es kommt zu Deformationen. Abhilfe konnte ein Härten auf porösem Papier schaffen. Hier kann Gas auch nach unten entweichen. Mit Papier als Auflage konnte die Folie beim Härten auch mit Gewicht beschwert werden.

### 5.5.4. Meßergebnisse der hergestellten Proben aus UNITEC 05-Pulver

Die Folien UN12 und UN13 wurden mit einer Aufheizrate von 1K/min bei 1400°C für 3h gesintert. Die Folie UN13 mit 12 Gew.% Phenolformaldehydharz schrumpft dabei 19,5%. Die theoretische Dichte beträgt 47,6%, die Porosität 52,4%. Die spezifische

Gasdurchlässigkeit liegt bei 0,123 nPm. Die zum Vergleich herangezogene spezifische Gasdurchlässigkeit von Coat-Mix-Substraten liegt zwischen 0,03 und 0,185 nPm bei einer Porosität zwischen 21 und 36%.

Die Folie UN12 mit 24 Gew.% Phenolformaldehydharz schrumpft 20%. Die theoretische Dichte beträgt 38%, die Porosität 62%. Die Gasdurchlässigkeit konnte wegen der zu hohen Porosität und der damit verbundenen Brüchigkeit der Folie nicht gemessen werden.

Aufgrund der sehr positiven Meßergebnisse bzgl. Porosität und Permeabilität wurden die Vorversuche mit UNITEC-Pulver an dieser Stelle abgebrochen. Durch Zugabe des Harzes 1708 DF konnte die Durchlässigkeit von gesinterten Folien im Vergleich zu den mit Graphit hergestellten Substraten um den Faktor 4 erhöht werden. Es hat sich gezeigt, daß das härtende Harz als Porenbildner einer Folie mit offener Porosität grundsätzlich geeignet ist.

Weitere Versuche wurden direkt mit YSZ/NiO-Pulver zur Herstellung von Anoden-substraten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle durchgeführt.

### 5.6. Poröse Folien aus YSZ/Ni-Cermet mit UNITEC 02-Pulver

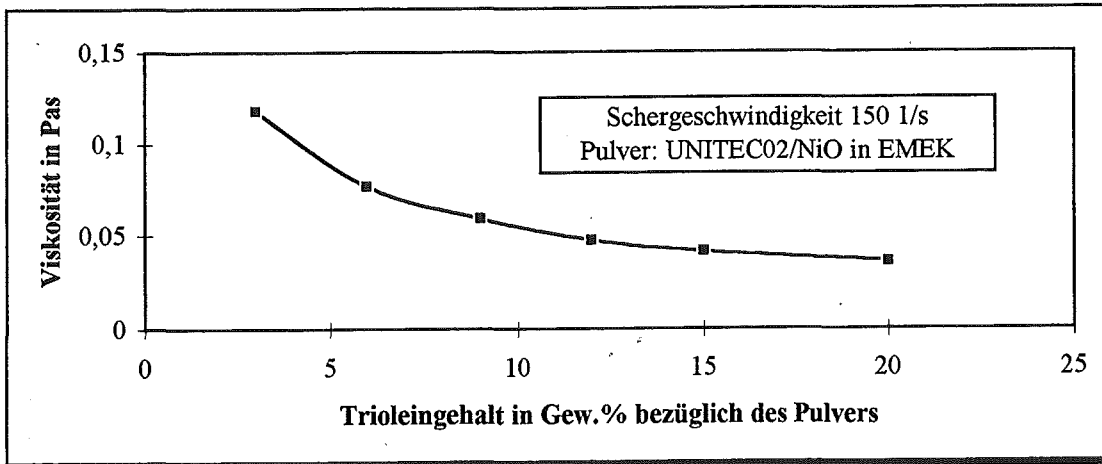
#### 5.6.1. Bestimmung des Dispersionsmittelgehalts

UNITEC 02-Pulver wurde benutzt, um die Eignung von Phenolformaldehydharz als Porenbildner zu bestätigen. Die Wirkung von Phenolformaldehydharz kann bei gleichem Ausgangspulver direkt mit den Coat-Mix-Substraten und mit Anoden aus Standard-schlickern mit Graphitzusatz verglichen werden. Die Verwendung eines anderen Pulvers hätte zur Folge gehabt, daß die Porosität nicht nur auf das neue Bindersystem, sondern auch auf ein anderes Pulver zurückzuführen wäre.

Das Gemenge aus YSZ und NiO besteht aus 56 Gew.% NiO der Firma BAKER und 44 Gew.% ZrO<sub>2</sub> der Firma UNITEC (02). Im Vergleich zum UNITEC 05-Pulver ist die Korngröße wesentlich kleiner, die spezifische Oberfläche des Pulvers folglich größer. Bei größerer Pulveroberfläche ist somit auch mehr Dispersionsmittel erforderlich, **Bild 53**. Auch hier ist erkennbar, daß in der Suspension aus Cermet-Pulver, Lösungsmittel und Dispersionsmittel hohe Anteile von Triolein zu einer besseren Dispergierung führen. Aus den Ergebnissen mit UNITEC 05-Pulver war jedoch bekannt, daß sich zuviel Triolein im Schlicker aufgrund von Platzwechselforgängen an der Pulveroberfläche negativ

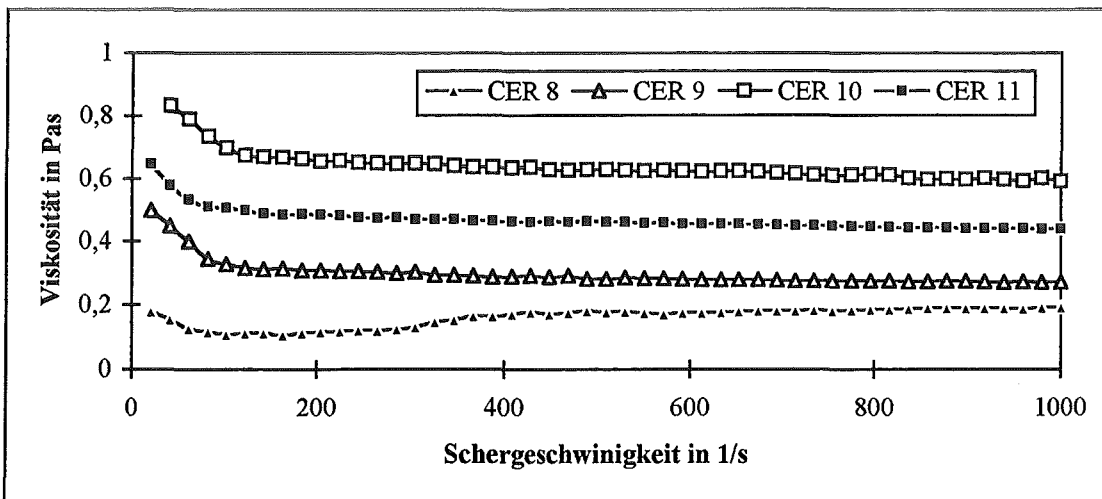
## 5. Ergebnisse und Diskussion

auswirkt. Um dies zu bestätigen, wurde ein Schlicker (CER8) mit 12 Gew.% Triolein hergestellt.



**Bild 53:** Bestimmung des Dispersionsmittelgehaltes für YSZ/NiO in EMEK

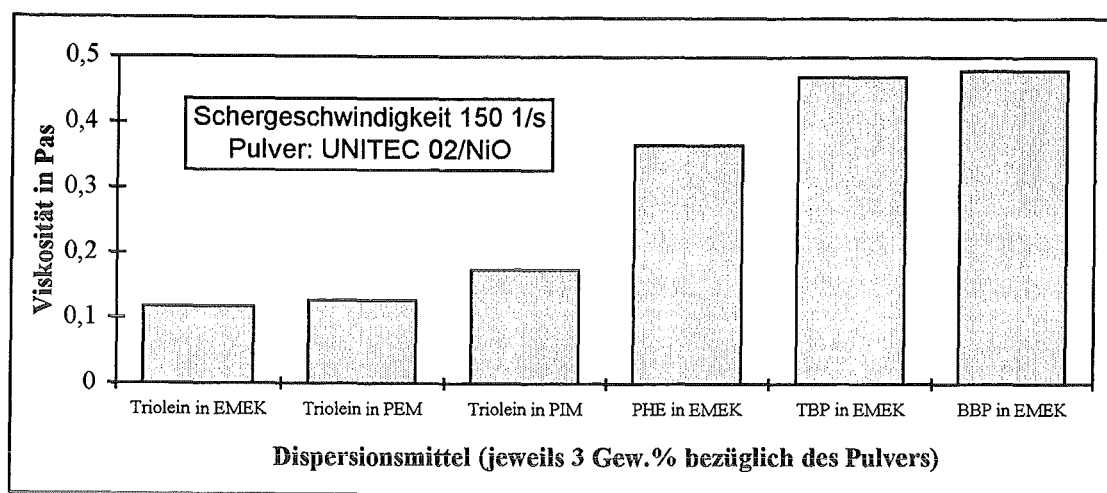
Die Fließkurve des Schlickers mit 12 Gew.% Triolein zeigt bei höheren Schergeschwindigkeiten dilatantes Verhalten, das für das Foliengießen ungünstig ist. Es konnte keine Folie gegossen werden. Zum Vergleich sind in **Bild 54** die Fließkurven weiterer Schlicker eingetragen, die alle das erforderliche strukturviskose Verhalten aufweisen.



**Bild 54:** Fließkurve des Schlickers CER8 im Vergleich zu den Schlickern CER9-11

- CER8: 12 Gew.% Triolein, 6 Gew.% 1708 DF in EMEK
- CER9: ohne Triolein, 6 Gew.% 1708 DF in EMEK
- CER10: 3 Gew.% Triolein, 24 Gew.% 1708 DF in EMEK mit Butanol
- CER11: 3 Gew.% Triolein, 24 Gew.% 1708 DF in BuMEK

Aus den Erfahrungen mit UNITEC-Pulver wurden unterschiedlichste Dispersionsmittel zu jeweils 3 Gew.% in Suspensionen mit jeweils 70 Gew.% Feststoffanteil untersucht, **Bild 55**. Im Lösungsmittelgemisch aus MEK und Ethanol (EMEK) zeigte auch hier Triolein die beste disperse Wirkung. Auch in anderen Lösungsmittelgemischen aus Propanol, Ethanol und MEK (PEM) bzw. Isopropanol, Ethanol und MEK (PIM), auf die im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird, wirkt Triolein dispers. Da diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der Vorversuche mit reinem UNITEC 05-Pulver qualitativ sehr gut übereinstimmen, wurden weitere Versuche mit Ölsäure und Fischöl ausgelassen.



**Bild 55:** Vergleich unterschiedlicher Dispersionsmittel für YSZ/NiO

### 5.6.2. Variation des Lösungsmittels zur Vermeidung von Trocknungsrisen

Das Problem der Ribbildung beim Trocknen der Folien trat auch für YSZ/NiO auf. Butanolzugabe konnte auch hier Ribbildung vermeiden. Trocknungszeiten von über 100h sind jedoch für Fertigungsprozesse zu lang. Daher wurde versucht, Lösungsmittelgemische herzustellen, deren Dampfdruck näherungsweise dem Dampfdruck des Lösungsmittelgemisches aus Toluol, Isopropanol und MEK (TIM) entspricht, mit dem sehr gute Erfahrung beim Trocknen gemacht wurde. TIM besteht aus 86 Gew.% Toluol, 10 Gew.% Isopropanol und 4 Gew.% MEK.

Der Dampfdruck wurde bei Gemischen abgeschätzt. Bei der Abschätzung wurde davon ausgegangen, daß sich die Dampfdrücke in einem Lösungsmittelgemisch den Anteilen der einzelnen Lösungsmittel entsprechend zum Dampfdruck des Gemisches addieren. Damit entstanden zwei neue Lösungsmittelmischungen aus 1-Propanol, Ethanol und MEK (PEM) im Verhältnis 19:5:1 und 1-Propanol, 2-Propanol und MEK (PIM) im Verhältnis

16:8:1. Diese neuen Lösungsmittelgemische verdampfen beim Trocknen mit der angenähert gleichen Geschwindigkeit wie das Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Isopropanol und MEK. Im Vergleich zur azeotropen Lösungsmittelmischung aus MEK und Ethanol wird der Trocknungsvorgang verlangsamt, was Trocknungsrisse durch zu schnelles Trocknen verhindert. Die Trocknung kann in unseren Versuchen nur durch die Lösungsmittelauswahl beeinflusst werden, da weder Temperatur (Klimaanlage) noch Atmosphärendruck (geschlossene Kammer) zur Zeit der Versuche geregelt werden konnten.

### 5.6.3. Porosität, Permeabilität und Gefüge der hergestellten Folien

Zwölf YSZ/NiO-Schlicker sind mit UNITEC 02-Pulver hergestellt worden, **Tab. XV**. Dabei wurden Lösungsmittel, Phenolformaldehydharzgehalt und Dispersionsmittelgehalt variiert.

**Tab. XV:** Hergestellte YSZ/NiO-Schlicker mit UNITEC 02-Pulver

Name	NiO in Gew. %	UNITEC 02 in Gew. %	Lösungsmittel in Gew. %	Triolein in Gew. %	1708 DF in Gew. %	Verhalten
CER8	56	44	47 EMEK	12	6	Der Schlicker ist nicht mehr gießbar, da kein strukturviskoses Fließverhalten vorliegt. (vgl. Bild 54).
CER9	56	44	50 EMEK	0	12	12 Gew. % 1708 DF führen zu dichten Folien
CER10	56	44	40 EMEK+ 10 Butanol	3	24	Zugabe von Butanol reduziert die Ribbildung beim Trocknen. Die Folie reißt beim Sintern.
CER11	56	44	54 BuMEK	3	24	Die Folie mit BuMEK kann rißfrei getrocknet werden und reißt beim Sintern.
CER14	56	44	53 PEM	3	24	Die Folie mit PEM kann rißfrei getrocknet und gesintert werden.
CER15	56	44	53 PIM	3	24	Die Folie mit PEM kann rißfrei getrocknet und gesintert werden.
CER16	56	44	53 PIM	3	30	Höhere Harzanteile führen zu Schwierigkeiten beim Sintern.
CER17	56 1300°C	44 1300°C	53 PEM	3	24	Die Folie aus vorgesinterten Pulvern kann nicht mehr rißfrei gesintert werden.
CER18	28+ 28 1300°C	22 + 22 1300°C	53 PEM	3	24	Eine Mischung aus vorgesintertem und unbehandeltem Pulver erhöht die Porosität und die Gasdurchlässigkeit der gesinterten Folie. Die Festigkeit und Handhabbarkeit nimmt jedoch stark ab.
CER21	56	44	50 EMEK	3	24	Eine bessere Entlüftung führt auch bei Schlickern mit EMEK zu rißfreien Folien.

Alle Schlicker enthalten 4,33 Gew. % BBP, 6 Gew. % PVB, 1,7 Gew. % PEG und 1,4 Gew. % PHE.

Erste Versuche wurden mit 6 Gew.% und 12 Gew.% Phenolformaldehydharz als Porenbildner gemacht. Aus Schlicker CER9 mit 12 Gew.% Harz konnte eine Folie mit kleineren Oberflächenrissen hergestellt werden. Die Risse sind, wie erwähnt, Folge des zu schnellen Trocknens der Folien durch den höheren Dampfdruck des Lösungsmittels aus MEK und Ethanol. Trotzdem konnten kleine Folienstücke der Folie CER9 problemlos gesintert werden.

Im Vergleich zu reinem UNITEC-Pulver ist die Folie aus YSZ/NiO-Pulver mit 12 Gew.% 1708 DF nach dem Sintern bei 1400°C relativ dicht. Die theoretische Dichte beträgt 82% (Porosität 18%). Die Schrumpfung beträgt 31%. Sintern bei nur 1300°C ergibt eine Porosität von 35%. Die spezifische Gasdurchlässigkeit liegt hier im Bereich von 0,03 nPm. Die Schrumpfung beträgt 20%. Aufgrund der sehr hohen Dichte der Folien mit 12% Harz ist der Phenolformaldehydharzgehalt auf 24 Gew.% erhöht worden. Man hat nun einen ähnlichen Harzgehalt wie das Coat-Mix-Verfahren.

Die mit hohem Butanolgehalt hergestellten Folien CER10 und CER11 trockneten rißfrei. Hier gab es jedoch Probleme beim Sintern. Die meisten Proben rissen bei der Sinterung. Ursache kann hier zuviel Restlösungsmittel in den getrockneten Folien sein, das aufgrund des sehr geringen Dampfdruckes erst bei höheren Temperaturen entweichen kann und Risse verursacht.

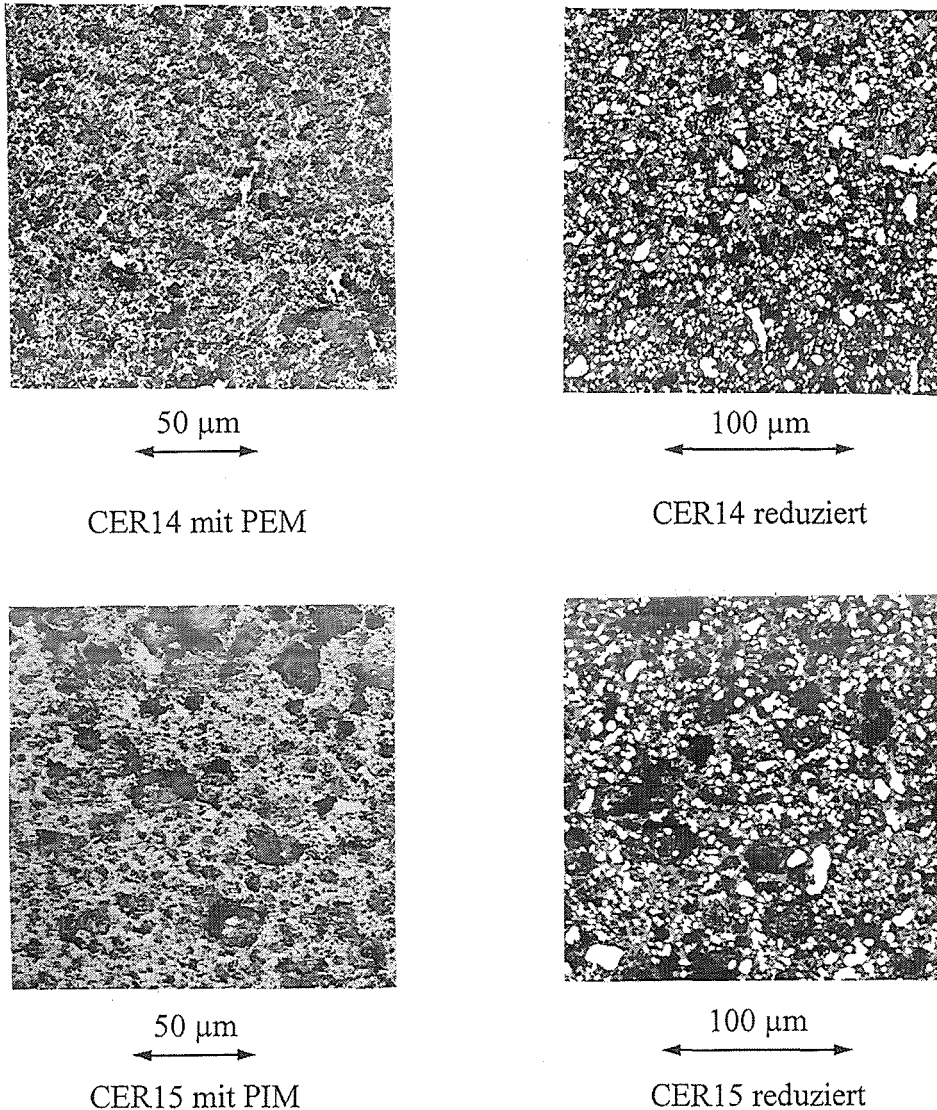
Wenige Proben blieben ganz. Die spezifische Gasdurchlässigkeit der Folie beträgt nach der Sinterung bei 1400°C 0,123 nPm und liegt damit in der Größenordnung der spezifischen Gasdurchlässigkeit der Coat-Mix-Substrate. Die vielen gerissenen Proben machen die sehr guten Ergebnisse jedoch fraglich, da bei den wenigen ganzen Proben auch Mikrorisse vorliegen konnten, die jedoch nicht zum Bruch der Probe führten.

Daher wurden mit CER14 und CER15 Schlicker mit PIM und PEM hergestellt. Die Schrumpfung beträgt bei beiden Folien 20,5%, die theoretische Dichte 63% und die Porosität 37%. Vor der Reduktion beträgt die spezifische Gasdurchlässigkeit von Folie CER14 0,077 nPm, von CER15 0,062 nPm. Man ist hier in einen Bereich vorgedrungen, der von der Gasdurchlässigkeit her für den Einsatz als Anodensubstrat in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ausreicht, wie schon getestete, nach dem Coat-Mix-Verfahren hergestellte Substrate mit ähnlicher Gasdurchlässigkeit zeigen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Beim Reduzieren vergrößern sich die Poren, so daß die spezifische Gasdurchlässigkeit auf 0,154 nPm steigt. Die Porosität erhöht sich auf 48%. Eine zusätzliche Schrumpfung ist nicht festzustellen.

Metallographische Schlitte zeigen große Unterschiede zwischen dem Mikrogefüge der Folien CER14 und CER15, obwohl die Schlicker bis auf das Lösungsmittel identisch sind, **Bild 56**.

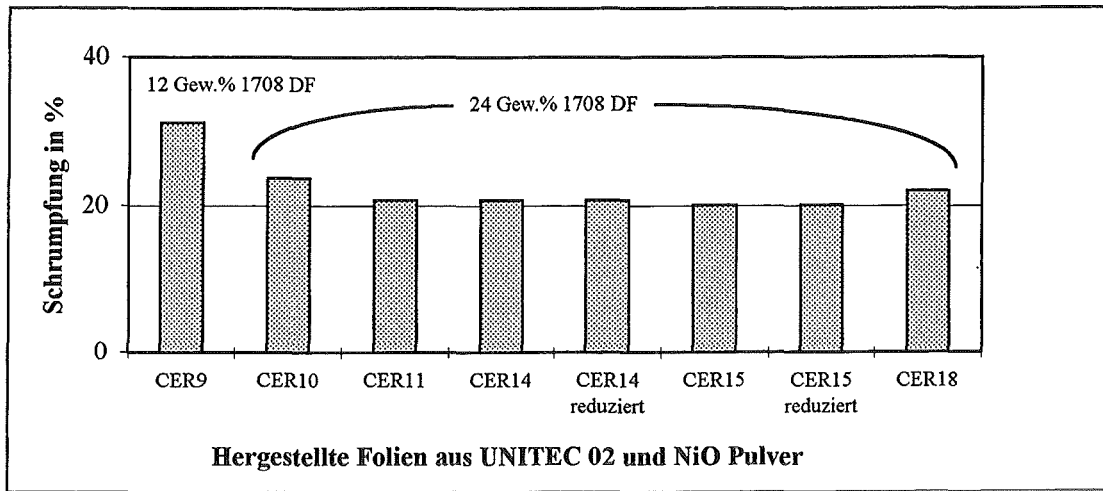


**Bild 56:** Metallographische Schlitte der Folien CER14 mit PEM und CER15 mit PIM

Das Gefüge der Folie CER14 besteht aus vielen kleinen Poren, während das Gefüge der Folie CER15 aus sehr viel größeren Poren besteht. Zwei Erklärungen sind hier möglich. Zum einen kann die etwas schlechtere Wirkung des Dispersionsmittels in PIM bei der Herstellung des Schlickers CER15 (vgl. Bild 55) auch die gröbere Verteilung der übrigen Komponenten bewirken, zum anderen kann jedoch auch das unterschiedliche

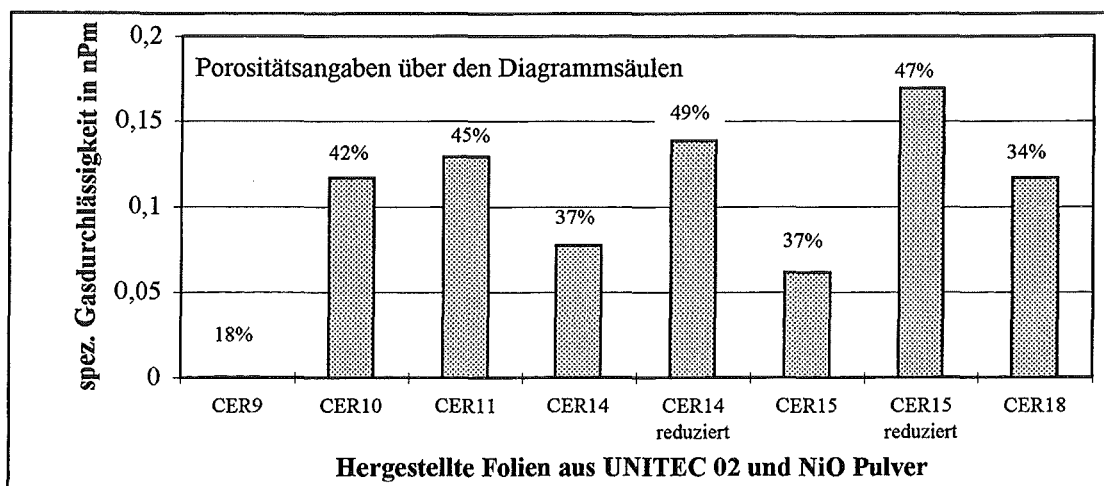
Trocknungs- und Härteverhalten der Folien, das unter anderem durch das Lösungsmittel bestimmt wird, die Ausbildung eines unterschiedlichen Harzgerüsts bewirken. Auf den zweiten Erklärungspunkt wird später genauer eingegangen.

**Bild 57** und **Bild 58** fassen die Ergebnisse der YSZ/NiO- Schlicker mit UNITEC 02-Pulver zusammen.



**Bild 57:** Schrumpfung der hergestellten YSZ/NiO-Folien

- CER9: ohne Triolein, 6 Gew.% 1708 DF in EMEK
- CER10: 3 Gew.% Triolein, 24 Gew.% 1708 DF in EMEK mit Butanol
- CER11: 3 Gew.% Triolein, 24 Gew.% 1708 DF in BuMEK
- CER14: 3 Gew.% Triolein, 24 Gew.% 1708 DF in PEM
- CER15: 3 Gew.% Triolein, 24 Gew.% 1708 DF in PIM
- CER18: 3 Gew.% Triolein, 24 Gew.% 1708 DF in PEM, mit 50% kalziniertem Pulver

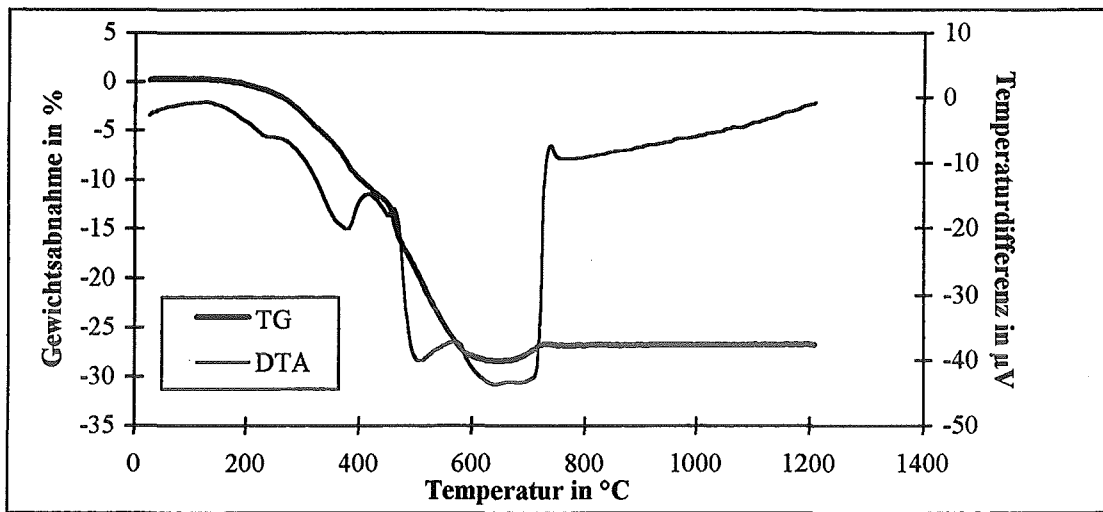


**Bild 58:** Porosität und Gasdurchlässigkeit der hergestellten YSZ/NiO-Folien

Die Schrumpfung der Folie wird fast ausschließlich vom Phenolformaldehydharzgehalt bestimmt. Die Porosität dagegen hängt auch von anderen Faktoren ab.

Schon die Änderung des Lösungsmittels in den Folien CER10 bis CER15 hat großen Einfluß auf das Sinterverhalten, Porosität und Gasdurchlässigkeit.

**Bild 59** zeigt exemplarisch die DTA/TG-Kurve der Folie CER11.



**Bild 59:** DTA/TG der Folie CER11 mit 24 Gew.% Phenolformaldehydharz 1708 DF

Man erkennt, daß bei 720°C keine organischen Bestandteile mehr in der Folie vorhanden sind. Der erzeugte Polymerkohlenstoff ist verbrannt. Die DTA/TG-Analyse an reinem Phenolformaldehydharz (vgl. Bild 30) zeigte noch Rückstände bei Temperaturen <1000°C. Diese Rückstände sind auf die kleinere Oberfläche eines „Harzklumpens“ im Vergleich zu fein dispergiertem Harz in einer Folie zurückzuführen.

Die höhere Gasdurchlässigkeit resultiert daher nicht nur aus Restkohlenstoff bei höheren Temperaturen, sondern wahrscheinlich durch eine Art „Memoryeffekt“ beim Sintern. Das Harz legt sich in flüssiger Form um die einzelnen Pulverpartikel und erzeugt so ein Porengerüst, das durch das Härten des Harzes beim Sintern nicht mehr zerstört wird, sondern sich aus der mechanisch festen Struktur heraus zersetzt.

Die Geometrie dieses Gerüsts entsteht während des Trocknens und Härtens der Folien. In diesem Stadium wird das Foliengefüge stark von Kapillarkräften beeinflusst. Diese hängen vom Lösungsmittel und den organischen Komponenten ab. Daher entstehen sehr unterschiedliche Gefüge durch den Wechsel des Lösungsmittels. Es kristallisiert sich immer mehr heraus, daß nicht ausschließlich das Harz die Mikrostruktur erzeugt.

Das nach dem Härten entstandene Gerüst verringert die Schrumpfung auch bei höheren Temperaturen bis 1400°C. Sintern bei 1500°C führt bei allen hergestellten Proben zu gasdichten Folien.

Um die Sinteraktivität des Pulvers zu reduzieren, wurden NiO und ZrO<sub>2</sub> bei 1300°C für 3h vorgesintert und dann 24h in Ethanol auf dem Rollenmischer gemahlen. Das Vorsintern führt zu größeren Pulveragglomeraten und reduziert die Pulveroberfläche. In die Folie CER17 wurde versucht, ausschließlich vorgesintertes Pulver einzubauen. Eine Mischung aus vorgesintertem und unbehandeltem Pulver wurde in Folie CER18 verwendet.

Die Folie mit ausschließlich vorgesintertem Material kann nicht mehr gesintert werden, die Folie zerfällt in viele kleine Stücke. Die Folie mit nur 50% vorgesintertem Material ist auch schlecht zu sintern. Einige Folien sind gebrochen. Die Porosität beträgt 34% und die spezifische Gasdurchlässigkeit 0,117 nPm. Bei einer Sintertemperatur von 1500°C beträgt die Porosität auch hier nur noch 16%.

Folie CER16 mit 30 Gew.% Phenolformaldehydharz erbrachte keine wesentliche Verbesserung gegenüber den anderen Folien. Die Trocknung dauerte wesentlich länger, das Sintern führte teilweise zu gerissenen Proben. Da mit steigendem Phenolformaldehydharz die Trocknungszeit zunimmt, ist bei höheren Harzgehalten auch die azeotrope Mischung aus Ethanol und MEK wieder zu verwenden. Mit diesem Lösungsmittel konnte eine Folie (CER21) ohne Risse hergestellt werden. Problematisch ist nur die Schlickerentlüftung. Entlüften im Ultraschallbad reicht nicht aus. Entlüften mit einem Vakuum von 5 mbar für 2h erbrachte eine wesentliche Verbesserung.

### **5.7. Poröse Folien aus YSZ/Ni-Cermet mit UNITEC 05-Pulver**

#### **5.7.1. Bestimmung des Dispersionsmittelgehalts**

Mit UNITEC 05 wurde nun ein gröberes Pulver als UNITEC 02 verwendet. Der Wechsel des Pulvers ist durch die geringere Sinteraktivität des UNITEC 05-Pulvers begründet (vgl. Bild 28). Die ersten Cermet-Schlicker mit UNITEC 02-Pulver hatten die Aufgabe, die Eignung von einem härtenden Phenolformaldehydharz als Porenbildner für das Foliengießen eines Anodensubstrates zu belegen. Aufgrund guter Ergebnisse des Coat-Mix-Verfahrens mit UNITEC 02-Pulver wurden die ersten Untersuchungen zum besseren Vergleich mit dem gleichen Ausgangspulver durchgeführt.

Erfahrungen mit reinem UNITEC 05-Pulver liegen schon vor (vgl. Kapitel 5.5.). Da nun jedoch 44 Gew.% NiO dem Pulver zugegeben wurde, mußte der optimale Dispersionsmittelgehalt im Schlicker neu bestimmt werden.

Triolein hat sich als bestes Dispersionsmittel für das NiO/YSZ-Pulver (UNITEC 02) und reines UNITEC 05-Pulver erwiesen. Rheologische Untersuchungen sollten für die neue Pulvermischung (jetzt NiO mit UNITEC 05) den geeignetsten Trioleingehalt ermitteln, **Bild 60**.

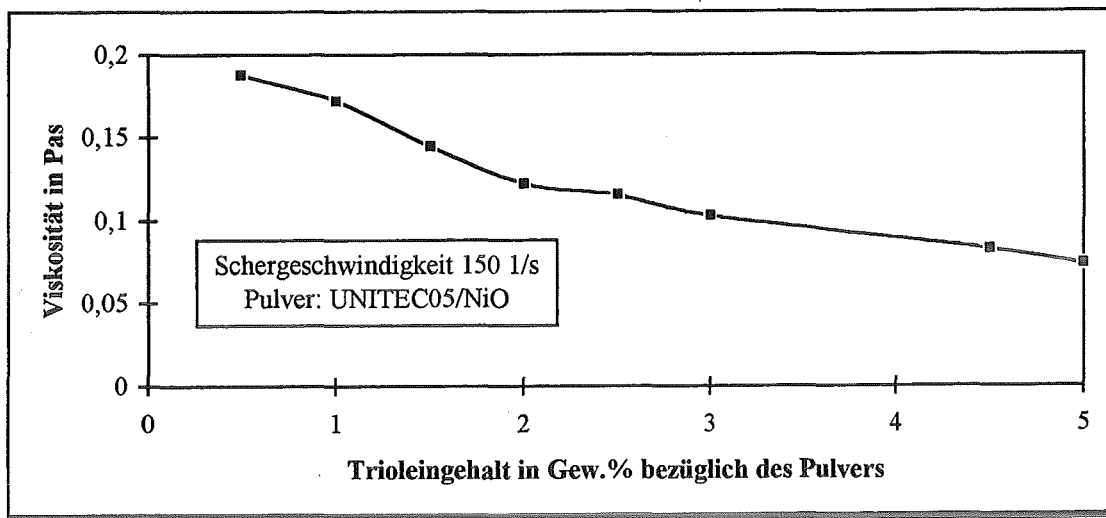


Bild 60: Bestimmung des Trioleingehalts für YSZ/NiO in EMEK

Bild 60 zeigt, daß mit zunehmendem Trioleingehalt die Viskosität abnimmt. Bei zwei Gewichtsprozent Triolein ändert sich die Steigung der Viskositätskurve. Bis 2 Gew.% nimmt die disperse Wirkung stärker zu. Aus den Erfahrungen mit reinem UNITEC 05-Pulver und einem Cermet mit UNITEC 02-Pulver darf der Trioleingehalt nicht zu hoch sein. Daher wurden alle Schlicker mit 2 Gew.% Triolein hergestellt.

### 5.7.2. Folienherstellung und Wirkung einzelner Additive auf die Schlickerdispergierung

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß Phenolformaldehydharz als Porenbildner für das Foliengießen geeignet ist. Jedoch entstanden bei gleichem Harzgehalt, aber unterschiedlichem Lösungsmittel (vgl. **Bild 58**) endgesinterte Folien mit unterschiedlicher Porosität und Permeabilität. Phenolformaldehydharz ist daher nicht allein für die erzeugte Porenstruktur verantwortlich. Das Harz erhöht die Porosität in Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und mit den anderen organischen Additiven im

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Schlicker. Um diese Wechselwirkung zu verstehen, wurde eine umfangreiche Parameteruntersuchung durchgeführt. Variiert wurden Dispersionsmittelgehalt, Bindergehalt, Plastifiziergehalt und Harzgehalt. Zusätzlich wurde unterschiedlich aufbereitetes Pulver zur Porositäts- und Permeabilitäts-erhöhung getestet. Ziel war es hier, bereits erzielte Ergebnisse zu bestätigen oder gar zu verbessern, **Tab. XVI**.

**Tab. XVI:** Hergestellte Schlicker aus NiO und UNITEC 05

Name	NiO	UNITEC 05	Lösungsmittel	Triolein	BBP	PVB	PEG	PHE	1708 DF
CER23	56	44	67	<b>3</b>	4,33	6	1,7	1,4	24
CER24	56	44	89	<b>0,5</b>	4,33	6	1,7	1,4	24
CER25	56	44	89	<b>1</b>	4,33	6	1,7	1,4	24
CER26	56	44	89	<b>2</b>	4,33	6	1,7	1,4	24
CER29	56	44	62	2	-	6	-	-	24
CER30	56	44	68	2	-	<b>8</b>	-	-	24
CER31	56	44	62	2	4	6	-	-	24
CER32	56	44	62	2	-	6	2	-	24
CER33	56	44	62	2	-	6	2	1,5	24
CER34	56	44	62	2	4	6	2	1,5	24
CER38	56	44	62	-	-	6	-	-	24
CER39	56	44	56	2	4	<b>4</b>	2	1,5	24
CER40	56	44	44	2	4	-	2	1,5	24
CER41	56	44	56	2	4	6	2	1,5	35
CER43	56	44	50	2	<b>18</b>	6	2	1,5	24
CER44	56	44 1300°C ungemahlen	60	2	4	6	2	1,5	24
CER45	<b>28+ 28 (1300°C 24h gemahlen)</b>	44 (1300°C un- gemahlen)	62	2	4	6	2	1,5	24

(alle Angaben in Gew.% bzgl. Pulver)

- CER23-26: Optimierung des Dispersionsmittels (vgl. Bild 60)
- CER29, 30, 39, 40: Variation des Polyvinylbutyralgehalts
- CER31 bis 34 und CER38, 43: Variation des Plastifiziergehalts
- CER41: Erhöhung des Harzgehalts
- CER44-45: Unterschiedliche Pulvervorbehandlung

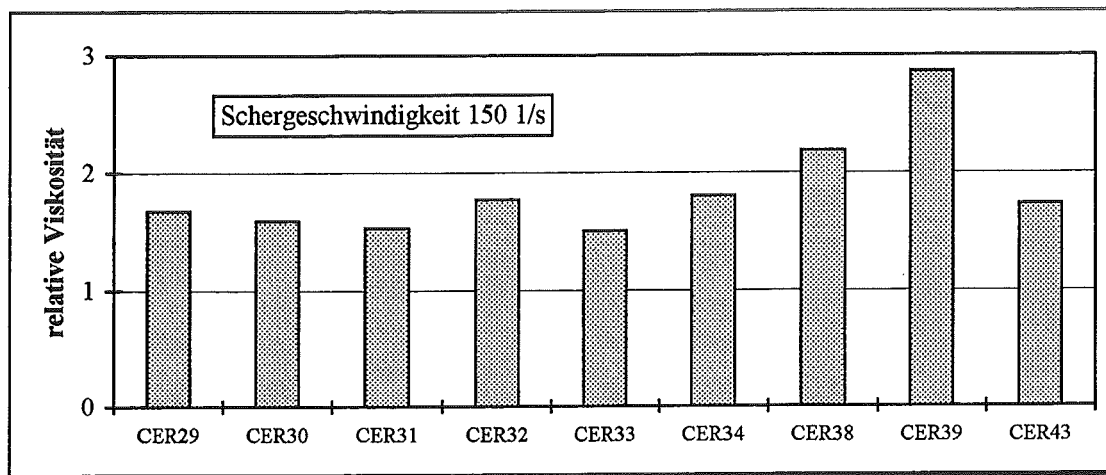
Alle Schlicker wurden unter Vakuum von 5 mbar bei ständigem Rühren entlüftet. Durch den Entlüftungsvorgang verdampfte gleichzeitig ein Teil des Lösungsmittels. Um gleiche Gießbedingungen zu erhalten, wurde während des Entlüftens mehrmals die absolute Viskosität gemessen. Es wurde durch weiteres Verdampfen von Lösungsmittel eine Viskosität von 1500 - 2000 mPas bei einer Scherrate von 150 1/s eingestellt. Die Schlicker sind mit einer Messerhöhe von 1,5 mm gegossen worden. Die Folien wurden

20h bei RT, 20h bei 80°C und mindestens 5h bei 200°C getrocknet und gehärtet. Die Sinterung erfolgte nach einem Sinterprogramm, das sich aus der TG-Messung von Folie CER11 (Bild 59) ergab. Bis 300°C nimmt das Foliengewicht kaum ab. Um ein Nachhärten von Phenolformaldehydharz zu gewährleisten, wird relativ langsam auf 300°C aufgeheizt. Zwischen 300 und 600°C verbrennen die organischen Folienkomponenten in zwei Stufen. Deshalb wird eine sehr langsame Aufheizrate und eine Haltezeit nach der ersten Stufe bei 450°C gewählt. Bei 600°C sind keine organischen Additive mehr vorhanden. Daher kann nun schneller bis zur gewünschten Endtemperatur aufgeheizt werden, **Tab. XVII**. Gesintert wurde auf porösen SiC-Unterlagen ohne Auflage.

**Tab. XVII:** Sinterprogramm für Folien mit Phenolformaldehydharz 1708 DF

Temperatur in °C	Aufheizgeschwindigkeit in K/h	Haltezeit in h
RT - 300	30	-
300 - 450	15	-
450	-	3
450 - 600	15	-
600	-	3
600 - 1400	120	-
1400	-	3

Alle eingesetzten organischen Additive zeigen im gewählten Pulver-Lösungsmittelsystem disperse Wirkung, d.h. die relative Viskosität des Schlickers nimmt durch Zugabe der einzelnen Additive nicht zu, **Bild 61**.



**Bild 61:** Relative Viskosität der hergestellten Schlicker

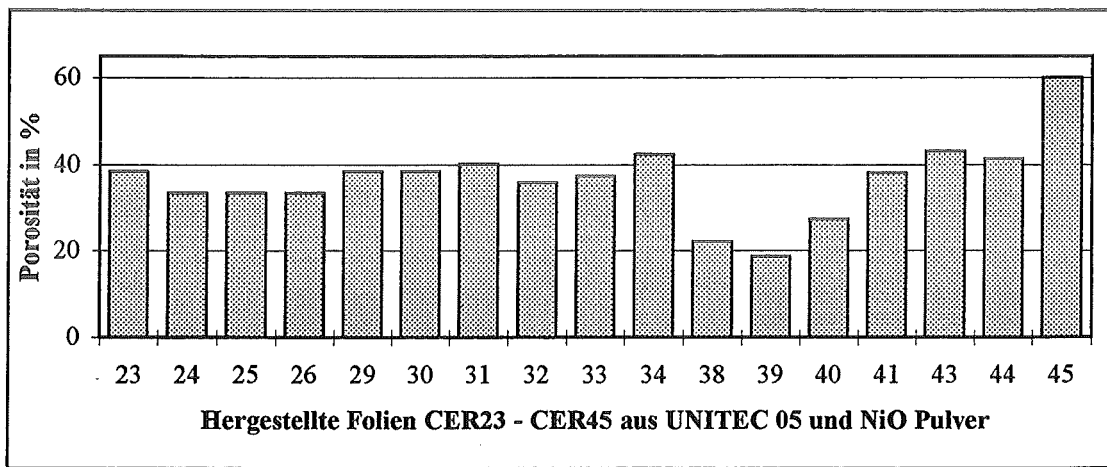
- CER29, CER30, CER39: 6, 8, 4 Gew.% Polyvinylbutyral
- CER31 bis 34 und CER43: Variation des Plastifiziergehalts
- CER38: Schlicker ohne Dispersionsmittel und Plastifizierer

Es zeigt sich auch hier, daß das Dispersionsmittel Triolein und der Binder Polyvinylbutyral 98 hauptsächlich für die Schlickerdispergierung verantwortlich sind. Dies bestätigt nochmals erarbeitete Ergebnisse. Schlicker ohne Triolein (CER38) und mit weniger PVB (CER39) weisen eine höhere relative Viskosität auf als die übrigen Schlicker.

Alle gemessenen relativen Viskositätswerte liegen unter 10, was erfahrungsgemäß ein Kriterium für gießfähige Folienschlicker ist. So konnten aus allen hergestellten Schlickern (Bild 61) defektfreie Folien hergestellt werden.

### 5.7.3. Porosität und Gasdurchlässigkeit der hergestellten Folien

Die Porosität wurde geometrisch bestimmt. Die Genauigkeit liegt bei +/- 5%. Gemessen wurde die Porosität nach dem Sintern bei 1400°C für 3h. Fast alle Porositätswerte lagen über 30%, Bild 62.



**Bild 62:** Porosität der hergestellten Substratfolien

CER23-26:	Optimierung des Dispersionsmittels
CER29, 30, 39, 40:	Variation des Polyvinylbutyralgehalts
CER31 bis 34 und CER38, 43:	Variation des Plastifiziergehalts
CER41:	Erhöhung des Harzgehalts
CER44-45:	Unterschiedliche Pulvervorbehandlung

Bis auf Folie CER41 wurde in allen Folien 24% Phenolformaldehydharz 1708 DF eingebaut. Auch hier erkennt man, daß das Harz nicht alleine für die erzeugte Porosität verantwortlich ist. Erst in Wechselwirkung mit den anderen organischen Additiven entsteht eine definierte Porosität und Permeabilität.

Folie CER39 mit dem geringsten Polyvinylbutyralgehalt (nur 4 Gew.%) besitzt die geringste Porosität. CER 38 ohne Dispersionsmittel und Plastifizierer ist ebenfalls gegenüber den anderen Folien relativ dicht. Der Polyvinylbutyralgehalt und der Plastifizierergehalt in einer Folie bestimmen die Porosität stark mit. Allgemein führt eine Erhöhung des Plastifiziereranteils zu einer höheren Porosität. Der Dispersionsmittelgehalt wirkt sich auf die Porenstruktur des Keramikgefüges ähnlich wie der Plastifizierergehalt aus. Folie CER23 mit 3 Gew.% Triolein besitzt gegenüber den Folien CER24-26 mit 0,5 - 2 Gew.% Triolein die höhere Porosität.

Vorgesintertes Pulver (CER45) erhöht die Porosität erheblich. Durch Erniedrigung der Sinteraktivität des Pulvers konnte eine Porosität von 60% erzielt werden. Die hergestellten Folien waren jedoch kaum handhabbar, die Festigkeit war einfach zu gering. Ein Großteil der Proben zerbrach schon beim Sintern. Das alleinige Vorsintern von UNITEC-Pulver (CER44) konnte die Porosität nur geringfügig erhöhen. Auch hier konnten nicht alle Folien rißfrei gesintert werden. Eine Erhöhung des Harzgehalts auf 35 Gew.% (CER41) führte zu keiner erkennbaren Porositäts-erhöhung.

Die Variation des Plastifiziereranteils in den Folien CER29 und CER31 bis CER34 führte zu folgender Tendenz:

*Eine Erhöhung des Plastifiziereranteils im Schlicker führt zu höherer Porosität und Gasdurchlässigkeit, Bild 63.*

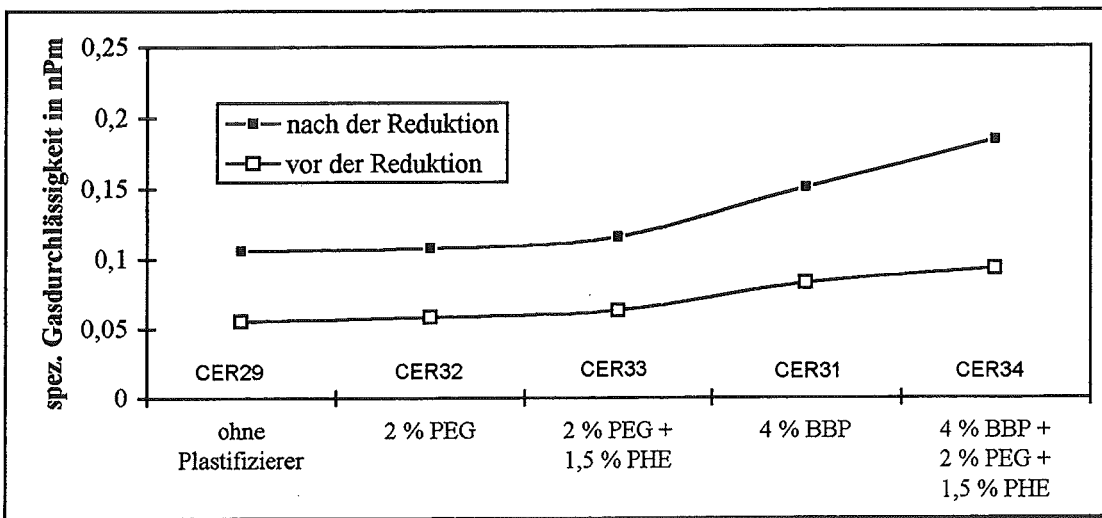
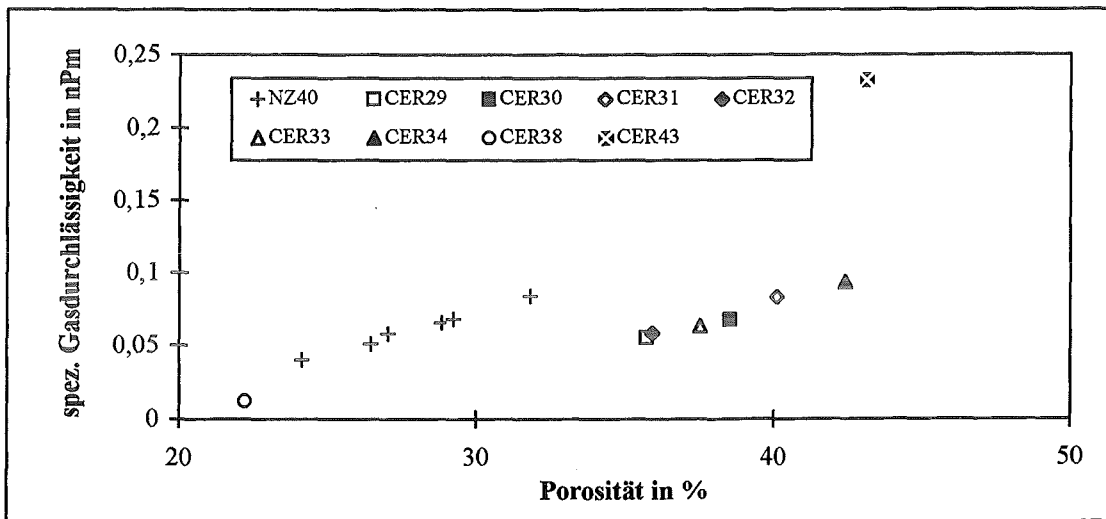


Bild 63: Tendenz bei der Erhöhung des Plastifiziereranteils im Schlicker

Folie CER34 mit dem höchsten Plastifiziereranteil erreicht die höchste Porosität und Permeabilität. Aufgrund dieser Beobachtung wurde mit Schlicker CER43 ein Schlicker mit 18 Gew.% BBP hergestellt, das entspricht 300% der verwendeten Menge Polyvinylbutyral (vgl. Tab. XVI). Hierbei wurde auch die Kompatibilität von BBP zu PVB und Phenolformaldehydharz berücksichtigt. BBP ist nach Literaturangaben zu 50% mit Phenolformaldehydharz und zu 100% mit PVB kompatibel. 18 Gew.% ergeben sich aus  $1 \cdot 6 \text{ Gew.}\% (\text{PVB}) + 0,5 \cdot 24 \text{ Gew.}\% (\text{Phenolformaldehydharz})$  [93].

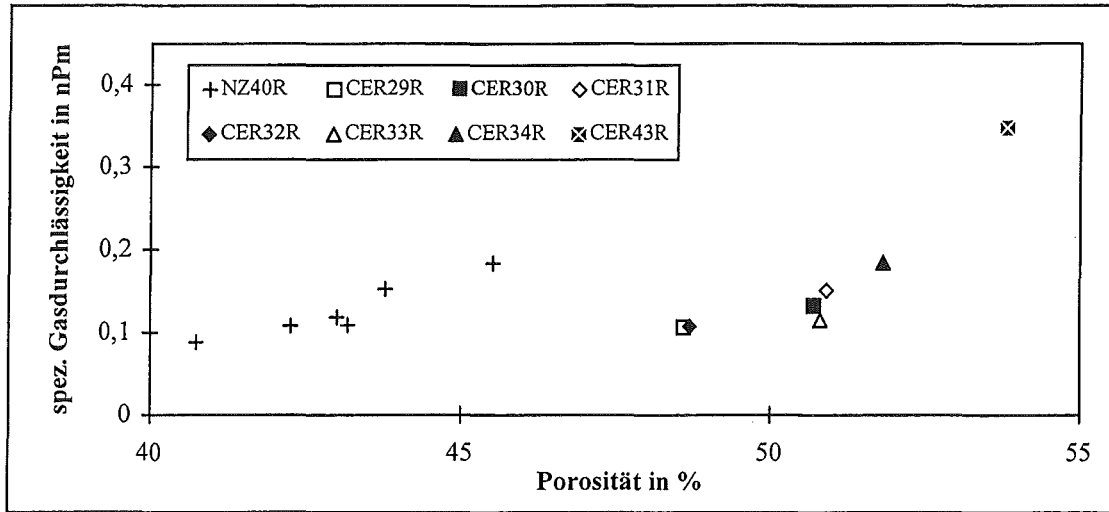
Die Folie CER43 besitzt eine spezifische Gasdurchlässigkeit, die um den Faktor 3 größer ist als die Gasdurchlässigkeit, die für den Gastransport in der Anode erforderlich ist, wie Coat-Mix-Substrate (NZ40) gezeigt haben, Bild 64 und Bild 65. Die Gasdurchlässigkeit der anderen Folien liegt im Bereich des eingesetzten Standardsubstrates NZ40, ist aber gleichzeitig mit einer höheren Porosität verbunden.



**Bild 64:** Permeabilität durch Foliengießen hergestellter Anodensubstrate im Vergleich zum Coat-Mix-Substrat NZ40 vor der Reduktion

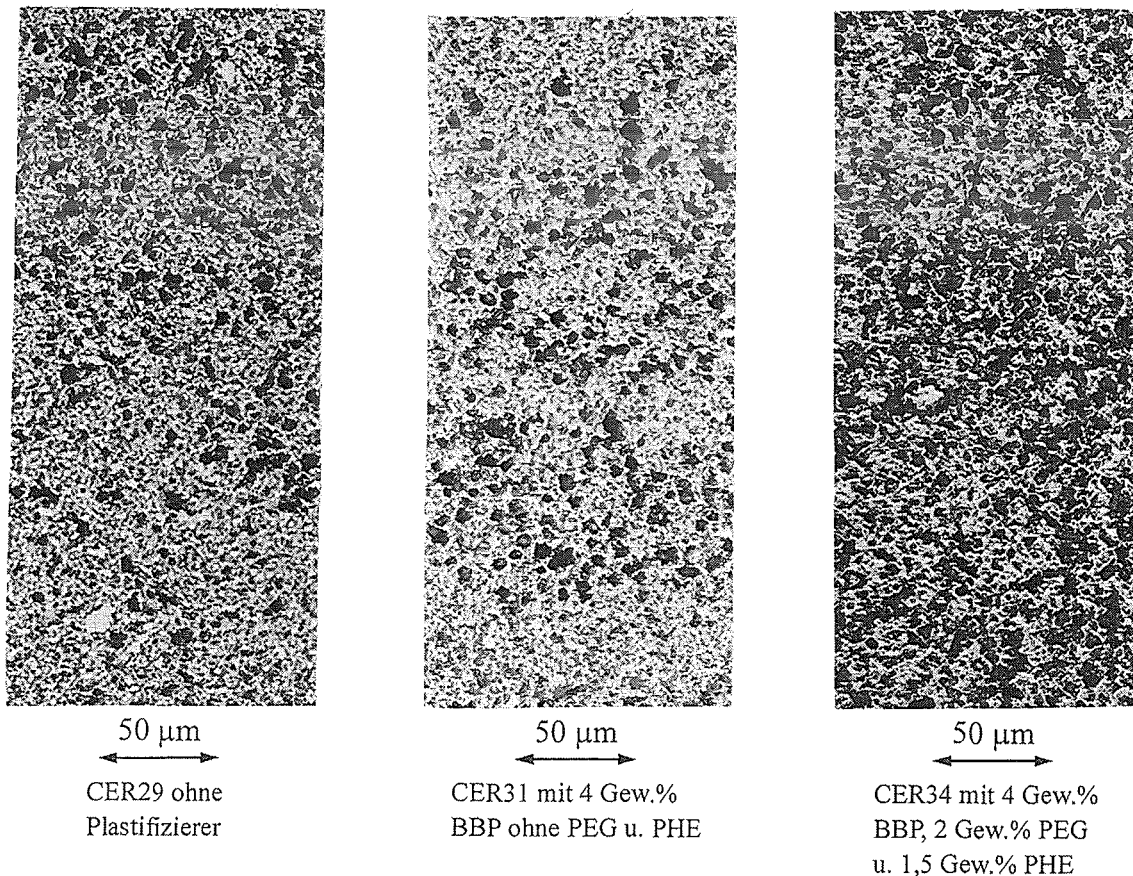
- CER29: 6 Gew.% PVB, kein Plastifizierer
- CER30: 8 Gew.% PVB, kein Plastifizierer
- CER38: 6 Gew.% PVB, kein Plastifizierer, kein Triolein
- CER31: als Plastifizierer nur 4 Gew.% BBP
- CER32: als Plastifizierer nur 2 Gew.% PEG
- CER33: als Plastifizierer, 2 Gew.% PEG, 1,5 Gew.% PHE
- CER34: als Plastifizierer, 4 Gew.% BBP, 2 Gew.% PEG, 1,5 Gew.% PHE
- CER43: als Plastifizierer, 18 Gew.% BBP, 2 Gew.% PEG, 1,5 Gew.% PHE

Folie CER38 ohne Plastifizierer und Triolein ist am dichtesten. Der höhere Polyvinylbutyralgehalt in Folie CER30 (8%) erhöht bei fehlendem Plastifizierer die Gasdurchlässigkeit nicht.



**Bild 65:** Permeabilität durch Foliengießen hergestellter Anodensubstrate im Vergleich zu NZ40 nach der Reduktion

Schliffbilder zeigen, daß bei niedrigem Plastifiziergehalt (Folien CER29 und CER31) eine ungleichmäßige Verteilung der Poren vorliegt, **Bild 66**.



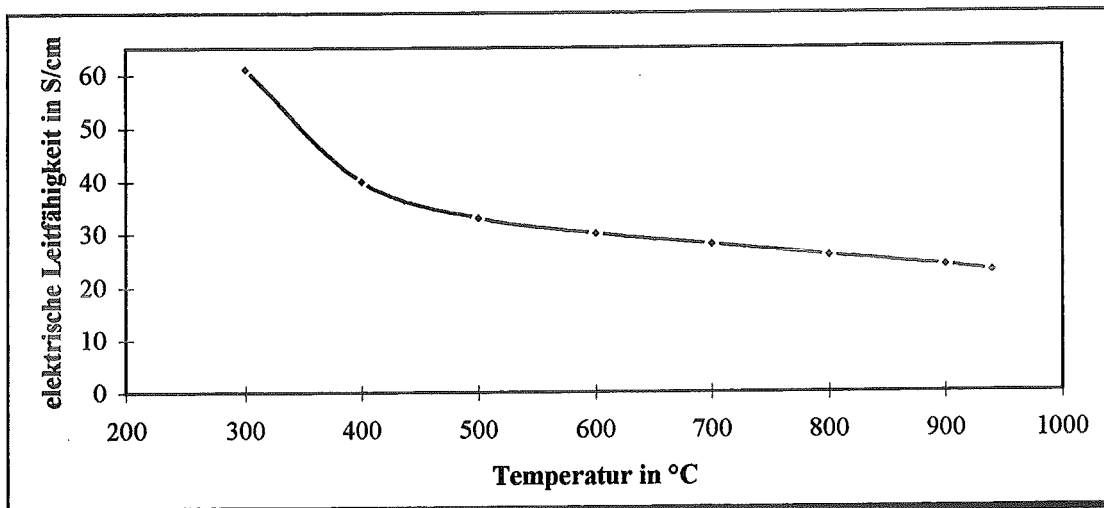
**Bild 66:** Schliffbilder der Folien CER29 ,CER31 und CER34 gesintert bei 1400°C für 3h unter Luft

In der Folienmitte treten hier größere Poren auf. Ein höherer Plastifiziergehalt führt zu einer homogenen Porenverteilung und einer höheren Porosität.

### 5.7.4. Dimension, Schrumpfung und Leitfähigkeit

Im „Grünzustand“ wurden Platten in der Größe 100 x 100 mm<sup>2</sup> bzw. 120 x 120 mm<sup>2</sup> ausgeschnitten. Bei Schrumpfungsraten zwischen 22 und 24% konnten Substrate von ca. 78 x 78 mm<sup>2</sup> bzw. 94 x 94 mm<sup>2</sup> hergestellt werden. Die Substratdicke liegt zwischen 500 und 600µm. Zur Permeabilitätsuntersuchung wurden kleine Folien mit 20,5 mm Durchmesser hergestellt und gemessen.

Die Leitfähigkeit der Folie CER43, die nach der Reduktion eine spezifische Gasdurchlässigkeit von 0,348 nPm erreicht, beträgt bei 800°C nur 26 S/cm, **Bild 67**.



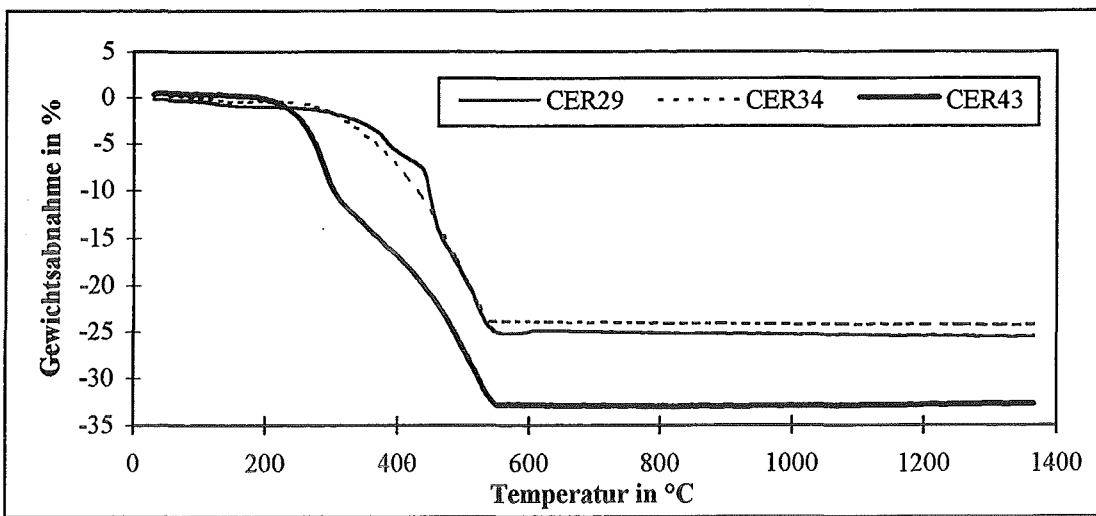
**Bild 67:** Elektrische Leitfähigkeit der Folie CER43 mit 18% BBP und 24% Phenolformaldehydharz

Die geforderte Leitfähigkeit für Anodensubstrate von 100 S/cm wird nicht erreicht. Jedoch ist dieses Meßergebnis bei der sehr hohen Porosität (54%) nicht ganz überraschend. Diese wirkt sich negativ auf die Leitfähigkeit und Festigkeit des Substrates aus. Das Gießverfahren bedingt ein homogenes Gefüge und damit eine homogene Porenverteilung. Eine hohe Porosität bedeutet größere Abstände und weniger Kontakte zwischen den für die Leitfähigkeit verantwortlichen Nickelpartikeln und damit eine schlechtere Leitfähigkeit. Coat-Mix-Substrate erreichen bei 900°C Leitfähigkeitswerte von 650 S/cm. Große Poren zwischen den einzelnen Agglomeraten erzeugen ein gasdurchlässiges Kanalsystem, während kleine Poren in den Agglomeraten die

Gesamtporosität erniedrigen und damit die Festigkeit und Leitfähigkeit erhöhen. Hierauf wird im Kapitel 5.8.2. ausführlich eingegangen.

### 5.7.5. DTA / TG Messungen

TG-Messungen zeigen, daß bei 580°C alle organischen Schlickerkomponenten im Substrat verbrannt sind, d.h., daß die für das Mikrogefüge verantwortliche Pulverpositionierung schon während des Ausbrennens der Komponenten festgelegt wird, **Bild 68**.



**Bild 68:** TG der Folien:

CER29 ohne Plastifizierer

CER34 mit 4 Gew.% BBP, 2 Gew.% PEG u. 1,5 Gew.% PHE

CER43 mit 18 Gew.% BBP, 2 Gew.% PEG u. 1,5 Gew.% PHE

Bei Folien mit hohem Plastifiziereranteil (CER43 21,5%) beginnt die Zersetzung der organischen Komponenten bei niedrigeren Temperaturen. Außerdem vollzieht sich die Zersetzung über ein längeres Temperaturintervall.

In der TG der Folie CER29 fällt eine Gewichtszunahme bei 580°C auf. Diese Gewichtszunahme ist nur durch eine Oxidation von Ni nach vorangegangener Teilreduktion des NiO zu erklären. Inwieweit Reduktionseffekte die Porenstruktur beeinflussen, konnte nicht festgestellt werden.

## 5.8. Experimentelle Überprüfung der erarbeiteten Tendenzen bei der Porenentstehung

### 5.8.1. Porosität und Permeabilität einer Anodenfolie in Abhängigkeit vom Phenolformaldehydharz- und Plastifiziergehalt

Es wurde herausgearbeitet (vgl. Bild 63), daß ein enger Zusammenhang zwischen Porosität und Gasdurchlässigkeit auf der einen Seite und Phenolformaldehydharz- und Plastifiziergehalt auf der anderen Seite besteht. Hier soll dieser Zusammenhang in einer letzten Versuchsreihe quantitativ dargestellt werden. Es soll festgestellt werden, ob die Gasdurchlässigkeit hauptsächlich durch einen hohen Plastifiziergehalt erzeugt wird oder ob die Porenerzeugung, wie ursprünglich angenommen, stark mit dem Phenolformaldehydharzgehalt verknüpft ist. Dazu wurden zum einen vier Schlicker mit konstant hohem Plastifiziergehalt (18 Gew.%) und variierendem Harzgehalt hergestellt, und zum anderen vier Schlicker mit konstant hohem Harzgehalt (24%) und variierendem Plastifiziergehalt, Tab. XVIII. Der Schlicker CER43 wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit in einem größeren Ansatz (1 kg) hergestellt.

Tab. XVIII: Schlicker mit variierendem Phenolformaldehydharz- und Plastifiziergehalt

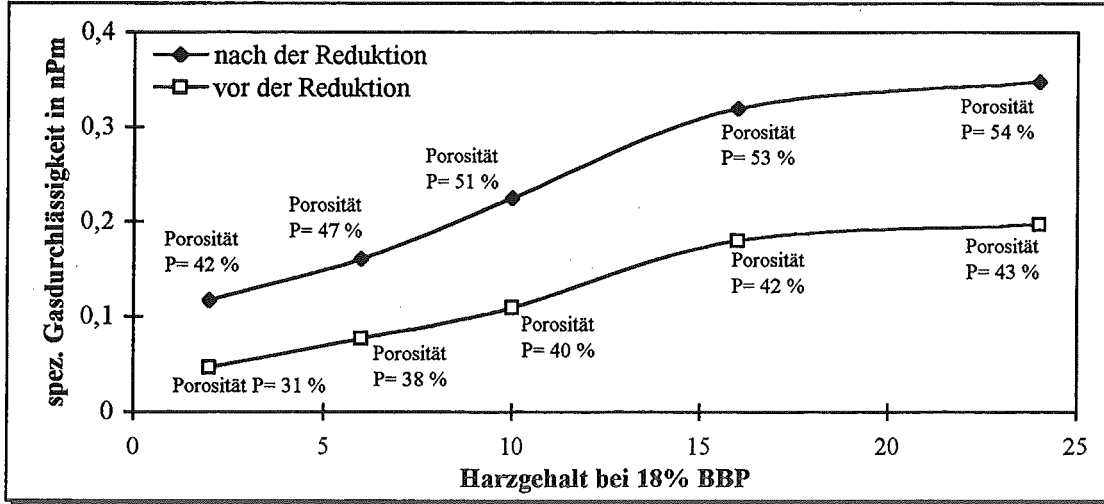
Name	Plastifiziergehalt (BBP) in Gew.%	Phenolformaldehydharzgehalt (1708 DF) in Gew.%
CER43	18	24
CER49	18	2
CER50	18	6
CER51	18	10
CER52	18	16
CER53	8	24
CER54	12	24
CER55	16	24
CER56	22	24

Alle Schlicker bestehen aus 56 Gew.% NiO und 44 Gew.% UNITEC 05-Pulver  
 Organische Additive sind: 50 Gew.% EMEK  
 2 Gew.% Triolein  
 6 Gew.% PVB  
 2 Gew.% PEG  
 1,5 Gew.% PHE

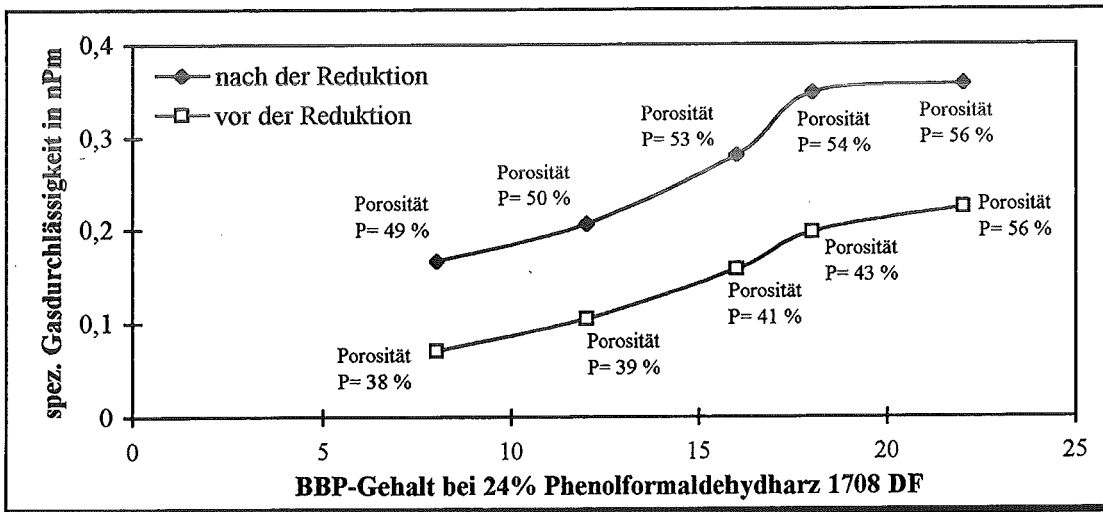
## 5. Ergebnisse und Diskussion

Aus allen Schlickern konnten Folien von bis zu 1,5 mm Dicke gegossen werden. Nach dem Sintern waren sie immer noch 1 mm dick. Die Plattengröße betrug 94 x 94 mm<sup>2</sup>.

**Bild 69** und **Bild 70** zeigen, daß erst das Zusammenwirken von hohem Harzgehalt und hohem Plastifizierergehalt zu hoher Gasdurchlässigkeit und Porosität führen.



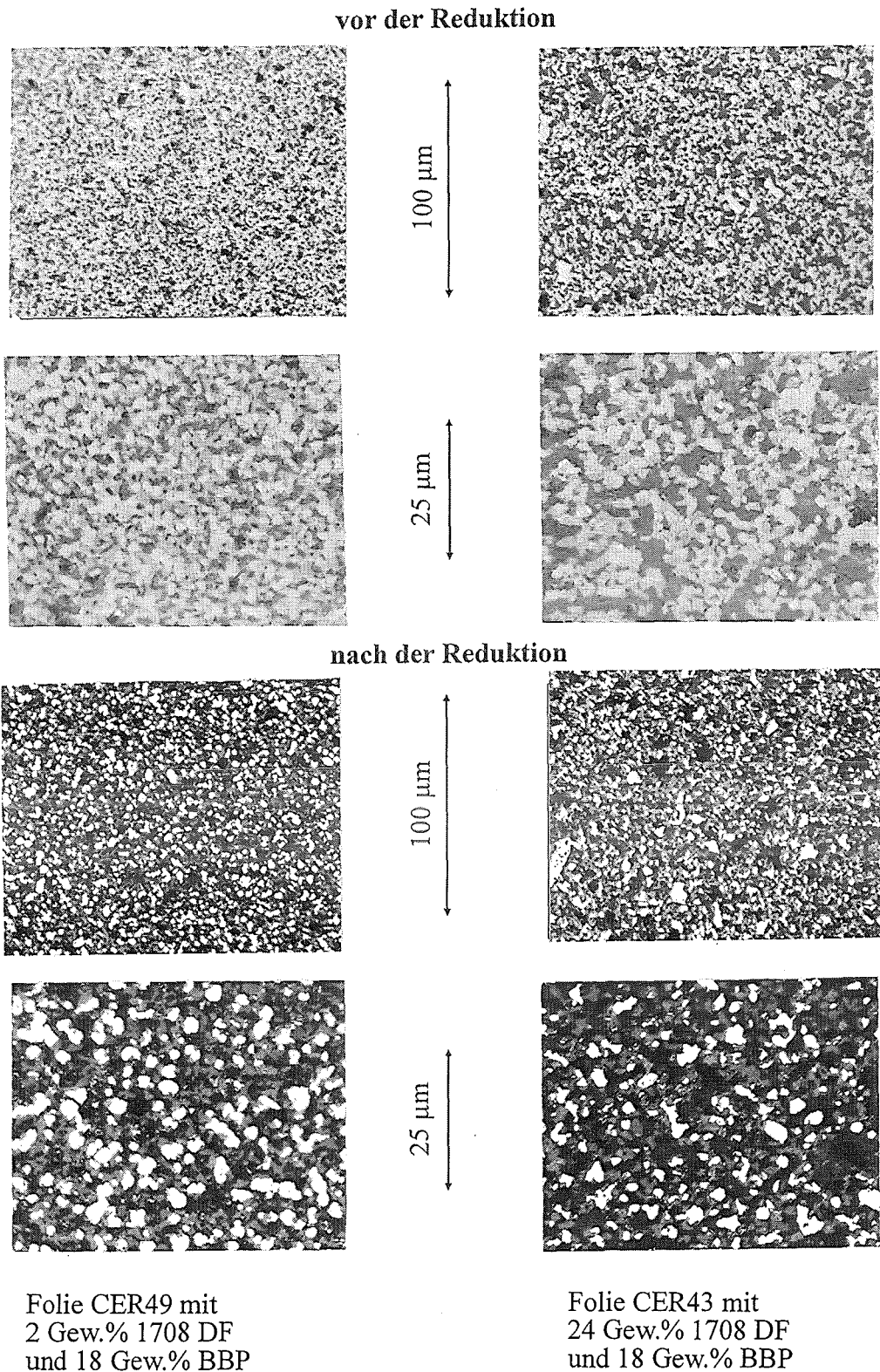
**Bild 69:** Variation des Harzgehalts 1708 DF bei konstantem Plastifizierergehalt BBP



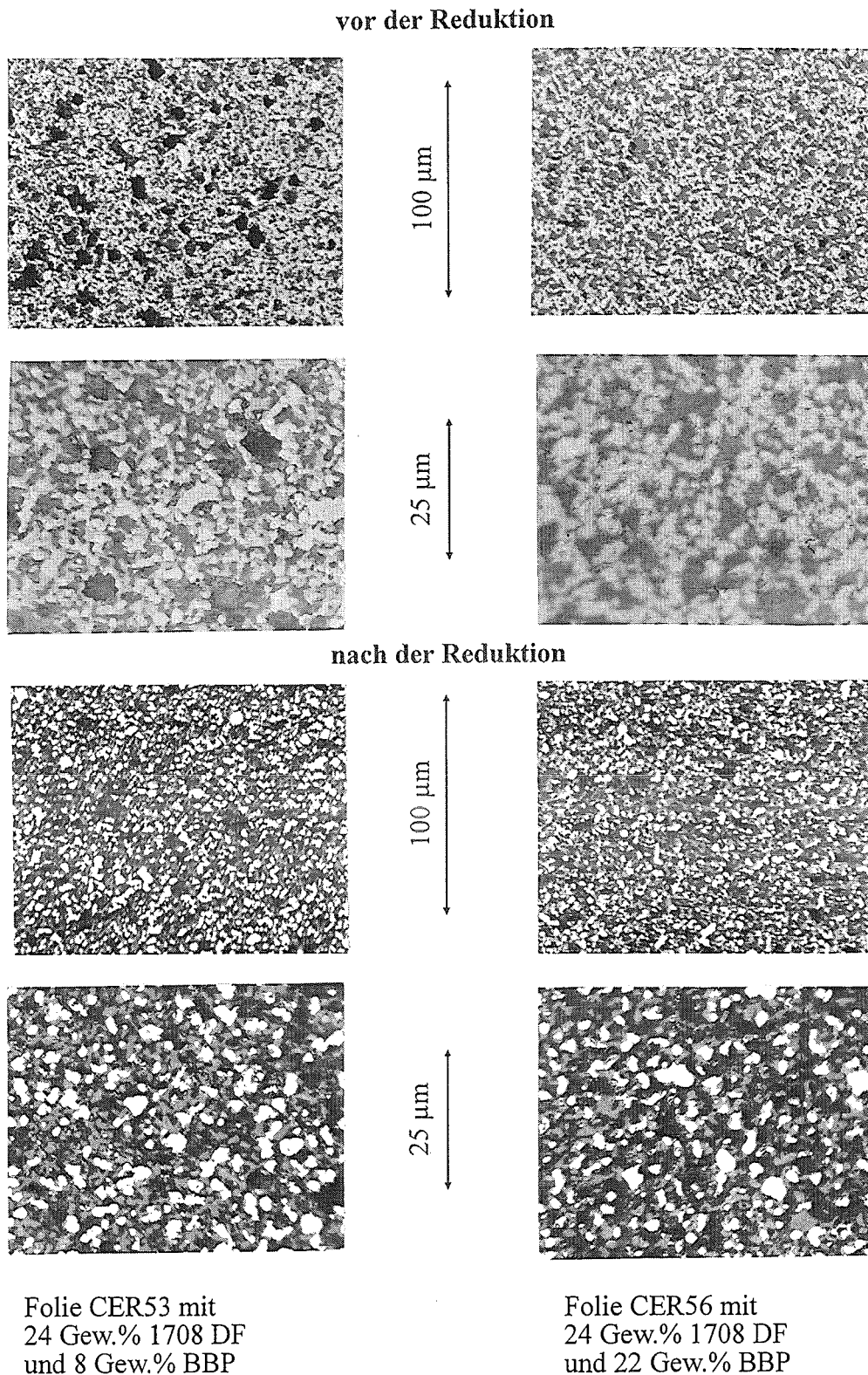
**Bild 70:** Variation des Plastifizierergehalts BBP bei konstantem Harzgehalt 1708 DF

Das Harz bestimmt hauptsächlich die hohe Porosität, während der Plastifizierer die Porenverteilung und damit die Gasdurchlässigkeit beeinflusst. Mit einem zweiten, größeren Ansatz des Schlickers CER43 konnten die in Kapitel 5.7. erhaltenen Ergebnisse reproduziert werden.

**Bild 71** und **Bild 72** zeigen die Gefüge der Folien CER49, CER43, CER53 und CER56.



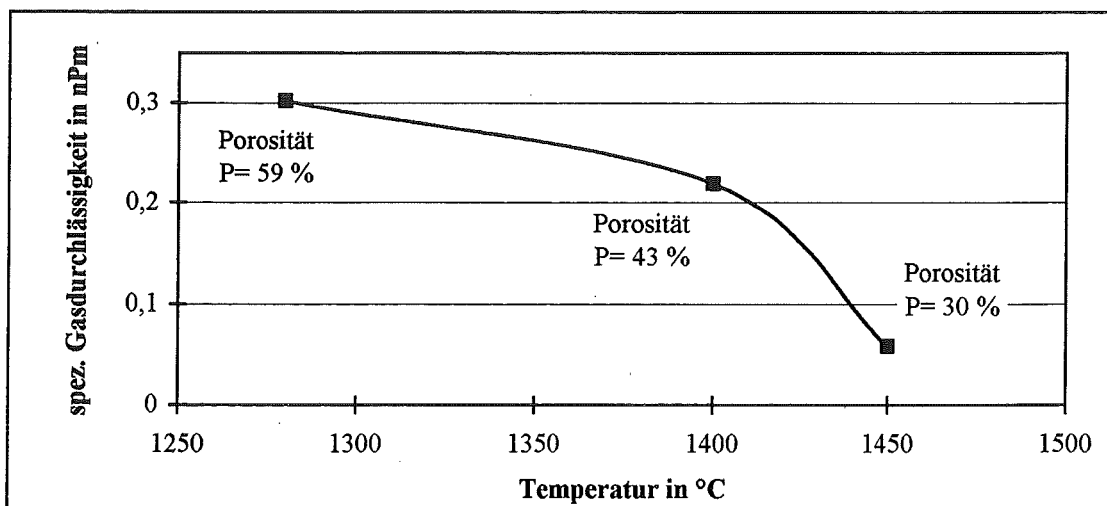
**Bild 71:** Metallographische Schlitze der Folien CER49 und CER43 vor und nach der Reduktion (Sinteremperatur 1400°C). Ein höherer Harzgehalt führt zu einer höheren Porosität und Gasdurchlässigkeit.



**Bild 72:** Metallographische Schliffe der Folien CER53 und CER56 vor und nach der Reduktion (Sintertemperatur 1400°C). Ein höherer Plastifiziergehalt führt zu einer homogeneren Porenverteilung und damit zu einer höheren Gasdurchlässigkeit.

Vergleicht man CER29 mit nur 2 Gew.% Phenolformaldehydharz und CER43 mit 24 Gew.% Harz, so fällt sofort die höhere Porosität von CER43 auf. Bei höheren Vergrößerungen erkennt man, daß der höhere Harzgehalt größere Poren erzeugt und das Gefüge auflockert. Zwischen den Pulverpartikeln erkennt man Kanäle, die die hohe Gasdurchlässigkeit der Folie CER43 gewährleisten. Durch die größeren Poren ist nach der Reduktion die Nickelverteilung viel gröber als in dem dichteren Gefüge. Damit verbunden ist eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit, die in Kapitel 5.8.2 ausführlich dargestellt wird. Mit den Folien CER53 und CER56 sind die Gefüge zweier Folien mit wenig (8 Gew.%) und viel (22 Gew.%) Plastifizierer bei gleichem Harzgehalt abgebildet. Bei geringerem Plastifiziergehalt fällt ein hoher Anteil größerer Poren auf. Die Porengröße und Porenverteilung sind inhomogen. Eine Erhöhung des Plastifiziergehaltes erhöht die Homogenität der Porengröße und Porenverteilung. Dies führt zu einer höheren Gasdurchlässigkeit.

Alle Gefügebildungen und Permeabilitätsmessungen sind bisher an Proben durchgeführt worden, die bei 1400°C für 3h gesintert worden sind. Die Folie CER43 mit 24 Gew.% Harz und 18 Gew.% Plastifizierer hatte bei 1400°C eine spezifische Gasdurchlässigkeit, die um den Faktor 3 höher lag als die Gasdurchlässigkeit von den schon in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingesetzten Coat-Mix-Substraten, die sich als ausreichend erwiesen hat. Daher macht es Sinn, die hergestellten Proben bei 1450°C zu sintern. Die Gasdurchlässigkeit ist auch dann noch im Bereich des Erforderlichen. Vorteilhaft wirkt sich die höhere Sintertemperatur auf die Gefügestabilität (die Sinteraktivität des UNITEC-Pulvers nimmt mit höherer Temperatur immer stärker ab), die elektrische Leitfähigkeit und den für die Brennstoffzelle nötigen Cofiring-Prozeß mit einem Elektrolyten aus reinem YSZ aus, der dicht sintern muß, **Bild 73**.



**Bild 73:** Gasdurchlässigkeit und Porosität der Folie CER43 mit 24 Gew.% Harz und 18 Gew.% Plastifizierer nach dem Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen

### 5.8.2. Porengröße, Porenverteilung und Nickelverteilung

Die Porenstruktur der Folien CER43 mit hoher Gasdurchlässigkeit und relativ geringer elektrischer Leitfähigkeit bzw. CER49 mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und geringer Gasdurchlässigkeit wurde exemplarisch mit 2 Meßmethoden genauer untersucht. Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie wurde die offene Porosität der beiden Folien bestimmt. Bei diesem Verfahren wird nach Prinzip der druckabhängigen Quecksilberintrusion die Porosität gemessen. Jedem Druck, der aufgebracht werden muß, um das Quecksilber in die Poren hineinzupressen, entspricht ein Kapillarradius. Mit dieser Methode wird nur die offene Porosität bestimmt.

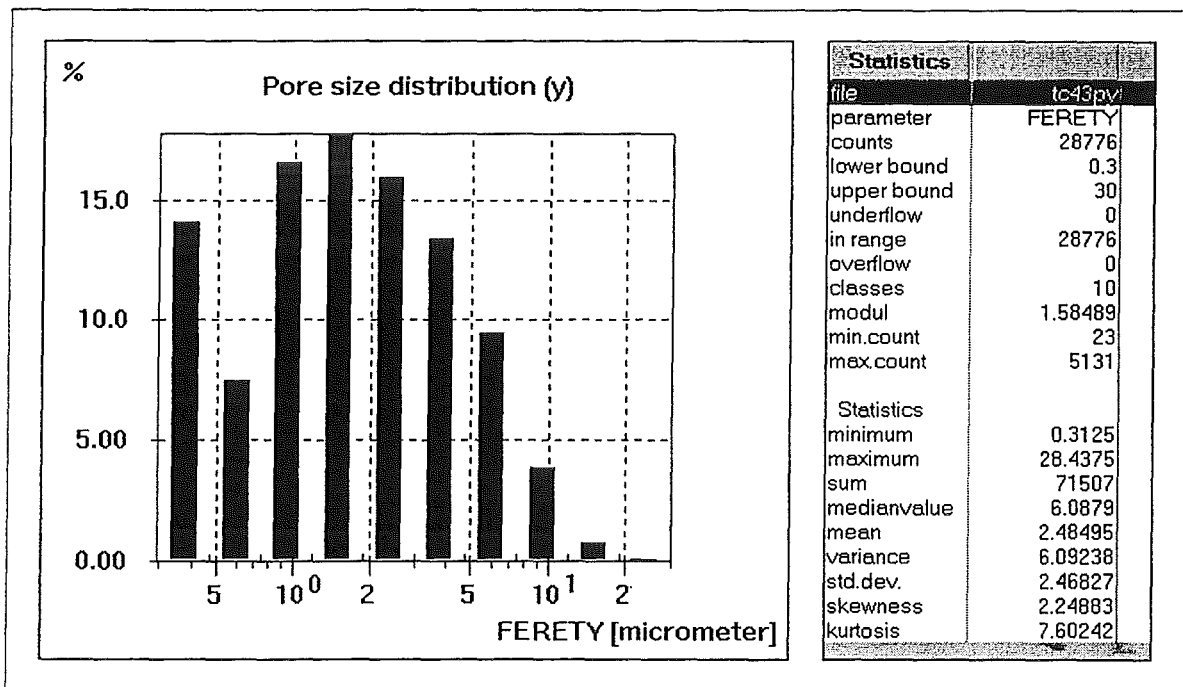
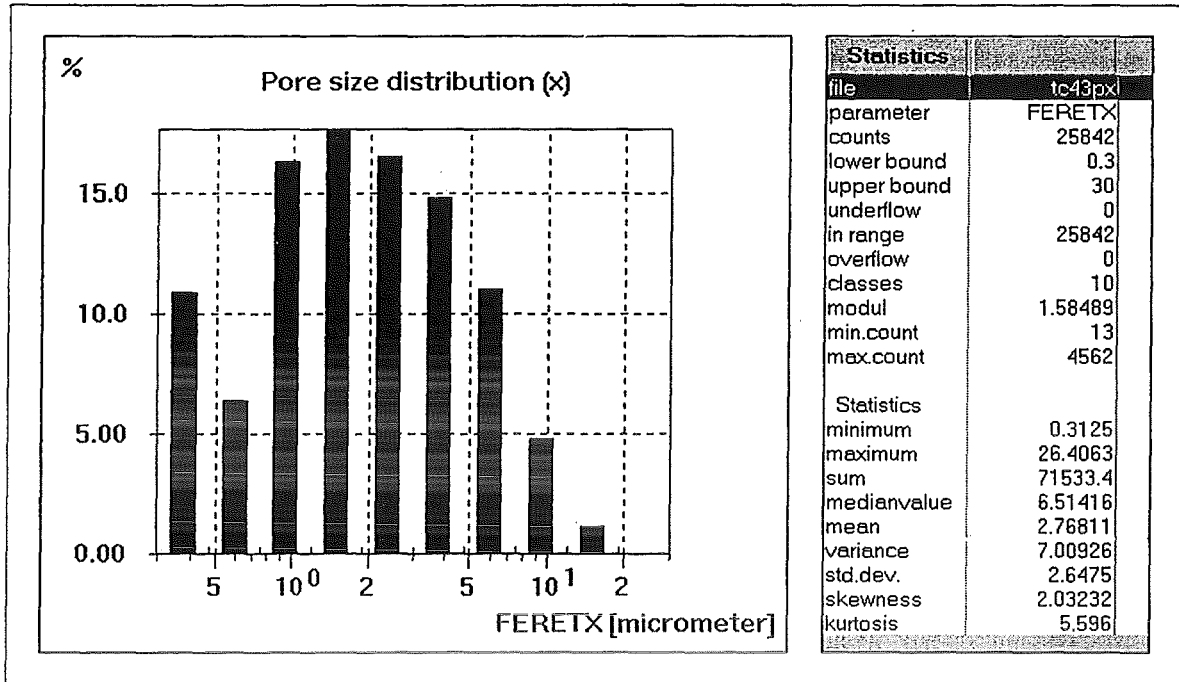
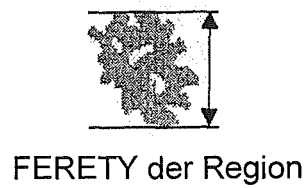
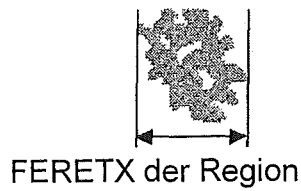
Folie CER43 mit einer Gesamtporosität von  $P_{ges} = 54\%$  nach der Sinterung bei  $1400^{\circ}\text{C}$  und anschließender Reduktion besitzt eine offene Porosität von  $38,5\%$ . Der mit der Quecksilberporosimetrie gemessene mittlere Durchmesser beträgt  $1,65\ \mu\text{m}$ . Folie CER49 mit einer relativ hohen elektrischen Leitfähigkeit von  $225\ \text{S/cm}$  und einer Gesamtporosität von  $P_{ges}=42\%$  besitzt eine offene Porosität von  $27\%$  und einen mittleren Durchmesser von  $1,1\ \mu\text{m}$ . Hier wird ein hoher Anteil an geschlossenen Poren deutlich, der bekanntlich nicht zur gewünschten Gasdurchlässigkeit beiträgt.

Zur genaueren Untersuchung der Porenverteilung wurde das Bildanalyseverfahren mit dem System HS400 der Kontron Elektronik GmbH herangezogen, **Bild 74** und **Bild 75**. Gleichzeitig wurde auch die Nickelverteilung bestimmt, **Bild 76** und **Bild 77**. Da weder die Poren noch die Nickelpartikel kreisrunde Form besaßen, wurden die einzelnen Kenngrößen in x- und in y- Richtung ermittelt. Die kleinste meßbare Porenausdehnung liegt bei  $0,31\ \mu\text{m}$ .

Die Bildanalyse zeigt, daß die mittlere Porengröße in CER43 ( $d_{mx} = 2,76\ \mu\text{m}$  und  $d_{my} = 2,48\ \mu\text{m}$ ) im Vergleich zu CER49 ( $d_{mx} = 1,77\ \mu\text{m}$  und  $d_{my} = 1,61\ \mu\text{m}$ ) größer ist. Diese Werte liegen oberhalb der Werte der Quecksilberporosimetrie und werden durch Sackporen oder geschlossene Poren hervorgerufen.

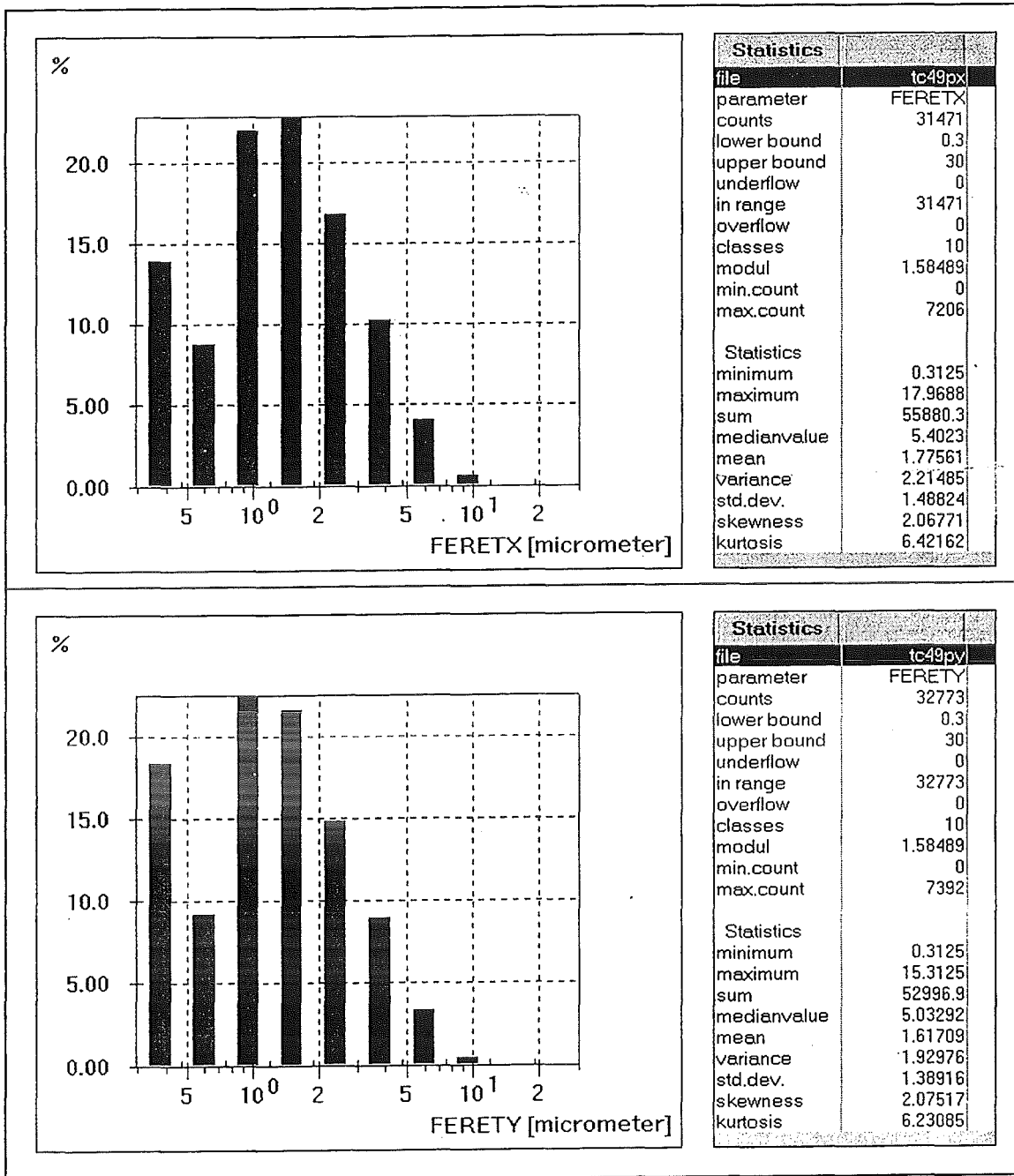
Die größte gemessene Pore in Längsrichtung in CER43 hat eine Ausdehnung von  $28,4\ \mu\text{m}$ , in CER49  $18\ \mu\text{m}$ . Da die mechanische Festigkeit vom größten vorhandenen Defekt abhängt, ist Folie CER43 erheblich empfindlicher gegen Sprödbruch als CER49, wie man auch qualitativ beobachten konnte. Die größeren Poren der Probe CER43 führen zwar zu einer höheren Gasdurchlässigkeit, verursachen jedoch eine geringere Festigkeit und eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit, was im nächsten Kapitel beschrieben wird.

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Bild 74:** Porenverteilung und Porengröße in Folie CER43 gemessen in x- und y-Richtung

## 5. Ergebnisse und Diskussion

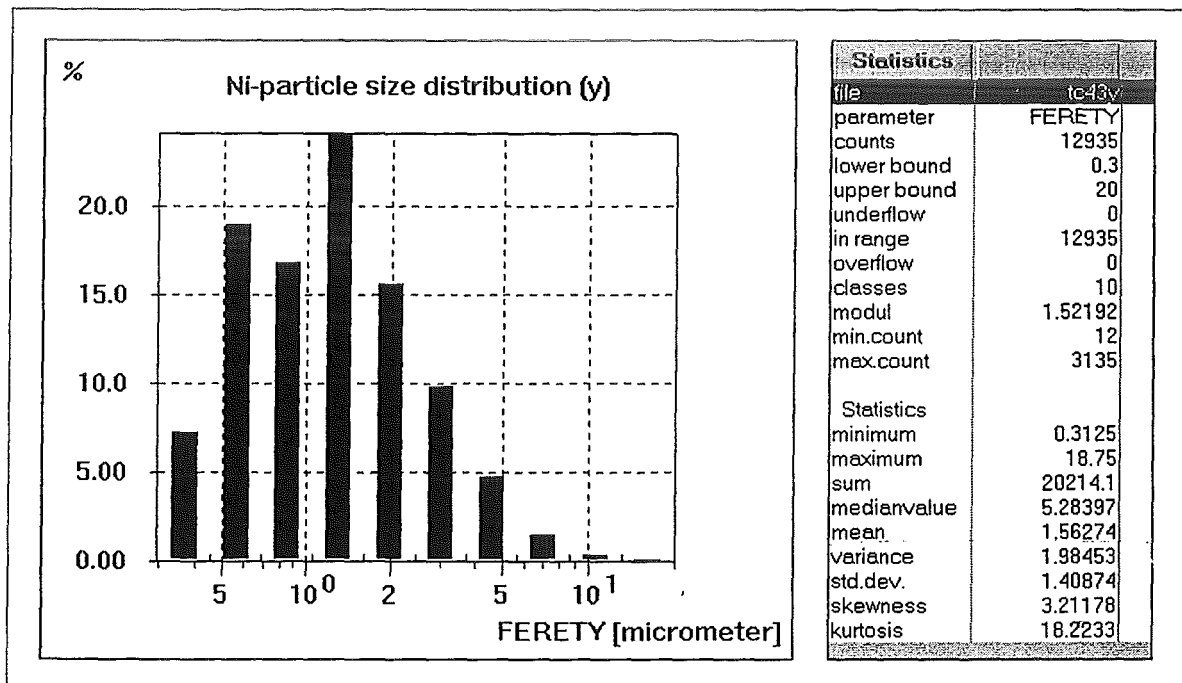
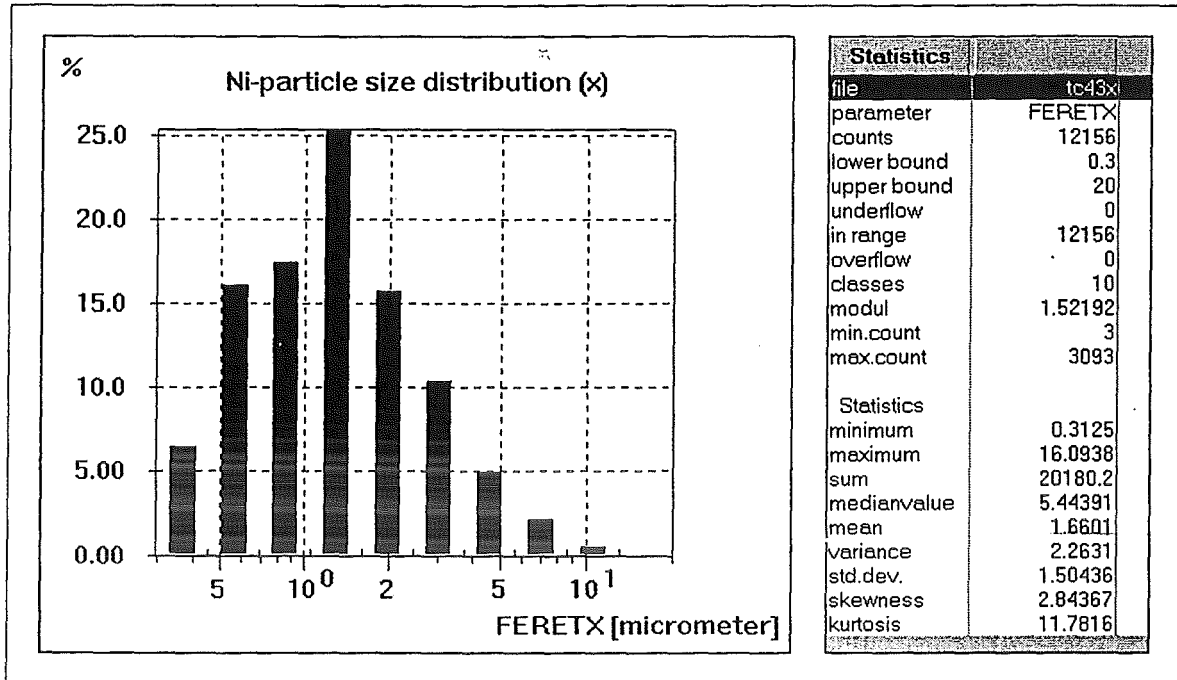


**Bild 75:** Porenverteilung und Porengröße in Folie CER49 gemessen in x- und y-Richtung

Die Gauß'sche Porenverteilung zeigt, daß die Permeabilität nicht nur von einigen wenigen Poren gewährleistet wird. Große Ausreißer mit extrem großen Porendurchmessern werden nicht gemessen. Die Porenverteilung in CER43 und CER49 ist vom Verlauf her sehr ähnlich. Sie ist nur zu anderen Porengrößen hin verschoben.

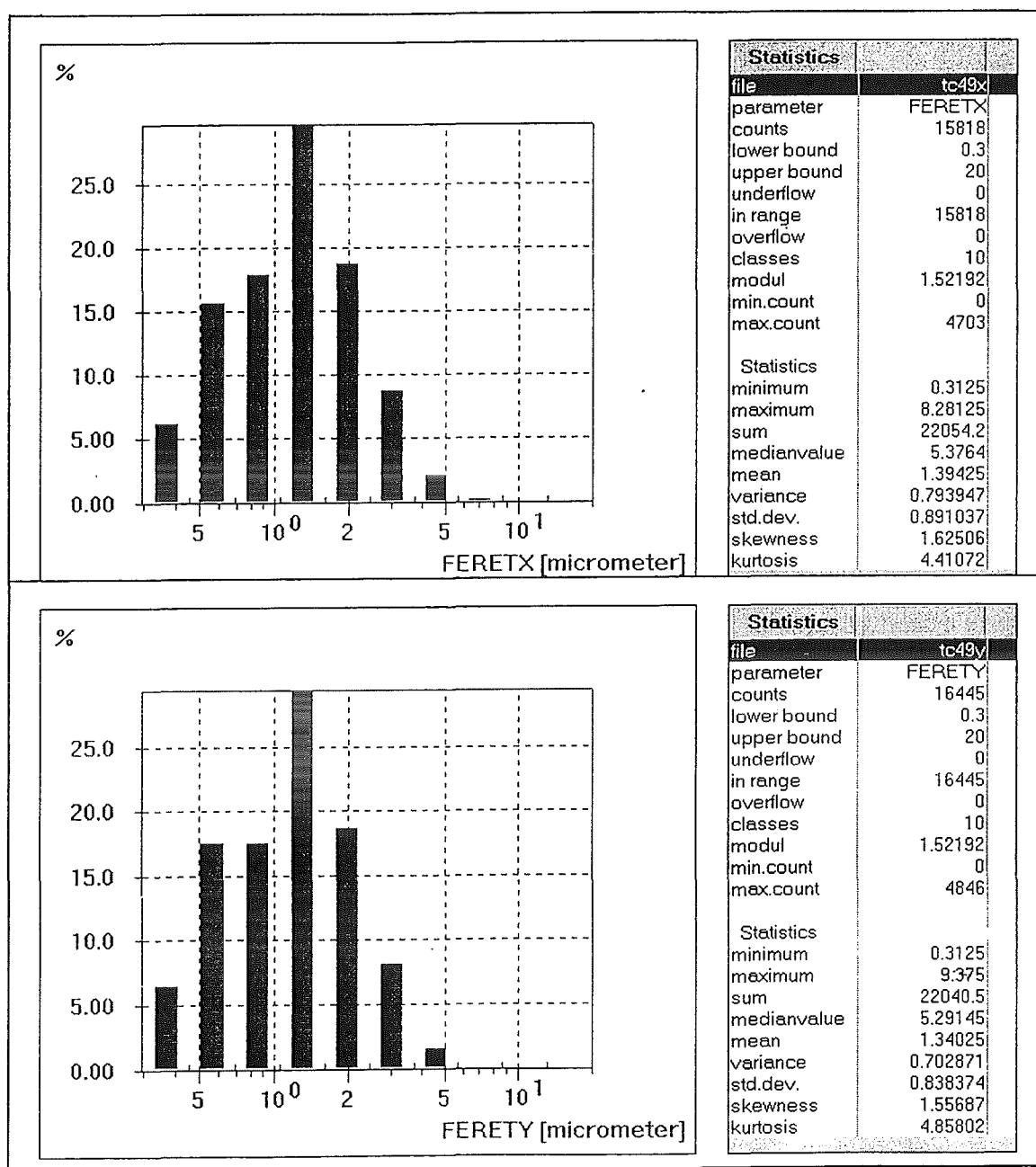
## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die höhere Gasdurchlässigkeit in CER43 im Vergleich zu CER49 ist also nicht durch eine andere Porenstruktur (wie dies bei Coat-Mix-Substraten der Fall ist) begründet, sondern lediglich durch eine höhere Porengröße.



**Bild 76:** Nickelverteilung und Partikelgröße in Folie CER43 gemessen in x- und y-Richtung

Die höhere Leitfähigkeit der Folie CER49 ist neben der kleineren Porengröße durch eine feinere Nickelverteilung im Vergleich zu CER43 begründet, **Bild 76** und **Bild 77**.

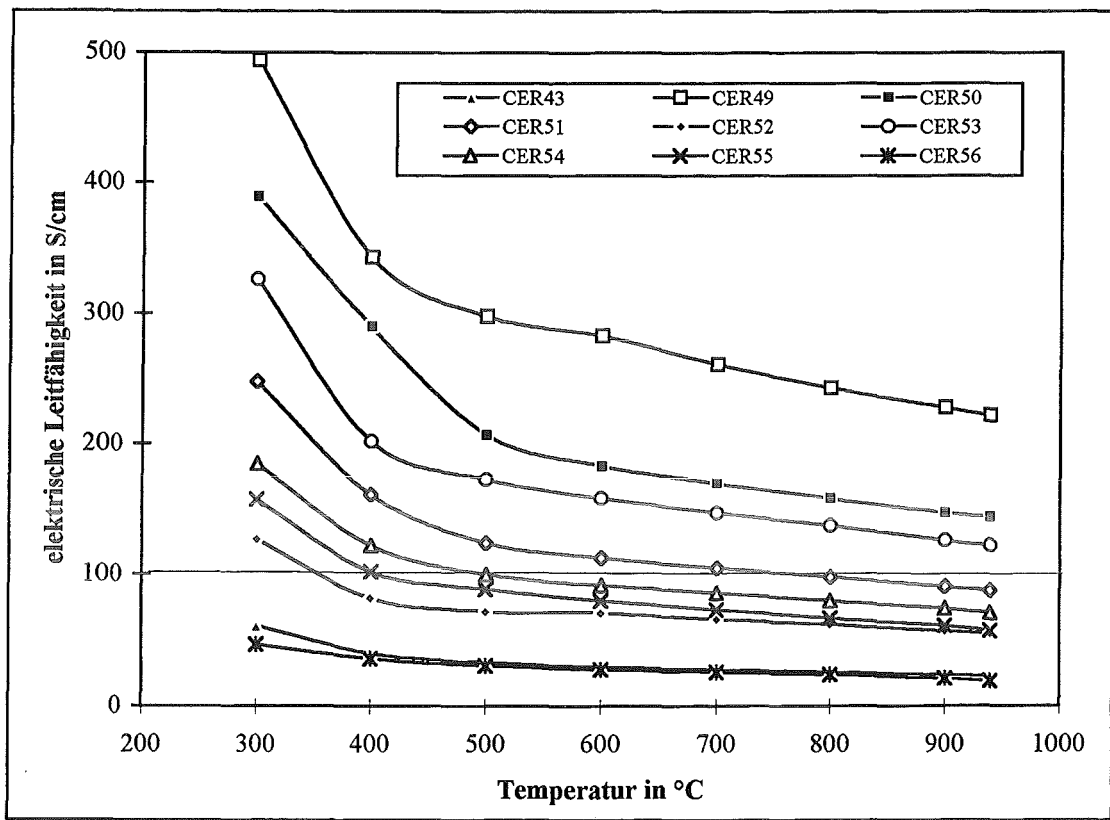


**Bild 77:** Nickelverteilung und Partikelgröße in Folie CER49 gemessen in x- und y-Richtung

In Folie CER49 beträgt die mittlere Ausdehnung der Nickelpartikel in x- bzw. in y-Richtung  $d_{mx} = 1,39 \mu\text{m}$  und  $d_{my} = 1,34 \mu\text{m}$ , während er in CER43  $d_{mx} = 1,66 \mu\text{m}$  und  $d_{my} = 1,56 \mu\text{m}$  beträgt.

**5.8.3. Elektrische Leitfähigkeit von Anodenfolien in Abhängigkeit von ihrer Porosität und Gasdurchlässigkeit und im Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit von Coat-Mix-Substraten**

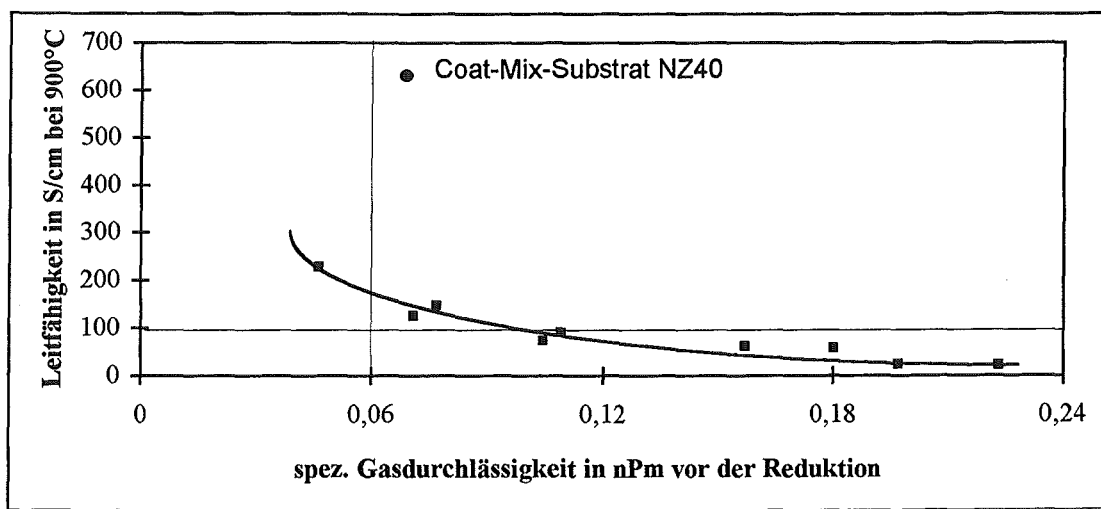
Leitfähigkeitsmessungen an den hergestellten Substraten zeigen, daß durch eine Erhöhung von Harz und Plastifiziergehalt zwar die Porosität und Gasdurchlässigkeit der Folien zunehmen, gleichzeitig aber die elektrische Leitfähigkeit stark abnimmt, **Bild 78**.



**Bild 78:** Elektrische Leitfähigkeit der hergestellten Anodensubstrate

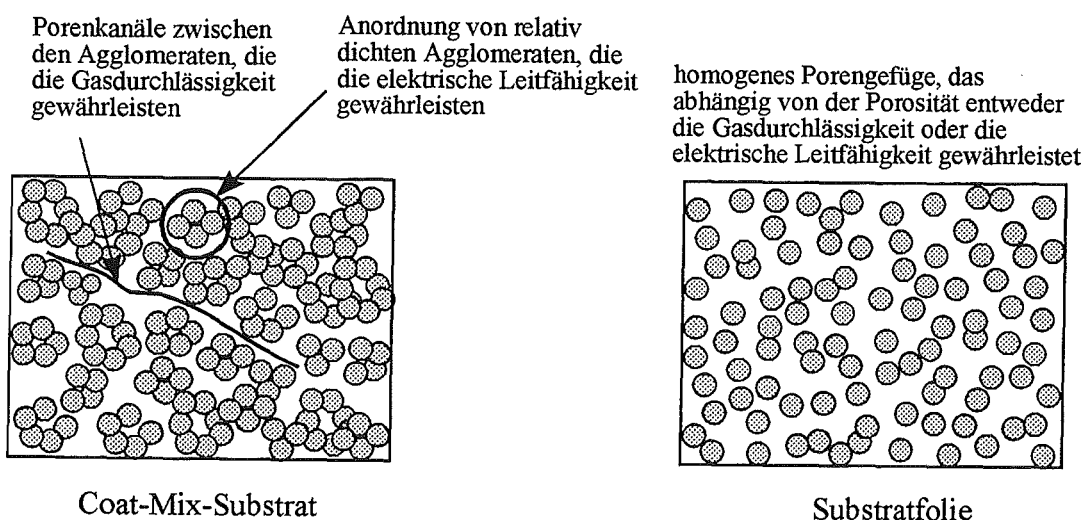
CER49:	18 Gew.% BBP, 2 Gew.% 1708 DF	42 % Porosität
CER50:	18 Gew.% BBP, 6 Gew.% 1708 DF	47 % Porosität
CER51:	18 Gew.% BBP, 10 Gew.% 1708 DF	51 % Porosität
CER52:	18 Gew.% BBP, 16 Gew.% 1708 DF	53 % Porosität
CER43:	18 Gew.% BBP, 24 Gew.% 1708 DF	54 % Porosität
CER53:	8 Gew.% BBP, 24 Gew.% 1708 DF	49 % Porosität
CER54:	12 Gew.% BBP, 24 Gew.% 1708 DF	50 % Porosität
CER55:	16 Gew.% BBP, 24 Gew.% 1708 DF	53 % Porosität
CER56:	22 Gew.% BBP, 24 Gew.% 1708 DF	56 % Porosität

Eine hohe Gasdurchlässigkeit ist bei allen Proben eng mit einer schlechten Leitfähigkeit verbunden, **Bild 79**.



**Bild 79:** Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Folien und des Coat-Mix-Substrats NZ40 gegenüber ihrer spezifischen Gasdurchlässigkeit

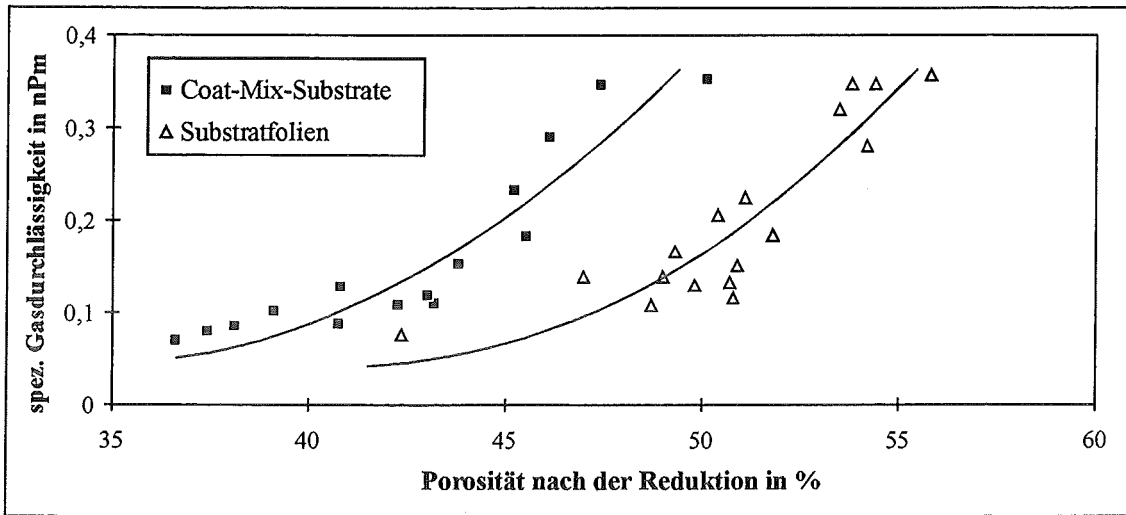
Hierin liegt ein entscheidender Nachteil zu den eingesetzten Coat-Mix-Substraten. Diese besitzen ein anisotropes Porengefüge, das durch den Herstellungsprozeß bedingt ist. Beim Coat-Mix-Verfahren werden zuerst Pulver-Binder-Agglomerate gebildet, die dann in einer Form leicht verpreßt werden. Dadurch entstehen zweierlei Porenstrukturen. Die eine liegt in den Agglomeraten selber. Nach dem Sintern sind diese relativ dicht und haben daher eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit. Die zweite wird zwischen den Agglomeraten gebildet und gewährleistet die hohe Gasdurchlässigkeit, **Bild 80**.



**Bild 80:** Schematische Darstellung der Porenstruktur beim Coat-Mix-Verfahren im Vergleich zum Foliengießen

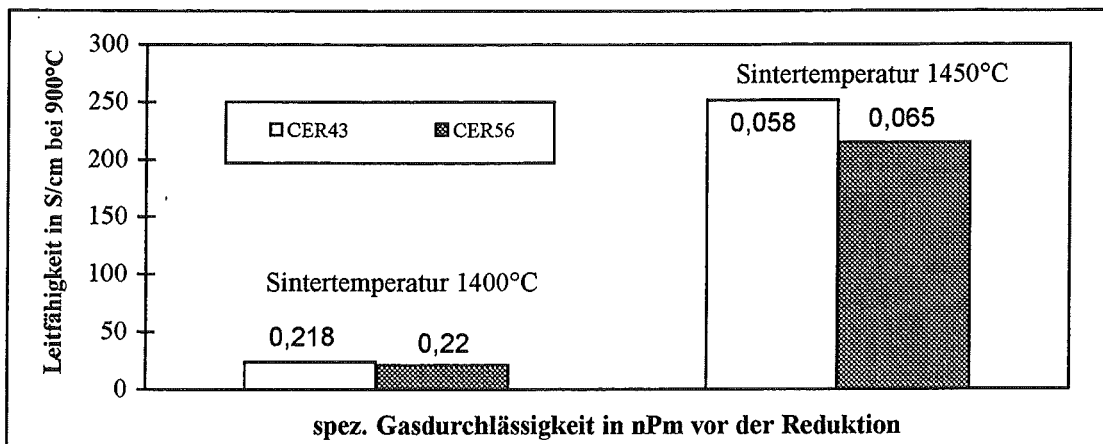
## 5. Ergebnisse und Diskussion

Beim Foliengießen liegt immer ein relativ homogenes Gefüge vor. Es gibt nur ein Porengerüst, das gleichzeitig Gasdurchlässigkeit und elektrische Leitfähigkeit gewährleisten sollte. Durch die dichteren Agglomerate ist die Gesamtporosität von Coat-Mix-Substraten bei gleicher Gasdurchlässigkeit weitaus geringer als bei Substratfolien. Durch Verfahrensoptimierung können mit beiden Verfahren Substrate mit unterschiedlicher Porosität und Gasdurchlässigkeit hergestellt werden. Aufgrund der beschriebenen Porenstrukturen bewegt man sich bei der Änderung von Porosität und Gasdurchlässigkeit aber immer auf bestimmten Kurven, **Bild 81**.



**Bild 81:** Zusammenhang zwischen Gasdurchlässigkeit und Porosität bei Foliensubstraten und Coat-Mix-Substraten

Will man die Leitfähigkeit von Folien z.B. durch eine höhere Sintertemperatur erhöhen, so muß man eine geringere Gasdurchlässigkeit akzeptieren. Mit Hilfe der Sintertemperatur ist es möglich, den gewünschten Kompromiß zwischen Gasdurchlässigkeit und elektrischer Leitfähigkeit einzustellen, **Bild 82**.



**Bild 82:** Elektrische Leitfähigkeit der Folien CER43 und CER56 in Abhängigkeit von der Gasdurchlässigkeit und der Sintertemperatur

### 5.9. Erklärung und Diskussion der erarbeiteten Zusammenhänge

Die erarbeiteten Ergebnisse zeigen, daß die Porosität und Gasdurchlässigkeit der hergestellten Folien hauptsächlich vom Plastifiziergehalt und vom Harzgehalt abhängen. Diese beiden Komponenten bestimmen ein Gefüge, das das Mikrogefüge der endgesinterten Keramik bestimmt. Dieses Gefüge entsteht zu vier Zeitpunkten, beim Trocknen, beim Härten, beim Ausbrennen der organischen Folienbestandteile und beim Sintern. Ein hoher Plastifiziergehalt bewirkt ein homogeneres Gefüge, eine höhere Porosität und eine höhere Gasdurchlässigkeit. Ein hoher Harzgehalt erhöht vor allem die Porosität der Folie.

#### 5.9.1. Trocknen der gegossenen Folien

Das Trocknen keramischer Grünkörper wird sehr gut von Scherer beschrieben [96]. Beim Trocknen werden drei Phasen unterschieden. Jede Phase hängt zum einen von externen Faktoren wie Temperatur, Luftbewegung und dem umgebenden Dampfdruck und zum anderen von internen Faktoren wie Körperform, Packungsdichte und Porengröße ab. Der Dampfdruck des Lösungsmittels verändert sich mit der Konzentration der in ihm gelösten Stoffe. Die Verdampfungsrate ist proportional zu der Oberfläche der Flüssigkeit.

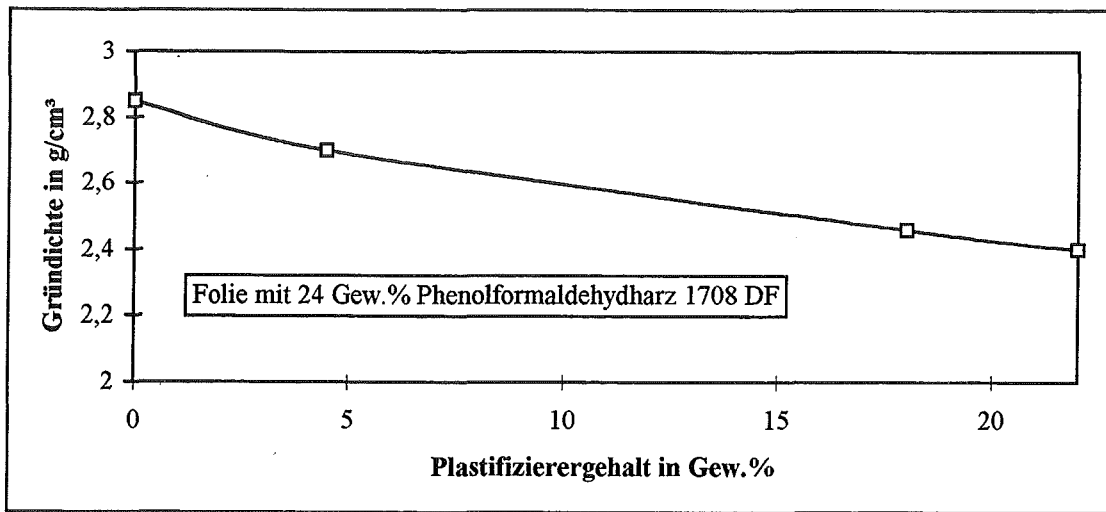
Die erste Trocknungsphase wird aus dem Angelsächsischen „constant rate period“ (CRP) genannt. Unter konstanten externen Bedingungen ist die Verdampfungsrate des Lösungsmittels während der CRP in der Folie unabhängig von der Zeit und vom Gehalt in der trocknenden Folie. Die Verdampfung des Lösungsmittels verhält sich wie das Verdampfen von Flüssigkeit in einer offenen Schale. Die Reduzierung des Dampfdruckes ist in der CRP vernachlässigbar [96,97]. Die Schrumpfung der Folie ist in dieser Phase proportional zur verdampfenden Flüssigkeit. Lösungsmittel, das an der Folienoberfläche verdampft, legt eine feste Phase aus Pulver, Binder und Plastifizierer frei. Vom Folieninnern wird durch Kapillarkräfte neues Lösungsmittel in die entstehenden Freiräume an der Folienoberfläche transportiert, von wo es verdampft. Es stellt sich immer wieder ein Gleichgewicht, ähnlich dem Gleichgewicht in verbundenen Kapillarrohren (vgl. Kapitel 3), ein. Alle Zwischenräume zwischen den Pulverpartikeln sind in dieser Phase mit den organischen Bestandteilen (Lösungsmittel, Binder und Plastifizierer) gefüllt.

Die erste Trocknungsphase endet, wenn die Folie aufhört zu schrumpfen. Jetzt beginnt die zweite Phase des Trocknens, die „first falling rate“ (FRP1). Die Grenzfläche Flüssig-

keit/Gasphase an der Folienoberfläche bewegt sich in das Grüngefüge. Obwohl die Krümmungsradien der Flüssigkeitsoberfläche in die Grünfolie wandern, findet die Verdampfung weiterhin an der äußeren Oberfläche statt. Das verdampfende Lösungsmittel hinterläßt Freiräume, in die Lösung aus Binder, Lösungsmittel und Plastifizierer aufgrund kapillarer Kräfte fließt. Die Viskosität der noch gelösten organischen Komponenten ist in dieser Trocknungsphase noch so gering, daß sie sich wie eine Flüssigkeit benehmen. Dabei fließt diese Lösung aus größeren Poren in die kleineren.

Während der ersten Trocknungsphase hat ein hoher Plastifiziergehalt Einfluß auf das Schrumpfen der Folie und damit auf die Gründichte. An dieser Stelle sei nochmals die Wirkung des Plastifizierers kurz erläutert. Im Prinzip beruht seine weichmachende Wirkung darauf, daß er sich wie ein Lösungsmittel zwischen die Makromoleküle des Binders lagert, diese quillt und in einen Gelzustand überführt. Die relativ niedermolekularen Plastifizierer erweitern die Abstände zwischen den Fadenmolekülen eines Binders.

Ein hoher Anteil von Plastifizierer erhöht das Bindervolumen im Gefüge. Er vergrößert damit die Abstände zwischen den einzelnen Pulverpartikeln, die gegossene Folie schrumpft weniger. Die Gründichte der Folien wird durch einen hohen Plastifiziereranteil erniedrigt, **Bild 83**. Der Abstand zwischen den Pulverpartikeln hängt vom Binderanteil (Polyvinylbutyral und Phenolformaldehydharz) und gleichzeitig vom Plastifiziereranteil (Benzylbutylphthalat) ab [98].



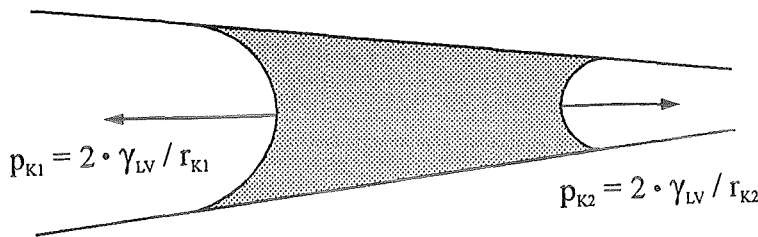
**Bild 83:** Abhängigkeit der Gründichte einer Folie mit 24 Gew.% Harz vom Plastifiziergehalt

Die thermogravimetrische Untersuchung (vgl. Bild 68) bestätigt, daß der Plastifizierer das Volumen der organischen Additive in der Folie vergrößert. Die Zersetzung der

organischen Komponenten, das sind hauptsächlich Polyvinylbutyral, Benzylbutylphthalat und Phenolformaldehydharz, wird aufgrund des größeren Volumens in Folien mit hohem Plastifiziergehalt verlangsamt. Außerdem bewirkt vermutlich das Aufquellen des Harzes und des Polyvinylbutyrals durch den Plastifizierer, daß sie sich schon bei niedrigeren Temperaturen teilweise zersetzen und verbrennen.

Die größeren Abstände zwischen den Partikeln im Grünzustand führen nach dem Sintern auch zu höherer Porosität, wenn gewährleistet wird, daß die einzelnen Partikel beim Ausbrennen des Binders nicht zusammenrücken können.

In der zweiten Trocknungsphase wird das Grünggefüge stark von der Bewegung der organischen Komponenten bestimmt. Die Bewegung des Binders aus größeren Poren in kleinere haben Clima et. al. mit einem einfachen Experiment sehr gut nachgewiesen, [99]. Er zeigte, daß sich eine Mischung aus Polyvinylbutyral und Dibutylphthalat in einem konischen Rohr aufgrund kapillarer Kräfte immer zur Öffnung mit dem kleineren Durchmesser bewegt, **Bild 84**.



**Bild 84:** Bewegung eines Tropfens aus Polyvinylbutyral und Dibutylphthalat in einem konischen Rohr aufgrund kapillarer Kräfte [99]

Der Kapillardruck  $p_K$  ist an der Seite mit dem kleineren Durchmesser aufgrund des kleineren Krümmungsradius der Flüssigkeit größer.

Schliffbilder (vgl. Bild 72) zeigen, daß bei geringerem Plastifiziergehalt größere Poren im keramischen Gefüge gebildet werden. Dies kommt durch das Fließen von Binder aus größeren Poren in die kleineren Poren zustande. Die schon beim Trocknen entstehende ungleichmäßigere Binderverteilung bleibt auch nach dem Sintern erhalten. Offensichtlich ist das Gefüge bei einem höheren Plastifiziergehalt eher fixiert, so daß das Gefüge homogener wird. Ein hoher Plastifiziereranteil führt den Binder schneller in einen Gelzustand höherer Viskosität. Dieser Gelzustand verhindert das Fließen durch kapillare Kräfte. Gleiche Beobachtungen haben Van der Beek et. al. in Folien mit Polyvinylalkohol

und Triethylenglycol gemacht, [100]. Die Wirkung des Plastifizierers auf den in dieser Phase noch gelösten Binder hängt gleichzeitig vom Lösungsmittel ab. Damit lassen sich die unterschiedlichen Gefüge bei gleichen organischen Komponenten aber unterschiedlichem Lösungsmittel erklären.

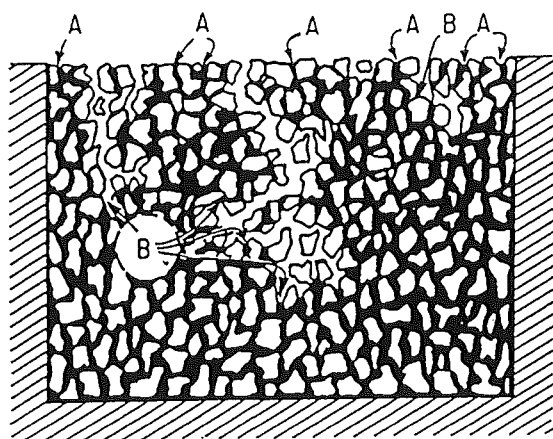
In der dritten Trocknungsphase, der „second falling rate“ (FRP2), ist die Viskosität der organischen Bestandteile so hoch, daß sie nicht mehr fließen können. Das Verdampfen von Lösungsmittel findet nun nicht mehr an der äußeren Oberfläche statt. Es kann nur noch gasförmig aus den hauptsächlich kleineren Poren im Gefüge entweichen. Diese letzte Trocknungsphase hat keinen Einfluß mehr auf die Binderverteilung. Sie geht sehr langsam vonstatten. Je nach externen Bedingungen kann man teilweise über mehrere Wochen einen Gewichtsverlust bei grünen Folien feststellen.

### 5.9.2. Härten des Phenolformaldehydharzes

Folien mit Phenolformaldehydharz werden im Gegensatz zu herkömmlichen Folien vor dem Sintern gehärtet. Hiermit ist das Vernetzen des Harzes bei 200°C gemeint. Das Grüengefüge wird stabilisiert. Beim Härten stößt das Harz Plastifizierer ab, der aus dem Gefüge zu den Oberflächen hin diffundiert. Damit der Plastifizierer ausdiffundieren kann, sollten die Folien auf saugfähigen Unterlagen gehärtet werden. Wahrscheinlich trägt die Diffusion von Plastifizierer an die Folienoberfläche auch zur Erhöhung der Gasdurchlässigkeit bei. Der Plastifizierer formt in flüssiger Form Kanäle, die nach dem Sintern teilweise erhalten bleiben. Das härtende Harz „friert“ das Grüengefüge sozusagen ein und verhindert Verschiebungen beim Zersetzen des Binders.

### 5.9.3. Ausbrennen der organischen Bestandteile und Sintern

Das Ausbrennen des Binders in Folien ohne Harz ist, ähnlich wie der Trocknungsvorgang, von kapillaren Bewegungen bestimmt. Im Grüengefüge sind zunächst alle Zwischenräume zwischen den Pulverpartikeln mit den organischen Komponenten gefüllt. Beim Sinterprozeß entweichen diese erst aus den oberflächennahen Zwischenräumen, während ihre Viskosität in den unteren Zwischenräumen durch Temperaturzunahme abnimmt. Die Oberflächenporen werden durch Kapillarkwirkung immer wieder mit flüssigen organischen Komponenten gefüllt. Dabei füllen sich die kleineren Poren zuerst, **Bild 85** [101].



**Bild 85:** Schematische Darstellung der Flüssigkeitsbewegung durch Kapillarkräfte.

Kleinere Poren im Punkt A ziehen Flüssigkeit aus größeren Poren im Punkt B, wenn verdampfte Flüssigkeit an der Oberfläche entweicht [101].

Das „Wandern“ hängt stark von der Beweglichkeit der organischen Bestandteile und damit von ihrer Viskosität ab. Bei Folien mit thermoplastischen Bindern wie Polyvinylbutyral tritt diese Bewegung wegen des flüssigen Binders sehr stark auf. Es kommt zu einer ungleichmäßigen Verteilung vor dem Ausbrennen. Deshalb wird versucht, den Binderanteil möglichst gering einzustellen. Eigene Versuche mit hohen Polyvinylbutyralanteilen haben gezeigt, daß flüssiger Binder bis an die Auflagefläche wandert, die Folie dort festklebt und beim Sintern nur winzige Bruchstücke entstehen.

Durch den Einbau des härtenden Harzes ist die Beweglichkeit der organischen Bestandteile stark eingeschränkt. Die Struktur des Grüngefüges kann sich nicht mehr ändern. Das gehärtete Harz bewegt sich nicht mehr. Die beim Trocknen und Härten entstandene Porenstruktur bleibt erhalten. Die übrigen organischen Komponenten werden flüssig, können sich aber nur in Freiräume des sich zersetzenden Harzes bewegen. Der hohe Plastifiziereranteil hat auf das Ausbrennen der organischen Bestandteile nur einen untergeordneten Einfluß. Er erniedrigt zwar die Schmelzviskosität des Polyvinylbutyrals, das kann aber aufgrund des starren Harzgerüsts nur bedingt in die Zwischenräume des Gefüges fließen. Wahrscheinlich verbrennen alle organischen Komponenten innerhalb des keramischen Gefüges und entweichen daraus gasförmig, im Gegensatz zu Folien ohne Harz, wo sie im flüssigen Zustand an die Oberfläche wandern, verdampfen und aus der Dampfphase heraus verbrennen.

Beim Sintern schrumpft das nach dem Ausbrennen der organischen Bestandteile vorliegende Gefüge in Abhängigkeit von der Sinteraktivität des Pulvers, der

Sintertemperatur und der Sinterzeit. Eine höhere Porosität nach dem Ausbrennen der organischen Komponenten führt auch nach dem Sintern bei gleichen Sinterparametern zu poröseren Folien.

Man kann zusammenfassen, daß ein hoher Plastifiziereranteil die Verteilung der Pulverpartikel und des Binders beim Trocknen bestimmt, während das Harz hauptsächlich die Aufrechterhaltung des gebildeten Porengerüsts beim Ausbrennen der organischen Komponenten gewährleistet.

### 5.10. Laminieren keramischer Folien

Da für das Anodensubstrat der Hochtemperatur-Brennstoffzelle keramische Platten von mindestens 1 mm Dicke hergestellt werden müssen, sollten Folien laminiert werden. Laminieren war besonders bei Folien, die aus der Standardzusammensetzung (vgl. Tab. VIII) gefertigt wurden, nötig, da diese maximale Dicken von 500 - 600  $\mu\text{m}$  aufwiesen. Dagegen konnten Folien mit hohen Phenolformaldehydharzanteilen in einem Gießvorgang bis 1,2 mm Dicke gegossen werden. In diesem Fall war das Laminieren nicht erforderlich.

Laminiert wurden die Folien mit Polyvinylbutyral (PVB98) und TIM zunächst nach drei Verfahren:

1. Laminieren nur mit Druck, ohne Verbindungsmittel
2. Laminieren mit Schlicker
3. Laminieren mit Lösungsmittel

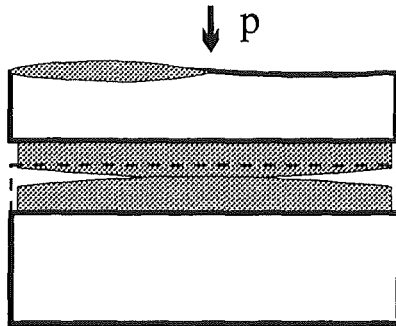
Alle Lamine wurden mit dem gleichen Sinterprogramm gesintert, **Tab. XIX**.

Tab. XIX: Sinterprogramm für Folienlamine aus Folien der Standardzusammensetzung

Temperatur in °C	Aufheizgeschwindigkeit in K/h	Haltezeit in h
RT - 1300	60	-
1300	-	2
1300 - RT	300	-

Nach dem Sintern wurde die Qualität des Laminierens bewertet. Dies geschah einmal rein optisch. Größere Risse erkannte man sofort. Durch Brechen gesintertter Folien konnten in der Bruchfläche oft schon mit bloßem Auge Stellen fehlender Verbindungen erkannt werden. Die nach dem optischen Betrachten als gut befundenen Lamine wurden quergeschliffen und metallographisch untersucht.

Wichtig ist, daß die zu laminierenden Folien über die gesamte Fläche gleichmäßig dick sind. Fehler entstehen durch deformierte oder ungleichmäßig gegossene Einzelfolien, **Bild 86**.

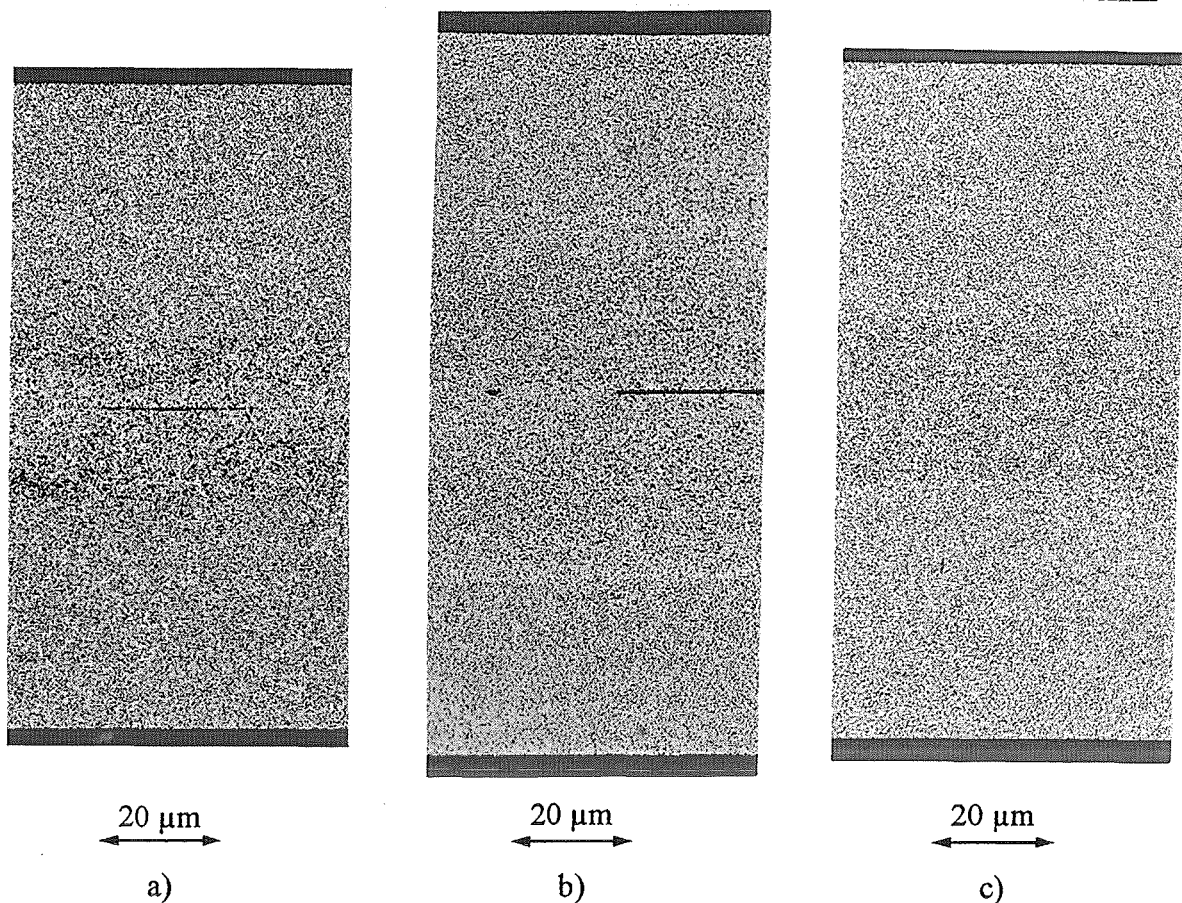


**Bild 86:** Ungleichmäßige Foliendicke als Fehlerquelle beim Laminieren

Beim Zusammenpressen werden hier beide Einzelfolien deformiert, d.h. das Folienlaminat steht unter Spannung und besitzt Dichtetexturen, die beim Sintern zu Rissen führen können. Dichtetexturen entstehen ebenfalls beim Ausstanzen geometrischer Formen. Stanzen verursacht immer eine Verdichtung des Materials an der Scherfläche (deshalb treten oft nach dem Sintern Deformationen bei ausgestanzten Folien an den Rändern auf). Schmutzteilchen auf der Oberfläche können beim Ausbrennen Poren an der Übergangsfläche zweier Folien hinterlassen. Ein geregelter Gießprozeß und ein Reinraum können die beschriebenen Probleme jedoch stark verringern.

Da Vorversuche zeigten, daß Folien unter genügend Druck ohne Verbindungsmittel aneinander haften, wurde anfangs nur unter Verwendung von Druck laminiert. Es scheint, daß die durch den Plastifizierer expandierten Binderpolymerkettens leicht vernetzen. Beim Brand sollten die Folien dann zusammensintern. Die Bruchfläche der gesinterten Lamine zeigt einige unverbundene Stellen zwischen den beiden Einzelfolien, **Bild 87a**.

Weiterhin wurde als Verbindungsmittel der gleiche Schlicker wie für die gegossene Folie verwendet. Dieser wurde mit einer Rolle (aus dem Malerbedarf) aufgetragen. Das Lösungsmittel im Schlicker sollte den Binder an den Folienoberflächen anlösen. Pulverpartikel im Schlicker sollten als Füllstoffe, wie bei Klebstoffen, Kontaktfehler ausgleichen. Auch hier wurden die Folien mit unterschiedlichen Drücken gegeneinander gepreßt. Neben sehr gut verbundenen Stellen ohne Fehlern, lag teilweise überhaupt keine Verbindung vor, **Bild 87b**.



**Bild 87:** Laminierte Folien der Standardzusammensetzung aus UNITEC 02-Pulver und NiO  
a) Laminiere nur mit Druck (11 MPa), ohne Verbindungsmittel  
b) Laminiere mit Schlicker und einem Druck von 0,025 MPa  
c) Laminiere mit TIM und einem Druck von 11 MPa

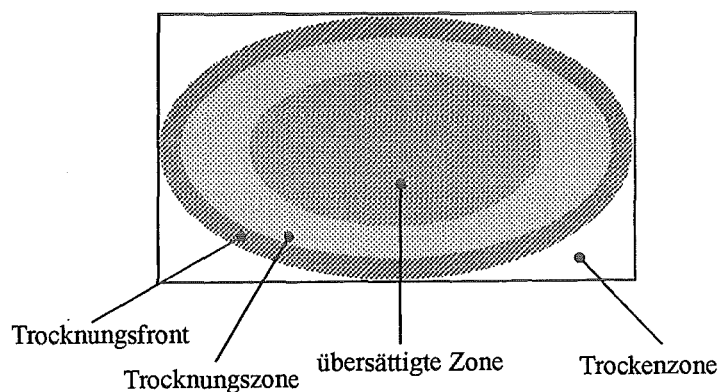
Laminieren mit Lösungsmittel führte bei den ersten Versuchen zu den besten Ergebnissen, **Bild 87c**. Die Verbindung der laminierten Folien war über den untersuchten Querschliff fehlerfrei. Lösungsmittel (TIM) wurde zum einen mit einer Sprühflasche feinst zerstäubt, zum zweiten mit einer Rolle aufgetragen. Die so zurückverschlickerten Oberflächen wurden unter Druck verbunden. Als Preßkraft mußte beim Laminiere mit TIM ein Druck von mindestens 11 MPa aufgebracht werden, um eine gute Verbindung zu erreichen.

Der Binderanteil in den Folien, besonders an den Folienoberflächen, beeinflusst die Verbindung der Folien im Grünzustand, d.h. er ermöglicht Bindungen an den Folienoberflächen. Zuwenig Binder hinterläßt Bindungslücken im Grünzustand, zuviel Binder zerstört diese beim Ausbrennen.

Aufgrund der guten Ergebnisse mit TIM wurde das Laminieren mit Lösungsmittel weiter optimiert. Ethanol löst Polyvinylbutyral besser als TIM. Das Besprühen der Folienoberfläche mit Ethanol hat im Vergleich zu TIM den Vorteil, daß der Binder auf der Folienoberfläche länger angelöst bleibt. Damit hat man mehr Zeit zum Laminieren und Positionieren. Außerdem ist weniger Druck nötig, da der angelöste Binder längere Zeit weich und „klebrig“ bleibt, d.h. die Polymerketten können besser vernetzen.

Die laminierte Folie sollte man nicht zu schnell trocknen, da hier das Lösungsmittel durch die obere Folie verdampft und Schaden verursacht. Ergebnis sind Blasen zwischen den Folien. Eine Trocknung von mindestens 24h an Luft bei RT und anschließend 6h im Trockenschrank bei 60°C hat sich als ausreichend erwiesen.

Nach Aufsprühen des Lösungsmittels ist die ganze Folienoberfläche benetzt. Wird das Lösungsmittel feinst zerstäubt aufgebracht, so bildet sich eine Trocknungsfront von außen nach innen, **Bild 88**.



**Bild 88:** Trocknungsfront von aufgesprühtem Lösungsmittel auf einer Folie

Dies führt dazu, daß entweder Lösungsmittel im Übermaß aufgetragen werden muß (Ausquetschen des Lösungsmittels an den Rändern unter Druck) oder daß sich nach dem Laminieren die Ränder lösen, weil hier der Binder schon wieder angetrocknet ist. Gelöst wird dieses Problem dadurch, daß die Folienoberfläche übersättigt benetzt, das Lösungsmittel 20 - 120 s auf der Oberfläche belassen und dann die überschüssige Lösungsmittelmenge mit einer Rolle entfernt wird. Der Binder ist an der Oberfläche auf diese Weise an allen Stellen gleichmäßig angelöst, und die Folien können gleichmäßig laminiert werden.

Mit den beschriebenen Erfahrungen ist ein Verfahren entstanden, mit dem während dieser Arbeit unterschiedlichste Folien bis zu 120 x 120 mm<sup>2</sup> laminiert wurden. **Tab. XX** faßt das Verfahren in allen Einzelschritten zusammen.

Tab. XX: Verfahren zum Laminieren keramischer Folien

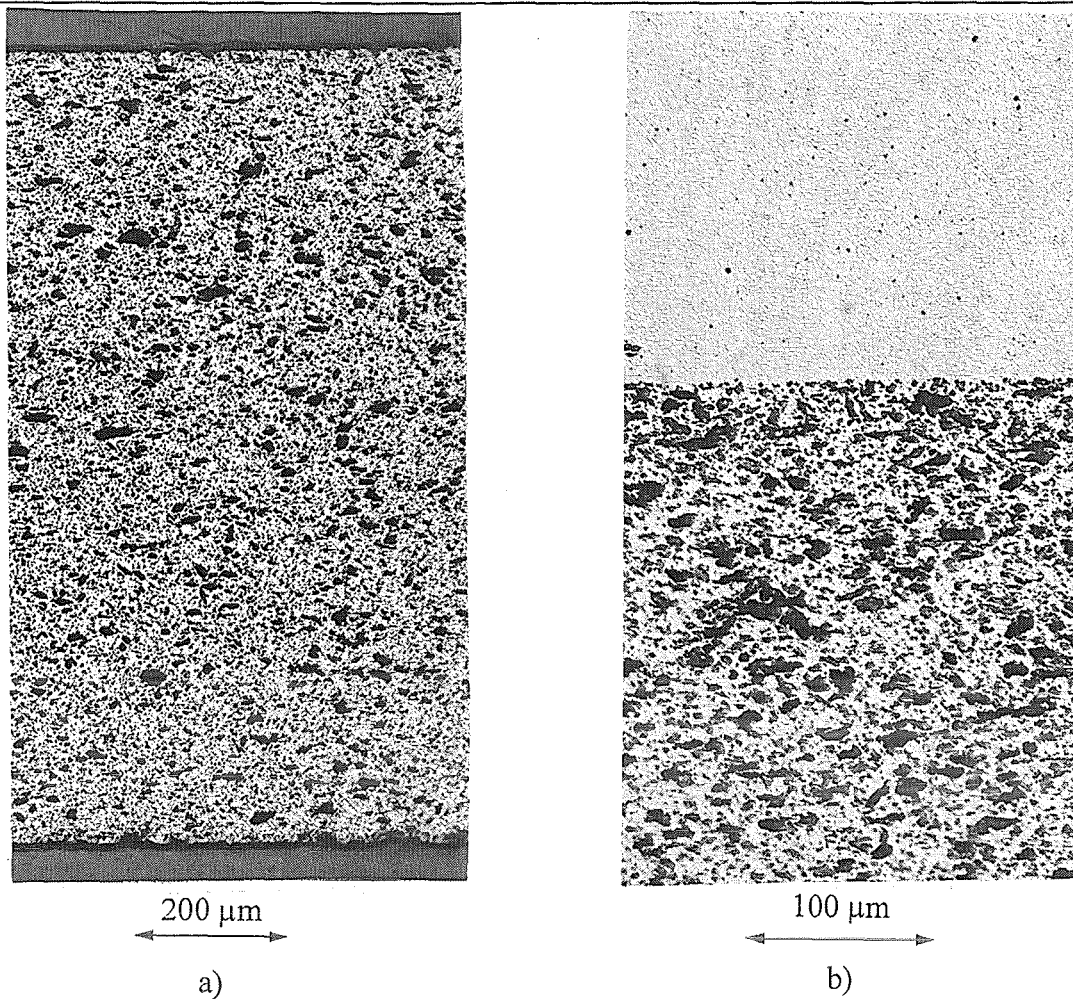
1. Ausschneiden/ -stanzen geometrischer Formen
2. Reinigen der Folienoberflächen (staubfrei)
3. Benetzen der Folienoberflächen (Folienunterseite) mit Ethanol
4. Einwirkdauer 20 s - 120 s
5. Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels mit einer Rolle
6. Übereinanderlegen der angelösten Flächen
7. Einlegen in eine Presse auf Trägerfolien (gegen Haftung)
8. Aufbringen eines Pressendruckes von 4 bar - 6 bar
9. Halten des Druckes 4 min - 10 min
10. Ablösen der Trägerfolien
11. Trocknung nicht zu schnell: z.B. 24 h bei Raumtemperatur, 3 h bei 60°C im Trockenschrank
12. Sintern: Ausbrennen der organischen Additive mit poröser Auflage, Endsintern unter leichten Gewichten

Bis zu drei Folien können (unter den erwähnten Foliengieß- und Laminierbedingungen) bei entsprechender Behandlung der Oberflächen und Einstellung der Verbindungs- und Sinterparameter laminiert und gesintert werden, ohne daß Risse entstehen.

**Bild 89a** zeigt zwei laminierte Anodenfolien, die aus der Standardzusammensetzung mit Kohlenstoffzugabe hergestellt wurden. An der Fügefläche ist keine Gefügeänderung zu erkennen. Das Laminieren bietet auch die Möglichkeit, ein abgestuftes Gefüge durch unterschiedlich zusammengesetzte Folien herzustellen. **Bild 89b** zeigt ein Folienlaminat aus einer dichten und einer porösen Anodenfolie.

Die Schlißbilder zeigen, daß es mit dem erarbeiteten Verfahren möglich ist, zwei Folien übergangslos zu verbinden.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

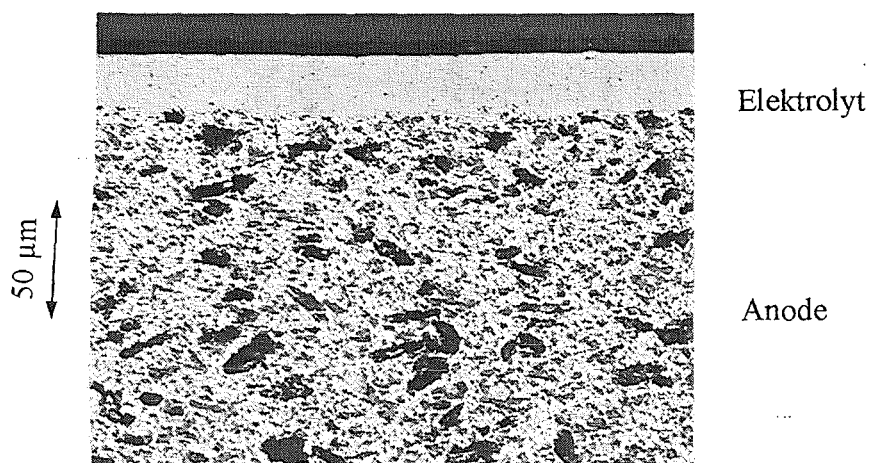


**Bild 89:** Laminierte Folien der Standardzusammensetzung aus TOSOH-Pulver und NiO

a) Folien aus dem gleichen Schlicker mit Kohlenstoffzugabe

b) Folien mit und ohne Kohlenstoffzugabe

Desweiteren konnten auch poröse Anodenfolien mit dichten Elektrolytfolien und PENs aus Anode, Elektrolyt und Kathode laminiert werden, **Bild 90** und **Bild 91**. Beim Sintern traten jedoch teilweise Deformationen und Risse auf.



**Bild 90:** Laminiere einer 25μm dünnen Elektrolytfolie auf eine Anodenfolie

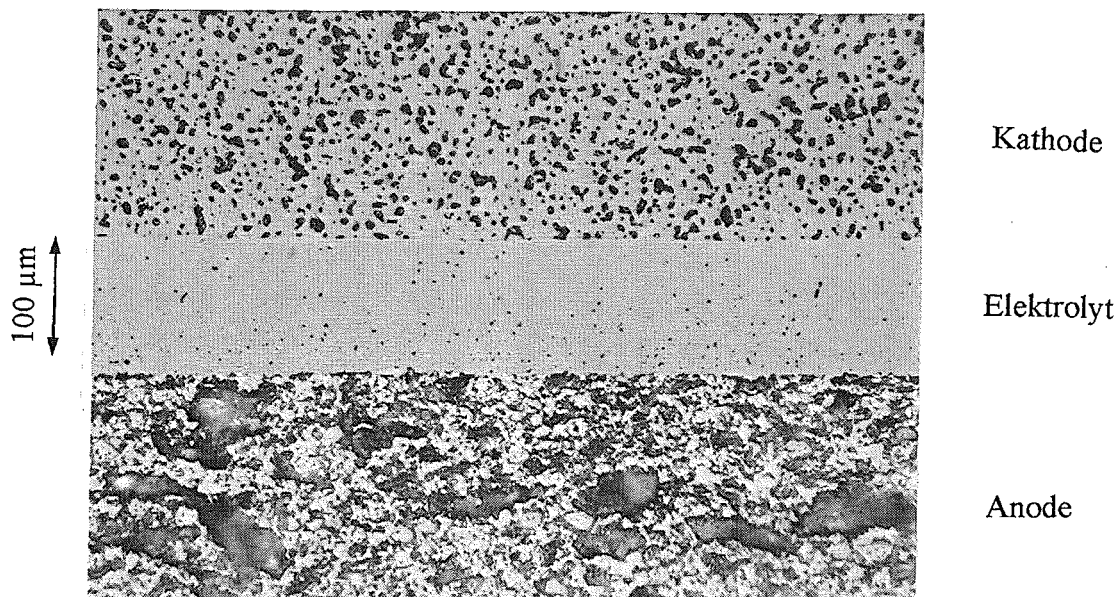


Bild 91: Herstellung eines PEN über Foliengießen und Laminieren

Beim Sintern unterschiedlicher Materialien ist die unterschiedliche Schrumpfung sehr problematisch. Sie führt entweder zu Rissen oder zu linsenförmigen Deformationen, **Bild 92**.

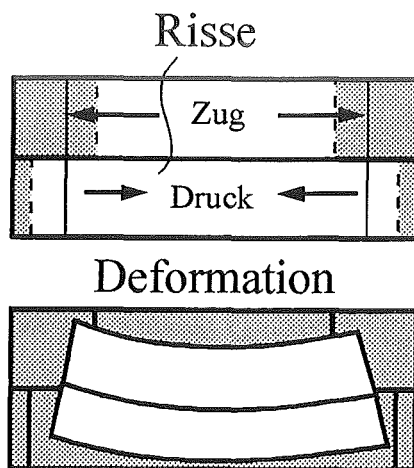
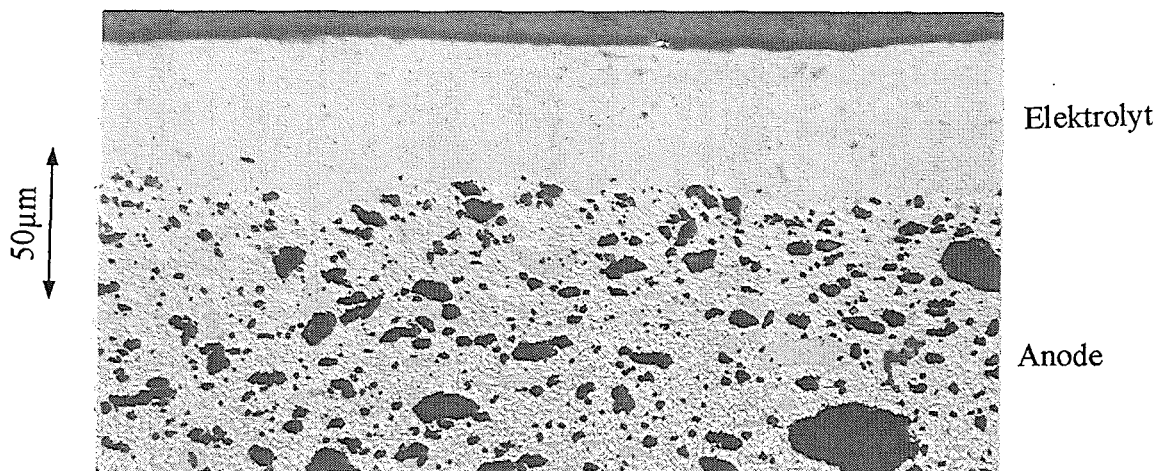


Bild 92: Laminieren von Folien unterschiedlicher Schrumpfung

Statt eine Elektrolytfolie mit einer Anodenfolie zu laminieren, sollte man Schlicker auf vorgesinterte Folien gießen. Hiermit kann das Problem der unterschiedlichen Schrumpfung durch Anpassung der Vorsinterung vermindert werden, da die Restschrumpfung einer Folie problemlos eingestellt werden kann. Dies geschieht durch gestaffelte Sinterung bei bestimmten Temperaturen. Ausgehend von der Endschrumpfung kann durch

Sinterung bei kleineren Temperaturen aus der Teilschrumpfung die Restschrumpfung bestimmt werden. **Bild 93** zeigt, daß der aufgegossene Schlicker die Substratoberfläche sehr gut beschichtet.



**Bild 93:** Aufgegossener Elektrolytschlicker auf ein bei 950°C vorgesintertes Anodensubstrat nach der Endsinterung bei 1300°C

## 6. Zusammenfassung

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie direkt in elektrische Energie um. In der Bundesrepublik Deutschland besteht die Hochtemperatur-Brennstoffzelle aus planaren Bauteilen, die durch Foliengießen hergestellt werden können. Siemens und Daimler Benz verfolgen ein Brennstoffzellenkonzept mit einem selbsttragenden Elektrolyten aus YSZ. Ein spezielles Konzept der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist das Substratkonzept des Forschungszentrums Jülich mit einem tragenden, porösen, gasdurchlässigen und elektrisch leitfähigen Anodensubstrat aus einem Cermet, das durch Reduktion eines Oxidgemisches aus Nickeloxid und Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxid entsteht.

Bei der Entwicklung von keramischen Schlickern sind rheologische Messungen zur Schlickercharakterisierung ein schnelles, einfaches und aussagekräftiges Charakterisierungsverfahren. Zur Herstellung isotroper keramischer Folien wird ein hoch dispergierter Schlicker benötigt. Einer der wichtigsten Herstellungsschritte ist die Dispergierung des Pulvers im Lösungsmittel. Rheologische Messungen an Suspensionen helfen, den optimalen Dispersionsmittelgehalt zu bestimmen. Neben Pulver, Lösungsmittel und Dispersionsmittel besteht ein Foliengießschlicker jedoch noch aus anderen organischen Additiven, die die dispergierte Suspension beeinflussen. Jede Schlickerkomponente kann an der Pulveroberfläche adsorbiert werden und so die Dispergierung beeinflussen. Die

Wirkung einzelner Komponenten kann mit Hilfe der relativen Schlickerviskosität  $\eta_r$  untersucht werden. Sie ist definiert gemäß:

$$\eta_r = \eta / \eta_0$$

$\eta_0$  = Viskosität des Bindersystems ohne Pulver

$\eta$  = Viskosität des Schlickers

Die relative Viskosität gibt Auskunft über die Kräfte zwischen der organischen Lösung und den anorganischen Pulverpartikeln im Schlicker. Je niedriger die relative Viskosität, desto homogener ist die Pulververteilung im Schlicker, desto besser ist die Schlickerdispergierung bzw. die Folienqualität. Mit Hilfe der Untersuchung der relativen Viskosität können Schlicker mit unterschiedlichen Anteilen der organischen Komponenten bewertet werden. Bei gut dispergierten Schlickern liegt die relative Viskosität unter 10. Der Binder Polyvinylbutyral wirkt in den untersuchten Schlickern dispers.

Verschiedene Möglichkeiten zur Porenerzeugung bei der Herstellung von Anodenstraten durch Foliengießen wurden untersucht und diskutiert. Variierender Bindergehalt und Polyvinylbutyrale unterschiedlicher Polymerisierungsgrade beeinflussen die Schlickerdispergierung und damit die Folienherstellung, haben aber nur geringfügig Einfluß auf das keramische Gefüge nach dem Sintern hinsichtlich Porosität und Gasdurchlässigkeit. Zugabe von Kohlenstoff erhöht die Porosität von gesinterten Folien, kann aber nicht die geforderte spezifische Gasdurchlässigkeit ausreichend verbessern. Daher sind neue Wege bei der Herstellung poröser, gasdurchlässiger Anodensubstrate über das Foliengießverfahren gegangen worden.

Phenolformaldehydharz kann als Porenbildner die Porosität und Gasdurchlässigkeit der hergestellten Folien deutlich verbessern. Der Einbau in einen organischen Schlicker konnte durch Anpassung der verwendeten organischen Bestandteile auf ein neues, erforderliches Lösungsmittel mit Hilfe rheologischer Untersuchungen optimiert werden. Die geforderte Porenstruktur hängt vom Harz- und Plastifiziergehalt ab. Mit Hilfe dieser beiden Parameter kann die Folienporosität und Gasdurchlässigkeit in einem großen Bereich eingestellt werden. Eine spezifische Gasdurchlässigkeit von 0,05 bis 0,23 nPm nach dem Sintern bei 1400°C und 0,12 bis 0,36 nPm nach der Reduktion von Nickeloxid zu metallischem Nickel kann verifiziert werden. Die Gasdurchlässigkeit von Folien ist aufgrund ihres isotropen, homogenen Gefüges eng mit der Porosität verknüpft. Je nach Einstellung der Parameter beträgt die Porosität vor der Reduktion 30 bis 48% und nach dem Reduzieren 42 bis 56%. Aufgrund der hohen Porosität liegt die elektrische Leitfähigkeit der Folien mit der höchsten Porosität und spezifischen Gasdurchlässigkeit bei

900°C nur noch bei 26 S/cm. Folien mit einer Porosität von 30% und einer spezifischen Gasdurchlässigkeit von 0,05 nPm erreichen bei 900°C Leitfähigkeitswerte von 250 S/cm. Gleiche Ergebnisse konnten mit Folien höherer Porosität durch Sintern bei 1450°C erzielt werden.

Die Untersuchung der Porengröße und Porenverteilung in ausgewählten Folien hat gezeigt, daß eine hohe Gasdurchlässigkeit in keramischen Folien weniger durch eine andere Porenstruktur, wie sie z.B. bei Coat-Mix-Substraten vorhanden ist, begründet ist, sondern vielmehr durch eine größere Porengröße. Eine hohe Leitfähigkeit wird durch kleinere Poren und eine feinere Nickelverteilung erreicht.

Durch die Entwicklung von Schlickern mit Phenolformaldehydharz ist es gelungen, Porosität und Gasdurchlässigkeit über einen großen Bereich gezielt einzustellen. Mit Hilfe der erarbeiteten Ergebnisse können Folien gefertigt werden, die einen Kompromiß zwischen Gasdurchlässigkeit und elektrischer Leitfähigkeit schließen.

Folien mit mehr als 1 mm Dicke können durch Laminieren hergestellt werden. Ein Verfahren zum Laminieren von Folien mit Polyvinylbutyral als Binder wurde erarbeitet. Es hat sich gezeigt, daß es relativ einfach ist, eine Verbindung von Folien herzustellen. Schwierig ist vor allem die Anpassung der Schrumpfung von Folien unterschiedlicher Ausgangspulver.

---

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] Divisek, J., Schwuger M. J., „Brennstoffzellen als Wandler chemischer Energie in Elektrizität“, *Jahresbericht 1990 (Jülich:KFA)*, 48-55
- [2] Dönitz W., Erdle E., Streicher R., „Brennstoffzellen, Stand der Technik“, *VDI-Verlag*, Wendt H., Plzak V. (Hrsg.), Düsseldorf, (1990), 133-143
- [3] Minh N. Q., „Ceramic Fuel Cells“, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, (1993), 563-88
- [4] Kremers W., Thiele J., Wahl F., „Neue Wege der Energieversorgung“, *Friedr. Vieweg & Sohn Verlag*, Braunschweig, (1982)
- [5] Drenckhahn W., „Brennstoffzellen, Stand der Technik“, *VDI-Verlag*, Wendt H., Plzak V. (Hrsg.), Düsseldorf, (1990), 153-165
- [6] Riley B., „Solid Oxide Fuel Cells - The Next Stage“, *Journal of Power Sources* **29**, (1990), 223-237
- [7] König W., u.a., „Keramikbearbeitung - aber wie?“, *Vortragsband zur VDI-Fachtagung „Neue Werkstoffe erfordern neue Bearbeitungsverfahren“*, Düsseldorf, (1988)
- [8] Schulle W., „Probleme und Entwicklungstendenzen der Formgebung in der klassischen Keramik“, *cfi/Ber. DKG* **71**, (1994), 221-229
- [9] Pfeifer K., „Bauteile aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik und ihre Nachbearbeitung mit Diamantwerkzeugen“, *Industrie Diamanten Rdsch.* **17**, (1983), 222 - 225
- [10] Röttenbacher, R., Willmann, G., „Bearbeitung von Bauteilen aus reaktionsgebundenem SiSiC für den Wärmetauscher eines Sonnenkraftwerkes“, *Industrie Diamanten Rdsch.* **15**, (1981), 140 - 144
- [11] Reckziegel A., Willmann G., „Konstruieren mit Keramik“, *Fachberichte Sprechsaal Vol. 118*, (1985), 332-338
- [12] Spur S., Linke K., Sabotka I., Uhlmann E., „Keramikbearbeitung“, *Carl Hanser Verlag*, Wien, (1989)
- [13] Salmang H., Scholze H., „Keramik“ Teil 2, *Springer-Verlag*, Berlin, Heidelberg, New York, (1982)
- [14] Reed J.S., Runk R.B., „Dry Pressing“, *Treatise on Materials, Science and Technology Vol. 9, Ceramic Fabrication Process*, ed. Wang F.F.Y., New York, (1976)
- [15] Melzer D., „Isostatisches Pressen - Historischer Entwicklungsstand“, *Silikattechnik* **40**, (1989)
- [16] Schulle W., „Die kaltisostatische Preßformgebung in der Keramik“, *Handbuch der Keramik, Verlag Schmid GmbH*, Freiberg, (1991)
- [17] Bumm H., Thümmler F., „Isostatisches Heißpressen, ein neues Verdichtungsverfahren der Pulvermetallurgie“, *Ber. Dtsch. Keram. Gesellschaft* **45**, (1968), 406-412
- [18] Luhleich H., Dias F. J., Pflaum P., Nickel H., „Das Coat-Mix-Verfahren“, *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1221*, (1975)
- [19] Dias F. J., Kappel M., Koch F. J., Nickel H., „Manufacture and Evaluation of Highly Porous Ceramics“, *Proceedings of the Institute of Energy's Second International Conference on Ceramics in Energy Applications*, London, (1994)
- [20] Buchkremer H. P., Diekmann U., Stöver D., „Components Manufacturing and Stack Integration of an Anode Support Planar System“, *Proc. 2nd European SOFC Forum*, Norway, (1996), 221-228
- [21] Hülsenberg D. et. al., „Entwässerung keramischer Massen nach dem Druckelektroosmoseverfahren“, Teil 1, *Silikattechnik* **40**, (1989), 347-351

- 
- [22] Hennike J., „Formgebung durch Abscheidung aus Schlickern im elektrischen Feld“, *Handbuch der Keramik, Verlag Schmid GmbH*, (1981)
- [23] Blanchard E.G., „Pressure Casting Improves Productivity“, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67**, (1988), 1680-1683
- [24] Nürnberger G., „Entwicklung und Einführung des Schlicker-Druckgießverfahrens in der Sanitärkeramik“, *Keram. Zeitschr.* **40**, (1988), 227-232 und 304-307
- [25] Howatt G.N. et. al., „Fabrication of Thin Ceramic Capacitors“, *J. Am. Soc.* **30**, (1947), 327-347
- [26] Park J. L., Jr., U.S. Patent 3324212, (1967)
- [27] Stetson H.W., Gyurk W. J., U.S. Patent 3698923, (1972)
- [28] Shanefield D. J., *Am. Ceram. Soc. Bull.* **50**, „Accelerated Drying of Tapes for Alumina Substrates“, (1971), 462
- [29] Shanefield D. J., Mistler R. E., „Manufacturing Process for Fine Grained Alumina Substrates“, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **52**, (1973), 375
- [30] Shanefield D. J., Mistler R. E., „Manufacture of Fine Grained Alumina Substrates for Thin Films“, *West. Elec. Eng.* **15**, (1971), 26-31
- [31] Shanefield D. J., Mistler R. E., „Fine Grained Alumina Substrates: I, the Manufacturing Process“, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **53**, (1974), 416-420
- [32] Shanefield D. J., Mistler R. E., Morzenti, P.T., „Fine Grained Alumina Substrates: II, Properties“, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **53**, (1974), 564-568
- [33] Roosen A., „Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders“, *Ceramic Transactions Vol. 1, Ceramic Powder Science II.*, ed. Messing G. L., Fuller E. R., Hausner H., *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, (1988), 675-92
- [34] Mistler R. E., „Tape Casting, The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronics Industry“, *Ceram. Bull. Vol. 69*, (1990), 1022-26
- [35] Moreno R., „The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology, Part I: Solvents and Dispersants“, *Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 71*, (1992), 1521-1531
- [36] Bleier A., „Fundamentals of Preparing Suspensions of Silicon and Related Ceramic Powders“, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, (1983), C79-C81
- [37] Salmang H., Scholze H., „Keramik“ **Teil 1**, *Springer-Verlag*, Berlin, Heidelberg, New York, (1982)
- [38] Chartier T., „Tape Casting“, *Encyclopedia of Advanced Materials*, ed. Bloor D., Brook R. J. and Flemmings C., *Pergamon Press*, (1994), 2763-2767
- [39] Römpf H., „Chemie Lexikon“, *Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart*, 6. Auflage, (1966)
- [40] Richards L., „Adsorption of Dispersants on Zirconia Powder in Tape-Casting Slip Compositions“, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, (1989), 325-327
- [41] Moreno R., Cordoba G., „Oil Dispersion of Alumina for Tape Casting“, *Am. Ceram. Bull.* **74**, (1995), 69-74
- [42] Lyklema J., „Interfacial Electrochemistry of Disperse Systems“, *Mat. Sci. Res.* **17**, ed. R. E. Davies, *Plenum Press*, New York, (1984), 1-24
- [43] Shaw D. J., „Introduction to Colloid and Surface Chemistry“, *Butterworths*, Boston, MA, (1980)
- [44] Fuerstenau D. W., Herrera R. and Hanson J.S., „Adsorption of Processing Additives and the Dispersion of Ceramic Powders“, *Ceram. Trans. Vol. 1, Ceram. Powder Science II*, ed. G. L. Messing, E. R. Fuller, *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, (1988), 333-351
- [45] Derjaguin B. V., Landau J. D., *Acta Physicochim. URSS* **14**, (1941), 633

- [46] Verwey E. J. W., Overbeek J. T. G., „Theory of the Stability of Lyophobic Colloids“, *Elsevier*, Amsterdam (1948)
- [47] Lange F., „Interparticle Potential Paradigm for Advanced Powder Processing“, *Ceramic Powder Science IV*, (1991), 185-201
- [48] Napper D. H., „Steric Stabilization“, *J. Colloid Interface Sci.* **58**, (1977), 390-407
- [49] Napper D. H., „Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions“, *Colloid Science Monographies*, *Academic Press*, New York, (1983)
- [50] Mikeska K., Cannon W. R., „Dispersants for Tape Casting“, *Advances in Ceramics* **9**, (1983), 164-183
- [51] Moreno R., „The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology, Part II: Binders and Plasticizers“, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **Vol. 71**, (1992), 1647-1657
- [52] Williams J. C., „Doctor-Blade-Process“, *Treatise on Materials Science and Technology Vol.9, Ceramic Fabrication Processes*, ed. Wang F.Y.Y., *Academic Press*, New York, (1976), 173-197
- [53] Mistler R. E., Shanefield D. J. and Runk R. B., „Tape Casting of Ceramics“, *Ceramic Processing Before Firing*, ed. G. Y. Onoda, L. Hench, *Wiley & Son Inc.*, New York, (1978), 411-448
- [54] Shanefield D. J., „Competing Adsorption in Tape Casting“, *Advances in Ceramics Vol. 19, Multilayer Ceramic Devices*, ed. Blum J. B. and Cannon W.R., *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, (1986), 155-160
- [55] Nickel H., Naoumidis A., Syskakis E., „Foliengießen zur Herstellung von Komponenten für die planare Hochtemperatur-Brennstoffzelle“, *VDI Berichte 1151, Werkstofffragen '95*, „Effizienzsteigerung durch innovative Werkstofftechnik“, (1995), 185-193
- [56] Raeder H., „Fabrication of Thin-Walled Ceramic Tubes by Tape Casting Slip Compositions“, *Ceramics Today: Tomorrow's Ceramics*, ed. Vincenzini P., *Elsevier*, Amsterdam, (1991), 1123-1130
- [57] Dokiya M., Sakai N., Kawada T., Yokokawa H., „Wet Process for Planar SOFC“, *Proceedings of the 2nd Intern. Symp. on SOFCs*, ed. Grosz F., Zegers P., (1991), 127-134
- [58] Schwenk R., Syskakis E., Naoumidis A., Kontouros P., „Rheological Properties of  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  Suspensions with Various Dispersants“ in *Proc. of the Int. Conf. on „Ceramic Processing Science and Technology“ in Friedrichshafen*, *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, (1995), 373-377
- [59] Sommer W., Wicke W., Mayer D., *Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie* **24**, 4. Auflage, *Verlag Chemie GmbH*, Weinheim, (1983), 349-380
- [60] Ueyama T., Kaneko N., „Effect of Agglomerated Particles on Properties of Ceramic Green Sheets“, *High Tech Ceramics*, ed. Vincenzini P., *Elsevier*, Amsterdam, (1987), 1451-58
- [61] Shanefield D. J., „Casting Ceramic-Polymer Sheets“, *Mat. Res. Soc. Symp.*, *Proc.* **40**, (1985), 70-76
- [62] Gardner R.A., Nufer R.W., „Properties of Multilayer Ceramic Sheets“, *Solid State Technology* **17**, (1974), 38-43
- [63] Spauszus S., Rauscher H.-U., „Formgebungsprinzipien und Arbeitsgrenzen bei der Herstellung dünner Keramikfolien“, *Keram. Zeitschrift* **44**, (1992), 23-27
- [64] Cysarek G., „Produktion hochinterrierter keramischer Bauelementträger“, *Techn. Keramik, Handbuch*, 2. Auflage, *Vulkanverlag*, Essen, 124-130

- 
- [65] Seidemann I., „Verarbeitungstechnische Untersuchungen zum Schichtformungsprozeß des Bandgießverfahrens zur Herstellung keramischer Folien“, *Dissertationschrift HAB*, Weimar, (1986)
- [66] Loest H., Mitsoulis E., Spauzus S., „Free Surface Measurements and Numerical Simulations of Ceramic Tape Casting“, *Intereram. Vol. 42*, (1993), 80-84
- [67] Chou Y. T., Ko Y. T., Yan M. F., „Fluid Flow Model for Tape Casting“, *J. Am. Ceram. Soc. 70*, (1987), C-280-C-282
- [68] Pitchumani R., Karbhari V. M., „Generalized Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting“, *J. Am. Ceram. Soc. 78*, (1995), 2497-2503
- [69] Runk R. B., Andrejco M. J., „A Precision Tape Casting Machine for Fabricating Thin Ceramic Tapes“, *Am. Ceram. Soc. Bull. 54*, (1975), 199-200
- [70] Mistler R. E., „High Strength Alumina Substrates Produced by a Multiple-Layer Casting Technique“, *Am. Ceram. Soc. Bull. 52*, (1973), 850-854
- [71] Claaßen T., Claussen N., „Processing of Ceramic-Matrix/Platelet Composites by Tape Casting and Lamination“, *J. Eur. Ceram. Soc. 10*, (1992), 263-271
- [72] Kulicke W. M., „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“, *Huethig und Wepf*, Basel, (1986)
- [73] Krause E., „Strömungslehre I“, *Vorlesungsumdruck aus dem Aerodynamischen Institut der RWTH Aachen*, (1988), 5/1-5/2
- [74] Hennicke H.W., „Anelastizität und innere Reibung keramischer Werkstoffe“, *Handbuch der Keramik, Verlag Schmidt GmbH*, (1978)
- [75] Braun L., Morris J. R., Cannon W. R., „Viscosity of Tape-Casting Slips“, *Ceram. Bull. Vol. 64*, (1985), 727-729
- [76] Fiori C., De Portu G., „Tape Casting: A Technique for Preparing and Studying New Materials“, *British Ceramic Proceedings Vol. 38*, (1986), 213-225
- [77] Watanabe H., Kimura T., Yamaguchi T., „Particle Orientation During Tape Casting in the Fabrication of Grain-Orientated Bismuth Titanate“, *J. Am. Ceram. Soc. 72*, (1989), 289-293
- [78] Lin J.-C., Yeh T.-S., „The Effects of Solvents and Binders on the Properties of Tape Casting Slurries and Green Tapes“, *Ceramic Transactions 26*, ed. Clima J. M., *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, (1991), 197-204
- [79] Sacks M. D., Khadilkar C. S., Scheifele G. W. et al., „Dispersions and Rheology in Ceramic Process“, *Advances in Ceramics Vol. 21, Ceramic Powder Science*, ed. G.L. Messing et al., (1987), 495-515
- [80] Morris J. R., Cannon W. R., „Rheology and Component Interactions in Tape Casting Slurries“, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 60*, ed. Chen Y., W.D. Kingery, R.J. Stokes, Pittsburgh, (1986), 135-142
- [81] DIN 53211, 1887
- [82] ISO 2431:1993(E)
- [83] German R. M., „Particle Packing Characteristic“, *Metal Powder Industries Federation*, Princeton, (1989), 275-389
- [84] Fitzner B., Basten D., „Gesteinporosität-Klassifizierung, meßtechnische Erfassung und Bewertung ihrer Verwitterungsrelevanz“, *Jahresbericht aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung 4*, *Verlag Ernst & Sohn GmbH*, Berlin, (1992), 19-32
- [85] DIN 51058, Bestimmung der spezifischen Gasdurchlässigkeit feuerfester Steine, (1963)
- [86] Darcy, H., „Les fontainer publiques de la ville de Dijon“, *Dalmont*, Paris, (1856)

- [87] Collins R. E., „Flow of Fluids Through Porous Materials“, *Reinhold*, New York, (1961),
- [88] Carman P.C., „Flow of Gases through Porous Media“, *Butterworth Scientific Publications*, London, (1956)
- [89] Dobrinski P., Vogel A., Krakau G., „Physik für Ingenieure“, *B. G. Teubner*, Stuttgart, (1976)
- [90] Kuchling H., „Taschenbuch der Physik“, *Fachbuchverlag Leipzig GmbH*, (1995)
- [91] Domke W., „Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung“, *Cornelsen Verlag*, Berlin, (1986), 255-302
- [92] „Phenolic Resins for Coatings“, *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, ed. Elvers B., Hawkins S., Schulz G., VCH Verlagsgesellschaft, 5. Auflage, (1991), 418-421
- [93] „Plasticizers“, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> Edition, Vol. 18, *Wiley & Sons, Inc.*, (1983), 111-177
- [94] Simwonis D., Naoumidis A., Dias F.J., Moropoulou A., Linke J., „Characterization Support for the Development of an Anode Substrate for SOFC“, (1996), im Druck
- [95] Knop A., Pilato L. A., „Phenolic Resins“, *Springer Verlag*, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, (1985)
- [96] Scherer G. W., „Theory of Drying“, *J. Am. Ceram. Soc.* 73, (1990), 3-14
- [97] Pearse J. F., Oliver T. R. Newitt D. M., „The Mechanism of the Drying of Solids“, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 27, (1949), 5-8
- [98] Descamps M., Ringuet G., Leger D., Thierry B., „Tape Casting: Relationship Between Organic Constituents and the Physical and Mechanical Properties of Tapes“, *J. European Ceram. Soc.* 15, (1995), 357-362
- [99] Clima M. J., Dudziak M., Lewis J. A., „Observation of Polyvinylbutyral - Dibutyl Phtalate Binder Capillary Migration“, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, (1989), 1087-1090
- [100] Van der Beek G. P., Gontermann-Gehl U., Krafczyk E., „Binder Distribution in Green Ceramic Foils“, *J. European Ceram. Soc.* 15, (1995), 741-758
- [101] Clima M. J., Lewis J. A., Devoe A. D., „Binder Distribution in Ceramic Greenware During Thermolysis“, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, (1989), 1092-1099

## Danksagung

---

### **Danksagung**

Unser Dank gilt allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe der Energietechnik, die uns unterstützt haben und ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Bei allen Mitarbeitern der Abteilung Chemie möchten wir uns für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung besonders bedanken.

Bei Herrn Dipl. Ing. F. Dias und Herrn Dipl. Ing. D. Simwonis bedanken wir uns für Untersuchungen an Coat-Mix-Substraten.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3428  
August 1997  
ISSN 0944-2952