

**Svenja Dittrich**

**ENTWICKLUNG VON SIEBDRUCKPASTEN ZUR  
HERSTELLUNG VON GLASLOTFÜGUNGEN  
FÜR DIE FESTOXIDBRENNSTOFFZELLE**

**SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS  
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN**

**BAND 96**



**Scientific  
Publishing**



Svenja Dittrich

**Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung  
von Glaslotfugungen für die Festoxidbrennstoffzelle**

**Schriftenreihe  
des Instituts für Angewandte Materialien  
*Band 96***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände  
finden Sie am Ende des Buches.

# **Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung von Glaslotfugungen für die Festoxidbrennstoffzelle**

von  
Svenja Dittrich

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Angewandte Materialien

Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung  
von Glaslotfugungen für die Festoxidbrennstoffzelle

Zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktor-Ingenieurin  
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für  
Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Svenja Dittrich, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 2021

Referent: Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann

Korreferenten: Prof. Dr.-Ing. H. Nirschl, Priv.-Doz. Dr.-Ing. G. Schell

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark  
of Karlsruhe Institute of Technology.  
Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding parts marked otherwise, the cover, pictures and graphs –  
is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons  
Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2021 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-1085-7

DOI 10.5445/KSP/1000134615







# **Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung von Glaslotfugungen für die Festoxidbrennstoffzelle**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktorin der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**  
der KIT-Fakultät für Maschinenbau  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte  
**Dissertation**  
von

M. Sc. Svenja Dittrich

Tag der mündlichen Prüfung:	05. Februar 2021
Referent:	Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. H. Nirschl
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr.-Ing. G. Schell



Für meine lieben Eltern und meinen großen Bruder

*Neu wird sie geboren, eine Idee,  
die dem Inneren entspringt,  
noch nicht ausgereift, aber schon  
bald sie farbenfroh singt.*

(von Daniela Leiner)



# Kurzfassung

Festoxidbrennstoffzellen werden für die Erzeugung von Strom aus verschiedenen Brenngasen verwendet. Für einen hohen Wirkungsgrad des Elektrolyten muss die Brennstoffzelle, die aus mehreren Stacks besteht, bei hohen Temperaturen betrieben werden. Als Fügungen zwischen den einzelnen Stack-Bauteilen werden Materialien verwendet, die gasdicht, mechanisch stabil und isolierend sind. Für den Aufbau eines Brennstoffzellenstacks und die Serienfertigung ist es wichtig, dass die Fügung als Schicht einfach, reproduzierbar und kostengünstig aufgebracht werden kann.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass Glaskeramiken als Fügematerial eingesetzt werden können. Daher werden Suspensionen aus Erdalkali-Silikatglas hergestellt und Dickschichten mit dem Siebdruckverfahren aufgebracht. Die Zusammensetzung der Suspensionen wird angepasst und das rheologische Verhalten bestimmt. Anschließend folgt eine Korrelation der Schichttopografie mit der Rheologie und die Entwicklung eines Prozessfensters. Im Hinblick auf die Umweltverträglichkeit der Suspensionen werden wasserbasierte Siebdruckpasten untersucht und erstmals erfolgreich gedruckt.

Um die Anwendbarkeit der hergestellten Siebdruckpasten nachzuweisen, werden diese auf Bauteile aus der Stackfertigung gedruckt. Des Weiteren werden die Grünschichten zwischen Stahl- und Keramiksubstraten verlötet. Die Querschliffe verlöteter Bauteile werden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Es zeigt sich, dass sich die hier vorgestellten Suspensionen gut für die Anwendung als Dichtung in der Festoxidbrennstoffzelle bei hohen Temperaturen eignen.



# Abstract

Solid oxide fuel cells are used to generate electricity from various fuel gases. For achieving a high efficiency of the electrolyte, the fuel cell, which is composed of multiple stacks, must be operated at high temperatures. There are different materials which are used as sealant between the stack components, since they are gas-tight, mechanically stable and insulating. For the manufacturing of a fuel cell stack and series production, it is important that the sealant can be applied as a layer easily, reproducibly and with low cost.

This work shows that glass ceramics can be used as sealant material for fuel cells. Therefore suspensions are made from alkaline earth silicate glass and thick layers are produced using the screen printing process. The composition of the suspensions is adjusted and the rheological behavior is determined. This is followed by a correlation of the layer topography with the rheology and the development of a process window. With respect to the environmental compatibility of the suspensions, water-based screen printing pastes are characterized and successfully printed for the first time.

In order to demonstrate the applicability of the produced screen printing pastes, they are printed on window sheets from the stack production. Furthermore, the green films between steel and ceramic substrates are soldered. The polished cross-sections of the samples are analyzed using scanning electron microscopy. It can be seen that the suspensions presented here are well suited for the usage as a sealant in the solid oxide fuel cell at high temperatures.





# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorandin am Institut für angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT) am Karlsruher Institut für Technologie und wurde im Rahmen des Forschungsprojektes *Seals II - Sealing Stacks* angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. J. Hoffmann für die Möglichkeit, meine Promotion am Institut durchführen und die dazugehörigen Labore nutzen zu können. Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. H. Nirschl für die Übernahme des Korreferates.

Insbesondere danke ich meinem zweiten Korreferenten Herrn G. Schell und Frau C. Bucharsky. Bei ihnen stand die Tür immer offen, um Fragen zu stellen, Versuche zu besprechen und Ergebnisse zu diskutieren. Mit der Zeit habe ich ihre Vorschläge gerne angenommen und sehr zu schätzen gelernt.

Zusätzlich möchte ich mich gerne für die Unterstützung von Seiten der Elring-Klinger AG bedanken. Ich habe mich auf meinen Dienstreisen dort sehr wohlfühlt und gerne mit den Kollegen vor Ort zusammengearbeitet. Ein liebes Dankeschön geht an Frau E. Reitz.

Die gute Zusammenarbeit mit Frau S. Hauber möchte ich ebenfalls gerne erwähnen und Danke für die gemeinsamen Treffen und den regelmäßigen Austausch sagen.

Auch möchte ich mich bei allen Doktoranden und Mitarbeitern hier am Institut bedanken. Sie haben mir beim Einstieg in das Projekt und im Labor weitergeholfen oder sich durch gute Vorschläge in meine Arbeit eingebracht. Nicht

vergessen möchte ich meine HiWis und Bacheloranden, die mir durch ihre Mitarbeit im Labor viele Aufgaben abgenommen und meine Arbeit erleichtert haben.

Zum Abschluss geht noch ein großes Dankeschön an meine Familie und Freunde, die mich immer unterstützt und mich bei meinem Weg an der Universität begleitet haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> . . . . .	<b>i</b>
<b>Abstract</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>Danksagung</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Aufgabenstellung . . . . .	2
<b>2 Grundlagen</b> . . . . .	<b>5</b>
2.1 Glaskeramik als Dichtung für die SOFC . . . . .	6
2.2 Siebdruck als Beschichtungsverfahren . . . . .	9
2.2.1 Ablauf und Komponenten . . . . .	10
2.2.2 Anwendung des Siebdrucks für Brennstoffzellen . . . . .	13
2.3 Suspensionen . . . . .	15
2.3.1 Wechselwirkungen zwischen den Partikeln . . . . .	15
2.3.2 Bestandteile einer Siebdruckpaste . . . . .	18
2.4 Rheologie als Messmethode . . . . .	21
2.4.1 Grundbegriffe . . . . .	22
2.4.2 Thixotropie . . . . .	25
2.4.3 Einfluss von Partikeln auf die Rheologie . . . . .	26
2.4.4 Bestimmung des theoretischen Grenzfeststoffgehaltes . . . . .	28
2.4.5 Oszillationsmessungen . . . . .	31
2.4.6 Zusammenhang zwischen Rheologie und Siebdruck . . . . .	35
2.5 Suspensionscharakterisierung bei der SOFC . . . . .	38

<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>43</b>
3.1	Materialien - Erdalkali-Silikatglas	43
3.2	Pulvercharakterisierung	44
3.3	Pastenherstellung	45
3.3.1	Lösungsmittelbasierte Suspension	46
3.3.2	Wasserbasierte Suspension	47
3.4	Thermoanalytik	49
3.5	Bestimmung des Benetzungswinkels	50
3.6	Rheologiemessungen	51
3.7	Siebdruck	51
3.7.1	Parameter	52
3.7.2	Siebe	52
3.7.3	Trocknung	54
3.8	Laser- und Rasterelektronenmikroskopie	55
3.9	Löten	57
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>59</b>
4.1	Lösungsmittelbasierte Suspension (KD-Suspension)	59
4.1.1	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Rheologie	59
4.1.2	Einfluss des Dispergators auf die Rheologie	60
4.1.3	Einfluss des Netzwerkbildners auf die Rheologie	67
4.1.4	Trocknungsverhalten der Suspension	71
4.1.5	Schichttopografie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung	73
4.1.6	Einfluss der Zusammensetzung auf die Partikelanordnung	79
4.1.7	Rheologische Kenngrößen der Siebdruckpaste	84
4.2	Lösungsmittelbasierte Suspension (T-Suspension)	89
4.2.1	Einfluss des Dispergators auf die Rheologie	90
4.2.2	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Rheologie	92
4.2.3	Schichttopografie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung	93

4.2.4	Einfluss der Zusammensetzung auf die Partikelanordnung . . . . .	95
4.3	Wasserbasierte Suspension (W-Suspension) . . . . .	97
4.3.1	Verbesserung der Eigenschaften durch gezielte Binderauswahl . . . . .	98
4.3.2	Einfluss des Entschäumers auf die Schichttopografie . . . . .	103
4.3.3	Einfluss des Bindergehaltes auf die Rheologie . . . . .	104
4.3.4	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Rheologie . . . . .	108
4.3.5	Einfluss verschiedener Dispergatoren auf die Rheologie . . . . .	109
4.3.6	Schichttopografie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung . . . . .	112
4.3.7	Einfluss der Zusammensetzung auf die Partikelanordnung . . . . .	118
4.3.8	Rheologische Kenngrößen der Siebdruckpaste . . . . .	120
4.4	Anwendbarkeit der entwickelten Suspensionen auf Bauteilen . . . . .	124
4.5	Lötprozess . . . . .	126
4.5.1	Ausbrenn- und Kristallisationsverhalten . . . . .	126
4.5.2	Stabile Glaslotfüging . . . . .	127
<b>5</b>	<b>Diskussion . . . . .</b>	<b>131</b>
5.1	Suspensionsrheologie . . . . .	131
5.1.1	Betrachtung der Viskositätskurven . . . . .	132
5.1.2	Bestimmung des theoretischen Grenzfeststoffgehaltes . . . . .	134
5.1.3	Aufbau eines Netzwerkes zwischen Partikeln und Additiv . . . . .	141
5.1.4	Aufbau eines Netzwerkes in der Suspension . . . . .	145
5.1.5	Suspensionszusammensetzung . . . . .	150
5.1.6	Erholung als Maß der Festigkeit der Suspensionsstruktur . . . . .	151
5.2	Siebdruck . . . . .	154
5.2.1	Verbesserung der Druckeigenschaften der lösemittelbasierten KD-Suspension . . . . .	155
5.2.2	Verbesserung der Druckeigenschaften der wasserbasierten Suspension . . . . .	159
5.2.3	Vergleich der Schichtprofile . . . . .	164

5.2.4	Entwicklung eines Prozessfensters . . . . .	166
5.3	Anwendbarkeit der Suspensionen für Glaslotfugungen . . . . .	169
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>173</b>
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>175</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis . . . . .</b>	<b>189</b>
	<b>Tabellenverzeichnis . . . . .</b>	<b>195</b>
	<b>Abkürzungen . . . . .</b>	<b>197</b>
<b>A</b>	<b>Anhang . . . . .</b>	<b>199</b>
	A.1 Zusätzliche Abbildungen . . . . .	199

# 1 Einleitung

Angesichts des Klimawandels und der Verknappung fossiler Brennstoffe, kann die Erzeugung und Nutzung von Wasserstoff ein großes Potential für eine nachhaltige Mobilität und Energieversorgung bieten. Die Stromerzeugung aus regenerativen Energien, wie Wind- und Sonnenenergie, wird heutzutage immer wichtiger. Jedoch schwankt die produzierte Strommenge je nach Tageszeit und Wetterlage. Dadurch fehlt bei einem hohen Strombedarf und einer geringen Einspeisung Energie im Netz, die durch eine gezielte Speicherung ausgeglichen werden muss [47, 102]. Dies ist beispielsweise mit Elektrolyseuren möglich, die den Strom in Form von Wasserstoff speichern (Power-to-Gas). Für den Transport des produzierten Wasserstoffs ist die erforderliche Gasinfrastruktur in Europa zu großen Teilen bereits vorhanden (Länge des deutschen Gasnetzes: etwa 500 000 km) [49]. Sie führt zu wenig Akzeptanzproblemen, weil sie unterirdisch verlegt ist. Brennstoffzellen wandeln in Brennstoffen (zum Beispiel Wasserstoff) gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie um und können für mobile und stationäre Anwendungen eingesetzt werden [39, 40, 47].

Festoxidbrennstoffzellen (SOFCs) arbeiten bei hohen Temperaturen, um eine ausreichende Ionenleitfähigkeit des Festkörperelektrolyten zu erreichen [39]. Sie werden vor allem für die Strom- oder Wärmeversorgung von Häusern, als Hilfsstromeinheit (APU) in LKWs, als Blockheizkraftwerk (BHKW) oder als Backup-Brennstoffzellensystem im Falle eines Netzausfalls eingesetzt [102]. Für diese Anwendungsgebiete werden eine hohe Langzeitstabilität und Effizienz des Brennstoffzellenstacks vorausgesetzt. Eine der Hauptaufgaben beim Stackbau ist die Herstellung einer dichten und mechanisch stabilen Fügung, die die einzelnen Komponenten miteinander verbindet und die Gasflüsse im Stack

separiert. Für die Entwicklung dieser Fügung muss eine Materialauswahl getroffen, ein Beschichtungsverfahren etabliert und die Lötparameter gezielt eingestellt werden.

Als Fügematerial wird eine Glaskeramik vorgeschlagen, deren Bestandteile und Eigenschaften an die Stackkomponenten angepasst werden können. Die prozesstechnischen Herausforderungen, die in dieser Arbeit behandelt werden, sind die Suspensionsentwicklung, deren Charakterisierung und das Aufbringen einer Dickschicht auf die vorgegebene Bauteilgeometrie.

## 1.1 Aufgabenstellung

Für die Fügung zwischen dem Fensterblech (Stahl) und Elektrolyten (Keramik) in einem Brennstoffzellenstack soll ein Prozess entwickelt werden, mit dem sich kostengünstige und reproduzierbare Schichten aus Glaskeramik aufbringen lassen. Als Beschichtungsverfahren wird der Siebdruck gewählt, für den geeignete Suspensionen hergestellt werden müssen.

Herausforderungen sind hierbei die Dispergierung des Glaspulvers und die gezielte Auswahl von Additiven, um eine ausreichende Stabilisierung zu erhalten. Darüber hinaus müssen die Fließeigenschaften der Suspensionen so angepasst werden, dass diese sich gut drucken lassen und scharfe Schichtkonturen entstehen. Dabei wird insbesondere auf den erreichbaren Grenzfeststoffgehalt eingegangen, da dieser maßgeblich die Packungsdichte und die Gasdichtigkeit der Schichten bestimmt. Mit Hilfe der Rheologie kann ein besseres Verständnis für die inneren Strukturen in Suspensionen gewonnen werden. Auf den Aufbau dieser Strukturen nach einer Scherbelastung wird ein besonderes Augenmerk gelegt.

Auch der Übertrag von einem lösungsmittelbasierten zu einem umweltfreundlicheren, wasserbasierten System stellt eine große Herausforderung dar. Das



Fließverhalten der beiden Systeme soll verglichen und Gemeinsamkeiten gefunden werden. Besonders vorteilhaft wäre die Entwicklung eines Prozessfensters, so dass die Schichtparameter und die Viskosität miteinander korreliert werden können.

Zum Abschluss sollen die hergestellten Grünsichten verlötet werden, um deren Einsetzbarkeit als Glaslotdichtung für die SOFC zu zeigen. Ein poren- und rissfreier Stahl-Glaskeramik-Stahl-Verbund wäre dafür gefordert.



## 2 Grundlagen

Die Qualität und die Eigenschaften von Siebdruckschichten hängen sowohl von der Zusammensetzung der Suspension als auch von deren rheologischen Eigenschaften ab. Daher ist die Auswahl der passenden Bestandteile der Suspension, sowie die Bestimmung des Fließverhaltens ausschlaggebend für die Herstellung siebgedruckter Schichten, die als Glaskeramik-Dichtungen in SOFCs verwendet werden.

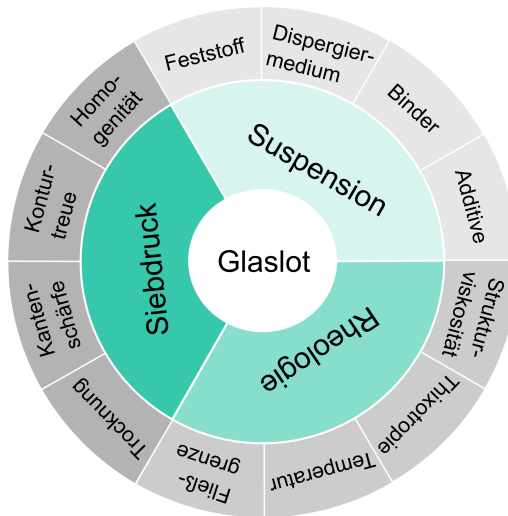


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einiger Einflussfaktoren für die Suspension, die Rheologie und den Siebdruck

Das Schaubild in Abb. 2.1 zeigt die wesentlichen Zusammenhänge zwischen Suspension, Rheologie und Siebdruck, deren Grundlagen in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

## 2.1 Glaskeramik als Dichtung für die SOFC

Die SOFC arbeitet bei Betriebstemperaturen zwischen 650 °C und 1000 °C, um eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit im Elektrolyten zu erreichen. Der Elektrolyt besteht aus einem festen keramischen Werkstoff, beispielsweise aus Yttrium-stabilisiertem, kubischen Zirkondioxid (YSZ), da dieses ionenleitend ist und Elektronen nicht fließen können [33, 40, 44, 47]. Die ablaufenden, chemischen Reaktionen an Anode und Kathode bei Verwendung von Wasserstoff als Brenngas sind in Abb. 2.2 dargestellt.

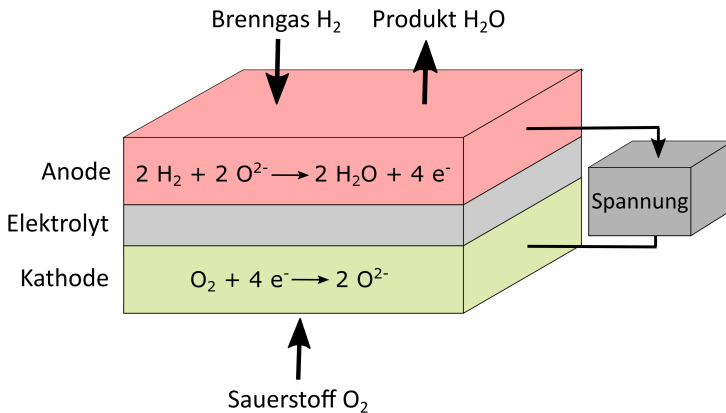


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der SOFC nach Kaur [39]

Die SOFC kann sowohl als kleine Stromversorgungseinheit für Häuser als auch als Kraftwerk mit Leistungen bis 100 000 kW eingesetzt werden [40]. Für diese Einsatzgebiete muss der Brennstoffzellenstack, der aus mehreren Komponenten besteht, möglichst robust sein und eine lange Lebensdauer gewähren.

Keramiken weisen hohe Schmelztemperaturen, eine hohe chemische Beständigkeit und gute Druckfestigkeiten auf. Des Weiteren können sie als elektrischer Isolator eingesetzt werden, so dass sie sehr gut als Dichtungsmaterial für Festoxidbrennstoffzellen geeignet sind. Zu den Keramiken gehören alle nichtmetallischen und anorganischen Werkstoffe, bei denen eine oder mehrere Atomarten räumlich angeordnet sind und zumindest 30 % des Materials kristallin vorliegt. Sind die Atomarten ungeordnet, so dass das Material amorph ist, wird von Glas gesprochen [35, 87].

Glas entsteht durch schnelles Abkühlen der Schmelze unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_G$ , da keine strukturellen Umordnungen ablaufen können und die Bildung von Kristallkeimen unterdrückt wird. Die unterkühlte Schmelze wird eingefroren. Der Bereich zwischen der Schmelze und dem eingefrorenen Festkörper wird als Glasübergangsbereich bezeichnet. Je langsamer die Schmelze abgekühlt wird, desto niedriger ist die Glasübergangstemperatur [39, 87].

Gläser und Glaskeramiken bilden feste Bindungen zu den Brennstoffzellen-Komponenten aus, so dass sie zur Gasdichtigkeit beitragen und Teile des Stacks elektrisch isolieren können [38]. Zusätzlich ist die Herstellung von Gläsern recht einfach und die Kosten im Vergleich zu derzeit oftmals vorgeschlagenen Silberloten gering. Des Weiteren wird bei Silberloten eine starke Degradation bei längerer, thermischer Auslagerung beobachtet, die die Stabilität der Dichtung negativ beeinflusst [8]. Für den Einsatz des Glaslotes in der Brennstoffzelle ist die Glasübergangstemperatur, die Schmelztemperatur, der elektrische Widerstand und der thermische Wärmeausdehnungskoeffizient von besonderem Interesse. Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Nach Kaur [39] besteht eine Glasfügung aus 40 bis 70 Mol-% Netzwerkbildnern (zum Beispiel  $\text{SiO}_2$ ), 20 bis 45 Mol-% Netzwerkwandlern und 5 bis 10 Mol-% Zwischenoxiden. Seltene Erden und Übergangsmetalloxide können als Additive zur Anpassung der thermischen Eigenschaften hinzugegeben werden. In der Literatur werden verschiedene Zusammensetzungen der Gläser und Glaskeramiken für den Einsatz in SOFCs angegeben, die insbesondere von Kaur [39] in ihrem Buch zusammengefasst werden. Da der Fokus

Tabelle 2.1: Übersicht über die notwendigen Eigenschaften der Glaskeramiken für den Einsatz als Dichtung in der SOFC nach Mahapatra et al. [50]

<b>Eigenschaften</b>	<b>Anforderungen</b>
Thermisch	WAK im Bereich von $9 - 12 \cdot 10^{-6}$ 1/K, thermische Stabilität für 50 000 h bei stationären Anwendungen bei Temperaturen zwischen 750 °C und 1000 °C
Chemisch	Stabilität gegenüber reduzierender und oxidierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen, keine Reaktion mit den anderen Fügepartnern
Mechanisch	Beständigkeit bei externen statischen und dynamischen Krafteinwirkungen während des Transports und dem Betrieb, Aushalten von thermischen Belastungszyklen während des Startens und Abschaltens der Brennstoffzellenstacks
Elektrisch	Ausreichend hoher elektrischer Widerstand bei Betriebstemperatur ( $\rho > 10^4 \Omega\text{cm}$ )
Herstellung	Einfaches Design, hohe Reproduzierbarkeit, geringe Kosten

dieser Arbeit nicht auf der Glasentwicklung, sondern auf der Suspensionsherstellung liegt, wird hier nur auf ein paar beispielhafte Gläser eingegangen. Abdoli et al. [1] beschäftigten sich mit Glaskeramiken ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}$ ), die Seltenerdmetalle  $\text{La}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  enthalten. Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) liegt bei ungefähr  $10,0 \cdot 10^{-6}$  1/K. In ihrer Arbeit werden die mechanischen Eigenschaften und der Selbstheilungsprozess der Glaskeramik betrachtet, wodurch sich entstandene Risse während des Aufheizens auf 800 °C schließen. Auch Barium-Alumino-Silikatgläser werden in

der Literatur [31, 77] für die SOFC eingesetzt, da sie relativ hohe WAKs aufweisen und für die Fügung von zwei verschiedenen Materialien, wie Stahl und Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ), als Elektrolyt geeignet sind. Dieses Glas zeigt jedoch eine hohe Reaktivität mit dem Stahl-Interkonnektor, so dass bei hohen Temperaturen zwischen 800 °C und 900 °C große Poren entstehen können und sich Bariumchromat bilden kann. Bariumchromat entsteht an der Grenzfläche vom Stahl zur Glaskeramik und kann durch seine hohe thermische Ausdehnung zur Instabilität des Lotes beitragen [72, 99].

Ritucchi et al. [71] entwickelten ein Barium-freies Glaslot, das aus 46,37 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 13,00 Gew.-% MgO, 14,34 Gew.-% CaO, 9,26 Gew.-% Na<sub>2</sub>O, 8,34 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,92 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 5,76 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht. Es ist für den Einsatz bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C geeignet. Das Glas besitzt einen WAK von  $9,6 \cdot 10^{-6}$  1/K, der bei einer Auslagerung für eine Stunde bei 800 °C auf  $12,8 \cdot 10^{-6}$  1/K ansteigt, da das Glas teilweise kristallisiert. Dieses Glas wurde mittels Siebdruckverfahren auf Bauteile gedruckt und in einem SOFC-Stack getestet. Die verwendete Suspensionszusammensetzung und das Fließverhalten ist nicht angegeben. Die genannten Gläser werden in Form von Pasten auf die Substrate aufgebracht oder die Eigenschaften als Pellets bzw. Stäbchen untersucht. In der Literatur wird die Herstellung der Glassuspensionen, deren rheologisches Verhalten und das Aufbringen mittels Beschichtungsverfahren kaum beschrieben.

## 2.2 Siebdruck als Beschichtungsverfahren

Die ältesten Werkzeuge zum Vervielfältigen von flachen Darstellungen waren die Schablone und der Stempel. Damals wurden Bekleidungsstücke durch die Verwendung von Schablonen dekoriert (Textildruck) und Schriftzeichen mittels Stempel übertragen (Buchdruck). Der Siebdruck kombinierte diese beiden Werkzeuge, so dass ein Erfolg versprechendes Beschichtungsverfahren entstand [75].

Heutzutage wird der Siebdruck in der Industrie vor allem zur Serienfertigung eingesetzt, da er viele Vorteile, wie beispielsweise eine hohe Flexibilität, einfache Bedienbarkeit, einen hohen Durchsatz und eine gute Reproduzierbarkeit bei niedrigen Produktionskosten, bietet. Einsatzgebiete sind zum Beispiel die Textilindustrie zum Bedrucken von Kleidungsstücken, die Elektronikindustrie für die Herstellung von Leiterplatten, die Glas-/Keramikindustrie zum Veredeln von Oberflächen und auch die Automobilindustrie [75]. Des Weiteren wird der Siebdruck in der Forschung für die Herstellung von Bio- und Gasensoren [21, 91], bei dem Aufbau von Solarzellen [34, 43, 88, 100] und im Bereich der Brennstoffzellentechnik [79] verwendet.

Mit dem Siebdruckverfahren können laut Scheer [75] Dickschichten im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$  gedruckt werden. In der Elektronikindustrie sind jedoch schon feinere Strukturen mit Schichtdicken von 0,8  $\mu\text{m}$  bis 20,0  $\mu\text{m}$  druckbar [27]. Die Qualität der gedruckten Schichten hängt vorwiegend vom Aufbau der Siebdruckanlage, den Druckparametern, den Siebeigenschaften, den verwendeten Substraten und der Zusammensetzung der Siebdruckpasten ab [62].

### 2.2.1 Ablauf und Komponenten

Beim Siebdruck wird eine Suspension bzw. Druckfarbe auf ein Sieb aufgetragen und mit der Flutrakel in die offenen Siebmaschen gefüllt (Füllphase). Anschließend sinkt das Sieb auf eine bestimmte Absprunghöhe ab und die Druckrakel drückt die Suspension aus den Siebmaschen auf das Substrat (Kontaktphase). Danach springt das Sieb vom Substrat ab (Auslösephase) und die durch die Schablone vorgegebene Schicht entsteht [75]. In Abb. 2.3 sind die wichtigsten Komponenten des Siebdruckprozesses vereinfacht dargestellt.

Das Sieb ist aus dem Siebrahmen, den Siebfäden und einer Sperrschicht aufgebaut. Der Siebrahmen hält das Sieb plan und dimensionsstabil und sorgt dafür, dass keine mechanische Verformung bei der Siebherstellung und während des Druckvorganges auftritt. Die Siebfäden bilden ein Netzgewebe, das aus gleichmäßig angeordneten Öffnungen besteht, durch die die Suspension auf



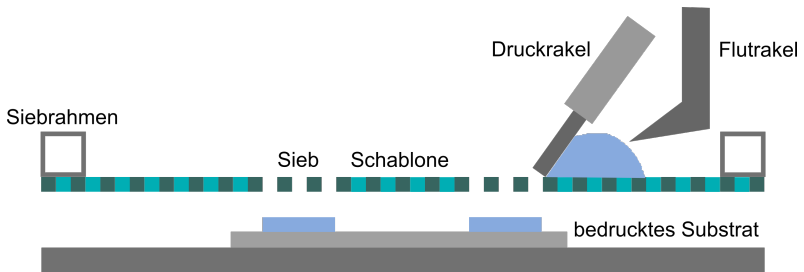


Abbildung 2.3: Prinzipieller Aufbau der Siebdruckanlage nach Riemer [69]

das Substrat gedruckt werden kann. Die Sperrschicht schließt die Sieböffnungen an Stellen, die nicht gedruckt werden sollen und wirkt wie eine Schablone. Die Herstellung dieser Sperrschicht erfolgt mit Hilfe eines fotosensitiven Materials, das durch die Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt und wasserunlöslich wird. Die gewünschte Druckform wird mit Wasser entfernt und bildet die Sieböffnungen [75]. Die Sperrschicht dient zusätzlich als Schutz des Siebes und wird durch eine häufige Verwendung abgenutzt, so dass ein Sieb nach einer gewissen Anzahl an Drucken ausgetauscht werden muss.

### Theoretische Schichtdicke

Nach Riemer [69] kann die theoretische Nassschichtdicke aus den Siebparametern abgeschätzt werden. Dabei unterscheidet er zwischen der theoretischen Schichtdicke bei vollständiger Entleerung und bei unvollständiger Entleerung der Siebmaschen. Bei der unvollständigen Entleerung wird die Paste oberhalb der Siebfäden nicht aus dem Sieb gezogen. Die nachfolgend angegebene Formel gibt die Schichthöhe bei unvollständiger Entleerung  $h_u$  an und beinhaltet den Fadendurchmesser  $d_F$  und die Maschenweite  $w$ .

$$h_u = 2 \cdot d_F \cdot \left( \frac{w - d_F}{w} \right)^2 \quad (2.1)$$

Bei Messungen von mehreren gedruckten Schichten ergab sich jedoch, dass ein ungefähr 30 % größeres Pastenvolumen als angenommen aus der Siebmasche gezogen wird. Daher muss die Formel um diesen Faktor korrigiert werden [69].

$$h_{u,korr} = 1,3 \cdot h_u \quad (2.2)$$

Die Dicke der Siebbeschichtung hat einen zusätzlichen Einfluss auf die Schichtdicke.

### **Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Rakelgeschwindigkeit**

Die Rakelgeschwindigkeit ist für eine Serienfertigung von Nassschichten von besonderem Interesse, da durch eine erhöhte Geschwindigkeit der Druckvorgang schneller abläuft und der Durchsatz erhöht werden kann. Eine hohe Rakelgeschwindigkeit führt zu einer besseren Füllung der Siebmaschen, jedoch bleiben hochviskose Suspensionen beim Übertrag auf das Substrat eher im Sieb hängen [69].

Während des Druckprozesses wirkt auf die Suspension eine Scherbeanspruchung, die sich aus der Rakelgeschwindigkeit näherungsweise nach Scheer [75] berechnen lässt. In Abb. 2.4 sind die Kräfte  $F_1$  und  $F_2$  in Zusammenhang mit den Geschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  dargestellt. Als Vereinfachung wird angenommen, dass die Zeit, in der sich der Rakel über die Siebmasche bewegt, gleich ist mit der Zeit, in der die Suspension durch die Siebmasche fließt. Für die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  gilt:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (2.3)$$

Dabei ist  $dv = v_2$  und  $dy = w/2$ , wobei  $w$  die Maschenweite des Siebes ist. Bedingt durch die Geometrie kann außerdem folgender Zusammenhang aufgestellt werden (mit Siebdicke  $D_{Sieb}$ ):

$$\frac{v_1}{w} = \frac{v_2}{D_{Sieb}} \quad (2.4)$$

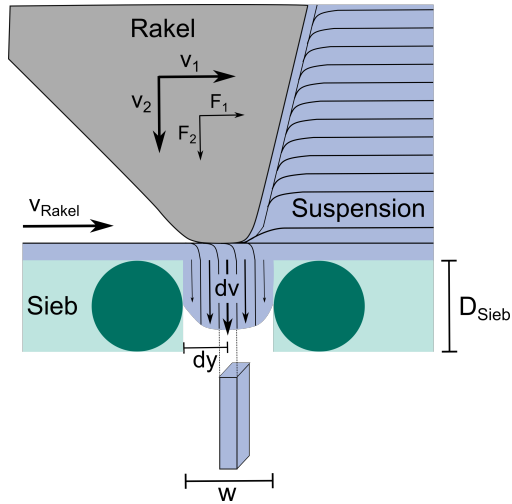


Abbildung 2.4: Bestimmung der Schergeschwindigkeit im Zusammenhang mit der Rakelgeschwindigkeit, gezeichnet nach Scheer [75]

Aus diesen Gleichungen ergibt sich eine Annäherungsformel für die Schergeschwindigkeit, die während des Druckes auf die Suspension wirkt.

$$\dot{\gamma} = \frac{2 \cdot v_1 \cdot D_{Sieb}}{w^2} \quad (2.5)$$

## 2.2.2 Anwendung des Siebdrucks für Brennstoffzellen

Für das planare Design der SOFC, das eine höhere Leistungsdichte als das tubulare Design ermöglicht, werden spezielle Fügungen benötigt. Sie müssen hohe Temperaturen aushalten, gasdicht, stabil in oxidierender und reduzierender Atmosphäre und elektrisch isolierend sein [38, 39]. Für diese Anwendung sind Glaskeramiken besonders geeignet (Eigenschaften siehe Abschnitt 2.1) und können mittels Siebdruckverfahren oder Folienguss auf die Bauteile aufgetragen werden. Die Suspension für den Siebdruck wird in der Regel aus Glaspartikeln mit einer Partikelgröße von 30  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$  hergestellt [50].

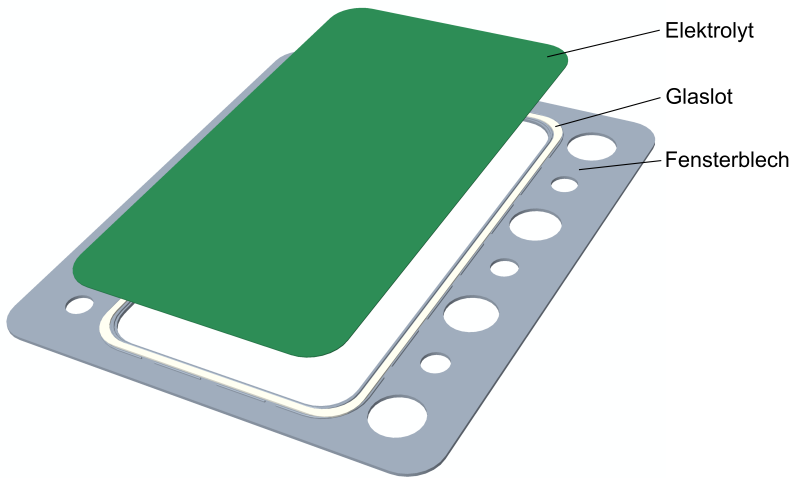


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des Verbundes zwischen Fensterblech und Zelle

Tabelle 2.2: Verwendete Verfahren für die Herstellung der Zellen in der SOFC

<b>Design</b>	<b>Anode</b>	<b>Elektrolyt</b>	<b>Kathode</b>	<b>Quelle</b>
Anoden- gestützt	NiO-8YSZ Folienguss	8YSZ Siebdruck	LSM-YSZ Siebdruck	[74]
Elektrolyt- gestützt	NiO-SDCC Pressen	SDCC Pressen	LSCF-SDCC Pressen	[66]
Kathoden- gestützt	NiO-SDC Siebdruck	SDC Folienguss	LSF-CeO <sub>2</sub> Folienguss	[101]
Substrat- gestützt	NiO-YSZ Siebdruck	YSZ Folienguss	LSM-YSZ Siebdruck	[57]

In Abb. 2.5 ist die Fügeverbindung des SOFC-Stacks mit einem gedruckten Glaslot auf dem Fensterblech und mit einer anodengestützten Zelle schematisch gezeigt (Stack-Design nach [42]). Das Fensterblech besteht aus einem ferritischen Stahl und als Elektrolyt wird ein 8 Mol-% YSZ verwendet.

Zusätzlich wird das Siebdruckverfahren für die Herstellung von weiteren Komponenten des Stackes eingesetzt. Es können Anode, Elektrolyt und Kathode mittels Siebdruck gefertigt werden. Abhängig vom Design, Elektroden- oder Elektrolyt-gestützt, werden unterschiedliche Materialien verwendet und die Herstellungsmethode angepasst, wie es in Tabelle 2.2 dargestellt ist.

## 2.3 Suspensionen

Für die Herstellung von Beschichtungen (Siebdruck, 3D-Druck) oder auch für die Nassformgebung (Schlickerguss, Folienguss) wird ein Schlicker benötigt. Dieser besteht aus einer festen Phase, die in einem flüssigen Medium dispergiert wird, und wird daher als Dispersion oder Suspension bezeichnet [86]. Dispersionen und Suspensionen können anhand ihrer Partikelgröße unterschieden werden. In [45, 56] wird der Begriff kolloidale Dispersionen bei einer Partikelgröße von 1 nm bis 1  $\mu\text{m}$  verwendet. Bei Partikeln, die größer als 1  $\mu\text{m}$  sind, wird von einer Suspension gesprochen.

### 2.3.1 Wechselwirkungen zwischen den Partikeln

Die Eigenschaften und die Stabilität von Suspensionen, wie auch die Rheologie, hängen insbesondere von den Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ab. Diese können in vier verschiedene Kategorien unterteilt werden: Harte, elektrostatische, sterische und Van-der-Waals (VdW) Wechselwirkungen [86]. Bei den harten Wechselwirkungen verhalten sich die Partikel wie harte Kugeln mit einem gewissen Radius  $R$ . Sobald der Abstand zwischen zwei Partikeln kleiner als  $2R$  ist, nehmen die Wechselwirkungen stark zu und steigern sich ins

Unendliche (Abb. 2.6). Dies kann auch als Übergang zwischen einem flüssigen und festen Zustand gesehen werden.

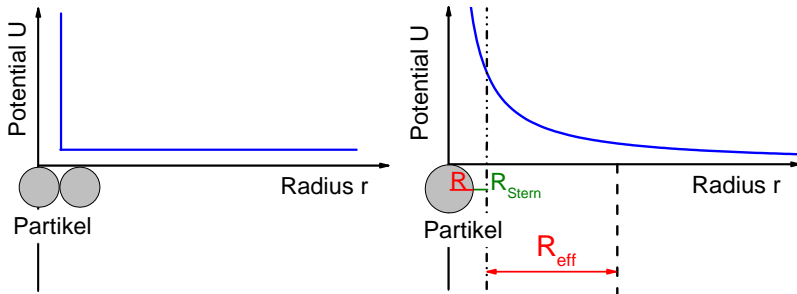


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Hartkugelmodells (links) und der elektrostatischen Wechselwirkungen (rechts), gezeichnet nach Tadros [86]

Elektrostatische Wechselwirkungen entstehen aufgrund von Oberflächenladungen auf den Partikeln oder durch die Adsorption von ionischen Molekülen. Die geladene Partikeloberfläche ist von einer Stern-Schicht aus Gegenionen (Breite  $R_{Stern}$ ) und einer diffusen Schicht aus Gegenionen und Co-Ionen umgeben (Stern-Modell). Die Breite der diffusen Schicht kann mit  $R_{Eff} = 1/\kappa$  beschrieben werden, wobei  $\kappa$  die Debye-Länge ist [56]. Kommt es zur Überlapung der Doppelschichten zweier Partikel, stoßen sich diese gegenseitig ab. Die Dicke der Doppelschicht hängt von der Elektrolytkonzentration und der Valenz der Gegenionen ab (Abb. 2.6) [45, 86].

Sterische Wechselwirkungen treten auf, wenn Makromoleküle, wie zum Beispiel Polymere oder Tenside, auf der Partikeloberfläche adsorbieren. Durch die angehängten Makromoleküle können sich die Partikel nur noch bis zu einem bestimmten hydrodynamischen Radius  $2 \cdot \delta_h$  annähern (Abb. 2.7), wobei  $\delta_h$  die wirksame Reichweite des Moleküls ist. Wenn der Abstand zwischen den Partikeln kleiner als  $2 \cdot \delta_h$  ist, interagieren die Makromoleküle miteinander. Entweder können diese ineinander eindringen oder die Polymerketten werden zusammengedrückt. Dadurch erhöhen sich die abstoßenden Kräfte und die Partikel bleiben separiert. Um in einer Suspension eine sterische Stabilisierung zu

erreichen, werden dieser so genannte Dispergatoren oder Dispergiermittel zugesetzt [60, 86].

Für den erfolgreichen Einsatz von Dispergatoren müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Die Polymerketten müssen auf der Partikeloberfläche adsorbieren. Des Weiteren muss der Dispergator eine ausreichende Anzahl an Kettensegmenten haben, die im Lösungsmittel löslich sind. Die Molmasse sollte im mittleren Bereich liegen, da bei zu kurzen Ketten die Partikel nicht ausreichend auf Abstand gehalten werden können. Bei zu langen Ketten kann es zur Überbrückungsflockulation oder zu einer erhöhten Viskosität kommen. Außerdem muss die Dispergatorkonzentration hoch genug sein, damit die gesamte Partikeloberfläche gesättigt ist. Elektrostatische und sterische Wechselwirkungen können auch in Kombination vorliegen, wenn die Makromoleküle geladene Seitengruppen beinhalten. Diese tragen zusätzlich zur Abstoßung der Partikel bei [56, 86].

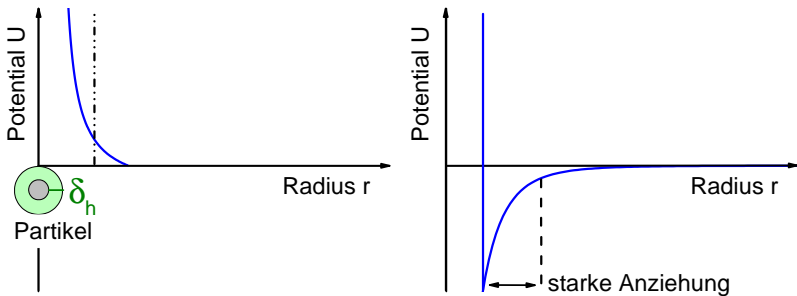


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der sterischen (links) und der Van-der-Waals (rechts) Wechselwirkungen, gezeichnet nach Tadros [86]

Die anziehenden VdW-Kräfte treten zwischen Atomen, Molekülen oder auch Partikeln auf und machen sich meist erst bei sehr geringen Abständen bemerkbar (Abb. 2.7). Für die Anziehungsenergie  $U$  zwischen zwei Atomen im Vakuum gilt der folgende Zusammenhang (London-Wechselwirkungen) [56].

$$U \sim \frac{1}{r^6} \quad (2.6)$$

Die elektrostatischen und VdW-Kräfte beeinflussen die Dispersionsstabilität von feinen Partikeln, wobei die Gewichtskraft nur eine geringe Rolle spielt. Die VdW-Kraft ist durch den Abstand der Partikel vorgegeben und wirkt nur über kurze Entfernungen, während die elektrostatische Kraft über einen weiteren Bereich besteht. Anhand der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)-Theorie, die die abstoßenden und anziehenden Wechselwirkungen vergleicht, kann das Agglomerations- bzw. Dispergierverhalten von feinen Partikeln beschrieben werden. Überwiegen die anziehenden Kräfte zwischen den Partikeln in einer Suspension, kommt es zur Koagulation der Teilchen. Wenn hingegen die abstoßenden Kräfte aufgrund einer elektrischen Doppelschicht größer sind, kann die Suspension stabilisiert werden [45, 87].

### 2.3.2 Bestandteile einer Siebdruckpaste

Die Fließeigenschaften und die Druckbarkeit einer Suspension werden durch deren Zusammensetzung bestimmt. Keramische Suspensionen für den Siebdruck bestehen aus einem Feststoff, einem Dispergiermedium, einem Binder und verschiedenen Additiven, die die Dispergierung verbessern und die Fließeigenschaften anpassen sollen [87].

Der mögliche Feststoffanteil in einer Suspension ist abhängig von der Partikelgröße und -verteilung und bestimmt die Packungsdichte der gedruckten Grünschlicht [86]. Für den Sinterprozess ist es wichtig, dass eine hohe Packungsdichte erreicht wird, damit Poren, die die Gasdichtigkeit gefährden können, vermieden werden. Außerdem kann eine niedrige Packungsdichte im Trocknungsprozess zu Rissen oder zur Delamination des Filmes vom Substrat führen [78, 79].

Im Dispergiermedium kann der Binder eine Netzwerkstruktur aufbauen und in diesem werden die Pulverpartikel dispergiert. Im Siebdruckprozess fungiert es darüber hinaus als Schmiermittel zwischen den Partikeln beim Füllen der Suspension in die Siebmaschen und beim Siebdurchgang während des Druckes



[70]. Durch das Dispergiermedium wird das Trocknungsverhalten der Suspension bestimmt. Dieses hat einen großen Einfluss auf die Druckbarkeit und die Filmbildung.

Binder werden eingesetzt, um die Sedimentationsneigung von Suspensionen zu verringern und die Benetzung auf dem Substrat zu verbessern. Sie bilden unterschiedliche Netzwerke zwischen den Partikeln aus, so dass die Pulverpartikel in der Schwebelage gehalten werden. Die Wirkungsweise des Binders hängt dabei von der Materialdichte des Pulvers, der Partikelgröße und Partikelform ab. Durch die Verwendung von längeren Molekülketten wird die Sedimentation verhindert und das scherverdünnende Verhalten gefördert [85]. Ein zu hoher Binderanteil kann die Klebrigkeit der Suspension erhöhen, so dass der Siebabsprung erschwert wird und die Schichten nicht sauber gedruckt werden. Bei einem zu niedrigen Binderanteil ist der Zusammenhalt zwischen den Partikeln nicht mehr gegeben und es können Risse in den getrockneten Grünschichten entstehen [79]. Als Binder werden beispielsweise verschiedene Cellulosen, Polyvinylbutyral (PVB), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyvinylalkohol (PVA) eingesetzt [58, 73].

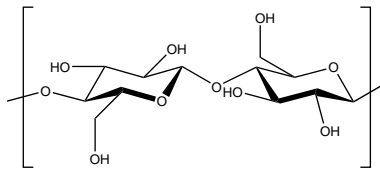


Abbildung 2.8: Chemische Struktur der nativen Cellulose

Cellulose ist eines der am häufigsten vorkommenden Polysaccharide, kann bspw. aus Holz gewonnen werden und ist dadurch kostengünstig. Außerdem ist sie biologisch abbaubar, so dass die hergestellte Suspension umweltverträglich bleibt. Cellulose ist aufgrund der starken intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen im nativen Zustand (siehe Abb. 2.8) wasserunlöslich [16, 60]. Durch die Substitution der OH-Gruppen durch Methyl- und Hydroxypropylgruppen in jedem

Monomer können wasserlösliche Cellulosen mit neuen Eigenschaften hergestellt werden. Diese verhalten sich pseudoplastisch, verbessern die Filmbildung, weisen eine andere Oberflächenaktivität auf, so dass sie für verschiedene Anwendungen genutzt werden können. Die Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC) und Methylhydroxypropylcellulose (MHPC) (chemische Strukturformeln siehe Anhang Abb. A.2, Abb. A.3, Abb. A.4) werden beispielsweise für die Herstellung von Druckfarben, im Ingenieurwesen zur Extrusion und für das Sintern von Keramiken eingesetzt (siehe Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3: Anwendungsbereiche von verschiedenen Cellulosen (M = Methyl, CM = Carboxymethyl, HE = Hydroxyethyl, HP = Hydroxypropyl, C = Cellulose) nach Clasen et al. [16]

<b>Anwendung</b>	<b>Cellulosederivat</b>	<b>Funktion</b>
Konstruktion	MC, HEMC, HPMC, CMC, HEMCMC	Wasserrückhaltevermögen, stabil bei Belastung, Haftfestigkeit
Farben	CMC, HEC, HEMC, HPMC, HEMCMC	Suspensionsstabilität, Verdicker, Filmbildung, Benetzung
Textilindustrie	CMC, MC, HPMC	Haftende und filmbildende Eigenschaften
Ingenieurwesen	MC, HPC, HPMC	Verringerung der Reibung, Wasserrückhaltung, verbesserter Zündvorgang
Kosmetik	CMC, MC, HEC, HEMC, HPMC	Verdicker, emulgierendes und stabilisierendes Verhalten, Filmbildung
Nahrungsmittel	CMC, HPMC, MC	Verdicker, Bindemittel, emulgierendes und stabilisierendes Verhalten

Für die Stabilisierung und eine bessere Dispergierung der Partikel werden in einer Suspension Dispergatoren verwendet, die die Bildung von Agglomeraten

verhindern. Eine stabile Suspension zeichnet sich dadurch aus, dass sich die Gesamtanzahl und die Größe der Partikel in der Suspension im Laufe der Zeit nicht verändert. Dies geschieht durch elektrostatische, sterische oder elektros-terische Stabilisierung an der Partikeloberfläche (siehe Abschnitt 2.3.1). Die Viskosität der Suspension nimmt meist bei der Zugabe des Dispergators deutlich ab, so dass der Feststoffgehalt erhöht werden kann. Somit erhöht sich zusätzlich die Gründichte der gedruckten Schicht [60, 79, 87].

Weitere Additive sind zum Beispiel Netzwerkbildner, Nasszeitregulierer und Entschäumer. Netzwerkbildner beeinflussen die rheologischen Eigenschaften einer Suspension und können zu einem strukturviskosen Verhalten führen. Nasszeitregulierer dienen dazu, die Sprödigkeit einer austrocknenden Suspension zu verringern und können die Trocknungszeit verlängern. Meist werden hierfür Glycerin oder flüssige Polyethylenglykole eingesetzt. [85]. Um die Blasenbildung in Suspensionen zu verringern, können Entschäumer eingesetzt werden. Sie verändern die Oberflächenspannung der Suspension, aber beeinflussen das rheologische Verhalten kaum [60].

Die Herstellung einer Siebdruckpaste stellt eine große Herausforderung dar, da die verschiedenen Komponenten ausgewählt und deren Anteil für die jeweilige Anwendung gezielt eingestellt werden muss.

## 2.4 Rheologie als Messmethode

Als Rheologie wird die Lehre der Deformation und des Fließverhaltens bezeichnet. Unter Einwirkung einer Kraft (Spannung) beginnt ein Stoff zu fließen oder reversibel verformt zu werden. Der Widerstand, den der Stoff der Verformung entgegensetzt, kann als Viskosität bezeichnet werden. Diese wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, wie beispielsweise Temperatur, Belastungsart und -dauer, Feststoffkonzentration und pH-Wert [53, 54].

## 2.4.1 Grundbegriffe

Zur Veranschaulichung der Messung der Rheologie kann ein Modell mit zwei parallelen Platten verwendet werden, zwischen denen eine Flüssigkeit unter Belastung geschert wird (Abb. 2.9). Die obere Platte mit der Fläche  $A$  wird durch die Kraft  $F$  mit einer Geschwindigkeit  $v_2$  hin und her bewegt. Die untere Platte ist in Ruhe oder besitzt eine geringere Geschwindigkeit  $v_1$ , so dass sich die einzelnen Flüssigkeitsschichten in laminarer stationärer Strömung bewegen [6, 54].

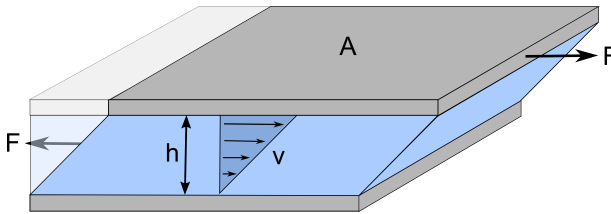


Abbildung 2.9: Scherung der Suspension im Messspalt nach Barnes et al. [6]

Aus diesem Modell lassen sich mehrere Kenngrößen für das Fließverhalten herleiten. Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  beschreibt das Verhältnis von Geschwindigkeitsunterschied  $dv$  zwischen zwei Strömungsschichten und Dicke der einzelnen Strömungsschichten  $dh$  [54].

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} \quad (2.7)$$

Die Schubspannung  $\tau$  ist die Kraft, die in Fließrichtung aufgebracht werden muss, um die Flüssigkeit zwischen den zwei Platten mit Fläche  $A$  zu verformen.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.8)$$

Bei einem newtonschen Fluid ist die Viskosität  $\eta$  bei konstanter Temperatur unabhängig von der angelegten Scherrate  $\dot{\gamma}$  und die elastische Verformung der

Flüssigkeit vernachlässigbar klein. Dies gilt beispielsweise für einfache Flüssigkeiten (z.B. Wasser, Ethanol, Benzol) oder sehr verdünnte Dispersionen. Für diese Fluide kann die folgende Gleichung, auch Newtonsches Gesetz genannt, angewendet werden [54].

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

Außerdem zeigen newtonsche Fluide normalerweise einen exponentiellen Abfall der Viskosität mit steigender Temperatur und dieser kann mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. Diese setzt sich aus der Fließaktivierungsenergie  $E_A$ , der allgemeinen Gaskonstante  $R$ , der absoluten Temperatur  $T$  und einer Materialkonstante  $\eta_0$  zusammen.

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2.10)$$

Wenn  $\log \eta$  gegen  $1/T$  aufgetragen wird, entsteht eine Gerade mit einer Steigung, die  $-E_A/R$  entspricht. Bei Suspensionen kann ein anderes Verhalten auftreten, da sich beispielsweise die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln mit steigender Temperatur ändern können. Des Weiteren können gebildete Netzwerkstrukturen zerstört werden [86].

Viele Materialien, wie zum Beispiel Suspensionen, Emulsionen und Polymerlösungen, zeigen Fließeigenschaften, die sich deutlich vom newtonschen Verhalten unterscheiden. Die Viskosität verringert oder erhöht sich in Abhängigkeit von der Scherrate, was als scherverdünnendes oder scherverdickendes, auch dilatantes, Verhalten bezeichnet wird [54].

In Abb. 2.10 ist die allgemeine Form der Kurven in Abhängigkeit von der Schubspannung und der Viskosität gezeigt. Bei newtonschen Fluiden ist die Viskosität unabhängig von der Scherrate. Bei strukturviskosen und dilatanten Flüssigkeiten hängt die Viskosität gleichzeitig von der Scherrate ab, bei der sie gemessen wird, so dass es keine einfache mathematische Beschreibung für das rheologische Verhalten gibt [54, 86].

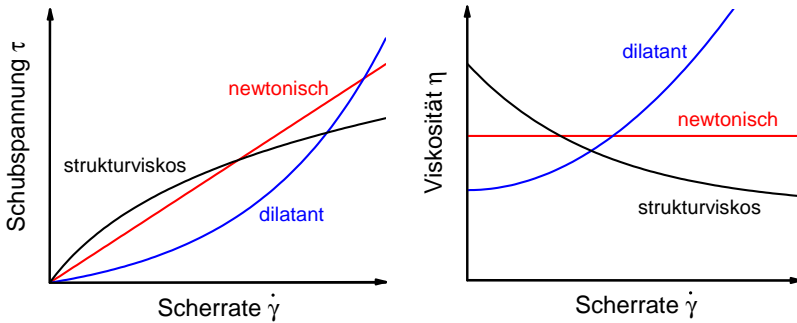


Abbildung 2.10: Verlauf der stationären Fließkurven (links) und Viskositätskurven (rechts) für unterschiedliches Materialverhalten nach Mezger [54]

Es gilt:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (2.11)$$

Des Weiteren weisen manche Flüssigkeiten eine Fließgrenze auf, so dass erst nach Erreichen einer bestimmten Spannung ein newtonsches Verhalten (Bingham-Fluid) oder ein pseudoplastisches/dilatantes Verhalten auftritt [54, 86]. Die beschriebenen Fließeigenschaften werden mit Rotationsrheometern mit der entsprechenden Messgeometrie (bspw. Zylinder, Platte-Kegel, Platte-Platte) bestimmt. Bei Suspensionen ist eine Platte-Platte-Geometrie empfehlenswert, da der Messspalt mindestens fünfmal so groß wie der größte Partikel sein muss und beliebig eingestellt werden kann [22]. Die Geometrie ist festgelegt durch den Plattenradius  $r$  und den Plattenabstand  $h$  (mit  $r \gg h$ ). Für das Platte-Platte-System ergibt sich für die Scherrate  $\dot{\gamma}$  folgende Formel (mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und dem Abstand von der Rotationsachse  $d$ ):

$$\dot{\gamma}(d) = \frac{d \cdot \omega}{h} \quad (2.12)$$

Somit ist die Scherrate im Messspalt nicht konstant, sondern maximal am Plattenrand, so dass es leichter zur Spaltentleerung durch Herausfließen der

Probe aus dem Messspalt kommt. Durch die Variation des Plattenabstandes können beispielsweise Wandleitungseffekte korrigiert werden. Bei der Messung muss außerdem beachtet werden, dass die Viskosität normalerweise unterschätzt wird, wenn bei Suspensionen Sedimentation auftritt, da sich an der oberen Messgeometrie ein Film mit einem geringeren Feststoffgehalt bildet [97].

## 2.4.2 Thixotropie

Beim Anlegen einer Scherrate kann sich die Struktur einer Suspension ändern oder die Partikel können sich im Strömungsfeld neu anordnen. Dies geschieht zum Beispiel bei der Bildung von Aggregaten. Dadurch verringert oder erhöht sich die Viskosität mit der Zeit. Dieses reversible, zeitabhängige Verhalten wird als Anti-Thixotropie oder Thixotropie bezeichnet [5, 54].

Die Thixotropie kann mit Hilfe eines Sprungversuches bestimmt werden (gezeigt in Abb. 2.11). Dabei wird an die zu untersuchende Flüssigkeit eine hohe Scherrate zur Zerstörung der Struktur, gefolgt von einer niedrigen Scherrate zur Erholung bis zum Gleichgewicht, angelegt. Zur genaueren Bestimmung der Erholungszeit können außerdem viskoelastische Messungen durchgeführt werden (siehe auch Abschnitt 2.4.5) [86].

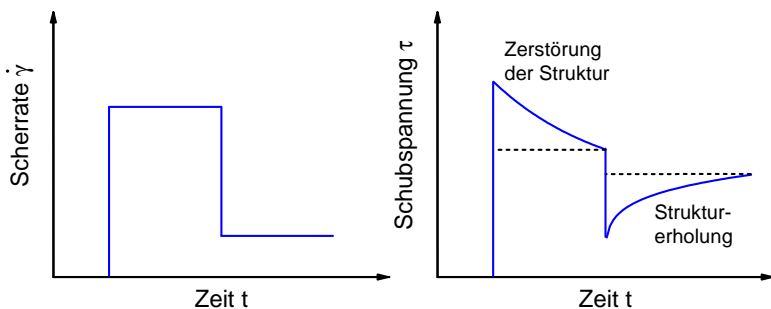


Abbildung 2.11: Sprungversuch zur Bestimmung des thixotropen Verhaltens einer Suspension nach Tadros [86]

In der Literatur gibt es verschiedene Ansätze, wie das thixotrope Verhalten die Schichtkontur im Siebdruckprozess beeinflussen wird und ob dieses erwünscht ist. Riemer [69] beschreibt, dass durch die Thixotropie die Pastenströmungsbedingungen verändert werden. Dies bedeutet für den Siebdruckprozess, dass sich die Pastenviskosität bei länger dauernden Drucken verringert und somit das Muster auf dem Substrat direkt nach dem Druck stärker verläuft. Andere Autoren [5, 64, 73, 82] beschreiben die Thixotropie eher als mechanischen Aufbau der Siebdruckpaste nach einer Belastung. Dieser Strukturaufbau ist insbesondere für den Ausgleich der Siebmaschen auf der Schichtoberfläche und für eine gute Kantenausbildung des Druckbildes notwendig.

### 2.4.3 Einfluss von Partikeln auf die Rheologie

Partikel stellen in Flüssigkeiten Hindernisse für das laminare Fließen dar und erhöhen dadurch den Fließwiderstand, so dass die Viskosität ansteigt. Die Eigenschaften der Partikel, wie Größe, Verteilung und Form, bestimmen sowohl das rheologische Verhalten der Suspensionen als auch deren theoretischen Grenzfeststoffgehalt.

Je höher der Feststoffanteil ist, desto mehr Partikel sind in einer Suspension vorhanden, die sich bei einer Scherung der Flüssigkeiten gegenseitig ausweichen müssen und miteinander wechselwirken können. Dadurch erhöht sich der Fließwiderstand mit steigender Feststoffkonzentration und damit auch die Viskosität [6]. Darüber hinaus wird durch die Partikelgröße die spezifische Oberfläche bestimmt, an der beispielsweise VdW-Wechselwirkungen auftreten können. Kleine Partikel bieten eine deutlich größere spezifische Oberfläche als große Partikel, so dass diese stärker wechselwirken und die Viskosität in dieser Suspension insgesamt höher ist [45, 81]. Zusätzlich zur Partikelgröße muss deren Verteilung betrachtet werden. Für polydisperse Suspensionen gilt im Allgemeinen, dass der Grenzfeststoffgehalt höher als bei einer monodispersen Verteilung ist [86]. Westman et al. [94] und White et al. [95] zeigen, dass ein Verhältnis von 30 % feinen und 70 % groben Partikeln zu einer hohen Packungsdichte führt, da die feinen Partikel die leeren Zwischenräume der



groben Partikel ausfüllen. Des Weiteren berechneten sie die Packungsdichte für multimodale Verteilungen. Auf ähnliche Ergebnisse kommt auch Stovall et al. [83]. Dames et al. [18] legten fest, dass das Viskositätsminimum bei einem Mischungsverhältnis von 30/70 (fein/grob) verschwindet, wenn kolloidale Wechselwirkungen auftreten.

Farris [28] betrachtet die relative Viskosität  $\eta_{rel}$  in Abhängigkeit des Feststoffanteils  $\Phi$  und in Bezug auf das Partikelgrößenverhältnis  $R_{12} = \frac{R_{fein}}{R_{grob}}$  (volumenbasierte Verteilung, mit der mittleren Partikelgröße der kleinen Partikel  $R_{fein}$  und der groben Partikel  $R_{grob}$ , zusätzlich beschrieben von Chong et al. [15]). Der Volumenanteil der feinen Partikel in der Suspension liegt bei 25 %. Er stellt dar, dass bei einer monomodalen Verteilung die Viskosität bereits bei niedrigen Feststoffanteilen ansteigt. Wird das Partikelgrößenverhältnis kleiner als 0,1 erfahren die groben Partikel einen ähnlichen Fließwiderstand wie in einer reinen Flüssigkeit mit derselben Dichte und Viskosität. Feine Partikel können somit als Schmiermittel während einer Scherbelastung wirken und die Viskosität absenken.

Das Strömungsfeld wird darüber hinaus durch die Partikelform verändert. Durch runde Partikel entsteht ein einfach umgebares Hindernis, so dass die Viskosität insgesamt niedrig ist. Haben die Partikel eine unregelmäßige, eckige Form, wird die Strömung stärker behindert und das Fließverhalten eingeschränkt. Somit steigt die Viskosität an. Außerdem gilt, dass längliche Partikel sich in Strömungsrichtung während einer Scherung schwerer ausrichten können, so dass Suspensionen hieraus meist eine hohe Viskosität bei niedrigen Scherraten aufweisen. Nach der Ausrichtung behindern diese die Strömungslinien weniger als runde Partikel, so dass bei hohen Scherraten die Viskosität absinkt und ein scherverdünnendes Verhalten beobachtet werden kann [55, 87].

## 2.4.4 Bestimmung des theoretischen Grenzfeststoffgehaltes

Der Einfluss der Partikelkonzentration auf die Viskosität einer Suspension kann in Korrelation zur maximalen Packungsdichte bestimmt werden. Ein paar Beispiele für Packungsdichten von monodispersen, runden Partikeln sind in Tabelle 2.4 genannt.

Tabelle 2.4: Maximale Packungsdichte für verschiedene Partikelanordnungen [6, 59, 93]

<b>Packung</b>	<b>Maximale Packungsdichte</b>
Einfache, kubische Packung	0,52
Dichteste Zufallspackung	0,64
Kubisch raumzentrierte Packung	0,68
Kubisch flächenzentrierte Packung	0,74
Unregelmäßig geformte Teilchen	0,74
Monodisperse Ellipsoide	0,74

Erhöht man die Anzahl der Partikel, bzw. den Feststoffanteil, einer Suspension immer weiter, wird ein Punkt erreicht, an dem Fließen unmöglich wird und die Viskosität unendlich wird. Dieser Punkt kann mit dem theoretischen Grenzfeststoffgehalt  $\Phi_{max}$  gleichgesetzt werden und hängt von verschiedenen Einflussfaktoren ab. Diese sind die Partikelgrößenverteilung, die Partikelform, die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln aber auch das verwendete Dispergiermedium, die Feststoffkonzentration, sowie das Verhalten bei verschiedenen Scherraten. In der Literatur sind verschiedene rheologische Modelle bekannt, die den Einfluss des Feststoffanteils  $\Phi$  auf die Viskosität von Suspensionen beschreiben.

Einstein [25, 26] zeigte für verdünnte Suspensionen, dass einzelne Partikel die Viskosität einer Flüssigkeit erhöhen. Dabei ist  $\eta$  die Viskosität der Suspension und  $\eta_s$  die Viskosität des Suspensionsmediums. Die relative Viskosität  $\eta_{rel}$  berechnet sich aus dem Quotient der beiden und beschreibt den Einfluss des Feststoffs und seiner Konzentration auf die Viskosität einer Suspension. Die intrinsische Viskosität  $[\eta]$  liegt für runde, harte Partikel bei 2,5.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + [\eta] \cdot \Phi \quad (2.13)$$

Bei dieser Betrachtung beeinflussen die Partikel das Geschwindigkeitsfeld anderer Partikel nicht; es gibt keine Wechselwirkungen. Die Berechnungen von Einstein wurden in verschiedenen Arbeiten [7, 10, 18, 36, 41, 65] weiterentwickelt, bei denen die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung und die Wechselwirkungen miteinbezogen wurden.

Krieger und Dougherty [41] führten erstmals den maximalen Feststoffgehalt  $\Phi_{max}$  als Parameter ein (Gleichung 2.14). Ihr Modell ist für niedrige bis hohe Partikelkonzentrationen geeignet, da es sich bei  $\Phi \rightarrow 0$  zur Einstein Gleichung reduziert. Des Weiteren werden Wechselwirkungen zwischen mehreren Partikeln betrachtet und somit auch das nicht-newtonsche Verhalten abgedeckt. Durch das Verwenden der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  können Partikel mit unterschiedlichster Form abgebildet werden. Die intrinsische Viskosität beschreibt die Grenzviskosität bei idealer Verdünnung, bei der keine Wechselwirkungen zwischen einzelnen Partikeln bestehen und diese in einer laminaren Scherströmung vorliegen [53].

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-[\eta] \cdot \Phi_{max}} \quad (2.14)$$

Die intrinsische Viskosität von Ellipsoiden kann anhand der Formel von Kuhn und Kuhn [45] näherungsweise bestimmt werden. Sie enthält die Plättchendicke  $d$  und die Länge  $l$ .

$$[\eta] = \frac{5}{2} + \frac{32}{15\pi} \cdot \left( \frac{1}{\frac{d}{l}} - 1 \right) - 0,628 \cdot \left( \frac{1 - \frac{d}{l}}{1 - 0,075 \cdot \frac{d}{l}} \right) \quad (2.15)$$

Für Suspensionen, bei denen  $\Phi \rightarrow \Phi_{max}$  gilt, eignet sich das Modell von Quemada [65], das auf der Optimierung des Energieverlustes der Viskosität basiert.

$$\eta_{rel} = \left( 1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}} \right)^{-2} \quad (2.16)$$

Neuere Modelle zur Bestimmung des theoretischen Grenzfeststoffgehaltes liefern beispielsweise Brouwers [10] und Horri [36]. Brouwers bestimmte die relative Viskosität mit Hilfe von geometrischen Überlegungen für monodisperse, harte Partikel bei hohen Konzentrationen (mit  $B = 2,5$ ).

$$\eta_{rel} = \left( \frac{1 - \Phi}{1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}} \right)^{\frac{B \cdot \Phi_{max}}{1 - \Phi_{max}}} \quad (2.17)$$

Horri [36] versuchte ein Modell zu finden, das die Viskosität keramischer Suspensionen gut beschreibt (Gleichung 2.18). Es ist eine Kombination aus dem Quotienten  $\frac{\Phi}{\Phi_{max} - \Phi}$  und dem Einstein Modell, wobei die Parameter  $K$  und  $\Phi_{max}$  mit einem Fit durch die experimentellen Daten bestimmt werden können. In seiner Arbeit zeigt er, dass das Modell für verschiedene keramische Suspensionen gilt und die maximale Packungsdichte recht genau angegeben werden kann.

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \cdot \Phi + K \cdot \Phi \cdot \left( \frac{\Phi}{\Phi_{max} - \Phi} \right) \quad (2.18)$$

Um die Viskosität und den dazugehörigen Grenzfeststoffgehalt von Dispersionen mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung vorherzusagen, entwickelte

beispielsweise Dames et al. [18] ein weiteres empirisches Modell, das auf der Quemada Gleichung beruht.

$$\eta = \tilde{\eta} \cdot \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-\varepsilon} \quad (2.19)$$

Der Vorfaktor  $\tilde{\eta}$  steht für die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate. Die Wechselwirkungen der Partikel werden durch  $\varepsilon$  miteinbezogen. Beispielsweise gilt  $\varepsilon = 2$ , wenn die Partikel nicht miteinander wechselwirken. Bei Verringerung der Partikelgröße nimmt  $\varepsilon$  einen hohen Wert an. Auch das Verhältnis der Partikelgrößen von klein zu groß muss beachtet werden.

## 2.4.5 Oszillationsmessungen

Die viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten, Dispersionen, Pasten, Gelen lassen sich mit Hilfe von Oszillationsmessungen bestimmen. Diese Messmethode wird auch dynamisch-mechanische Analyse (DMA) genannt [54].

Bei den Oszillationsmessungen schwingt die obere Messgeometrie mit einer Amplitude  $s$  und einem Auslenkwinkel  $\phi$ . Die untere Platte bleibt unbeweglich. Wie bei der Rotationsmessung wird ein Plattenabstand  $h$  eingestellt, in dem die Suspension geschert wird. Folgende Scherbedingungen müssen erfüllt sein: Die Suspension haftet an beiden Messgeometrien ohne zu gleiten und sie wird im gesamten Messspalt homogen verformt [54]. Es gelten für die auftretende Schubspannung  $\tau$  und die Deformation  $\gamma$  folgende Zusammenhänge:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.20)$$

$$\gamma = \frac{s}{h} = \tan(\phi) \quad (2.21)$$

Es gibt drei verschiedene Fälle für das Verhalten einer Probe während der Oszillationsmessung: idealelastisch, idealviskos und viskoelastisch [54, 86].

Beim idealelastischen Verhalten tritt keine Phasenverschiebung  $\delta$  auf ( $\delta = 0^\circ$ ) und es gilt das Hooksche Gesetz, das sich aus dem komplexen Schubspannungsmodul  $G^*$  und den zeitabhängigen Werten der Sinusfunktionen von  $\tau$  und  $\gamma$  zusammensetzt. Es kann beispielsweise bei inflexiblen Festkörpern verwendet werden.

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t) \quad (2.22)$$

Der komplexe Schubspannungsmodul besteht aus dem Speichermodul  $G'$  und dem Verlustmodul  $G''$ , die die gespeicherte und die verlorene Deformationsenergie enthalten (Abb. 2.12). Der Speichermodul beschreibt das elastische Verhalten (reversible Deformation) und der Verlustmodul das viskose Verhalten (irreversible Deformation).

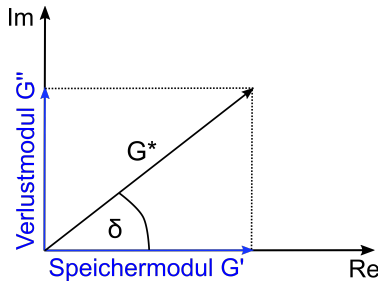


Abbildung 2.12: Vektordarstellung des komplexen Schubspannungsmoduls nach Mezger [54]

Die sinusförmige Deformationsfunktion kann folgendermaßen angegeben werden (mit der Deformationsamplitude  $\gamma_A$  und der Kreisfrequenz  $\omega$ ):

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.23)$$

Die Deformationsrate bzw. Scherrate  $\dot{\gamma}(t)$  ist die zeitliche Ableitung der Deformation  $\gamma(t)$ .

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_A \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (2.24)$$

Das Newtonsche Gesetz (Gleichung 2.25) mit der komplexen Viskosität  $\eta^*$  gilt für idealviskose Flüssigkeiten, bei denen eine Phasenverschiebung von  $\delta = 90^\circ$  auftritt. Wenn die Deformationsfunktion als sinusförmig angegeben wird, ist die Schubspannungskurve und die Deformationsrate kosinusförmig.

$$\tau(t) = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (2.25)$$

Beim viskoelastischen Fließverhalten verhält sich die Probe sowohl viskos als auch elastisch, so dass der Phasenverschiebungswinkel  $\delta$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  liegt. Die Sinusfunktion ist phasenverschoben [54].

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (2.26)$$

Die Phasenverschiebung beim idealelastischen und idealviskosen Verhalten ist in Abb. 2.13 dargestellt [86].

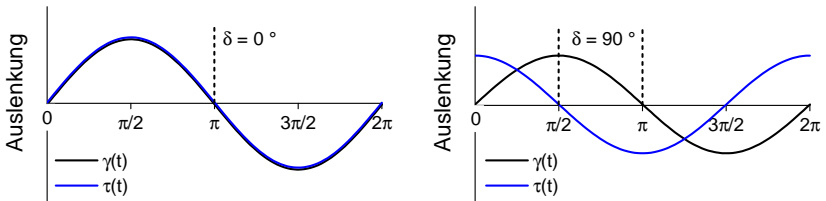


Abbildung 2.13: Volle Schwingungsperiode der zeitabhängigen Funktionen  $\tau(t)$  und  $\gamma(t)$  bei idealelastischem (links) und idealviskosem (rechts) Verhalten nach Tadros [86]

Das viskoelastische Verhalten von Suspensionen kann mit dem Amplitudensweep näher untersucht werden, da er Erkenntnisse über den Strukturaufbau einer Messprobe liefert.

Bei dieser Oszillationsmessung wird die Ruhestuktur bei geringen Schwingungsamplituden nur leicht verformt und somit der elastische Anteil bzw. das Netzwerk in der Suspension untersucht. Bei höheren Amplituden wird die innere Struktur der Suspension zerstört und es kommt zum Abfall des Speicher- und Verlustmoduls. Der Bereich vor der Zerstörung, in dem der Speichermodul  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$  konstant bleiben, d.h. Schubspannung und

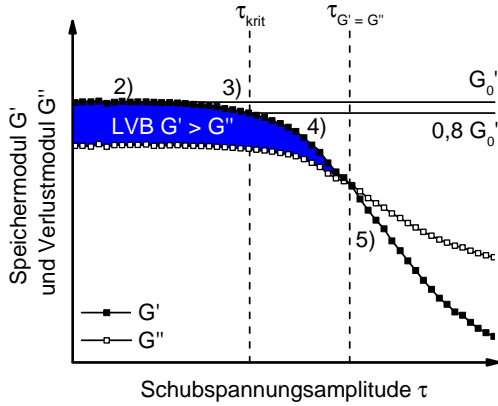


Abbildung 2.14: Allgemeine Darstellung des Amplitudensweeps mit verschiedenen Messgrößen

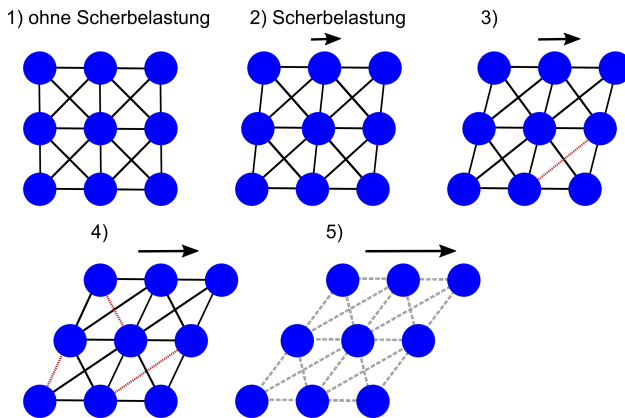


Abbildung 2.15: Vereinfachte Darstellung der Auswirkung der Scherbelastung (Schubspannungsamplitude) auf die Wechselwirkungen der Partikel, gezeichnet nach Friedrich [30]



Deformation sind proportional zueinander, wird als linear viskoelastischer Bereich (LVB) bezeichnet (Abb. 2.14). Wenn  $G' > G''$  ist, verhält sich die Suspension elastisch und weist eine gewisse Formstabilität auf ( $\delta < 45^\circ$ ). Bei  $G' < G''$  überwiegt der viskose Anteil und die Suspension bekommt den Charakter einer Flüssigkeit. Durch die Verwendung des Amplitudensweeps kann die kritische Schubspannungsamplitude  $\tau_{krit}$  und der Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls  $\tau_{G'=G''}$  bestimmt werden. Zwischen diesen beiden Punkten liegt der Nachgiebigkeitsbereich (Yield Zone) der Suspension [54].

Durch die Darstellung in Abb. 2.15 in Anlehnung an Abb. 2.14 nach [30] wird die Auswirkung der Schubspannungsamplitude im Amplitudensweep auf die innere Struktur zwischen den Partikeln (blaue Kreise) verdeutlicht. Die Verbindungslinien (schwarz) zwischen den Partikeln stehen für deren Wechselwirkungen. Ohne Scherbelastung (1) besteht ein Netzwerk zwischen den Partikeln, das sich durch eine leichte Scherbelastung (2) im LVB elastisch verformt. Bei einer höheren Scherbelastung (3) können einzelne Verbindungen aufbrechen (rote gestrichelte Linien) und der Wert des Speichermoduls sinkt ab. Da jedoch die innere Struktur bestehen bleibt, ist der Prozess reversibel. Wird die Schubspannungsamplitude  $\tau > \tau_{krit}$  (4) gewählt, brechen mehrere Verbindungen auf. Wenn der Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul (5) überschritten ist, reichen die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln nicht mehr aus, eine stabile innere Struktur aufzubauen (graue, gestrichelte Linien). Die Suspension verhält sich viskos und die Verformung ist irreversibel.

## 2.4.6 Zusammenhang zwischen Rheologie und Siebdruck

Während des Siebdruckprozesses wirken unterschiedlich starke Scherkräfte auf die Suspension. Diese wurden erstmals von Trease und Dietz in [90] beschrieben. Nach neueren Berechnungen von Riemer [70] ergibt sich eine höhere Scherrate für die Druckphase (Abb. 2.16). Die Schergeschwindigkeit während des Druckes ist darüber hinaus abhängig von der Rakelgeschwindigkeit

und den Siebparametern, wie es Scheer [75] in seinem Buch beschreibt (siehe auch Abschnitt 2.2.1).

Nach Trease und Dietz [90] kann der Siebdruckprozess in vier Schritte eingeteilt werden:

1. Die Suspension wird auf das Sieb aufgetragen, wobei sie mit einem Spatel leicht geschert wird. Es wirkt eine Scherrate von etwa  $0,1 \text{ s}^{-1}$ .
2. Mit der Rakel wird die Suspension auf dem Sieb verteilt. Dies geschieht mit einer Scherrate von etwa  $1 \text{ s}^{-1}$  bis  $1000 \text{ s}^{-1}$ .
3. Die höchste Scherung von bis zu  $2000 \text{ s}^{-1}$  tritt während des Druckvorganges auf, bei dem die Rakel die Suspension durch die Siebmaschen auf das Substrat drückt. Die tatsächlich wirkende Scherrate hängt von den Siebparametern ab und kann mit Gleichung 2.5 abgeschätzt werden.
4. Nach dem Siebabsprung geht die Scherrate auf null zurück, da keine Kräfte mehr auf die Suspension wirken.

Aus diesen Erkenntnissen lassen sich die Fließeigenschaften einer Suspension für den Siebdruck herleiten. Die Suspension sollte ein strukturviskoses Fließverhalten aufweisen, da in diesem Fall die Viskosität während des Druckvorganges abnimmt und sie leicht durch die Siebmaschen auf das Substrat fließt [75]. In der Literatur werden unterschiedliche Werte für die zum Drucken notwendige Viskosität angegeben. Beispielsweise gibt Mathews et al. [52] für gedruckte Elektronik eine Viskosität von  $0,05 \text{ Pas}$  bis  $50 \text{ Pas}$  für den Siebdruck an. Bei der Herstellung von Silberpasten für die Metallisierung von Solarzellen wird von Thibert et al. [88] eine Viskosität von  $1000 \text{ Pas}$  beim Auftragen der Paste und  $10 \text{ Pas}$  während des Druckprozesses angegeben.

Eine weitere Messgröße für den Siebdruck ist die Fließgrenze, die die Stärke des inneren Netzwerkes einer Suspension beschreibt. Sie ist als der Übergang zwischen einem elastischen und viskosen Verhalten definiert und beschreibt denjenigen Schubspannungswert, bei dem der Bereich des reversiblen, elastischen Deformationsverhaltens endet und der Bereich der irreversiblen Deformation beginnt [54]. Die Fließgrenze beeinflusst das Verlaufen des gedruckten

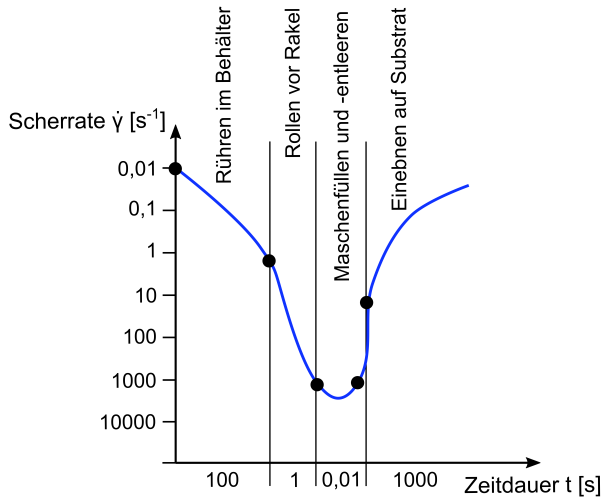


Abbildung 2.16: Änderung der Scherrate im Siebdruckprozess, gezeichnet nach Riemer [69]

Filmes und trägt damit zu einer scharfen Kantenausbildung bei. Die Fließspannung erhöht sich mit steigender Viskosität, da es zur stärkeren Annäherung der Partikel kommt. Eine zu hohe Fließspannung verhindert das vollständige Entleeren des Siebes [79].

Direkt nach dem Druck sollte sich die Suspensionsstruktur erholen, so dass die Viskosität zunimmt und ein Verlaufen des Druckbildes verhindert wird. Dieses Verhalten wird in der Literatur oft als Thixotropie bezeichnet. Der Aufbau der Suspensionsstruktur kann mit Hilfe von Sprungversuchen (Abschnitt 2.4.2) oder genauer mit Oszillationsmessungen (Abschnitt 2.4.5) bestimmt werden [27, 51, 64].

Durch die Kenntnis der Fließeigenschaften kann ergänzend eine gewisse Reproduzierbarkeit der gedruckten Schichten gewährleistet und Fehler bei der

Suspensionsherstellung ausgeschlossen werden. Auch Veränderungen des Ausgangspulvers, wie beispielsweise eine andere Partikelgrößenverteilung, spiegeln sich in der Rheologie wieder. Darüber hinaus können Eigenschaften der Suspension betrachtet werden, die die Druckbarkeit negativ beeinflussen, wie beispielsweise Sedimentation, Phasentrennung oder Agglomeration von Partikeln.

## 2.5 Suspensionscharakterisierung bei der SOFC

Heutzutage werden in der Forschung sowohl metallische als auch Glaslotfugungen oder Fugungen aus Glimmer als Dichtungen für Hochtemperaturbrennstoffzellen eingesetzt [38, 39]. Metallische Fugungen, wie beispielsweise Silberlote, haben den Nachteil, dass sie nicht elektrisch isolierend sind, so dass meist eine zusätzliche Schicht zur Isolation aufgebracht werden muss. Darüber hinaus tritt nach längerer thermischer Belastung (Thermozyklierung) Degradation auf, wodurch große Poren in der Dichtung entstehen, die zur Undichtigkeit beitragen [8]. Als kostengünstigere und stabilere Lösung werden zum Beispiel Lote aus Glaskeramik angesehen, bei denen die Zusammensetzung an die Fügekomponenten Stahl und Keramik angepasst wird (Beispiele siehe Abschnitt 2.1).

Das Aufbringen einer Glaskeramik auf die Bauteile des SOFC-Stacks ist in der Literatur kaum beschrieben. Das Siebdruckverfahren ist eine gute Methode um Dickschichten reproduzierbar herzustellen, jedoch werden hierfür spezielle Suspensionen benötigt, in denen das Glaspulver dispergiert werden kann und die über einen längeren Zeitraum stabil bleiben.

In der Literatur wird die Rheologie häufig genutzt, um die Eigenschaften von Dispersionen und Suspensionen genauer zu verstehen und ihr Druckverhalten vorherzusagen. Dabei werden sowohl Rotationsmessungen (Fließkurven [12, 61, 63, 82], Bestimmung der Fließgrenze [100], Bestimmung der Thixotropie [64], Sprungversuche[82]) als auch Oszillationsmessungen (Amplitudensweep

[37, 61, 78, 80, 88], Zeitsweep [12, 34, 37, 51, 88], Creep-Recovery-Tests [64, 78]) verwendet. Als Einstieg in diese Arbeit werden die Ergebnisse von Marani et al. [51] Somalu et al. [78] und Phair et al. [63] genauer betrachtet.

Marani et al. [51] nutzen rheologische Messungen, um den Einfluss von verschiedenen Bindern (Ethylcellulose (EC), PVA und PVB) auf das Fließverhalten von Siebdruckpasten und die resultierende Schichttopografie zu untersuchen. Mittels Fließkurven stellten sie fest, dass die Erhöhung des Binderanteils zu einer höheren Viskosität führt. Des Weiteren verlangsamt ein höherer Binderanteil die Erholung bis zur Anfangsviskosität nach einer hohen Scherbelastung, wie es in sogenannten Zeitsweeptests gezeigt wurde. Auch das Molekulargewicht verändert die Rheologie einer Siebdruckpaste. Bei starker Verkünelung liegen weniger Hydroxylgruppen vor, die eine Struktur zwischen Partikeln und Binder ermöglichen und somit fällt die Thixotropie, also die Strukturholung nach einer Belastung, geringer aus. Besonders gute Schichteigenschaften wurden bei einem mittleren Bindergehalt erreicht, da durch einen zu hohen Binderanteil Inhomogenitäten in der Schichtoberfläche entstehen und das Verlaufen des Filmes eingeschränkt wird.

Siebdruckpasten aus Nickel/Scandium stabilisiertem Zirkonoxid und mit EC als Binder wurden von Somalu et al. [78] rheologisch untersucht. Dieses Material wird hauptsächlich für die Anode der SOFC verwendet. Sie nutzten die Hysterese in den Viskositätskurven als Maß für die Thixotropie, die wichtig für das Ausgleichen der Siebmaschen auf der Schichtoberfläche ist. Des Weiteren wurde die Netzwerkstruktur des Binders mit Hilfe der Bestimmung der Fließgrenze untersucht. Es handelte sich hierbei um ein Casson-Fluid. Eine zu hohe Fließgrenze führt jedoch zu einer hohen Klebrigkeit der Siebdruckpaste und beeinträchtigt damit die Schichteigenschaften. Wie bei Marani et al. [51] führt ein höherer Binderanteil zu einem stärkeren Netzwerk, das mit dem Amplitudensweep nachgewiesen wurde. Bei 4 bis 5 Gew.-% Binder steigen der Speicher- und Verlustmodul stark an, was zu einem klebrigen Verhalten führt.

Daher bleiben diese Pasten beim Druck an der Rakel hängen und führen zu einem schlechten Druckbild. Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen konnten die rheologischen Ergebnisse auf die Schichtkontur übertragen werden. Ein zu hoher Binderanteil führt zu einer Abbildung der Siebstruktur auf der Schichtoberfläche. Jedoch verbesserte sich die Kantenschärfe, da das Verlaufen des Filmes verringert wird.

Terpineol basierte Siebdruckpasten werden häufig für die Herstellung von oxidischen Schichten für die SOFC verwendet. Terpineol wird als Lösungsmittel und EC als Binder (Strukturformel siehe Abb. A.1) verwendet. Außerdem werden Additive, wie Dispergatoren, zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften hinzugegeben. Die Homogenisierung der Suspensionen erfolgt teilweise durch die Verwendung eines Dreiwalzenstuhls, bei dem der Walzenabstand gezielt eingestellt wird, um die Agglomeratbildung zu verringern [79]. Die EC sorgt für eine gute Dispergierung der Keramik-Partikel, da sich aus den Celluloseketten ein Netzwerk in der Suspension aufbauen kann. Dies führt zu einer Erhöhung der Viskosität und die Sedimentation der Partikeln tritt verzögert auf. Durch den Einsatz der EC als Binder kann die Schichtdicke gezielt eingestellt und Unebenheiten in der Filmoberfläche besser ausgeglichen werden [12, 61, 63, 78, 80].

Phair et al. [63] verwendeten konzentrierte Zirkonoxid-Pasten für die Herstellung von siebgedruckten Schichten als Elektrolyt für die SOFC. Das Zirkonoxid-Pulver ( $d_{50} = 500 \mu\text{m}$ ) ist deutlich feiner als das in dieser Arbeit verwendete Glaspulver. Die hergestellten Suspensionen wurden mit einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert, um Agglomerate über  $5 \mu\text{m}$  aufzubrechen. Die untersuchte Zusammensetzung bestand aus einem Feststoffanteil von 36 Vol.-% und einem Binderanteil zwischen 0,1 und 0,5 Vol.-%.

Bei der Arbeit von Carrijo et al. [12] wurden Partikel im  $\mu\text{m}$ -Bereich verwendet, so dass diese Versuche besser zu den hier betrachteten Glas-Suspensionen passen. Es wurden die rheologischen Eigenschaften von Siebdruckpasten aus Titan-Silizium-Karbid und deren Schichttopografie beschrieben. Die besten Ergebnisse wurden mit 30 Vol.-% Feststoff ( $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ ) und 4 Vol.-% EC erreicht. Als Siebdruck-Parameter wurde eine Rakelgeschwindigkeit von

150 mm/s, eine Maschenweite von 333  $\mu\text{m}$  und eine Absprunghöhe von 2 mm verwendet.

Die verwendeten rheologischen Messverfahren aus der Literatur bilden die Basis für die Charakterisierung der hier hergestellten Suspensionen aus Erdalkali-Silikatglas. In der Literatur werden weitestgehend Dispersionen behandelt, die Partikelgrößen kleiner als 5  $\mu\text{m}$  aufweisen und daher entsprechende Additive zur Stabilisierung verwendet werden. Des Weiteren werden beispielsweise für die Herstellung von gedruckten Leiterbahnen Silberpasten verwendet, mit denen feine Schichtkonturen mit einer Breite unter 50  $\mu\text{m}$  druckbar sind [98]. Für die Fügung zwischen Stahl und Keramik im Brennstoffzellenstapel werden Dickschichten mit einer Breite zwischen 2 mm und 4 mm und einer Höhe von 100  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$  bevorzugt. Durch diese Schichten liegt eine große Anhaftungsfläche vor. Angesichts dieser Anforderungen muss sowohl das rheologische Verhalten als auch die den Siebdruck beeinflussenden Parameter verstanden und angepasst werden.

In der heutigen Zeit wird es immer wichtiger umweltfreundliche Alternativen für vorhandene Suspensionen zu entwickeln. Sanson et al. [73] zeigen einen ersten Ansatz für Siebdruckpasten aus Gadolinium dotiertem Ceroxid, die für die Herstellung des Elektrolyten in einer SOFC eingesetzt werden. Sie verwenden destilliertes Wasser und Propylenglykol als Lösungsmittel.

Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC) und Carboxymethylcellulose (CMC) werden als Binder benutzt. Zur Verbesserung der Fließeigenschaften werden ein Dispergator, Entschäumer und Plastifizierer zugegeben. Durch rheologische Messungen (mehrfacher Sprungversuch) haben sie die Thixotropie der Pasten nachgewiesen und Rückschlüsse auf das Druckbild geschlossen. Diese Ergebnisse demonstrieren, dass es möglich ist, wasserbasierte und druckbare Suspensionen mit einem anderem Materialsystem herzustellen und anhand von Rheologiemessungen zu charakterisieren.





## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Materialien - Erdalkali-Silikatglas

In dieser Arbeit werden Glaspulver verwendet, die vom Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC) für den potentiellen Einsatz als Glaslot in der SOFC entwickelt wurden [24]. Sie enthalten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und werden aufgrund der Bestandteile als Erdalkali-Silikatgläser bezeichnet. Die verwendeten Anteile der verschiedenen Oxide sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzungen der Erdalkali-Silikatgläser

Stoff	Stoffmenge Glas 1	Stoffmenge Glas 2
$\text{SiO}_2$	38,78 Mol-%	41,36 Mol-%
$\text{MgO}$	28,57 Mol-%	22,56 Mol-%
$\text{CaO}$	10,20 Mol-%	11,28 Mol-%
$\text{B}_2\text{O}_3$	14,29 Mol-%	13,16 Mol-%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,08 Mol-%	5,64 Mol-%
$\text{ZrO}_2$	2,04 Mol-%	4,00 Mol-%
$\text{Y}_2\text{O}_3$	2,04 Mol-%	2,00 Mol-%

Die Glaspulver sind bei der Röntgenbeugung (XRD)-Messung amorph und ihre Dichte beträgt etwa  $2,8 \text{ g/cm}^3$ . Des Weiteren wird der WAK mit  $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  (Raumtemperatur (RT) bis  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für Glas 1 und  $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  (RT bis  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für Glas 2 angegeben. Diese Werte liegen in der Nähe des WAKs der 8YSZ Keramik des Elektrolyten ( $10,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ) und leicht unterhalb des WAKs des ferritischen Stahls des Interkonnektors und der Fensterbleche ( $11,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ), die in der Brennstoffzelle verwendet werden.

## 3.2 Pulvercharakterisierung

Die Partikelgrößenverteilungen der Ausgangspulver werden mittels Laserbeugung (Partikelgrößenanalysator 1064, CILAS, Frankreich) bestimmt und sind in Abb. 3.1 dargestellt. Dabei ergibt sich für beide Pulver eine charakteristische Partikelgröße  $d_{50}$  von etwa  $15 \mu\text{m}$ , die Verteilung ist leicht bimodal.

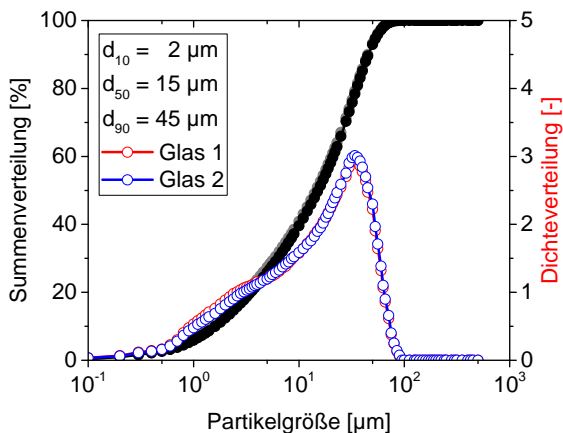


Abbildung 3.1: Partikelgrößenverteilungen bestimmt durch Laserbeugung

Die lasermikroskopische Aufnahme (VK-X-250, Keyence, Japan) in Abb. 3.2 zeigt die scharfkantige Form der Glaspartikel. Diese ist für den relativ schnellen Verschleiß der Siebe beim Druck verantwortlich.

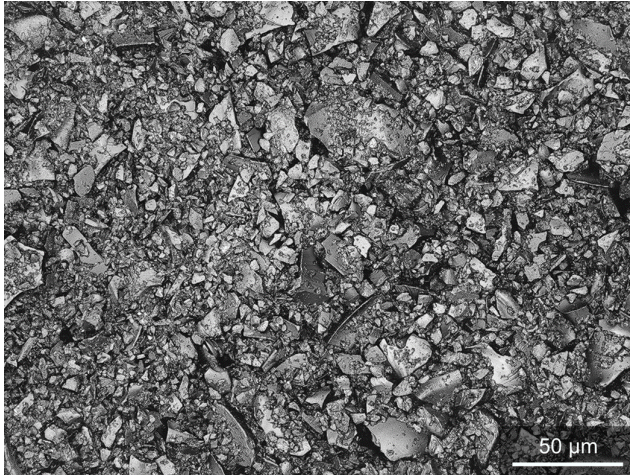


Abbildung 3.2: Lasermikroskopbild zur Visualisierung der Partikelform der Erdalkali-Silikatgläser

Zur Charakterisierung der Glaspulver wird außerdem die spezifische Oberfläche mit dem 7-Punkt-BET-Verfahren (Gasadsorptionsgerät Nova 2000e, Quantachrome Instruments, USA) durch  $N_2$ -Adsorption bestimmt. Es wird eine spezifische Pulveroberfläche von  $\sigma_{spez} \approx 1,0 \text{ m}^2/\text{g}$  für beide Pulver gemessen.

### 3.3 Pastenherstellung

Eine frühere Forschungsarbeit am Institut für *Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien* ergab, dass sich das kommerzielle Siebdruckmedium KD2928 (Tabelle 3.2) gut für keramische Suspensionen eignet [68]. Es beinhaltet Glykolether als Lösungsmittel und HPC als Binder.

Weitere Bestandteile des Siebdruckmediums, wie Dispergier- und Bindemittel sind nicht bekannt. Aufgrund der passenden rheologischen Eigenschaften wie Strukturviskosität und Thixotropie wird es als Ausgangspunkt der Suspensionsherstellung gewählt. Durch die Einarbeitung des Glaspulvers (Feststoffgehalt: 45 Vol.-%) in das Siebdruckmedium können bereits erste Schichten gedruckt werden.

### 3.3.1 Lösungsmittelbasierte Suspension

Im Hinblick auf den Einsatz der Suspensionen als Dichtungen für Brennstoffzellenstacks ist eine Anpassung der Suspensionszusammensetzung notwendig. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit die Wirkungsweise von zwei verschiedenen Additiven, die in Tabelle 3.2 beschrieben sind, auf das Verhalten der Suspension genauer untersucht.

Tabelle 3.2: Bestandteile der lösungsmittelbasierten Suspensionen

<b>Produkt</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Funktion</b>
KD2928	Zschimmer & Schwarz	Siebdruckmedium Lösungsmittel: Glykolether, Binder: HPC
BYK-LPC-22121	BYK Additives & Instruments	Dispergier-Additiv
BYK-430	BYK Additives & Instruments	Netz-Additiv
Glaspulver	Fraunhofer ISC	Feststoff (Glas 1)

Bei der Herstellung der Suspension wird als erstes das Suspensionsmedium KD2928 in einen Becher eingewogen und die beiden Additive nacheinander hinzugefügt. Die Additive sind im Vergleich zum Suspensionsmedium trübe. Um eine gute Homogenisierung zu erreichen, wird der Becher solange geschwenkt, bis sich die Additive gleichmäßig verteilt haben und die gesamte

Flüssigkeit leicht trübe ist. Danach wird das Glaspulver hinzugegeben und in einer dualen, asymmetrischen Zentrifuge (Speedmixer, Hauschild & Co KG, Deutschland) bei 2000 U/min für 90 s dispergiert. Bei hohen Feststoffgehalten erhitzt sich die Suspension ein wenig, da aufgrund der Reibung der Partikel aneinander Wärme entsteht.

Tabelle 3.3: Bestandteile der Suspensionen mit Terpeneol

<b>Produkt</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Funktion</b>
$\alpha$ -Terpeneol	Merck KGaA	Lösungsmittel
Ethylcellulose	Sigma Aldrich	Binder
BYK-LPC-22121	BYK Additives & Instruments	Dispergier-Additiv
Glaspulver	Fraunhofer ISC	Feststoff (Glas 1)

Zum Vergleich der rheologischen Eigenschaften wird ergänzend zu der Suspension mit KD2928 eine Suspension mit Terpeneol als Lösungsmittel und EC als Binder hergestellt (Tabelle 3.3). Diese Zusammensetzung wird häufig in Verbindung mit geeigneten Additiven in der Literatur für den Siebdruck verwendet [12]. Hierbei wird die EC mit einem Magnetrührer bei 80 °C in das Terpeneol eingerührt, um das Suspensionsmedium zu erhalten. Das Dispergier-Additiv kann im Anschluss hinzugegeben werden. Nach dem Abkühlen wird das Glaspulver in diesem Suspensionsmedium, wie oben beschrieben, dispergiert.

### 3.3.2 Wasserbasierte Suspension

Als umweltfreundliche Alternative zu den lösungsmittelbasierten Suspensionen werden wasserbasierte Suspensionen entwickelt, die aus den Bestandteilen in Tabelle 3.4 bestehen.

Tabelle 3.4: Bestandteile der wasserbasierten Suspensionen

<b>Produkt</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Funktion</b>
Entionisiertes Wasser	–	Medium
Natrosol™ 250 G	Ashland	Binder: Hydroxyethyl-cellulose
Klucel™ EF, GF, HF	Ashland	Binder: Hydroxypropyl-cellulose
Culminal™ 20000 S	Ashland	Binder: Methylhydroxy-propylcellulose
BYK-1740	BYK Additives & Instruments	Entschäumer
BYK LP-N 23054	BYK Additives & Instruments	Dispergier-Additiv
Disperbyk-190	BYK Additives & Instruments	Dispergier-Additiv
Dolapix CA	Zschimmer & Schwarz	Dispergier-Additiv
Dolapix CE 64	Zschimmer & Schwarz	Dispergier-Additiv
Glaspulver	Fraunhofer ISC	Feststoff (Glas 2)

Bei der Herstellung der Siebdruckpaste werden verschiedene Cellulosen mit unterschiedlichen Molekülmassen (Tabelle 3.5) als Binder untersucht. Diese werden für zwei bis drei Stunden in entionisiertes Wasser bei RT eingerührt. Da es insbesondere bei der HPC zur Blasenbildung kommt, wird zusätzlich ein Entschäumer in das Suspensionsmedium gegeben.

Des Weiteren werden verschiedene Dispergier-Additive eingesetzt, die die Fließeigenschaften der Suspension verbessern sollen. Die Dispergierung des Glaspulvers erfolgt im Anschluss mit der dualen asymmetrischen Zentrifuge.

Allerdings wird die Suspension zweimal 60 s bei 2000 U/min gemischt und zwischen den Mischvorgängen mit einem Spatel aufgerührt.

Tabelle 3.5: Aufstellung der Hydroxypropylcellulosen mit niedriger bis hoher Molekülmasse

Produkt	Molekülmasse	Wert
Klucel EF	niedrig	$M_{rel} = 80\,000$
Klucel GF	mittel	$M_{rel} = 370\,000$
Klucel HF	hoch	$M_{rel} = 1\,150\,000$

### 3.4 Thermoanalytik

Zur Bestimmung des Ausbrenn- und Sinterverhaltens werden die hergestellten Suspensionen mit Hilfe der Differenz-Thermoanalyse (DTA) und der dazugehörigen Thermogravimetrie (TG) untersucht. Die Versuche werden an einer simultanen TG-DTA/DSC Apparatur (NETZSCH STA449 F3 Jupiter<sup>®</sup>, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Deutschland) durchgeführt. Für die Analyse werden die Suspensionen (Menge etwa 250 mg) in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel gefüllt und von 40 °C auf 1000 °C mit einer Aufheizrate von 1 K/min erhitzt. Vor der eigentlichen Messung wird eine Referenzfahrt mit einem leeren Tiegel durchgeführt, um das thermische Verhalten von diesem zu ermitteln und somit die eigentliche Messung zu korrigieren. Aus den Messungen ergeben sich sowohl die Ausbrenntemperaturen der einzelnen Komponenten als auch das Kristallisationsverhalten der Glaskeramik. Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  wurde bereits vom Fraunhofer ISC angegeben und liegt für Glas 1 bei 673,2 °C und für Glas 2 bei 682,2 °C.

### 3.5 Bestimmung des Benetzungswinkels

Die Benetzbarkeit der Suspensionen auf den Stahlsubstraten (Crofer<sup>®</sup> 22H [17]) wird mit dem optischen Dilatometer ("TOMMIplus", Fraunhofer ISC Würzburg, Deutschland) durch seitliche Aufnahmen eines Suspensionstropfens bestimmt. Die Benetzung auf idealen Oberflächen wird durch die Youngsche Gleichung beschrieben, die sich aus der Oberflächenenergie der Flüssigkeit gegenüber der Gasphase  $\gamma_{LG}$ , der Oberflächenenergie des Festkörpers gegen die Atmosphäre  $\gamma_{SG}$  und aus der Grenzflächenenergie der beiden  $\gamma_{LS}$  zusammensetzt. Diese gilt nur im Gleichgewicht bei einer flachen, festen und homogenen Oberfläche. [56, 87]

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}} \quad (3.1)$$

Der Kontaktwinkel  $\theta$  beschreibt den Winkel, den ein Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche zu dieser Oberfläche ausbildet und wird für die hergestellten Suspensionen graphisch bestimmt, wie es in Abb. 3.3 gezeigt ist. Die Größe des Kontaktwinkels hängt von den Wechselwirkungen zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat ab. Eine gute Benetzbarkeit liegt bei einem kleinen Kontaktwinkel vor.

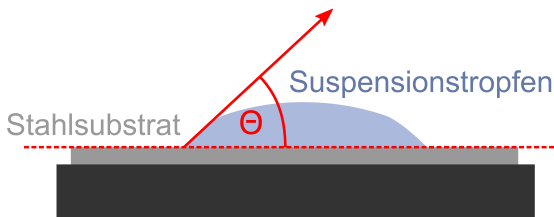


Abbildung 3.3: Bestimmung des Kontaktwinkels für die Benetzung



## 3.6 Rheologiemessungen

Die Rheologiemessungen werden mit einem Rheometer (Haake Mars 60, Thermo Fisher, Deutschland) bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Als Messgeometrie wird die Platte-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 35 mm und einem Spaltabstand von 500 µm gewählt. Der Abstand resultiert aus der maximalen Partikelgröße von etwa 90 µm.

Um das Fließverhalten der Suspensionen zu bestimmen, werden Rotationsmessungen durchgeführt. Die Scherrate wird nach einer Haltezeit von 2 min, die zur Temperierung der Suspension dient, von 0,01 bis 1000 s<sup>-1</sup> erhöht und die Schubspannung gemessen. Die Viskosität berechnet sich nach Gleichung 2.9. Die Struktur der Suspension wird mit Hilfe von Oszillationsmessungen untersucht. Der Amplitudensweep wird nach einer Haltezeit zur Temperierung von 5 min bei einer Frequenz von 3 Hz durchgeführt. Die Schubspannungsamplitude wird von 0,01 Pa auf 500 Pa erhöht und der Speicher- und Verlustmodul gemessen. Aus dem LVB resultieren die Schubspannungsamplituden für den Zeitsweep (Frequenz bei 3 Hz), der die Strukturholung der Suspension nach einer gewissen Scherbelastung zeigen soll. Es wird eine niedrige Schubspannung von 0,2 Pa für 120 s, anschließend eine hohe Schubspannung außerhalb des LVB von 50 Pa für 30 s und wieder eine niedrige Schubspannung von 0,2 Pa für 300 s angelegt. Um Veränderungen der Suspensionen nach deren Herstellung auszuschließen, werden diese direkt nach dem Dispergieren in der dualen asymmetrischen Zentrifuge rheologisch untersucht.

## 3.7 Siebdruck

Der Siebdruck erfolgt an einer Labor-Siebdruckmaschine (SD05, Roku Print, Deutschland), bei der die Rakelgeschwindigkeit, der Siebabsprung und der Rakeldruck variiert werden können. Als Substrate werden Bleche aus ferritischem Stahl Q50-Proben (50 mm x 50 mm, Crofer<sup>®</sup> 22H [17], Thyssenkrupp, Deutschland) verwendet. Während des Druckvorganges werden diese mittels

Vakuum angesaugt. Der Ablauf des Druckprozesses ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt und kann beliebig oft wiederholt werden.

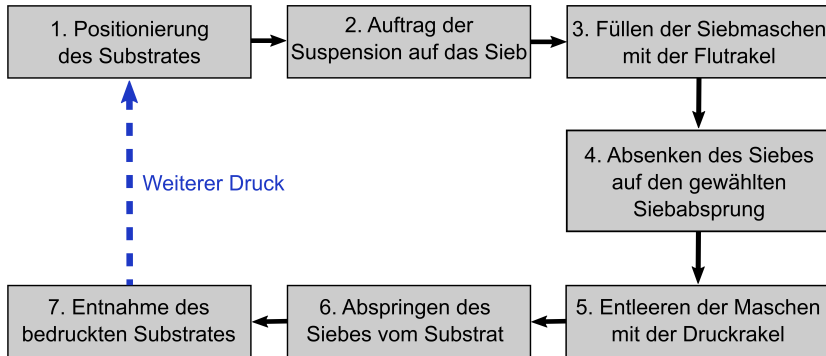


Abbildung 3.4: Ablauf des Druckprozesses

### 3.7.1 Parameter

Die Druckparameter aus Tabelle 3.6 werden für den Siebdruckprozess verwendet. Die Rakelgeschwindigkeit wird vom Hersteller als Prozentzahl von 10 % bis 100 % angegeben. Ein Wert von 10 % entspricht einer Geschwindigkeit von etwa 150 mm/s. Sowohl die Rakelgeschwindigkeit als auch der Siebabsprung wurden im Voraus dieser Arbeit untersucht, da diese Parameter die Schichteigenschaften maßgeblich beeinflussen. Die eher weiche Rakelhärte von 65 Shore soll den Verschleiß der Siebbeschichtung durch die Glaspartikel (Abb. 3.2) geringhalten.

### 3.7.2 Siebe

Die Siebe werden von der ElringKlinger AG zur Verfügung gestellt und deren Parameter können Tabelle 3.7 entnommen werden.

Tabelle 3.6: Übersicht über die verwendeten Druckparameter

<b>Druckparameter</b>	<b>Werte</b>
Rakelgeschwindigkeit	etwa 150 mm/s (10 %)
Rakeldruck	5 bar
Rakelhärte	65 Shore (rot)
Siebabsprung	5 mm

Die Siebe bestehen aus einem Aluminiumgussrahmen mit einem Gewebe aus Polyethylenterephthalat (PET). In Abb. 3.5 sind die Siebfäden abgebildet. Es wird deutlich, dass trotz gründlicher Reinigung des Siebes mit Ethanol nach dem Druckprozess einzelne Glaspartikel in den Siebmaschen verbleiben.

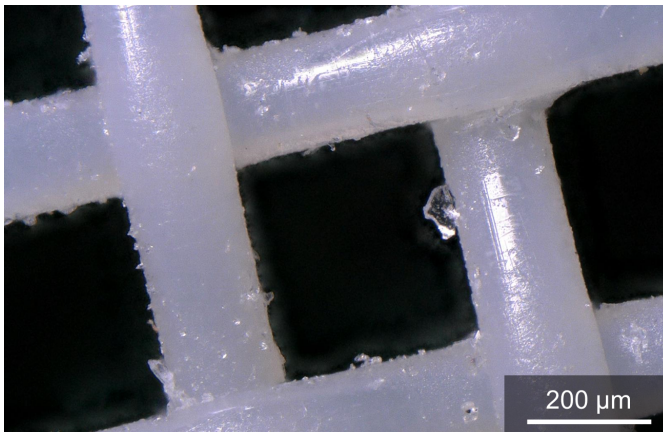


Abbildung 3.5: Lichtmikroskopaufnahme des verwendeten Siebes

Tabelle 3.7: Übersicht über die verwendeten Siebparameter [69, 75]

<b>Siebparameter</b>	<b>Werte</b>
Fadenzahl (Siebfeinheit)	18 Drähte/cm
Fadendurchmesser	180 $\mu\text{m}$
Maschenweite	375 $\mu\text{m}$
Siebdicke	330 $\mu\text{m}$
Schablonendicke	70 $\mu\text{m}$
Sieböffnungsgrad	46 %
Theoretisches Farbvolumen	150,5 $\text{cm}^3/\text{m}^2$
Theoretische Nassschichtdicke nach Gleichung 2.1	126,5 $\mu\text{m}$

Durch die scharfkantigen Partikel kommt es zum Abrieb der aufgetragenen Siebbeschichtung. Somit verringert sich die Beschichtungshöhe und die Genauigkeit der Schablone mit steigender Druckzahl. Nach ungefähr 500 Drucken sollte das Sieb gewechselt werden, da die durchschnittliche Schichthöhe des gedruckten Films um bis zu 35  $\mu\text{m}$  abnimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die einzelnen Versuchsreihen ein Sieb verwendet, so dass die Ergebnisse vergleichbar sind. Dies hat jedoch zur Folge, dass die Schichthöhe und die Konturtreue im Laufe der Versuche leicht abnimmt.

### 3.7.3 Trocknung

Die gedruckten Schichten, bei denen lösungsmittelbasierte Suspensionen verwendet werden, werden nach dem Siebdruckprozess bei 80 °C für 30 min im

Ofen (Modell KM 10/13, ThermConcept, Deutschland) getrocknet, so dass stabile Grünschichten entstehen. Bei den wasserbasierten Suspensionen trocknet die Schicht bei RT, so dass kein zusätzlicher Prozessschritt im Ofen notwendig ist. Durch die schnelle Trocknung der wasserbasierten Suspensionen wird darauf geachtet, dass die einzelnen Drucke schnell hintereinander ausgeführt werden, um ein Zusetzen des Siebes mit Restsuspension verhindern zu können.

### 3.8 Laser- und Rasterelektronenmikroskopie

Die Topografie der gedruckten Grünschichten wird mit einem Lasermikroskop (VK-X 250, Keyence, Japan) bei einer Wellenlänge von 408 nm charakterisiert. Mit Hilfe des verfahrenen Mikroskoptisches kann die Probe abgerastert und ein zusammengesetztes Bild der gesamten Schicht erstellt werden.

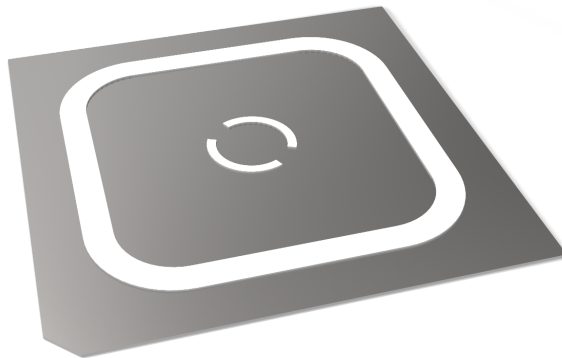


Abbildung 3.6: Modell der Q50-Kontur

Es werden die maximale Schichthöhe, die Schichtbreite und die Unebenheiten auf der Oberfläche vermessen. In Abb. 3.6 ist die vorgegebene Schichtkontur schematisch dargestellt. Die Breite sollte im Innenkreis 1 mm und in der äußeren Kontur 2,7 mm betragen. Die Spurbreite von 2,7 mm entstand aus der nicht

ganz exakten Herstellung der Schablone (vorgegebene Spurbreite 3,0 mm) und wurde nach Erhalt der Siebe lichtoptisch nachgemessen. Darüber hinaus kann mit dem Lasermikroskop bei höherer Vergrößerung die Anordnung der Partikel in der Grünschicht betrachtet werden. Dies gibt teilweise Aufschluss über die erreichte Packungsanordnung.

Die Mikrostruktur der Grünschichten wird mit dem REM untersucht. Dazu werden die Suspensionen auf halbierte Q25-Proben (Stahlprobe mit den Abmessungen 25 mm x 25 mm, Crofer<sup>®</sup> 22H [17], Thyssenkrupp, Deutschland) gedruckt und nach der Trocknung mit einer Rasierklinge auf einer Seite abgetragen, so dass ein Querschnitt der Schicht entsteht (Abb. 3.7). Bei den wasserbasierten Suspensionen ist das Abtragen mit einer Rasierklinge aufgrund der schlechteren Haftung auf Stahl etwas schwieriger, so dass diese sehr vorsichtig abgeschabt werden. Die präparierten Proben werden aufrecht in einer Halterung ins REM gestellt, damit der Schnitt deutlich sichtbar wird. Um die Aufladung der Proben im REM gering zu halten wird bei einem niedrigen Vakuum mit einer Spannung von 15 kV gearbeitet. Ein recht großer Arbeitsabstand von 8 mm soll eine ausreichende Tiefenschärfe ermöglichen.

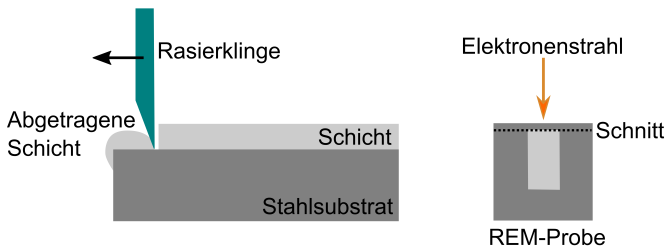


Abbildung 3.7: Präparation der gedruckten Grünschichten zur Betrachtung im REM

## 3.9 Löten

Um zu evaluieren, ob sich mit den gedruckten Schichten ein stabiler Lötverbund herstellen lässt, werden die bedruckten Q50-Substrate im Ofen (Therm-Concept, Modell KM 10/13, Deutschland) mit einem zweiten Stahlsubstrat oder einer Zelle aus Keramik verlötet. Für die Verlotung werden die Proben in ein Lötwerkzeug gelegt und durch drei Klötze mit einer Last von ungefähr 30 kPa belastet (Abb. 3.8). Zunächst werden bei einer Temperatur von 450 °C für 0,5 h die organischen Bestandteile der Siebdruckpaste ausgebrannt. Die Aufheizrate beträgt 5 K/min. Diese Entbinderungstemperatur ergibt sich aus DTA-Messungen (Abb. 4.73), bei denen sich zeigt, dass ab 450 °C kein Massenverlust mehr auftritt. Anschließend erfolgt das Löten bei einer Temperatur von 900 °C für 1,5 h (Aufheizrate 5 K/min). Diese Löttemperatur wurde vom Fraunhofer ISC passend zur Ausbildung der Kristallphasen vorgeschlagen. Das Erscheinungsbild der verlöteten Proben wird im REM (Beschleunigungsspannung: 10 kV) überprüft.



Abbildung 3.8: Foto der Lötvorrichtung im Ofen





## 4 Ergebnisse

### 4.1 Lösungsmittelbasierte Suspension (KD-Suspension)

Die Entwicklung einer lösungsmittelbasierten Suspension für den Siebdruck erfolgt anhand von Rheologiemessungen und wird mit der Topographie der gedruckten Schichten verglichen. Sowohl der Feststoffgehalt als auch die zugegebenen Additive beeinflussen die Fließeigenschaften der Suspension und bestimmen die Konturtreue und Kantenausbildung des Druckbildes.

#### 4.1.1 Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Rheologie

Um eine möglichst hohe Packungsdichte in den gedruckten Grünsichten zu erreichen, wird das rheologische Verhalten in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration  $\Phi$  untersucht. Diese ergibt sich aus dem Quotienten des Volumenanteils des Feststoffs  $V_{fest}$  und des Gesamtvolumens  $V_{fest} + V_{flüssig}$  in Gleichung 4.1.

$$\Phi = \frac{V_{fest}}{V_{fest} + V_{flüssig}} \quad (4.1)$$

In Abb. 4.1 ist die Viskosität  $\eta$  in Abhängigkeit von der Scherrate  $\dot{\gamma}$  für verschiedene Feststoffkonzentrationen ohne die Zugabe von Additiven dargestellt. Mit steigender Feststoffkonzentration von 35 Vol.-% auf 60 Vol.-% nimmt die Viskosität zu. Bei allen Suspensionen ist ein leicht strukturviskoses Fließverhalten bei niedrigen Scherraten vorhanden. Für Feststoffkonzentrationen bis

45 Vol.-% tritt ab einer Scherrate von  $2 \text{ s}^{-1}$  ein Plateau mit konstanter Viskosität auf. Bei  $\Phi > 45 \text{ Vol.-%}$  steigt die Viskosität bei hohen Scherraten (etwa  $5 \text{ s}^{-1}$ ) wieder an.

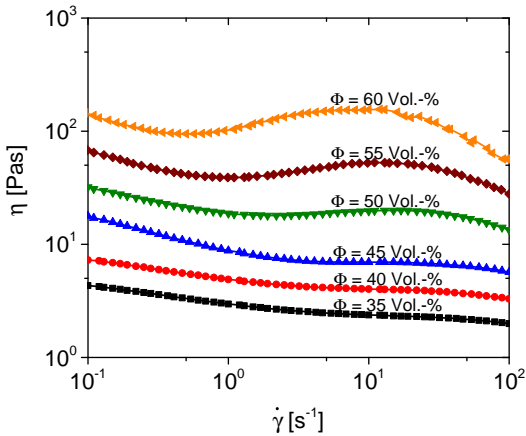


Abbildung 4.1: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Viskositätskurven

Bei 55 Vol.-% und 60 Vol.-% ist zusätzlich ein deutlicher Abfall der Viskosität bei Scherraten größer als  $20 \text{ s}^{-1}$  zu erkennen.

### 4.1.2 Einfluss des Dispergators auf die Rheologie

Die Wirkungsweise von Dispergatoren wird in der Literatur überwiegend an Pulvern mit Partikelgrößen kleiner als  $1 \mu\text{m}$  untersucht. In diesem Bereich ist es besonders wichtig, Dispersionen elektrostatisch oder sterisch zu stabilisieren (Abschnitt 2.3.1), um eine Flockulation der Partikel aufgrund der VdW-Wechselwirkungen zu verhindern [60]. Bei größeren Partikeln kommt es weniger stark zur Flockulation, da die Anziehungskräfte verglichen mit der Masse

(Schwerkraft) der Partikel gering sind. Es tritt durch den hohen Dichteunterschied zwischen Suspension und Partikel Sedimentation auf. Es werden Dispergatoren verwendet, die zwischen den Partikeln abstoßende Kräfte hervorrufen und diese somit in der Schwebelage halten und eine ausreichende Stabilisierung der Suspension garantieren.

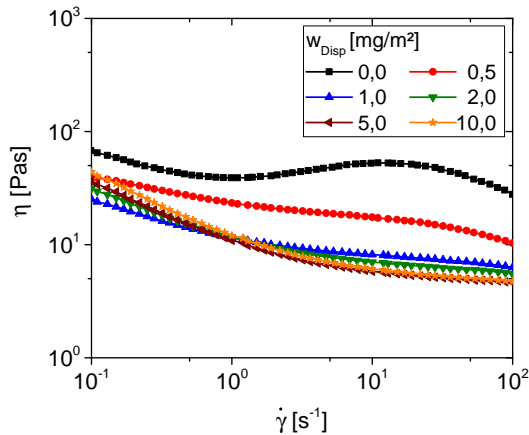


Abbildung 4.2: Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Viskositätskurven ( $\Phi = 55$  Vol.-%)

Der hier eingesetzte Dispergator mit dem Namen BYK-LPC-22121 ist ein Copolymer mit sauren Gruppen, der aus einem Phosphorsäureester eines Alkyl-ethoxylats besteht und die Glaspartikel sterisch stabilisieren soll. Dadurch kann der Feststoffgehalt und die dazugehörige Packungsdichte erhöht werden. Die Güte der Stabilisierung und der Aufbau eines Partikelnetzwerkes wird mit Hilfe von Rheologiemessungen bestimmt. Bei der Zugabe des Dispergators zum Suspensionsmedium ohne Feststoffanteil wird die Flüssigkeit trüber, jedoch ändert sich das rheologische Verhalten des Mediums nicht. Die Einwaage des Dispergators  $w_{Disp}$  richtet sich nach der spezifischen Oberfläche des Glaspulvers (siehe Abschnitt 3.2). Für die Rheologiemessungen wird ein Feststoffgehalt von 55 Vol.-% verwendet. Durch die Zugabe des Dispergators wird das

strukturviskose Verhalten der Suspension verstärkt (Abb. 4.2). Bei einer Zugabemenge von  $0,5 \text{ mg/m}^2$  sinkt die Viskosität bei hohen Scherraten nur leicht ab. Bei einer Menge von  $1,0 \text{ mg/m}^2$  tritt der Viskositätsabfall deutlich auf und das gewünschte strukturviskose Verhalten wird erreicht. Bei weiterer Erhöhung des Dispergatorgehaltes auf  $10 \text{ mg/m}^2$  steigt die Viskosität bei niedrigen Scherraten ( $\dot{\gamma} \approx 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) an. Jedoch fällt diese bei hohen Scherraten nicht weiter ab und bleibt konstant.

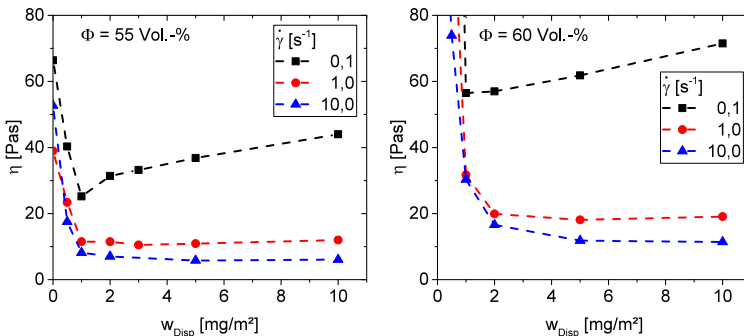


Abbildung 4.3: Viskosität in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt bei unterschiedlichen Scherraten,  $\Phi = 55 \text{ Vol.-%}$  (links) und  $\Phi = 60 \text{ Vol.-%}$  (rechts)

Zur Verdeutlichung ist in Abb. 4.3 die Viskosität über dem Dispergatorgehalt für verschiedene Scherraten dargestellt. Bei einer niedrigen Scherrate von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  ist ein Minimum im Kurvenverlauf bei  $w_{Disp} = 1 \text{ mg/m}^2$  zu erkennen. Bei höheren Scherraten bleibt die Viskosität ab einer Zugabemenge von  $3 \text{ mg/m}^2$  nahezu konstant. Dieselben Beobachtungen werden bei einem Feststoffgehalt von 50 Vol.-% (nicht gezeigt) und 60 Vol.-% gemacht (Abb. 4.3). Hier liegt das Minimum bei niedrigen Scherraten ebenfalls bei  $w_{Disp} = 1 \text{ mg/m}^2$ . Somit wird der Dispergatorgehalt bezogen auf die spezifische Oberfläche der Glaspartikel auf  $1 \text{ mg/m}^2$  oder höher festgelegt.

In Abb. 4.4 sind die Amplitudensweeps für drei ausgewählte Dispergatorgehalte  $1 \text{ mg/m}^2$ ,  $2 \text{ mg/m}^2$  und  $10 \text{ mg/m}^2$  bei einem Feststoffgehalt  $\Phi = 55$

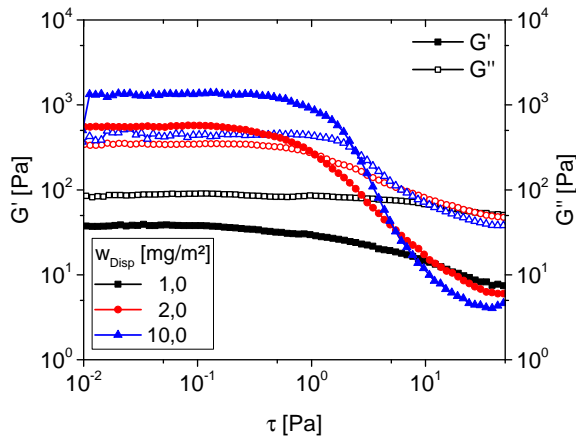


Abbildung 4.4: Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude bei verschiedenen Dispergatorgehalten ( $\Phi = 55$  Vol.-%)

Vol.-% dargestellt. Es wird die innere Struktur zwischen den Glaspartikeln untersucht, was in Abschnitt 2.4.5 näher erläutert ist. Bei einem niedrigen Dispergatorgehalt von  $1 \text{ mg/m}^2$  liegt der Verlustmodul für den gesamten Schubspannungsbereich über dem Speichermodul. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln gering sind und die viskosen Eigenschaften überwiegen. Ab einer Zugabe von  $2 \text{ mg/m}^2$  ändert sich dieses Verhalten und der Speichermodul ist im LVB größer als der Verlustmodul. Die kritische Schubspannung  $\tau_{krit}$ , bei der der Speichermodul um 20 % abgesunken ist, liegt bei  $0,45 \text{ Pa}$ . Erhöht sich der Dispergatorgehalt auf  $10 \text{ mg/m}^2$ , erweitert sich der LVB und  $\tau_{krit}$  liegt bei  $0,70 \text{ Pa}$ . Weitere Messgrößen können Tabelle 4.1 entnommen werden. Dabei ist  $\delta_1$  der Phasenwinkel im LVB und  $\delta_2$  der Phasenwinkel bei einer Schubspannungsamplitude von  $20 \text{ Pa}$ . Diese Schubspannungsamplitude wird gewählt, da der Schnittpunkt von  $G'$  und  $G''$  überschritten und die Verformung irreversibel ist (siehe Abb. 2.15). Da durch die Zugabe des Dispergators ( $w_{Disp} = 2 \text{ mg/m}^2$ ) die Viskosität stark abnimmt, kann der Feststoffanteil und somit die Packungsdichte erhöht werden. Suspensionen mit

einem Feststoffgehalt von bis zu 65 Vol.-% können hergestellt und rheologisch charakterisiert werden.

Tabelle 4.1: Rheologische Parameter des Amplitudensweeps für verschiedene Dispergatorgehalte

$w_{Disp}$	$G'_0$	$G''_0$	$G''/G'$	$\tau_{krit}$	$\tau_{G'=G''}$	$\delta_1$	$\delta_2$
1 mg/m <sup>2</sup>	37 Pa	86 Pa	2,3	-	-	65 °	80 °
2 mg/m <sup>2</sup>	560 Pa	340 Pa	0,6	0,45 Pa	1,00 Pa	30 °	80 °
10 mg/m <sup>2</sup>	1300 Pa	450 Pa	0,3	0,70 Pa	2,50 Pa	20 °	80 °

## Einfluss der Partikelgröße auf die Wirkungsweise des Dispergators

Die Wirkungsweise des Dispergators wird anhand eines feineren Glaspulvers genauer untersucht. Dazu wird das Ausgangspulver mit der Planetenkugelmühle bei 300 U/min für 10 h gemahlen, anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet und durch ein 35 µm Sieb gesiebt. Die charakteristische Partikelgröße  $d_{50}$  wird am Ende des Mahlprozesses mittels Laserbeugung bestimmt. Sie beträgt 2 µm (Abb. 4.5).

Die spezifische Oberfläche hat sich von 1 m<sup>2</sup>/g auf 4 m<sup>2</sup>/g erhöht. Durch die größere Oberfläche des gemahlten Pulvers können die Partikel stärker miteinander wechselwirken und die Viskosität der Suspension steigt an. Daher ist bei dem gemahlten Glaspulver eine Verwendung des hohen Feststoffanteils von 60 Vol.-% nicht möglich, weshalb die Suspensionen bei einer niedrigeren Feststoffkonzentration von 40 Vol.-% rheologisch vermessen werden (Abb. 4.6). Die Viskositätskurve der Suspension mit dem Standard-Pulver verläuft nahezu konstant (newtonsches Verhalten), während die Viskositätskurve des gemahlten Pulvers insbesondere bei niedrigen Scherraten stark ansteigt und so ein

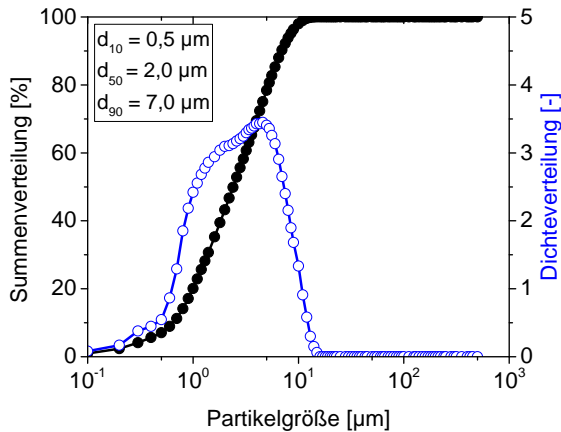


Abbildung 4.5: Partikelgrößenverteilung des gemahlene Pulvers bestimmt durch Laserbeugung

strukturviskoses Verhalten impliziert. Beim Standard-Pulver steigt die Viskosität bei hohem Feststoffgehalt bei hohen Scherraten an (Abb. 4.1). Dieser Anstieg zeigt sich auch beim gemahlene Glaspulver ab einer Scherrate von etwa  $10 \text{ s}^{-1}$ .

Zur Absenkung der Viskosität bei höheren Scherraten wird, wie bereits beschrieben, der Dispergator bezogen auf die spezifische Partikeloberfläche zugegeben. Eine Zugabe von  $w_{Disp} = 5 \text{ mg/m}^2$  zu der Suspension mit dem gemahlene Pulver führt zu einem deutlichen Absinken der Viskosität, wie es bereits für das Standard-Pulver gezeigt wurde. Außerdem wird das leicht dilatante Verhalten bei hohen Scherraten unterdrückt, so dass sich die Druckbarkeit der Suspension verbessern sollte. Bei niedrigen Scherraten steigt die Viskosität für einen Dispergatorgehalt von  $w_{Disp} = 10 \text{ mg/m}^2$  leicht an.

Die interne Struktur der Suspension wird, wie bei der Verwendung des Standard-Pulvers, mit dem Amplitudensweep (Abb. 4.7) bei einer Frequenz  $f = 3 \text{ Hz}$  bestimmt. Der Dispergator verstärkt das elastische Verhalten der Suspension, so dass die kritische Schubspannungsamplitude für  $w_{Disp} = 5 \text{ mg/m}^2$  (rot) bei  $2,5 \text{ Pa}$  und für  $w_{Disp} = 10 \text{ mg/m}^2$  (blau) bei  $4,3 \text{ Pa}$  liegt. Diese Werte

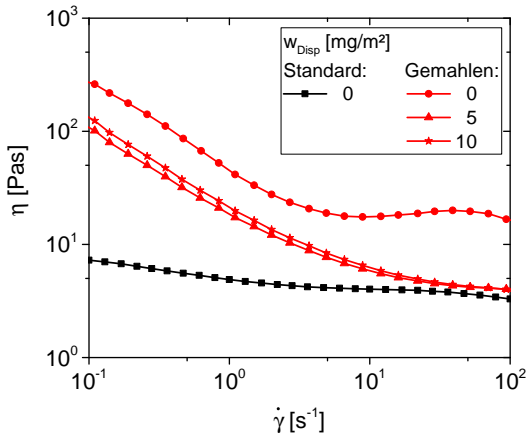


Abbildung 4.6: Viskositätskurve in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Dispergatorgehaltes ( $\Phi = 40$  Vol.-%), mit Standard-Pulver  $d_{50} = 15 \mu\text{m}$  und gemahlene Pulver  $d_{50} = 2 \mu\text{m}$

übersteigen die Messwerte vom Standard-Pulver (Abb. 4.4). Ohne Dispergator (schwarz) weist die Suspension keinen LVB auf. Dabei zeigt sich ein Anstieg der  $G''$ -Werte bei einer Schubspannungsamplitude  $\tau$  von etwa 10 Pa (für  $5 \text{ mg/m}^2$  und  $10 \text{ mg/m}^2$  Dispergator).

In Tabelle 4.2 sind weitere Messwerte der Oszillationsmessung aufgeführt. Durch die Zugabe des Dispergators sinkt der Phasenwinkel im linear viskoelastischen Bereich von  $60^\circ$  auf  $10^\circ$  ab. Der Verlustfaktor  $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$  verringert sich ebenfalls von 1,7 auf 0,1. Er gilt als Maß für die Klebrigkeit, bzw. für das Fadenziehen. Entsprechend dem geringeren Wert zeigt die Suspension einen festeren und pastenartigen Charakter [54].



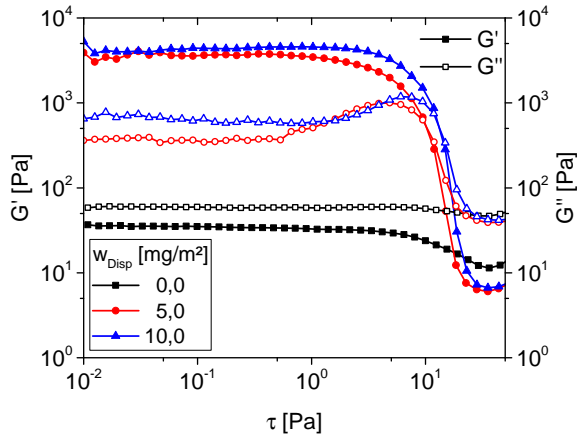


Abbildung 4.7: Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude bei verschiedenen Dispergatorgehalten ( $\Phi = 40$  Vol.-%,  $d_{50} = 2 \mu\text{m}$ )

Tabelle 4.2: Rheologische Parameter des Amplitudensweeps für verschiedene Dispergatorgehalte beim gemahlenden Pulver

$w_{Disp}$	$G'_0$	$G''_0$	$G''/G'$	$\tau_{krit}$	$\tau_{G'=G''}$	$\delta_1$	$\delta_2$
0 mg/m <sup>2</sup>	35 Pa	60 Pa	1,7	-	-	60 °	70 °
5 mg/m <sup>2</sup>	3700 Pa	370 Pa	0,1	2,5 Pa	10,5 Pa	10 °	80 °
10 mg/m <sup>2</sup>	4400 Pa	650 Pa	0,1	4,3 Pa	13,0 Pa	10 °	80 °

### 4.1.3 Einfluss des Netzwerkbildners auf die Rheologie

Als weiteres Additiv dient ein modifiziertes Polyamid, das in Isobutanol gelöst ist, mit der Bezeichnung BYK-430. Dieser Zusatz eignet sich gut für Siebdruckpasten, da er als Netzwerkbildner in der Suspension fungiert und ein

pseudoplastisches Fließverhalten implizieren soll. Der Netzwerkbildner wird in Vol.-% in Bezug auf den flüssigen Anteil der Suspension eingewogen.

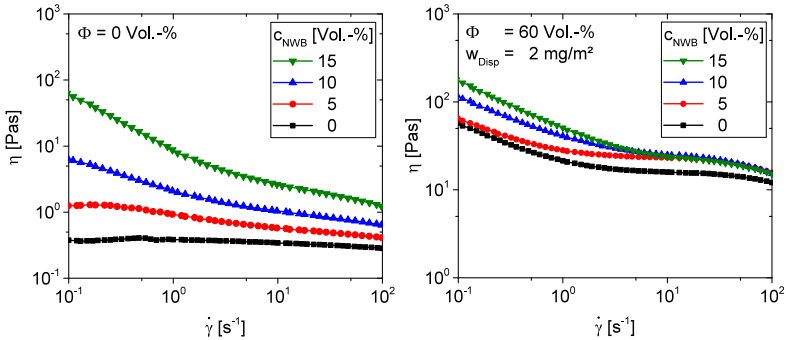


Abbildung 4.8: Einfluss des Netzwerkbildnergehaltes auf die Viskositätskurven, ohne (links) und mit (rechts) Feststoffanteil

Die Viskositätskurven in Abb. 4.8 (links) zeigen die Erhöhung der Strukturviskosität bei Zugabe des Netzwerkbildners zum Suspensionsmedium ohne Feststoffanteil. Ohne Netzwerkbildner zeigt das Suspensionsmedium keine Änderung der Viskosität mit der Scherrate, ein newtonsches Fließverhalten wird beobachtet. Bei  $c_{NWB} = 5$  Vol.-% erhöht sich die Viskosität bei niedrigen Scherraten leicht. Dieser Anstieg wird bei der Zugabe von 10 bzw. 15 Vol.-% Netzwerkbildner noch verstärkt.

Das rheologische Verhalten der Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 60 Vol.-% und einem Dispergatoranteil  $w_{Disp} = 2$  mg/m<sup>2</sup> ist in Abb. 4.8 (rechts) dargestellt. Bei einem Netzwerkbildneranteil von 5 Vol.-% steigt die Viskosität bei hohen Scherraten leicht an. Erhöht sich dieser auf 10 Vol.-%, steigt zusätzlich die Viskosität bei niedrigen Scherraten an und die Strukturviskosität wird wieder verbessert. Bei 15 Vol.-% erhöht sich die Viskosität bei niedriger Scherraten weiter und die Strukturviskosität ist mehr ausgeprägt.

Der Amplitudensweep in Abb. 4.9 zeigt, dass die kritische Schubspannungsamplitude mit steigendem Netzwerkbildnergehalt bis 10 Vol.-% leicht ansteigt. Bei 15 Vol.-% verändern sich die Messungen deutlich, der Speicher-

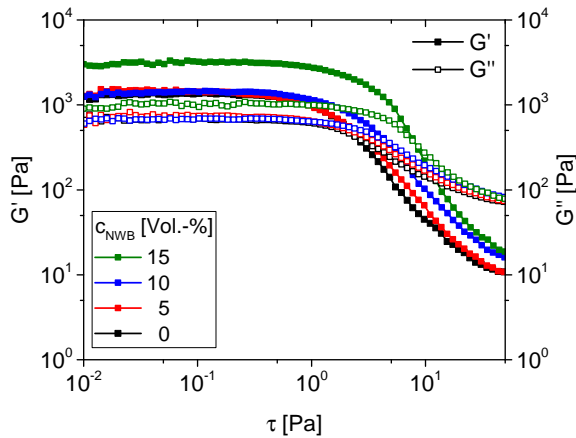


Abbildung 4.9: Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude bei verschiedenen Netzwerkbildnergehalten ( $\Phi = 60$  Vol.-%,  $w_{Disp} = 2$  mg/m<sup>2</sup>)

und Verlustmodul steigt an. Die Auswirkungen auf die Schichtkontur sind in Abschnitt 4.1.5 gezeigt.

Die Stabilität eines Netzwerkes und der Einfluss auf die Strukturерholung (Thixotropie) der Suspension kann anhand von Zeitsweeptests untersucht werden (Abb. 4.10). Dazu wird mit drei Schritten die Belastung der Suspension im Siebdruckprozess nachgestellt, wie es in Abschnitt 3.6 beschrieben ist. Als Maß für den Strukturaufbau bzw. Thixotropie wird der Zeitpunkt bestimmt, an dem der Schnittpunkt  $t_{G'=G''}$  von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  nach der Belastung erreicht wird. Diese Definition für die Thixotropie wird von Marani et al. in [51] beschrieben. In Abb. 4.11 werden an Suspensionen ( $\Phi = 60$  Vol.-%,  $c_{Disp} = 2$  mg/m<sup>2</sup>) mit verschiedenen Netzwerkbildnergehalten Zeitsweeptests bei einer Frequenz von 3 Hz durchgeführt. Bei einem Netzwerkbildnergehalt  $c_{NWB} = 5$  Vol.-% liegt die Erholungszeit bei 265 s. Bei  $c_{NWB} = 10$  Vol.-% verringert sich diese auf 70 s und bei  $c_{NWB} = 15$  Vol.-%

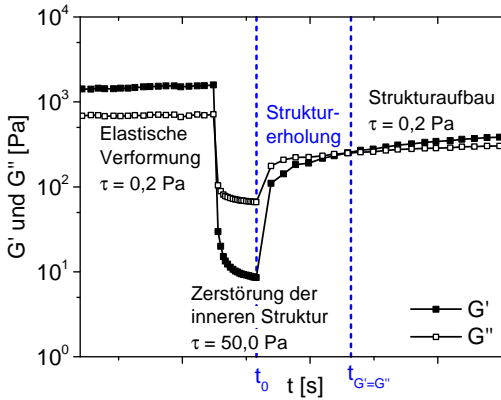


Abbildung 4.10: Allgemeine Beschreibung des Zeitsweeptests

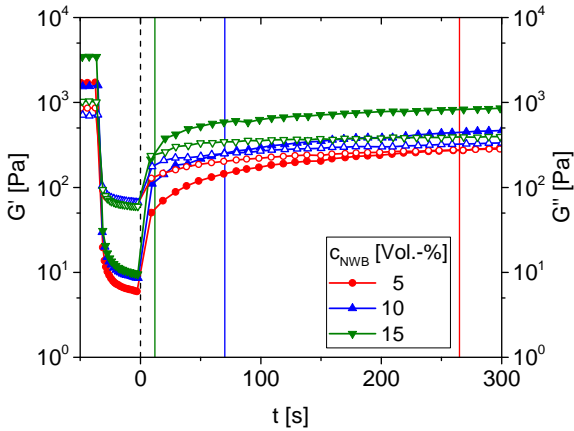


Abbildung 4.11: Einfluss des Netzwerkbildnergehaltes auf die Erholung im Zeitsweep ( $\Phi = 60$  Vol.-%,  $w_{Disp} = 2$  mg/m<sup>2</sup>)

ist der Schnittpunkt schon nach 10 s erreicht, was durch die eingezeichneten, vertikalen Linien verdeutlicht wird.

#### 4.1.4 Trocknungsverhalten der Suspension

Nach dem Siebdruckprozess soll die hergestellte Suspension auf dem Substrat möglichst langsam trocknen aber wenig verlaufen, damit eine homogene Oberfläche und eine ausreichende Konturtreue gewährleistet werden. Die Ausbildung der Schicht während der Trocknung wird mit Hilfe eines Lasermikroskops untersucht. Dazu wird ein Substrat mit einer Suspension ( $\Phi = 60$  Vol.-%,  $w_{Disp} = 2$  mg/m<sup>2</sup> und  $c_{NWB} = 10$  Vol.-%) bedruckt und direkt nach dem Druck ohne Temperaturbehandlung vermessen. Die Messung wird in gewissen Zeitabständen wiederholt und das Höhenprofil ausgewertet.

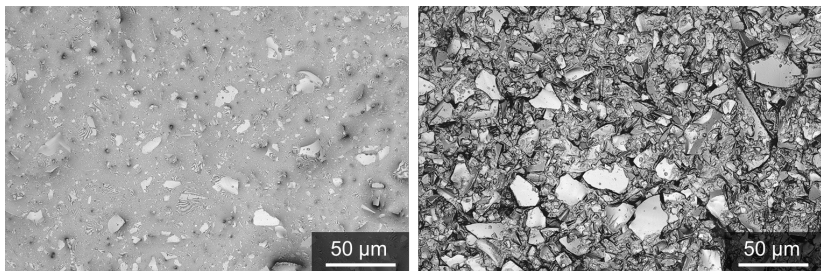


Abbildung 4.12: Lasermikroskop-Aufnahmen der Nassschicht kurz nach dem Druck (links) und nach 7 Stunden Wartezeit (rechts)

Die Lasermikroskop-Aufnahmen in Abb. 4.12 zeigen, dass die Glaspartikel in der Suspension eingebettet sind. Während der Trocknung verdunstet das Lösungsmittel und die Partikel nähern sich an, so dass eine stabile Nassschicht entsteht. Reste des Binders und der Additive zwischen den Partikeln sind nach der Trocknung an Luft noch sichtbar. Diese können durch einen Trocknungsschritt im Ofen bei 80 °C für 30 min entfernt werden.

In Abb. 4.13 sind die Schichtprofile bei unterschiedlichen Trocknungszeiten aufgetragen. Nach etwa 6 Stunden ist die Trocknung der Nassschicht an Luft

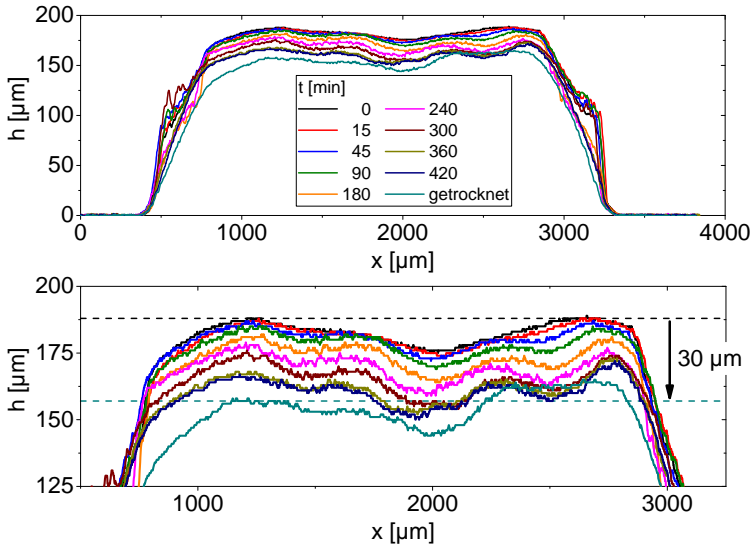


Abbildung 4.13: Einfluss der Trocknungszeit (bei RT) auf das Höhenprofil der Schicht (oben) mit einem vergrößerten Ausschnitt (unten), Vergleich mit der getrockneten Schicht (80 °C für 30 min)

abgeschlossen und die Schichthöhe verändert sich nicht mehr. Während der Trocknung verdunstet das Lösungsmittel, so dass sich die Schichthöhe um bis zu 30  $\mu\text{m}$  verringert. Die Schichtbreite bleibt über den gesamten Trocknungszeitraum konstant, so dass davon auszugehen ist, dass eine lange Trocknungszeit die Konturtreue der Schicht nicht beeinflusst. Am Rand der Schicht sind ein paar Unebenheiten in den aufgenommenen Profilen erkennbar. Diese resultieren aus Messschwierigkeiten des Lasermikroskops auf flüssigen und senkrechten Oberflächen. Aus diesen Ergebnissen resultiert, dass die Nassschichten bei 80 °C getrocknet werden müssen, um ausreichend stabile Grünschichten zu erhalten.

### 4.1.5 Schichttopografie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Die zuvor rheologisch charakterisierten Suspensionen werden mittels Siebdruckverfahren auf Stahlsubstrate gedruckt und bei 80 °C für 30 min getrocknet, um die Eigenschaften der Grünschicht in Abhängigkeit der Suspensionszusammensetzung zu untersuchen. Für die Konturtreue und Kantenausbildung ist insbesondere die Schichthöhe und Schichtbreite von Bedeutung. Die Siebdruckpasten sollen nach dem Druck Unebenheiten in der Schichtoberfläche ausgleichen, jedoch möglichst nicht auseinanderlaufen, so dass eine scharfe Kantenausbildung vorliegt. Zusätzlich sollte die Schicht möglichst keine Löcher aufweisen. Diese können beim Sinterprozess zur Porenbildung und der damit zusammenhängenden Gasundichtigkeit beitragen. Die Messungen der Schichteigenschaften werden am konfokalen Lasermikroskop durchgeführt und als 2D-Profile (siehe Abb. 4.14) mit Fehlerschläuchen aus fünf Messungen aufgetragen.

In Abb. 4.15 sind die Schichtprofile in Abhängigkeit vom Feststoffanteil (von 35 bis 55 Vol.-%) ohne Dispergator und Netzwerkbildner dargestellt. Bei 35 Vol.-% verläuft die Schicht nach dem Druck deutlich über die vorgegebene Breite der Siebkontur von 2,7 mm hinaus. Durch die Erhöhung der Feststoffkonzentration auf 55 Vol.-% verringert sich die Schichtbreite von 4,0 mm auf 3,0 mm und die Schichthöhe steigt von 80 µm auf 175 µm an. Jedoch verschlechtern sich gleichzeitig die Oberflächeneigenschaften, so dass ab einem Feststoffgehalt von 45 Vol.-% in der Mitte der Schichten eine Trocknungsrinne entsteht. Diese weist auf eine nicht ausreichende Dispergierung der Suspension hin. Bei einem Feststoffgehalt von 55 Vol.-% ist die Suspension noch viskoser und kann Unebenheiten auf der Oberfläche schlecht ausgleichen. Daher ist auf dieser das Muster der Siebmaschen zu erkennen. Siebdruckpasten mit einem Feststoffgehalt  $\Phi > 55$  Vol.-% lassen sich aufgrund der hohen Viskosität nicht drucken.

Die Rheologiemessungen in Abschnitt 4.1.2 zeigen, dass die Zugabe eines Dispergators die Strukturviskosität der Suspension verbessert. Daher wird der

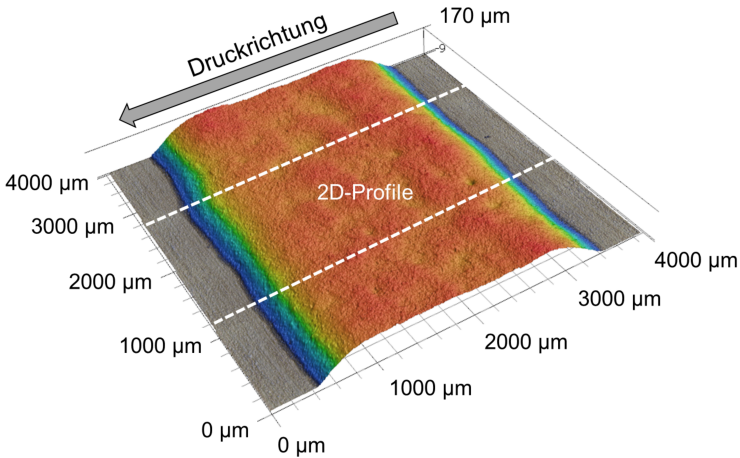


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Entnahme der 2D-Profile aus dem Lasermikroskopbild einer gedruckten Schicht, grauer Pfeil deutet die Druckrichtung an (von rechts nach links)

Einfluss des Dispergators auf die Schichtprofile untersucht (Abb. 4.16). Die Zugabe des Dispergators bewirkt ein Absinken der Schichthöhe von 175 μm auf 135 μm und eine Verbreiterung der Schichtkontur von 3,0 auf 3,3 mm. Die Verbreiterung der Schicht tritt schon bei  $w_{Disp} = 0,5 \text{ mg/m}^2$  auf und bleibt

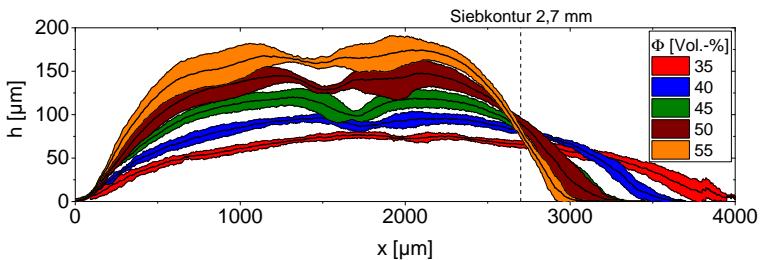


Abbildung 4.15: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Schichtkontur



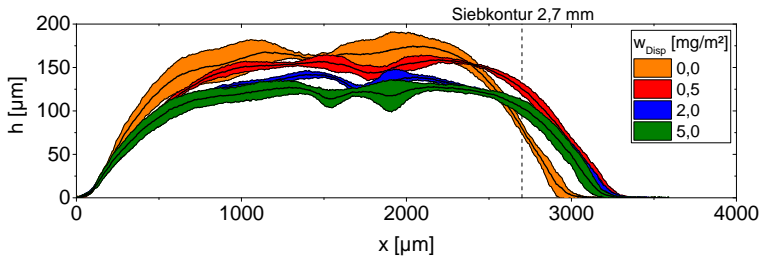


Abbildung 4.16: Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Schichtkontur ( $\Phi = 55 \text{ Vol.-%}$ )

dann konstant. Jedoch sinkt die Schichthöhe mit steigendem Dispergatorgehalt weiter ab. Bei einem hohen Dispergatorgehalt von  $5 \text{ mg/m}^2$  bildet sich eine Trocknungsrinne. Diese ist durch zwei Vertiefungen im Kurvenverlauf sichtbar. Anhand von mehreren Druckversuchen mit einem gedrehten Druckbild ( $0^\circ$  und  $45^\circ$ ) konnte ermittelt werden, dass die Position der Trocknungsrinne nicht durch den Winkel der Rakel beeinflusst wird, sondern unregelmäßig weiter links oder rechts in der Schicht auftritt.

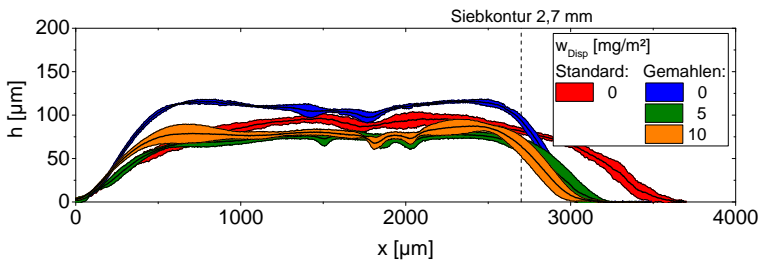


Abbildung 4.17: Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Schichtkontur ( $\Phi = 40 \text{ Vol.-%}$ ), mit Standard-Pulver  $d_{50} = 15 \mu\text{m}$  und gemahlene Pulver  $d_{50} = 2 \mu\text{m}$

Darüber hinaus wird in Abb. 4.17 gezeigt, dass der Dispergator die Schichteigenschaften bei dem gemahlene Glaspulver analog zum Standard-Pulver beeinflusst. Der Feststoffgehalt liegt bei  $40 \text{ Vol.-%}$ , was durch die höhere Viskosität bei kleineren Partikelgrößen bedingt ist. Die mittlere Schichthöhe liegt

bei etwa 115  $\mu\text{m}$ . Durch die Zugabe des Dispergators sinkt die Schichthöhe ab, die Schichtbreite bleibt nahezu konstant bei 3,0 mm bis 3,1 mm. Somit wird auch bei dem gemahlten Glaspulver die Schichthöhe reduziert, während die Breite unbeeinflusst ist.

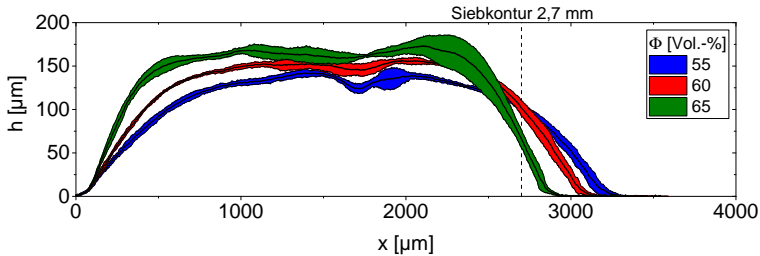


Abbildung 4.18: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Schichtkontur mit Dispergator  
( $w_{Disp} = 2 \text{ mg/m}^2$ )

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass durch die Zugabe des Dispergators die Schichthöhe sowohl beim Standard-Pulver als auch beim gemahlten Pulver verringert wird. Für das Standard-Pulver wird ein Dispergatorgehalt von  $2 \text{ mg/m}^2$  für die weiteren Versuche festgelegt, da diese geringe Menge die Schichttopografie bereits verändert und die Viskosität ausreichend absenkt. Durch die Verringerung der Viskosität kann der Feststoffgehalt in der Suspension von 55 Vol.-% auf 65 Vol.-% erhöht werden, was in Abb. 4.18 gezeigt ist.

Bei 60 Vol.-% (Abb. 4.18) wird eine scharfe Schichtkontur mit einer relativ ebenen Oberfläche erreicht, die sich durch eine geringe Abweichung und wenige Unebenheiten auszeichnet. Die Schichthöhe liegt bei 155  $\mu\text{m}$  und die Schichtbreite bei 3,1 mm. Ein höherer Feststoffanteil von 65 Vol.-% ist nicht gut druckbar und es entsteht eine Erhöhung auf der rechten Seite der Schicht ( $x \approx 2300 \mu\text{m}$ ). Die Rakel bewegt sich beim Druck von rechts ( $x \approx 4000 \mu\text{m}$ ) nach links ( $x = 0 \mu\text{m}$ ), wie es in Abb. 4.14 gezeigt ist.

Die Zugabe des Netzwerkbildners hat gezeigt (siehe Abschnitt 4.1.3), dass die Viskosität bei niedrigen Scherraten ansteigt und die Strukturholung der

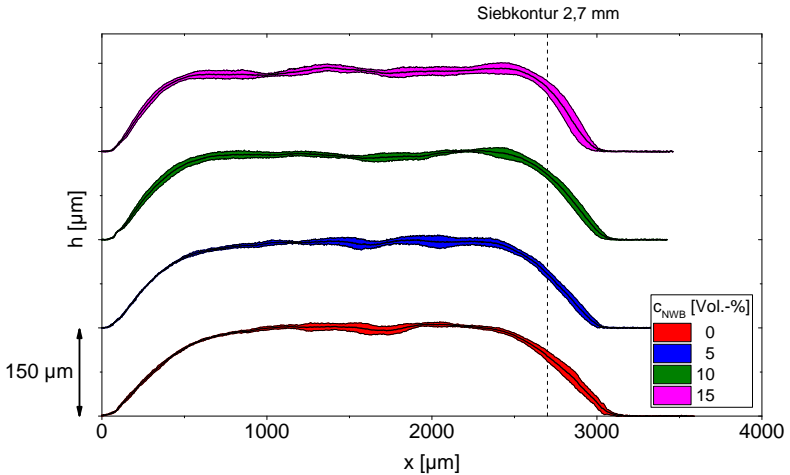


Abbildung 4.19: Einfluss des Netzwerkbildnergehalts auf die Schichtkontur ( $\Phi = 60$  Vol.-%,  $w_{Disp} = 2$  mg/m<sup>2</sup>)

Suspension eher eintritt. Der Einfluss des Netzwerkbildnergehaltes auf die Schichtkontur ist in Abb. 4.19 dargestellt. Um die einzelnen Graphen besser betrachten zu können, sind diese jeweils um 150  $\mu\text{m}$  verschoben aufgetragen. Der Netzwerkbildner hat keinen Einfluss auf die Schichthöhe, die bei ungefähr 150  $\mu\text{m}$  liegt. Die Schichtbreite nimmt geringfügig ab von 3,1 mm auf 3,0 mm und die Kantenschärfe verbessert sich. Des Weiteren wird die Bildung einer Trocknungsrinne bei einem Netzwerkbildnergehalt von 10 Vol.-% verringert. Die 3D-Bilder der Schichten können in Abb. 4.20 betrachtet werden und zeigen ähnliche Resultate. Ohne Netzwerkbildner ist eine Trocknungsrinne erkennbar, die bei 10 Vol.-% verschwindet.

Wird der Anteil des Netzwerkbildners auf 15 Vol.-% erhöht, wird die Schichtoberfläche ein wenig inhomogener, die Siebstruktur wird leicht sichtbar. Jedoch sind die Effekte nicht so ausgeprägt, wie es aus der Rheologie zu erwarten ist. Wenn der Anteil auf 30 Vol.-% erhöht wird, ändert sich das Fließverhalten

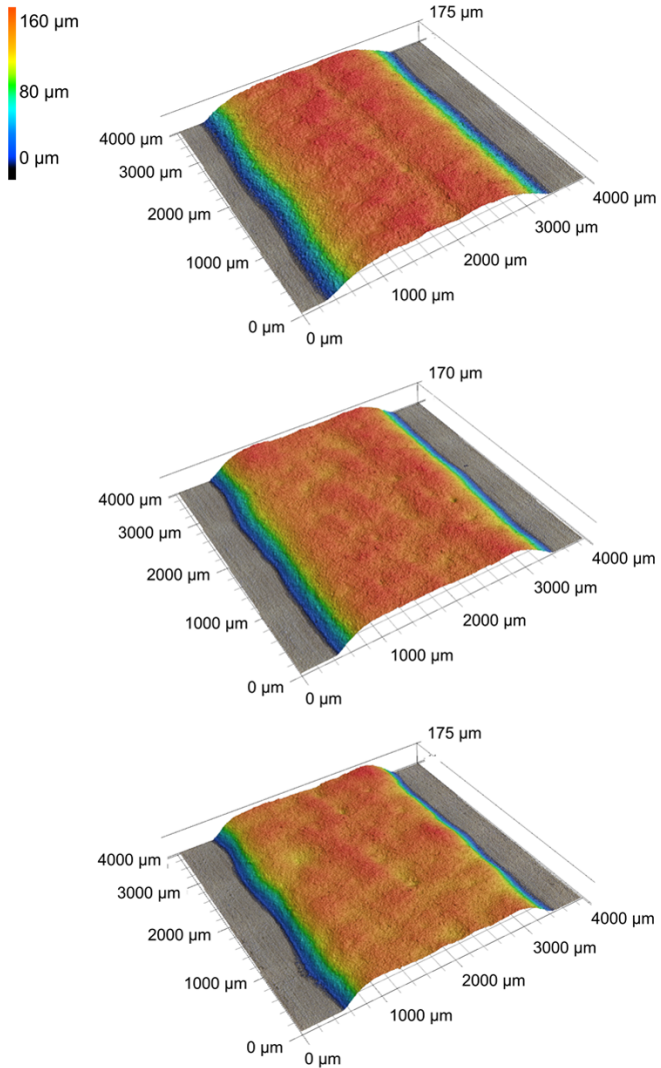


Abbildung 4.20: 3D-Bilder der Grünsichten bei verschiedenen Netzwerkbildnergehalten: 0 Vol.-% (oben), 10 Vol.-% (mitte) und 15 Vol.-% (unten)

der Suspension stark, was in einer Schicht mit vielen Unebenheiten und einer schlechten Kantenausbildung resultiert (Abbildung wird nicht gezeigt). Es ergeben sich niedrige Schichtbreiten von 2,95 mm bzw. 2,80 mm.

Aus der Untersuchung der gedruckten Grünsichten und der rheologischen Messungen lässt sich die optimale Zusammensetzung der Siebdruckpaste ermitteln:

- Feststoffgehalt  $\Phi = 60$  Vol.-%
- Dispergatorgehalt  $w_{Disp} = 2$  mg/m<sup>2</sup>
- Netzwerkbildnergehalt  $c_{NWB} = 10$  Vol.-%, da für die Suspension nur der höchstens notwendige Additivanteil verwendet wird.

Mit dieser Zusammensetzung lassen sich konturtreue und reproduzierbare Schichten drucken, die auf die Bauteil-Geometrie für den SOFC-Stack übertragen werden können (Abschnitt 4.4). Die maximale Schichthöhe beträgt 146  $\mu$ m und die Schichtbreite 3,0 mm. Die Werte für die Schichthöhe und -breite sind stark abhängig von der Siebbeschichtung. Durch die Vielzahl an Versuchen mit den scharfen Glaspartikeln nutzt sich die Beschichtung ab, so dass sich die Kantenschärfe verschlechtert und die Schichthöhe abnimmt (siehe auch Abschnitt 3.7). Darüber hinaus setzen sich die Glaspartikel in den Randbereich der Siebkontur.

### 4.1.6 Einfluss der Zusammensetzung auf die Partikelanordnung

Zur Visualisierung der Partikelanordnung in den Grünsichten werden diese im konfokalen Lasermikroskop bei einer 50-fachen Vergrößerung untersucht. Auf der linken Seite sind die reinen Lasermikroskopaufnahmen gezeigt und auf der rechten Seite Falschfarbenbilder, die die Inhomogenitäten in der Schicht verdeutlichen sollen (Höhenprofil: blau entspricht dabei  $-10$   $\mu$ m und rot entspricht  $+10$   $\mu$ m). Sowohl durch die Erhöhung der Feststoffkonzentration als

auch durch die Zugabe des Dispergators, der die Partikel sterisch stabilisiert, lässt sich eine Homogenisierung der Partikelanordnung feststellen. Das reine Glaspulver ohne Suspensionsmedium ist lose gepackt und zeigt viele Zwischenräume. Die Partikel sind inhomogen verteilt (Abb. 4.21).

Die Siebdruckpaste mit 30 Vol.-% Feststoff ist eher niedrig viskos und die Partikel wechselwirken nur wenig miteinander. Es zeigen sich zwischen den Partikeln in der Schicht Freiräume, die in Abb. 4.22 im Falschfarbenbild durch die blauen Vertiefungen sichtbar werden. Durch die Erhöhung des Feststoffgehaltes auf 40 bzw. 55 Vol.-% erscheint die Schicht dichter gepackt.

Der Einfluss der Suspensionsstabilisierung ist in Abb. 4.25 zu sehen. Durch die Zugabe des Dispergators kann der Feststoffgehalt von 55 Vol.-% auf 60 Vol.-% erhöht werden und die Partikel verteilen sich homogener. Die Schichten mit dem gemahlene Pulver können ebenfalls mit dem Lasermikroskop untersucht werden (Abb. 4.26). Jedoch liegt der  $d_{50}$  von 2  $\mu\text{m}$  nah an der Auflösungsgrenze des Gerätes. Daher kann keine Aussage über die Partikelanordnung getroffen werden. Sie erscheint laut Falschfarbenbild recht homogen.

Mit Hilfe von seitlichen REM-Aufnahmen wird die Mikrostruktur der Grünsichten genauer betrachtet. Dazu werden die Schichten, wie in Abschnitt 3.8 beschrieben, präpariert. Die Bilder in Abb. 4.27 bestätigen die oben beschriebenen Ergebnisse. Sie zeigen, dass die Anordnung der Partikel und die resultierende Schichthöhe zum einen vom Feststoffanteil und zum anderen von der Zugabe eines Dispergators abhängen.

Bei einem geringen Feststoffgehalt ( $\Phi = 45$  Vol.-%) wird eine niedrige Schichthöhe erreicht und die Partikel liegen ungeordnet beieinander.

Der Schnitt mit der Rasierklinge bei der Präparation (Abschnitt 3.8) führt dazu, dass einige Partikel aus der Schicht brechen. Durch die Erhöhung des Feststoffanteils auf 55 Vol.-% steigt die Schichthöhe deutlich an. Jedoch bleibt die Anordnung der Partikel weitestgehend gleich. Durch die Zugabe des Dispergators werden die Glaspartikel zielgerichteter angeordnet, so dass die Schichthöhe abnimmt. Darüber hinaus wird die Schichtoberfläche sehr homogen. Anschließend lässt sich der Feststoffgehalt auf 60 Vol.-% erhöhen. In den REM-Bildern ist zu sehen, dass die großen Partikel von den kleineren Partikeln eingebettet

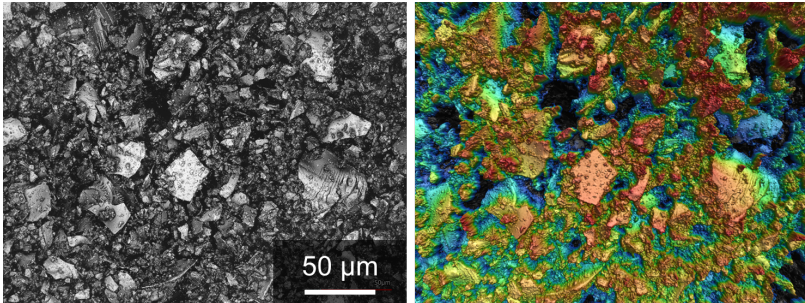


Abbildung 4.21: Partikelanordnung des reinen Glaspulvers

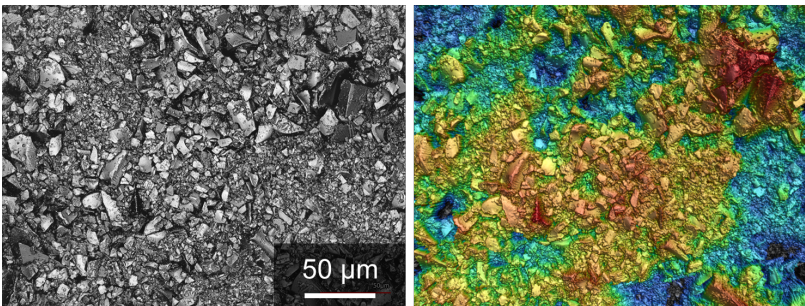


Abbildung 4.22: Partikelanordnung der Grünsicht mit 30 Vol.-% Feststoff

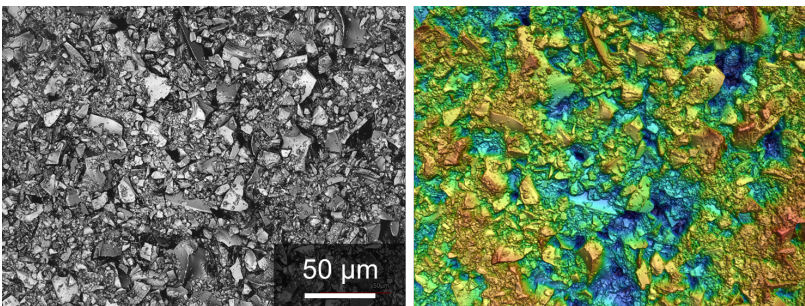


Abbildung 4.23: Partikelanordnung der Grünsicht mit 40 Vol.-% Feststoff

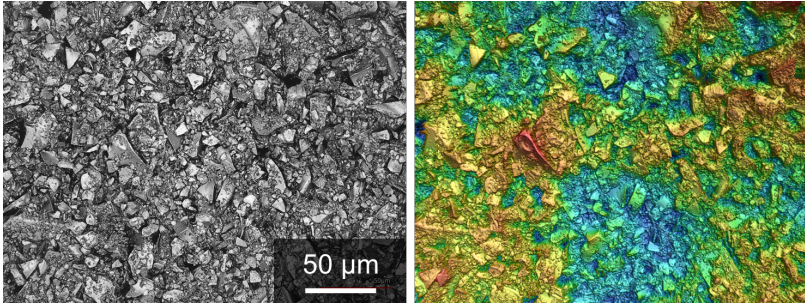


Abbildung 4.24: Partikelanordnung der Grünsicht mit 55 Vol.-% Feststoff

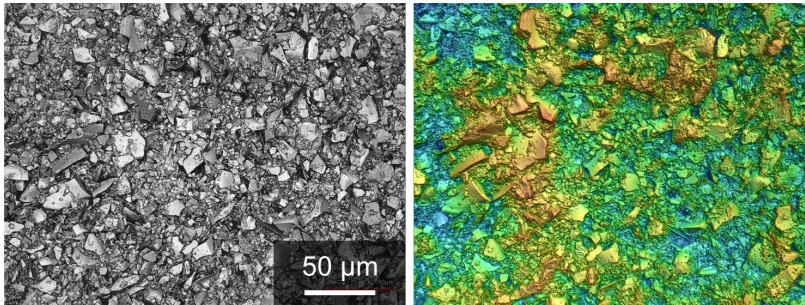


Abbildung 4.25: Partikelanordnung der Grünsicht mit 60 Vol.-% Feststoff und 2 mg/m<sup>2</sup> Dispersigator

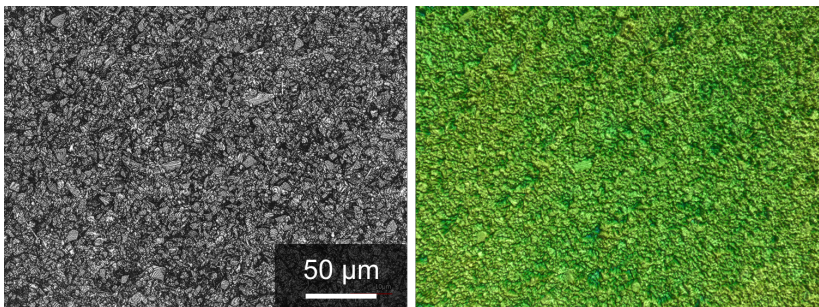


Abbildung 4.26: Partikelanordnung der Grünsicht mit 40 Vol.-% Feststoff beim gemahlene Pulver (d<sub>50</sub> = 2 µm)



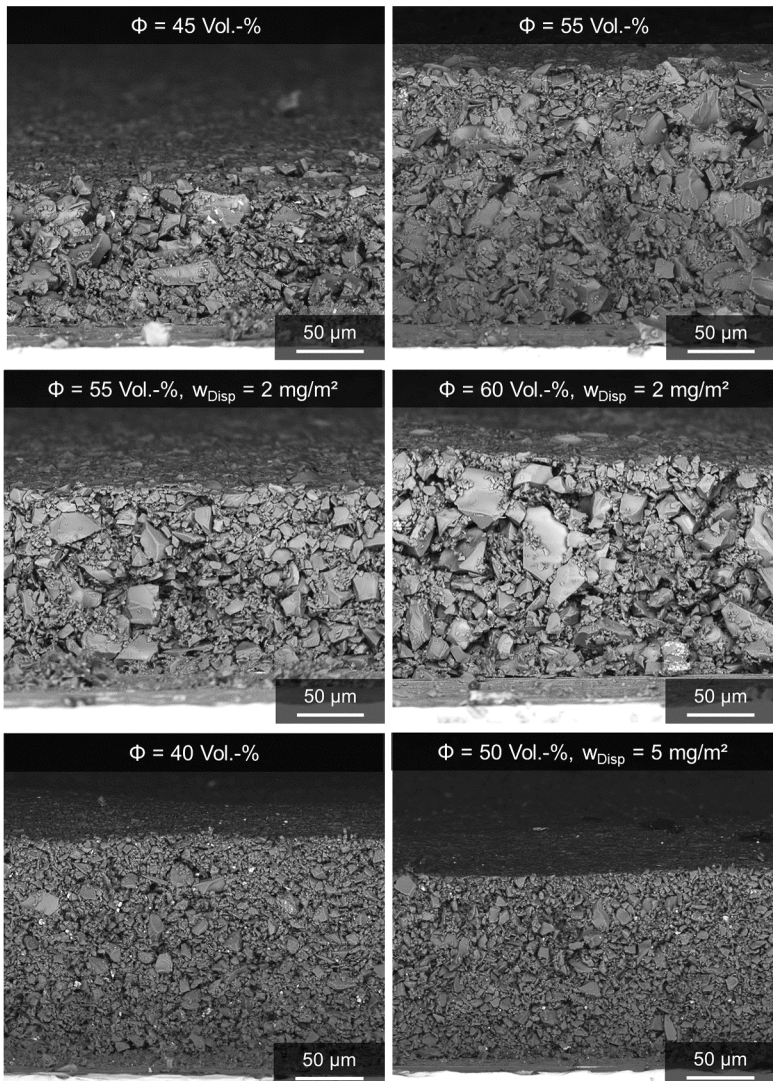


Abbildung 4.27: REM-Bilder der Grünsicht bei verschiedenen Zusammensetzungen: Standard-Pulver (oben und mitte), gemahlene Glaspulver (unten)

werden und somit trotz der relativ breiten Partikelgrößenverteilung ( $d_{90}$  bis zu  $45\ \mu\text{m}$ ) homogene Strukturen entstehen.

Exemplarisch wird in Abb. 4.27 unten die Anordnung der feineren Partikel im REM betrachtet. Die Schichthöhe liegt bei 40 Vol.-% deutlich höher als bei dem Standard-Pulver mit 45 Vol.-% Feststoff. Durch die Zugabe des Dispergators sinkt die Schichthöhe ab, obwohl der Feststoffgehalt auf 50 Vol.-% erhöht wird. Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen muss jedoch kritisch betrachtet werden, dass ein nicht perfekt senkrechter Schnitt mit der Rasierklinge die Schichthöhe verfälschen kann. Daher erscheint die Schichthöhe etwas größer als  $115\ \mu\text{m}$ , wie sie in Abb. 4.17 mit dem Lasermikroskop gemessen wurde. Darüber hinaus ist die Filmoberfläche sehr eben, wie es in dem Lasermikroskopbild in Abb. 4.26 zu sehen ist.

### 4.1.7 Rheologische Kenngrößen der Siebdruckpaste

Die entwickelte Siebdruckpaste ( $\Phi = 60\ \text{Vol.-%}$ ,  $w_{Disp} = 2\ \text{mg/m}^2$  und  $c_{NWB} = 10\ \text{Vol.-%}$ ) wird anhand von verschiedenen rheologischen Messungen genauer charakterisiert:

1. Einfluss der Temperatur auf die Viskositätskurve
2. Variation der Scherbelastung durch die Verwendung des Sprungversuches
3. Untersuchung der Strukturholung durch die Verwendung des Zeitsweep-Tests

Diese geben Aufschluss über die Stabilität der Suspension und deren Erholung nach einer Scherbelastung, wie sie auch während des Siebdruckprozesses vorliegt.

#### Temperaturstabilität der Suspension

Zur Unterscheidung des Temperatureinflusses werden die Viskositätskurven der Suspension in  $5\ ^\circ\text{C}$ -Schritten von  $10\ ^\circ\text{C}$  bis  $50\ ^\circ\text{C}$  bestimmt (Abb. 4.28).

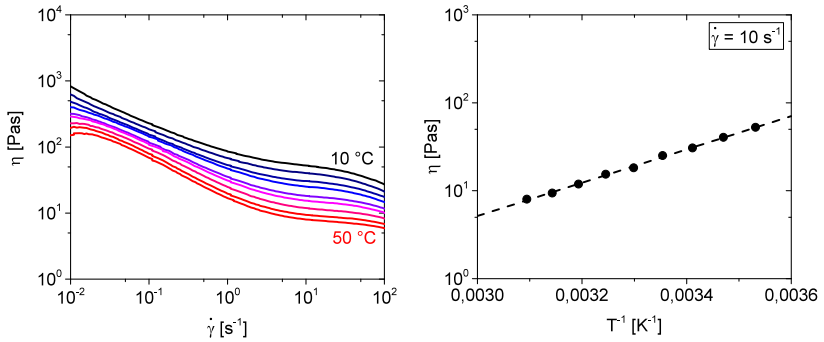


Abbildung 4.28: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate bei unterschiedlichen Temperaturen (links) und in Anlehnung an die Arrhenius-Gleichung bei einer Scherrate von  $10\text{ s}^{-1}$  (rechts) ( $\Phi = 60\text{ Vol.-%}$ ,  $w_{Disp} = 2\text{ mg/m}^2$ ,  $c_{NW B} = 10\text{ Vol.-%}$ )

Die verwendete Suspension bleibt bei den verwendeten Temperaturen stabil. Die Viskosität verringert sich deutlich beim Erhöhen der Temperatur von  $10\text{ °C}$  auf  $50\text{ °C}$ . Die logarithmische Auftragung zeigt, dass in diesem Fall ein Zusammenhang mit der Arrhenius-Beziehung (Gleichung 2.10) besteht.

### Einfluss der Scherrate auf die Suspensionsstabilität

Der Siebdruckprozess besteht, wie in Abschnitt 2.4.6 beschrieben, aus unterschiedlichen Druckphasen, bei denen die Scherung der Suspension variiert. Beim Pastenauftrag liegt eine niedrige Scherbelastung an. Während des Verteilens der Suspension im Sieb und beim Druckprozess kann die Scherrate bis zu  $2000\text{ s}^{-1}$  erreichen [90]. Die Scherrate in der verwendeten Siebdruckanlage kann mit Gleichung 2.5 abgeschätzt werden [75]. Sie setzt sich aus der Raketgeschwindigkeit  $V_{Rakel}$ , der Siebdicke  $D_{Sieb}$  und der Maschenweite  $w$  zusammen.

$$\dot{\gamma} = \frac{2 \cdot V_{Rakel} \cdot D_{Sieb}}{w^2} = \frac{2 \cdot 150\text{ mm/s} \cdot 330\text{ }\mu\text{m}}{(375\text{ }\mu\text{m})^2} \approx 700\text{ s}^{-1} \quad (4.2)$$

Der Wechsel der Scherbelastung wird mit Hilfe von Sprungversuchen am Rheometer nachgestellt, durch die zusätzlich die thixotropen Eigenschaften einer Suspension bestimmt werden können, wie es in Abschnitt 2.4.2 beschrieben ist.

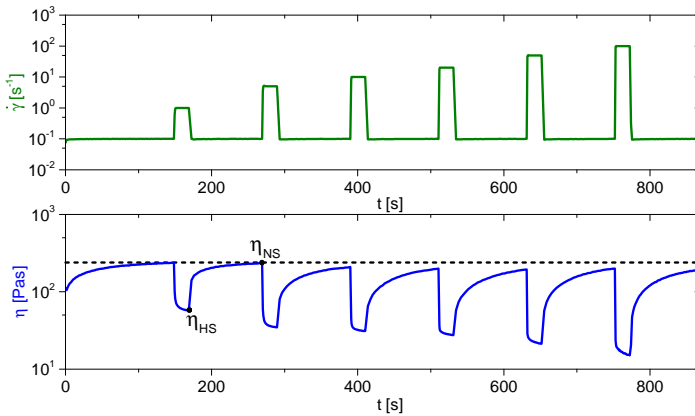


Abbildung 4.29: Absenkung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate  
 $(\Phi = 60 \text{ Vol.}\%, w_{Disp} = 2 \text{ mg/m}^2, c_{NWB} = 10 \text{ Vol.}\%)$

Eine Erhöhung der Scherbelastung führt zum Absinken der Viskosität, wodurch die Suspension leicht die Siebmaschen durchdringen kann. Die anschließende Scherentlastung ( $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) lässt eine Erholung der Suspensionsstruktur zu. Dies ist insbesondere für das Ausgleichen der Siebmaschen in der Filmoberfläche wichtig. Jedoch soll ein Verlaufen der Ränder verhindert werden, um eine präzise Kontur zu erhalten. Beim mehrfachen Sprungversuch wird die Suspension mit einer ansteigenden Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  bis  $100 \text{ s}^{-1}$  für jeweils 20 s belastet und ermittelt, ob sich der Anfangsviskositätswert wiederinstellt (Abb. 4.29). Zur Auswertung des Strukturwiederaufbaus kann der Sprungversuch pro Viskositätsabfall in zwei Messabschnitte eingeteilt werden: Bereich der hohen Scherrate (HS) und Bereich der niedrigen Scherrate (NS), bei dem die Viskosität nach einer Regenerationszeit  $t_R = 100 \text{ s}$  gemessen wird. Aus der Viskositätsdifferenz der beiden Bereiche kann der Wiederaufbau mit dem

Structure-Recovery-Index (SRI) beschrieben werden [54]. Je stärker der Wiederaufbau ausgeprägt ist, desto höher ist der SRI-Wert.

$$SRI = \lg \eta_{NS} - \lg \eta_{HS} \quad (4.3)$$

Bei einer Scherbelastung von  $1 \text{ s}^{-1}$  erhält man einen SRI von 0,61, bei  $10 \text{ s}^{-1}$  einen SRI von 0,81 und bei der höchsten Scherbelastung von  $100 \text{ s}^{-1}$  beträgt dieser sogar 1,11. Bei Betrachtung der Erholungsquote relativ zur Ausgangsviskosität werden Werte im Bereich von 85 % bis 99 % erreicht.

### **Einfluss der Belastungsdauer und -amplitude auf die Strukturholung**

Der mehrfache Sprungversuch zeigt die Erholung der gesamten Suspension nach einer Scherbelastung. Um die Vorgänge innerhalb der aufgebauten Suspensionsstruktur zu untersuchen, können Oszillationsmessungen durchgeführt werden. Wie bereits beim Netzwerkbildner gezeigt (Abschnitt 4.1.3), zeigen Zeitsweep-Tests die Erholung der elastischen Anteile eines Netzwerkes nach einer Scherbelastung sehr deutlich. Zusätzlich kann der Einfluss der Belastungsdauer und -amplitude bestimmt werden.

Abb. 4.30 zeigt den Zeitsweep-Test der Suspensionen bei einer Schubspannungsamplitude  $\tau = 50 \text{ Pa}$  für Belastungsdauern  $t_{\text{Belastung}}$  von 30 s bis 120 s. Die Erholung findet bei einer Schubspannungsamplitude von  $\tau = 0,2 \text{ Pa}$  statt. Bei einer Belastungsdauer von 30 s wird die Suspensionsstruktur nur leicht belastet, so dass der Speichermodul schnell wieder ansteigt und nach 70 s den Wert des Verlustmoduls übersteigt. Nach einer Zeit  $t_{\text{Erholung}} = 200 \text{ s}$  beträgt die Erholung  $R$  des Speichermoduls 26 %.

$$R = \frac{G'_0(t_{\text{Erholung}} = 200 \text{ s})}{G'(t = 0 \text{ s})} \quad (4.4)$$

Durch die Verdoppelung der Belastungsdauer auf 60 s wird der Schnittpunkt von  $G'$  und  $G''$  erst nach 290 s erreicht und die Erholung nach 200 s liegt bei 16 %. Wird die Belastungsdauer auf 120 s erhöht, kann der Schnittpunkt

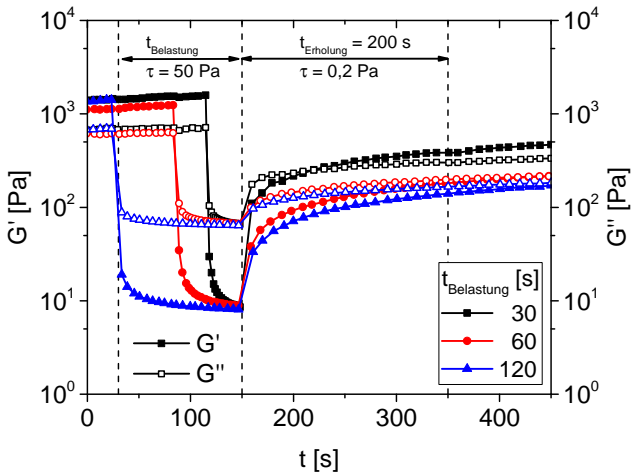


Abbildung 4.30: Struktur- und Erholungsphasen bei  $f = 3$  Hz in Abhängigkeit von der Belastungsdauer ( $\Phi = 60$  Vol.-%,  $w_{\text{Disp}} = 2$  mg/m<sup>2</sup>,  $c_{\text{NWB}} = 10$  Vol.-%). Alle Messungen sind zur Vergleichbarkeit auf den Start der Erholungsphase angepasst dargestellt.

von  $G'$  und  $G''$  in der gemessenen Zeit nicht bestimmt werden. Zusätzlich wird die Schubspannungsamplitude im Bereich der Belastung von  $\tau = 5$  Pa bis  $\tau = 50$  Pa variiert, um den Einfluss der Belastungsstärke auf die Struktur- und Erholungsphasen ( $\tau = 0,2$  Pa) zu untersuchen. Die Belastungsdauer beträgt 30 s. In Abb. 4.31 zeigt sich der Abfall der Struktur- und Erholungsphasen mit steigender Schubspannungsamplitude  $\tau_{\text{Belastung}}$ . Bei  $\tau_{\text{Belastung}} = 5$  Pa wird die innere Struktur der Suspension kaum beeinflusst. Nach  $t_{\text{Erholung}} = 200$  s liegt die Erholung bei 98 %. Verdoppelt sich die Schubspannungsamplitude, wird nur noch 61 % des ursprünglichen Wertes des Speichermoduls erreicht.

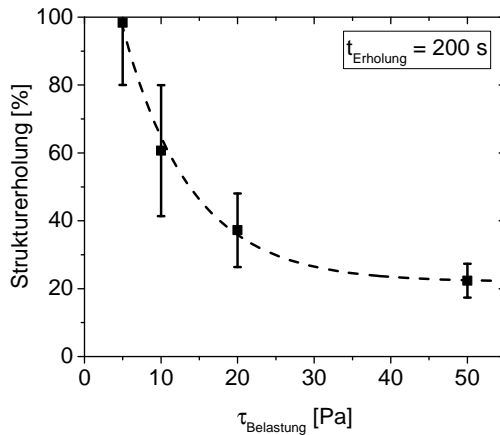


Abbildung 4.31: Strukturерholung in Abhängigkeit von der Belastungsamplitude ( $\Phi = 60 \text{ Vol.-%}$ ,  $w_{\text{Disp}} = 2 \text{ mg/m}^2$ ,  $c_{\text{NWB}} = 10 \text{ Vol.-%}$ )

## 4.2 Lösungsmittelbasierte Suspension (T-Suspension)

Die Entwicklung der lösungsmittelbasierten Suspensionen im vorherigen Abschnitt zeigt, dass der Dispergator einen großen Einfluss auf die Rheologie und die Packung der Grünsichten hat. Um zu demonstrieren, dass der Dispergator die gleiche Wirkungsweise bei einer anderen Pastenzusammensetzung zeigt, wird eine angepasste Rezeptur für eine Siebdruckpaste aus der Literatur verwendet (Abschnitt 2.5). Es werden ebenfalls die Fließeigenschaften der Suspension und die Konturtreue und Kantenausbildung der Schichten untersucht. Der Siebdruck erfolgt mit den in Abschnitt 3.7 vorgegebenen Parametern.

## 4.2.1 Einfluss des Dispergators auf die Rheologie

Um die Wirkungsweise des Dispergators zu untersuchen, wird dieselbe Feststoffkonzentration ( $\Phi = 55$  Vol.-%) wie beim System mit dem kommerziellen Siebdruckmedium KD2928 eingesetzt. Des Weiteren wird ein Bindergehalt (EC) von 3 Vol.-% bezogen auf das Gesamtvolumen der Paste verwendet. Die Kurven in Abb. 4.32 zeigen die Änderung der Viskosität in Abhängigkeit des Dispergatorgehaltes.

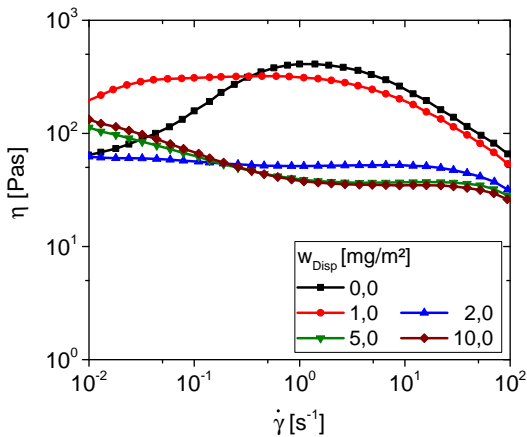


Abbildung 4.32: Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Viskositätskurven der T-Suspension ( $\Phi = 55$  Vol.-%,  $c_{EC} = 3$  Vol.%)

Ohne Zugabe eines Dispergators tritt bei der Suspension ein scherverdickendes Verhalten bis zu einer Scherrate von  $20 \text{ s}^{-1}$  auf. Durch die Zugabe von  $1 \text{ mg/m}^2$  Dispergator erhöht sich die Viskosität bei niedrigen Scherraten, jedoch ist noch kein Absenken der Viskosität bei hohen Scherraten erkennbar. Durch das Hinzufügen von  $2 \text{ mg/m}^2$  Dispergator sinkt die Viskosität deutlich von  $400 \text{ Pas}$  auf  $50 \text{ Pas}$  ab und es tritt ein newtonsches Fließverhalten auf. Bei einem Dispergatorgehalt  $w_{Disp} = 5 \text{ mg/m}^2$  und  $w_{Disp} = 10 \text{ mg/m}^2$  verhält sich die Suspension strukturviskos.



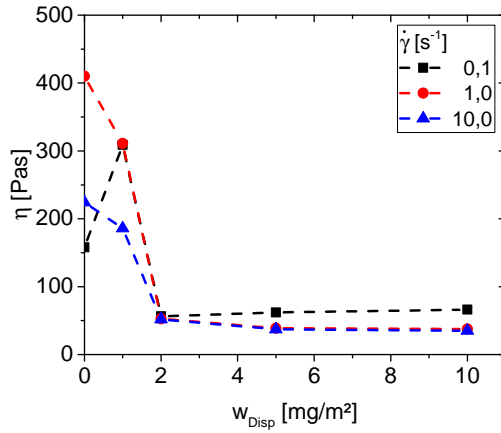


Abbildung 4.33: Viskosität in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt für die T-Suspension ( $\Phi = 55$  Vol.-%).

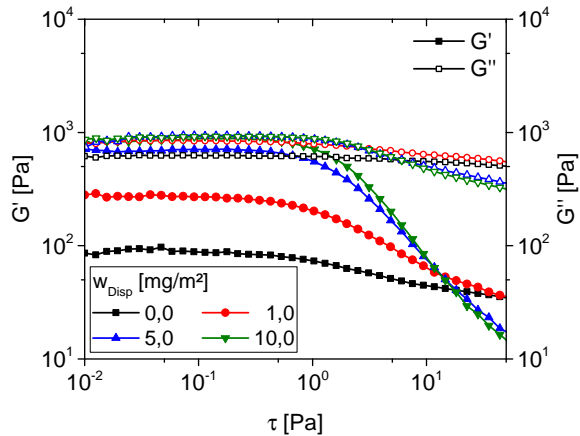


Abbildung 4.34: Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude bei verschiedenen Dispergatorgehalten ( $\Phi = 55$  Vol.-%)

In Abb. 4.33 ist die Viskosität in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt dargestellt. Für das Terpeneol-System ist das Viskositätsminimum bei 5 mg/m<sup>2</sup> Dispergator erreicht.

Die Wirkungsweise des Dispergators und der Aufbau des Netzwerkes wird durch Oszillationsmessungen genauer bestimmt. In Abb. 4.34 ist der Amplitudensweep ( $f = 3 \text{ Hz}$ ) für Dispergatorgehalte von 0 mg/m<sup>2</sup> bis 10 mg/m<sup>2</sup> dargestellt. Dabei werden der Speichermodul  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$  über der Schubspannungsamplitude  $\tau$  aufgetragen. Ohne und mit Dispergator gilt  $G' < G''$ , was einen deutlichen Unterschied zu der KD-Suspension darstellt. Wenn der Dispergatorgehalt von 0 mg/m<sup>2</sup> auf 10 mg/m<sup>2</sup> erhöht wird, steigt der Speichermodul jedoch an, während der Verlustmodul nahezu konstant bleibt. Es verringert sich außerdem der Phasenwinkel  $\delta$  von 80 ° auf 50 °. Bei Betrachtung des LVB ergibt sich eine kritische Schubspannungsamplitude von 1,1 Pa für einen Dispergatorgehalt von 10 mg/m<sup>2</sup>. Im Vergleich dazu zeigte die KD-Suspension eine ähnliche kritische Schubspannungsamplitude von 0,7 Pa (Abb. 4.4).

## 4.2.2 Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Rheologie

Die Zugabe des Dispergators ( $w_{Disp} = 5 \text{ mg/m}^2$ ) führt zu einer Verringerung der Viskosität, so dass der Feststoffanteil in der Suspension erhöht werden kann.

Die Viskositätskurven in Abb. 4.35 zeigen den Anstieg der Viskosität mit zunehmenden Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Scherrate. Die Suspensionen weisen ein leicht strukturviskoses Fließverhalten auf. Bei hohen Feststoffkonzentrationen ( $\Phi > 55 \text{ Vol.-%}$ ) ist ein Abfall der Viskosität ab einer Scherrate von 30 s<sup>-1</sup> zu erkennen.

Der Netzwerkbildner, der in Abschnitt 4.1.3 eine deutliche Verbesserung der Strukturviskosität durch den Anstieg der Viskosität bei niedrigen Scherraten beim KD2928-System induziert, zeigt keinen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften beim Terpeneol-System. Er wird daher als Additiv für diese Siebdruckpasten nicht verwendet.

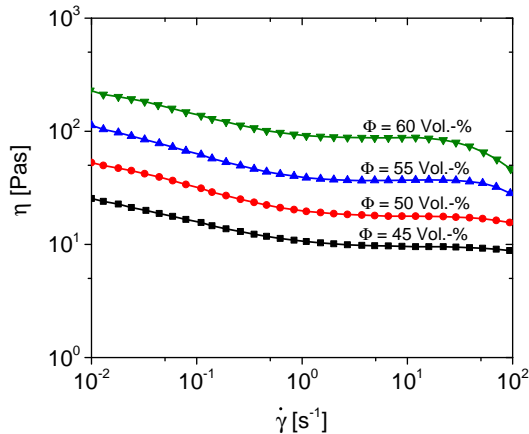


Abbildung 4.35: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Viskositätskurven ( $w_{Disp} = 5 \text{ mg/m}^2$ )

### 4.2.3 Schichttopografie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Die untersuchten Siebdruckpasten werden auf Stahlsubstrate gedruckt und bei 80 °C für 30 min getrocknet. Der Einfluss des Dispergatorgehaltes bei einem Feststoffgehalt von 55 Vol.-% auf die Schichtkontur ist in Abb. 4.36 dargestellt. Ohne Dispergator liegt die maximale Schichthöhe bei etwa 130  $\mu\text{m}$  und sinkt durch die Zugabe des Additivs auf ungefähr 115  $\mu\text{m}$  ab. Allerdings kann durch das Absinken der Viskosität die Suspension nach dem Druck mehr verlaufen, so dass Unebenheiten in der Filmoberfläche ausgeglichen werden können, aber die Schichtbreite von 3,0 mm auf 3,2 mm zunimmt. Ohne Dispergator entsteht eine deutliche Vertiefung in der Mitte der Schicht.

In Abb. 4.37 ist der Einfluss des Feststoffgehaltes bei  $w_{Disp} = 5 \text{ mg/m}^2$  auf die Schichtkontur gezeigt. Durch die Zugabe des Dispergators kann der Feststoffgehalt bis auf 60 Vol.-% erhöht werden. Die Schichthöhe beträgt 123  $\mu\text{m}$  und die Schichtbreite sinkt von 3,7 mm bei einer Feststoffkonzentration von

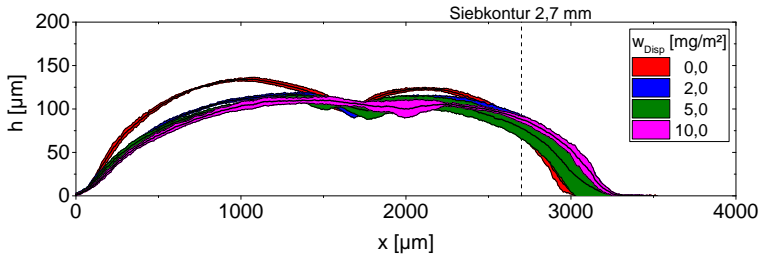


Abbildung 4.36: Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Schichtkontur ( $\Phi = 55 \text{ Vol.-%}$ )

45 Vol.-% auf 3,1 mm ab. Daraus ergibt sich, dass die Kantenschärfe und Konturtreue deutlich zunimmt. Unebenheiten auf der Schichtoberfläche sind auch bei einem hohen Feststoffgehalt noch leicht zu erkennen.

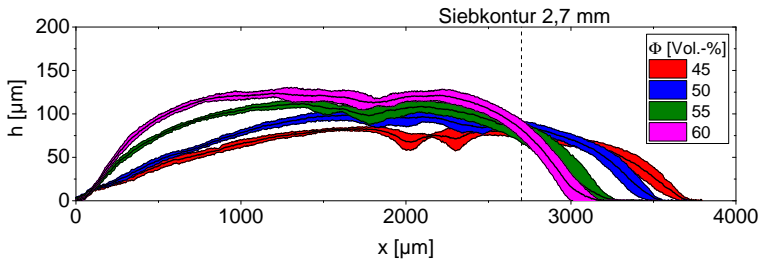


Abbildung 4.37: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Schichtkontur ( $w_{\text{Disp}} = 5 \text{ mg}/\text{m}^2$ )

Aus der Untersuchung der gedruckten Grünsichten und der rheologischen Messungen lässt sich eine vielversprechende Zusammensetzung der Terpeneol-Siebdruckpaste ermitteln:

- Feststoffgehalt  $\Phi = 60 \text{ Vol.-%}$
- Bindergehalt  $c_{\text{Bind}} = 3 \text{ Vol.-%}$
- Dispergatorgehalt  $w_{\text{Disp}} = 5 \text{ mg}/\text{m}^2$

Mit dieser Zusammensetzung lassen sich konturtreue und reproduzierbare Schichten drucken, die eine schmale Trocknungsrinne aufweisen. Jedoch wird diese nicht weiter angepasst, da lediglich die Auswirkung des Dispergators auf den theoretischen Grenzfeststoffgehalt gezeigt werden sollte. Die maximale Schichthöhe beträgt ungefähr 120  $\mu\text{m}$  und die Schichtbreite 3,1 mm.

#### **4.2.4 Einfluss der Zusammensetzung auf die Partikelanordnung**

Die nachfolgenden Lasermikroskopaufnahmen zeigen den Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Partikelanordnung der gedruckten Schicht bei einem Dispergatorgehalt von 5  $\text{mg}/\text{m}^2$ .

Auf der linken Seite ist das Lasermikroskopbild gezeigt und auf der rechten Seite ein Falschfarbenbild, das die Inhomogenitäten in der Schicht verdeutlichen soll (Höhenprofil: blau entspricht dabei  $-10 \mu\text{m}$  und rot entspricht  $+10 \mu\text{m}$ ). Die Verbesserung der Packungshomogenität durch die Steigerung der Feststoffkonzentration ist gut erkennbar. Bei einem Feststoffanteil von 45 Vol.-% (Abb. 4.38) sind vereinzelt Lücken zwischen den Glaspartikeln sichtbar, die auf eine inhomogene Anordnung hinweisen. Die größeren Zwischenräume könnten beim anschließenden Lötprozess zur Porenbildung führen.

Für einen Feststoffgehalt von 55 Vol.-% (Abb. 4.39) und 60 Vol.-% (Abb. 4.40) sind die Partikel dicht aneinander gepackt und es sind nahezu keine Zwischenräume mehr sichtbar.

Der Querschnitt der Schicht mit 55 Vol.-% Feststoffgehalt kann in der REM-Aufnahme in Abb. 4.41 betrachtet werden. Durch die Präparation mit der Rasierklinge lösen sich einige Partikel aus der Schicht und bleiben auf dem Stahlsubstrat liegen. Die hergestellte Grünschicht haftet ausreichend auf dem Stahlsubstrat, ist stabil und weist eine relativ ebene Oberfläche auf.

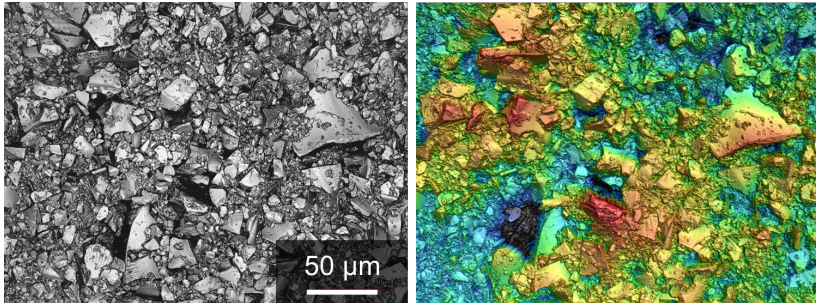


Abbildung 4.38: Partikelanordnung der Grünsicht mit 45 Vol.-% Feststoff

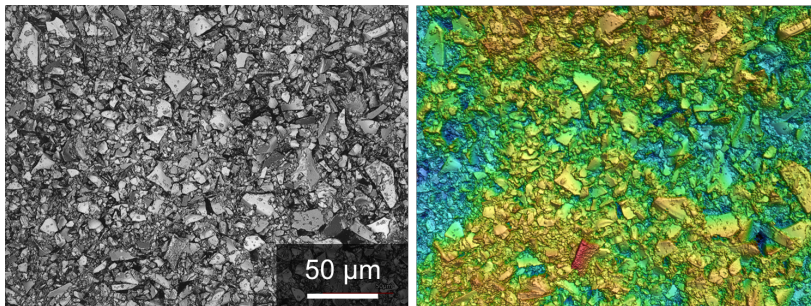


Abbildung 4.39: Partikelanordnung der Grünsicht mit 55 Vol.-% Feststoff

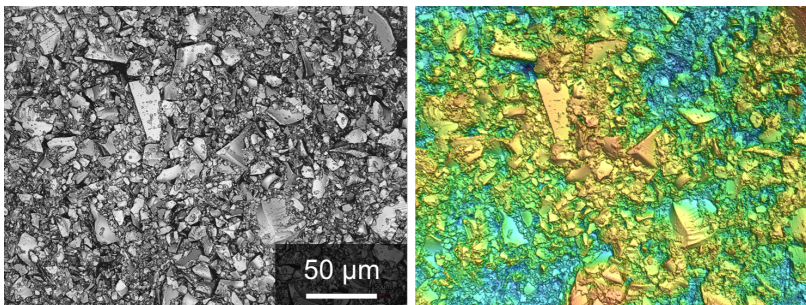


Abbildung 4.40: Partikelanordnung der Grünsicht mit 60 Vol.-% Feststoff

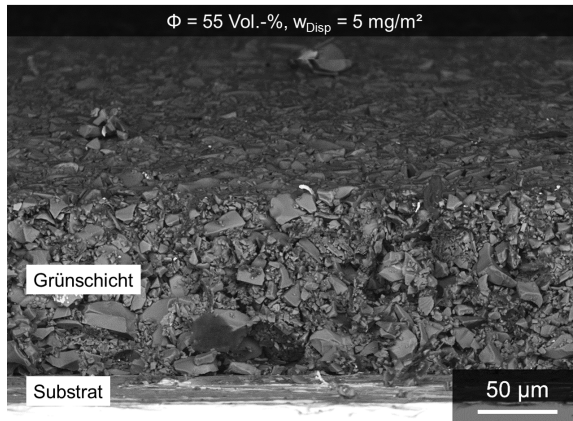


Abbildung 4.41: REM-Bild der Grünschicht mit Terpineol als Medium

### 4.3 Wasserbasierte Suspension (W-Suspension)

Wasserbasierte Suspensionen sind deutlich umweltfreundlicher, geruchsärmer und kostengünstiger als die bisher vorgestellten, lösungsmittelbasierten Systeme. Es fallen Absaugungs- und Brandschutzvorrichtungen weg. Jedoch stellen die hohe Oberflächenspannung des Wassers, die zu Benetzungsproblemen auf dem Substrat führen kann und die hohe Verdampfungswärme, die zum erschwerten Trocknungsverhalten beiträgt, große Herausforderungen für die Suspensionsentwicklung dar. Weitere Schwierigkeiten sind die Schaumbildung, die Dispergierung von feineren Pulvern und die Gefahr der Rissbildung während des Trocknungsprozesses. Für die wasserbasierten Suspensionen wird Glas 2 verwendet (Tabelle 3.4). Der Wechsel von Glas 1 zu Glas 2 resultiert daraus, dass von Glas 1 nicht mehr ausreichend vorhanden war, um eine komplette Versuchsreihe durchzuführen. Um die Vergleichbarkeit der Versuche mit den wasserbasierten Pasten sicher zu stellen, wird Glas 2 verwendet, von dem eine komplette Charge zur Verfügung stand. Es weist ähnliche Partikeleigenschaften (spezifische Oberfläche und Partikelgrößenverteilung) wie Glas 1 auf.

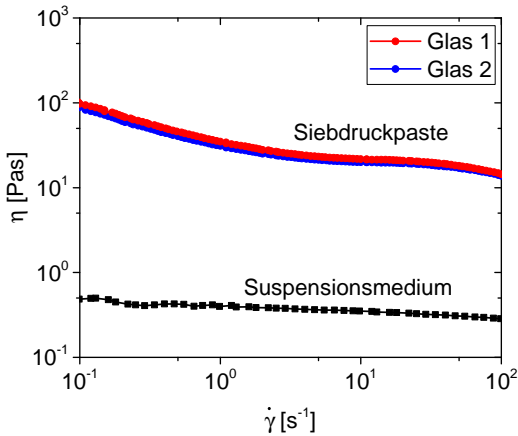


Abbildung 4.42: Viskositätskurven des Suspensionsmediums und der KD-Suspension zur Verdeutlichung des ähnlichen Verlaufs beider Ausgangsgläser

Bei der Bestimmung des Fließverhaltens des KD-Systems in Abb. 4.42 werden nahezu dieselben Viskositätswerte erzielt. Die Änderung der Glaszusammensetzung hat keinen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften und die Schichttopografie.

### 4.3.1 Verbesserung der Eigenschaften durch gezielte Binderauswahl

Für die Stabilisierung der Glaspartikel im Wasser werden drei unterschiedliche Cellulosen ausgewählt: HEC, HPC, MHPC (nähere Beschreibung in Abschnitt 2.3.2). Die hergestellten Suspensionen werden anhand ihrer Rheologie und des Benetzungsverhaltens charakterisiert. Zusätzlich werden mit Hilfe der Schichteigenschaften Unterschiede bei den untersuchten Cellulosen herausgearbeitet.



### **Einfluss verschiedener Cellulosen auf die Rheologie**

Das rheologische Verhalten der Suspensionen in Abhängigkeit von der Scherrate ist in Abb. 4.43 dargestellt. Der Bindergehalt  $c_{Bind}$  beträgt 3 Vol.-% bezogen auf den flüssigen Anteil der Suspension und der Feststoffgehalt  $\Phi$  liegt bei 40 Vol.-%. Die Cellulosen weisen nicht dieselbe Molekülmasse auf. Dies hat ebenfalls einen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften.

Alle Suspensionen zeigen ein strukturviskoses Verhalten, die Viskosität nimmt mit steigender Scherrate von  $0,01 \text{ s}^{-1}$  bis  $100 \text{ s}^{-1}$  um eine Größenordnung ab. Die MHPC zeigt den stärksten Abfall der Viskosität von 190 Pas auf 4 Pas, verglichen mit der HPC, bei der die Viskosität von 70 Pas auf 4 Pas abfällt. Die HEC weist einen Abfall von 120 Pas auf 8 Pas auf. Verglichen mit den KD-Suspensionen in Abb. 4.42 haben die wasserbasierten Suspensionen ein stärkeres strukturviskoses Verhalten. Bei niedrigen Scherrate wird eine ähnliche Viskosität von ungefähr 100 Pas erreicht. Bei hohen Scherraten hingegen zeigen die KD-Suspensionen ein Plateau in der Viskositätskurve, während bei den wasserbasierten Suspensionen die Viskosität weiter abnimmt.

Die viskoelastischen Eigenschaften der Cellulosen in Wasser werden anhand von Oszillationsmessungen betrachtet. Der Amplitudensweep bei 3 Hz in Abb. 4.44 zeigt, dass sich die Cellulosen entweder gelartig oder viskos verhalten (Abschnitt 2.4.5). Bei der MHPC ist  $G' > G''$  ( $\delta = 40^\circ$ ) bei Schubspannungsamplituden kleiner als 50 Pa, so dass das elastische Verhalten überwiegt. Die HEC und die HPC verhalten sich viskos, denn es gilt  $G' < G''$  ( $\delta > 45^\circ$ ) sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Schubspannungsamplituden.

### **Einfluss verschiedener Cellulosen auf die Benetzung**

Für die Entleerung der Siebmaschen beim Druckvorgang ist es wichtig, dass die Siebdruckpaste am Substrat haftet und dieses ausreichend benetzt. Nur unter diesen Voraussetzungen kann die Suspension komplett aus den Maschen austreten und die Schicht ihre Kontur nach dem Druckprozess erhalten. Zusätzlich zur Haftung sind noch weitere Kräfte während des Siebabsprunges wirksam. Beispielsweise sorgen Hohlräume unter den Siebfäden für einen Unterdruck, der die Paste aus den Maschen zieht [69].

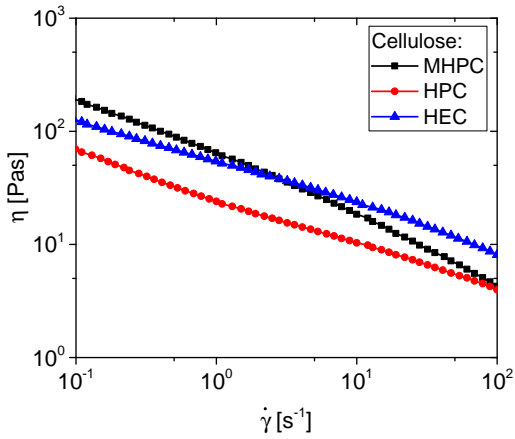


Abbildung 4.43: Viskositätskurven für die in Wasser gelösten Cellulosen ( $\Phi = 40$  Vol.-%,  $c_{Bind} = 3$  Vol.-%)

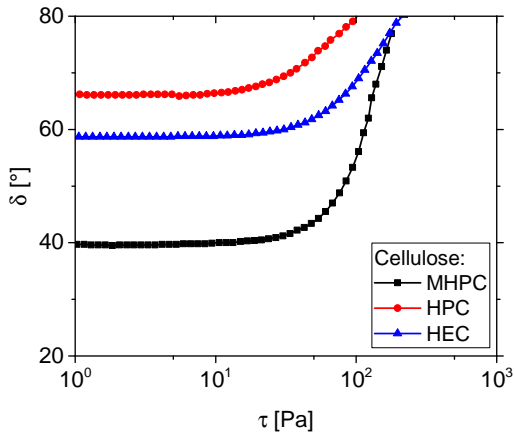


Abbildung 4.44: Amplitudensweep für die in Wasser gelösten Cellulosen ( $\Phi = 0$  Vol.-%,  $c_{Bind} = 3$  Vol.-%)

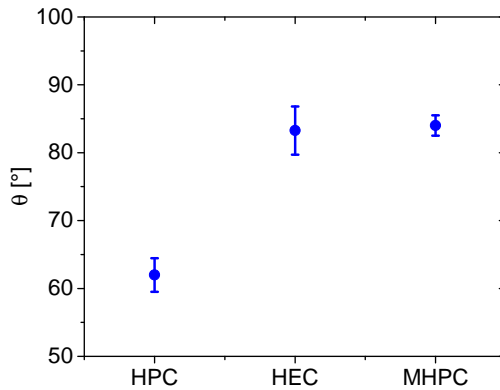


Abbildung 4.45: Abhängigkeit des Benetzungswinkels der Suspensionen von der zugegebenen Cellulose ( $\Phi = 40$  Vol.-%,  $c_{Bind} = 3$  Vol.-%)

Die Benetzung der Siebdruckpasten, in denen als Binder HEC, HPC oder MHPC enthalten sind, ist in Abb. 4.45 anhand des Kontaktwinkels  $\theta$  dargestellt. Sowohl die Suspension mit HEC als auch die mit MHPC als Binder weisen einen recht hohen Kontaktwinkel von  $83^\circ$  bzw.  $84^\circ$  auf, wodurch das Substrat weniger stark benetzt wird. Die Suspension mit der HPC als Binder hat einen geringeren Kontaktwinkel von  $62^\circ$ , der dem Kontaktwinkel von der KD-Suspension ( $\theta = 55^\circ$ ) nahekommt.

### **Einfluss verschiedener Cellulosen auf die Schichttopografie**

Die Ergebnisse aus den Rheologie- und Benetzungswinkel-Messungen spiegeln sich in der Topografie der Schichten wieder. Alle Suspension sind druckbar, zeigen jedoch eine unterschiedliche Qualität des Druckbildes (Abb. 4.46).

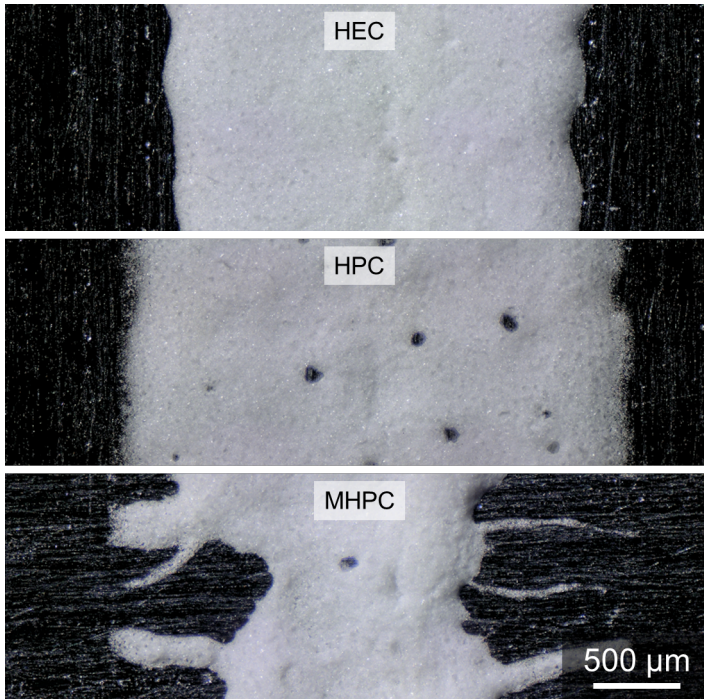


Abbildung 4.46: Lichtmikroskopaufnahmen der gedruckten Schichten mit unterschiedlichen Bindern ( $\Phi = 40$  Vol.-%,  $c_{\text{Bind}} = 3$  Vol.-%)

Mit HEC als Binder bildet die Suspension nach dem Druck eine homogene Schicht, die sich leicht zusammenzieht, wobei das Stahlsubstrat nicht ausreichend benetzt wird. Die Schichtbreite beträgt etwa 2,5 mm und die Schichthöhe erreicht 130  $\mu\text{m}$ . Es entsteht außerdem eine leichte Trocknungsrinne in der Mitte der Schicht. Bei der Verwendung von HPC als Binder zeigt sich eine deutlich bessere Konturtreue mit einer Breite von 2,7 mm, die der Kontur des Dias entspricht. Es kommt jedoch zur starken Blasenbildung beim Siebdurchgang, wodurch die Filmoberfläche uneben wird und in der Schicht viele Hohlräume entstehen. Aufgrund der homogenen Schichtoberfläche der HEC,

die kaum Löcher aufweist, und der guten Konturtreue der HPC wird eine Kombination der beiden Cellulosen in einer Suspension in Betracht gezogen. Dies führt jedoch nicht zu einer besseren Filmbildung. Die MHPC ist als Binder für die wasserbasierten Suspensionen nicht geeignet, da diese Suspension die Stahlsubstrate nicht ausreichend benetzt und sich die Schicht nach dem Druck zusammenzieht. Die mittlere Schichtbreite liegt nur bei ungefähr 2,1 mm. Aufgrund der guten Konturtreue und der ausreichenden Benetzung wird die HPC als Binder für die wasserbasierten Suspensionen ausgewählt. Durch die gezielte Zugabe von Additiven werden die Schichteigenschaften verbessert.

### 4.3.2 Einfluss des Entschäumers auf die Schichttopografie

Beim Siebdruck der Suspension mit HPC als Binder kommt es zur Blasenbildung ( $\Phi = 40$  Vol.-% und  $c_{HPC} = 3$  Vol.-%). Diese Blasenbildung soll durch die Zugabe eines umweltfreundlichen Entschäumers (Polymerentschäumer BYK-1740) reduziert werden.

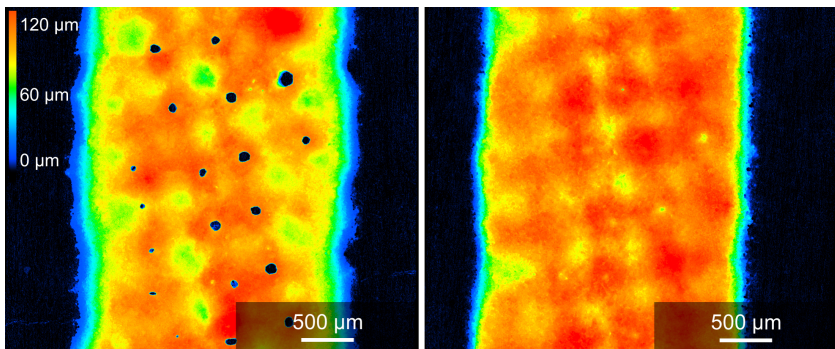


Abbildung 4.47: Höhenprofilbilder der wasserbasierten Schicht ohne (links) und mit Entschäumer (rechts)

Entschäumer verhindern die Entstehung von Schaum oder lösen bereits entstandenen Schaum auf. Der hier eingesetzte Entschäumer besteht aus schaumzerstörendem Rapsöl, Fettderivaten und hydrophoben Feststoffen. Die Fettderivate versuchen Tenside, die an der Blasenoberfläche sitzen, zu ersetzen und dadurch die Blasenbildung zu verhindern. Die hydrophoben Feststoffteilchen sollen zusätzlich zur Zerstörung der Luftblasen beitragen [11, 60]. Die positive Wirkungsweise des Entschäumers kann anhand der Lasermikroskopaufnahmen in Abb. 4.47 betrachtet werden. Durch die Zugabe von 0,5 Vol.-% Entschäumer bezogen auf das Gesamtvolumen der Suspension wird die Blasenbildung beim Siebdruck unterdrückt. Das rheologische Verhalten wird durch die Zugabe des Entschäumers nicht verändert.

### **4.3.3 Einfluss des Bindergehaltes auf die Rheologie**

Die Aufgabe des Binders ist es, in der Suspension eine Art Netzwerkstruktur aufzubauen, die die Sedimentation der Glaspartikel verhindert. Diese kann aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen vom Binder und dem Sauerstoff an der Oberfläche der Glaspartikel bestehen. Je nach Binderanteil und der dazugehörigen Ausbildung des Netzwerkes in der Suspension wird die Schichthöhe und das Ausgleichen der Schichtoberfläche nach dem Druckvorgang beeinflusst.

Die HPC ist bei Temperaturen unter 38 °C in Wasser löslich und scheidet sich aus der Lösung bei 40 °C bis 45 °C wieder aus. Dieses Verhalten konnte beim Suspensionsmedium durch Messungen am Rheometer bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen werden (Abb. 4.48). Das Suspensionsmedium zeigt oberhalb von 40 °C einen deutlichen Abfall der Viskosität und die Cellulose wird als weiße Anhäufung in der Flüssigkeit sichtbar. Es ist davon auszugehen, dass sich die Cellulose ausscheidet. Durch ein Herabsenken der Temperatur und erneutes Rühren kann die Cellulose wieder in der Suspension gelöst werden.

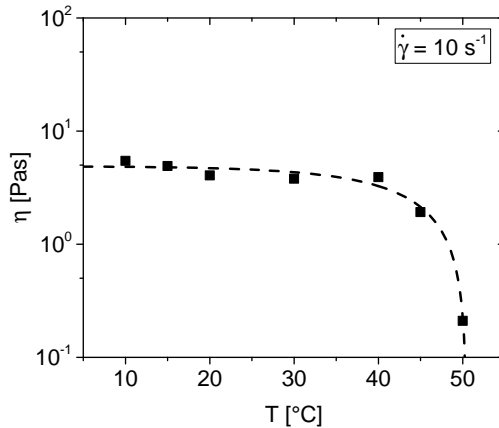


Abbildung 4.48: Viskosität bei verschiedenen Temperaturen mit HPC als Binder ( $\Phi = 0$  Vol.-%)

Der Einfluss des Bindergehaltes  $c_{HPC}$  von 2,0 Vol.-% bis 4,5 Vol.-% auf die rheologischen Eigenschaften wird bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% untersucht. Die Viskositätskurven in Abb. 4.49 zeigen einen Anstieg der Viskosität mit steigendem Binderanteil. Bei einem Bindergehalt unter 2 Vol.-% kommt es zur Sedimentation. Ein Binderanteil, der größer als 4,5 Vol.-% ist, resultiert in einer recht hohen Viskosität des Suspensionsmediums (Binder und Lösungsmittel), was mit einer gelartigen Konsistenz beschrieben werden kann. Bei der Verwendung von 2,0 Vol.-% Binder in Wasser ohne Feststoff entspricht die Viskosität der des kommerziellen Suspensionsmediums KD2928.

Ein wichtiger Einflussfaktor für das rheologische Verhalten ist die relative Molekülmasse  $M_{rel}$  des Binders. In dieser Arbeit werden drei Cellulosen mit verschiedenen Kettenlängen in Wasser eingerührt und als Suspensionsmedium verwendet (Tabelle 3.5).

Es werden Suspensionen mit einem Feststoffgehalt  $\Phi = 40$  Vol.-% und einem Bindergehalt  $c_{HPC} = 2$  Vol.-% hergestellt. Die Unterschiede im Fließverhalten sind aus Abb. 4.50 zu entnehmen. Bei einer niedrigen Molekülmasse liegt

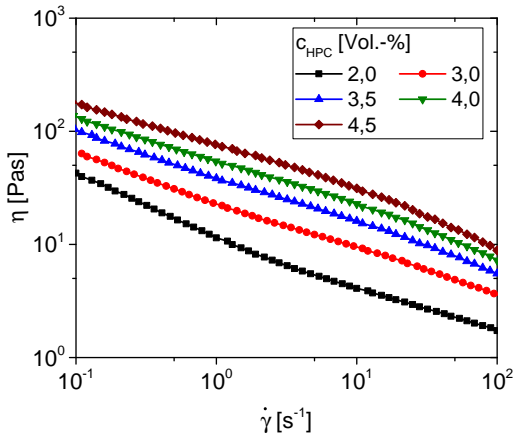


Abbildung 4.49: Einfluss des Bindergehaltes auf die Viskositätskurven ( $\Phi = 40$  Vol.-%)

die Viskosität unter 10 Pas und nimmt mit steigender Scherrate ab. Diese Suspension ist schwierig zu dispergieren, da der Feststoff im Wasser zu Boden sinkt. Daher weist die Suspension bei Scherraten kleiner als  $1 \text{ s}^{-1}$  Instabilitäten auf und die Viskositätskurve verläuft nicht homogen. Bei der mittleren Molekülmasse bleibt die Suspension stabil und zeigt ein strukturviskoses Verhalten. Der stärkste Viskositätsabfall über die Scherrate wird bei einer hohen Molekülmasse gemessen. Hier sinkt die Viskosität um etwa 400 Pas ab. Diese Suspension ist bei niedrigen Scherraten eher hochviskos und zeigt im Amplitudensweep einen hohen elastischen Anteil, so dass die Paste ein klebriges Verhalten aufweist.

In Abb. 4.51 ist die Viskosität in Abhängigkeit vom Bindergehalt bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  dargestellt. Für eine geringe Molekülmasse steigt die Viskosität nur leicht mit steigendem Bindergehalt an und liegt für  $c_{HPC} = 10$  Vol.-% unter 50 Pas. Bei einer hohen Molekülmasse hingegen liegt die Viskosität bei einem geringen Binderanteil von 2 Vol.-% über 100 Pas, was einen starken Einfluss auf die Druckbarkeit der Suspension hat.



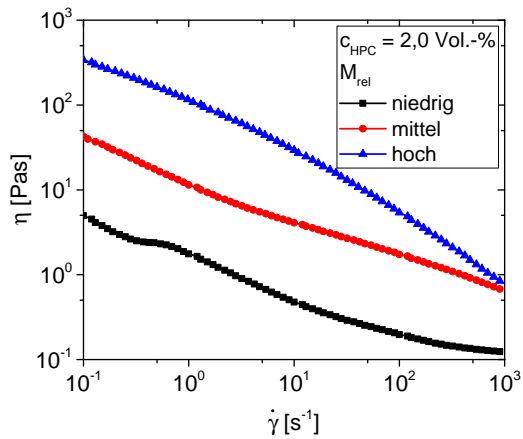


Abbildung 4.50: Einfluss der relativen Molekülmasse auf die Viskositätskurven ( $\Phi = 40$  Vol.-%,  $c_{HPC} = 2$  Vol.-%)

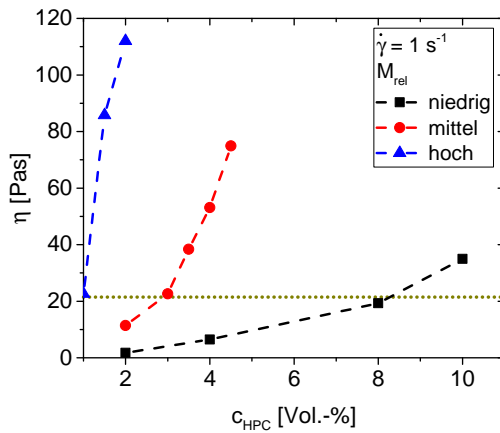


Abbildung 4.51: Abhängigkeit der Viskosität vom Bindergehalt für verschiedene Molekülmassen ( $\Phi = 40$  Vol.-%)

### 4.3.4 Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Rheologie

Für die wasserbasierten Suspensionen wird der Einfluss der Feststoffkonzentration auf das Fließverhalten bei einem Bindergehalt  $c_{HPC} = 2$  Vol.-% und  $c_{HPC} = 4$  Vol.-% untersucht.

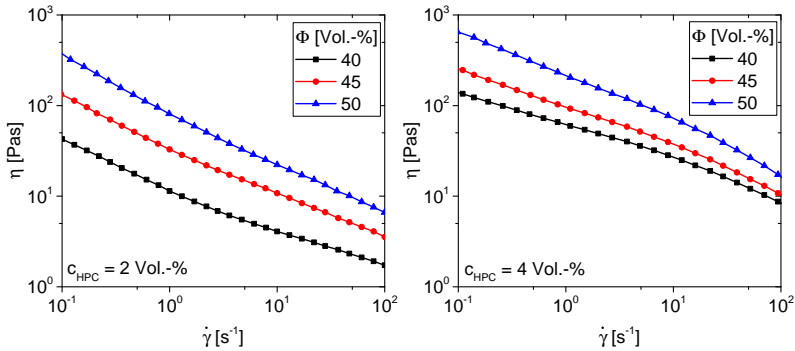


Abbildung 4.52: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Viskositätskurven mit  $c_{HPC} = 2$  Vol.-% (links) und  $c_{HPC} = 4$  Vol.-% (rechts)

Die rheologischen Eigenschaften geben Aufschluss über die maximal erreichbare Packungsdichte in der Grünschlamm. Die Viskositätskurven für einen Feststoffgehalt von 40 bis 50 Vol.-% sind in Abb. 4.52 abgebildet. Die Viskosität steigt mit erhöhtem Feststoffgehalt an. Sowohl bei  $c_{HPC} = 2$  Vol.-% als auch bei  $c_{HPC} = 4$  Vol.-% verhalten sich die Suspensionen strukturviskos. Bei  $c_{HPC} = 4$  Vol.-% liegen die Viskositätswerte höher als bei  $c_{HPC} = 2$  Vol.-%. Bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  wird die Viskosität für alle Feststoffkonzentrationen gemessen, aufgetragen und der theoretische Grenzfeststoffgehalt bestimmt (siehe Abb. 5.5 in Abschnitt 5.1.2).

### 4.3.5 Einfluss verschiedener Dispergatoren auf die Rheologie

Zur Verbesserung der Fließeigenschaften, auch in Bezug auf das Gleiten der Suspension durch die Siebmaschen, werden beim wasserbasierten System verschiedene Dispergatoren untersucht. Diese sollen die Fließeigenschaften verbessern, da die Partikel von den Dispergator-Molekülen umhüllt werden, wodurch diese separiert werden und somit leichter gegeneinander abgleiten können. Durch eine geringe Zugabemenge soll die Umweltverträglichkeit der Suspension möglichst erhalten bleiben.

Es werden vier verschiedene Dispergatoren untersucht (pH-Wert = 5). Da beim lösungsmittelbasierten System der Effekt des sterischen Dispergators sehr hoch ist, werden zunächst Disperbyk-190 und BYK-LP N 23054 hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit untersucht. Bei Disperbyk-190 handelt es sich um ein kommerzielles hochmolekulares Block-Copolymer, deren genaue Zusammensetzung nicht genannt ist. BYK-LP N 23054 besteht aus Polyacrylsäure als lineare Hauptkette, an die in gleichen Abständen gleich lange Seitenketten angebracht sind. Es handelt sich also um ein Kammpolymer, das die Partikel auf Abstand halten soll. Angesichts des wässrigen Systems werden außerdem zwei elektrosterische Dispergatoren der Firma Zschimmer & Schwarz in die Suspension eingebracht. Dolapix CA und Dolapix CE 64 sind synthetische, alkalifreie Polyelektrolyte, also anionische Dispergatoren. Die Dispergatoren haben, wie bei der lösungsmittelbasierten Suspension, keinen Einfluss auf die Rheologie des Suspensionsmediums ( $\Phi = 0$  Vol.-%) und wirken nur im Zusammenhang mit den Glaspartikeln. Daher werden diese in Bezug auf die Partikeloberfläche hinzugegeben.

Die eingesetzten Dispergatoren,  $w_{Disp} = 10 \text{ mg/m}^2$ , verändern die Viskositätskurven der wasserbasierten Suspensionen (Abb. 4.53) und ihre Wirkung hängt von der angelegten Scherrate ab. Durch die Zugabe von Disperbyk-190 sinkt die Viskosität nur leicht bei geringen Scherraten und steigt an bei hohen Scherraten. Somit ist dieser Dispergator für die Anwendung als Dispergiermittel ungeeignet. BYK-LP N23054 hat einen starken Effekt bei niedrigen Scherraten.

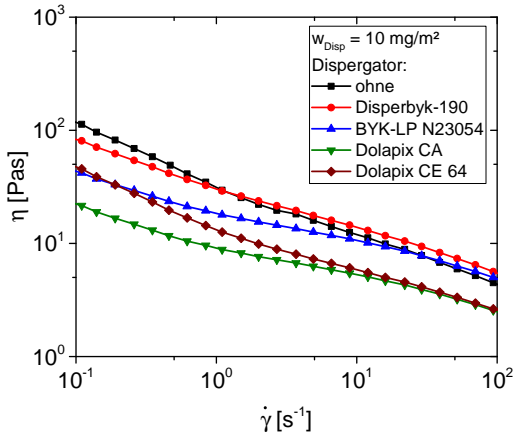


Abbildung 4.53: Einfluss der verschiedenen Dispergatoren auf die Viskositätskurven ( $\chi_{\text{HPC}} = 2 \text{ Vol.-%}$ ,  $\Phi = 45 \text{ Vol.-%}$ ).

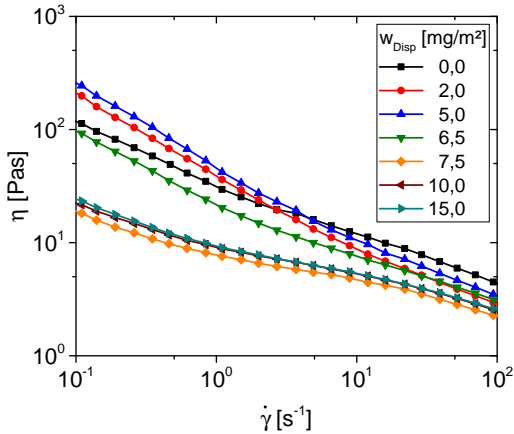


Abbildung 4.54: Einfluss des Dispergatorgehaltes von Dolapix CA auf die Viskositätskurven ( $\chi_{\text{HPC}} = 2 \text{ Vol.-%}$ ,  $\Phi = 45 \text{ Vol.-%}$ ).

Bei hoher Scherbelastung entspricht die Viskosität der der Suspension ohne Dispergator. Dolapix CA und Dolapix CE 64 verringern die Viskosität zusätzlich bei hohen Scherraten, so dass die Strukturviskosität erhalten bleibt und der Feststoffgehalt erhöht werden kann. Für die weiteren Versuche wird Dolapix CA verwendet, da dieser Dispergator bei einem pH-Wert von 5 den größten Effekt bezüglich der Viskositätsabsenkung zeigt.

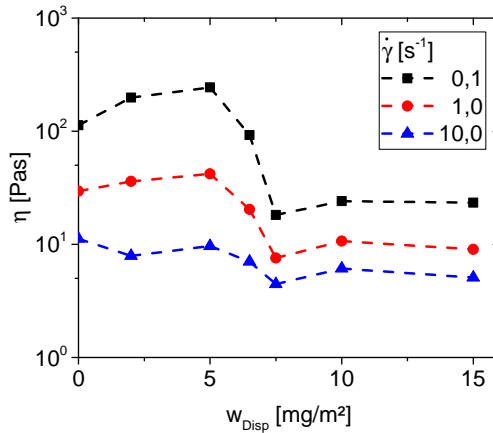


Abbildung 4.55: Viskosität in Abhängigkeit des Dispergatorgehaltes bei unterschiedlichen Scherraten ( $c_{HPC} = 2$  Vol.-%,  $\Phi = 45$  Vol.-%).

In Abb. 4.54 sind die Viskositätskurven in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt bei einem Feststoffgehalt von 45 Vol.-% und einem Bindergehalt von 2 Vol.-% dargestellt.

Bei einem Dispergatorgehalt  $w_{Disp} = 2$  mg/m<sup>2</sup> und 5 mg/m<sup>2</sup> steigt die Viskosität bei niedrigen Scherraten an und wird bei hohen Scherraten leicht abgesenkt. Durch eine Erhöhung auf  $w_{Disp} = 6,5$  mg/m<sup>2</sup> wird die Viskosität im gesamten Scherratenbereich verringert. Ab  $w_{Disp} = 7,5$  mg/m<sup>2</sup> sinkt die Viskosität deutlich ab und eine gute Stabilisierung der Partikel wird erreicht. Bei einem höheren Dispergatorgehalt wird wieder ein leichter Anstieg der Viskosität sichtbar. Diese Beobachtungen lassen sich durch Abb. 4.55 bestätigen.

Bei niedrigen Scherraten zeigt der Dispergator den stärksten Effekt, die Viskosität nimmt deutlich ab. Da eine hohe Strukturviskosität schon ohne Dispergator vorliegt, verringert dieser nur leicht die Viskosität bei hohen Scherraten. Das Viskositätsminimum liegt bei einem Dispergatorgehalt von  $7,5 \text{ mg/m}^2$ .

### **4.3.6 Schichttopografie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung**

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Binders und der Additive auf die Topografie der wasserbasierten Schichten betrachtet. In Abschnitt 4.3.3 und Abschnitt 4.3.2 wird beschrieben, dass durch die Zugabe eines Entschäumers und die passende Auswahl eines Binders (HPC mit einer mittleren Molekülmasse) reproduzierbare Schichten mit einem Feststoffgehalt von  $\Phi = 40 \text{ Vol.-%}$  gedruckt werden können.

Die Schichtprofile in Abb. 4.56 sind jeweils um  $100 \mu\text{m}$  in der Höhe verschoben und machen deutlich, dass der Binderanteil in einem geringen Maß die Schichtbreite, jedoch nicht die Schichthöhe bestimmt. Die Schichthöhe beträgt etwa  $105 \mu\text{m}$ , während mit steigendem Binderanteil die Schichtbreite von  $2,8 \text{ mm}$  auf  $2,6 \text{ mm}$  abnimmt. Bei einem niedrigen Binderanteil von  $2 \text{ Vol.-%}$  ist die Filmoberfläche am Rand inhomogener verglichen mit höheren Binderanteilen. Jedoch wird aus Beobachtungen des Siebvorganges deutlich, dass ein höherer Binderanteil für eine schnellere Trocknung im Sieb sorgt, so dass aufgrund der Reproduzierbarkeit eine Binderkonzentration von nur  $2 \text{ Vol.-%}$  favorisiert wird. Die Viskosität des Suspensionsmediums mit  $2 \text{ Vol.-%}$  Binder entspricht zudem der Viskosität des kommerziellen Siebdruckmediums KD2928 in Abb. 4.42.

Der Einfluss der relativen Molekülmasse (Tabelle 3.5) auf die Schichtkontur wird beispielhaft für zwei Bindergehalte in Abb. 4.57 untersucht. Die Suspension mit  $2 \text{ Vol.-%}$  Binder mit niedriger Molekülmasse bleibt nicht stabil, das Glaspulver sedimentiert, so dass diese nicht druckbar ist. Bei einer hohen Molekülmasse wird die Oberfläche inhomogener.

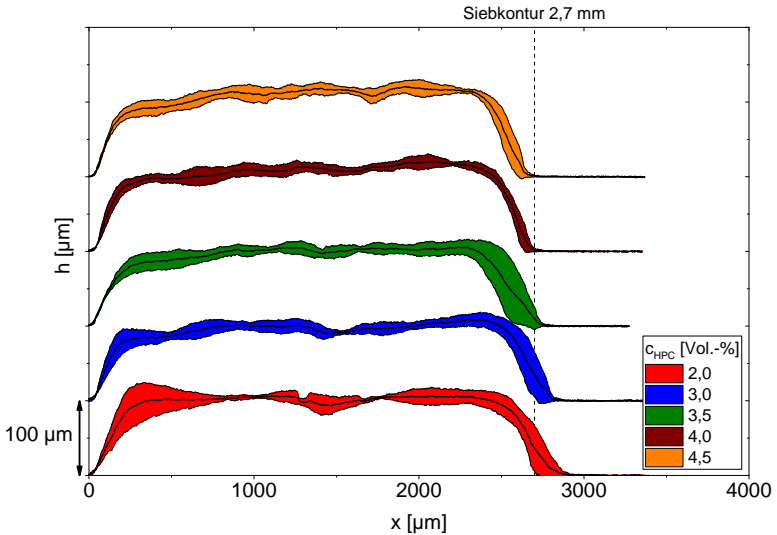


Abbildung 4.56: Einfluss des Bindergehaltes (HPC) auf die Schichtkontur ( $\Phi = 40$  Vol.-%, mittlere Molekülmasse)

Bei einem Binderanteil von 4 Vol.-% ist eine Herstellung des Suspensionsmediums mit der hohen Molekülmasse nicht möglich. Die Schichtoberfläche ist bei der niedrigen und mittleren Molekülmasse homogen, die Kantenausbildung ist bei der mittleren Molekülmasse stärker ausgeprägt, da die Suspension nach dem Druck nur wenig verläuft. Aufgrund der guten Schichteigenschaften der Suspensionen mit der mittleren Molekülmasse wird diese für die weiteren Versuche ausgewählt.

Abb. 4.58 verdeutlicht die oben genannten Ergebnisse. Der Bindergehalt wird für die jeweilige Molekülmasse so angepasst, dass eine ähnliche Viskosität erreicht wird (siehe horizontale Linie in Abb. 4.51). Aus den Viskositätswerten resultieren für die niedrige Molekülmasse ein Bindergehalt von 8 Vol.-%, für die mittlere Molekülmasse ein Bindergehalt von 3 Vol.-% und für die hohe Molekülmasse ein Bindergehalt von 1 Vol.-%. Bei der niedrigen Molekülmasse ist die Oberfläche homogen, es kommt kaum zur Blasenbildung, jedoch ist

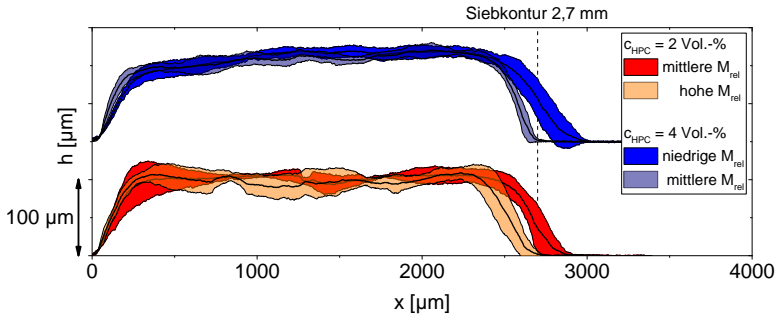


Abbildung 4.57: Einfluss der Molekülmasse auf die Schichtkontur ( $\Phi = 40 \text{ Vol.-%}$ )

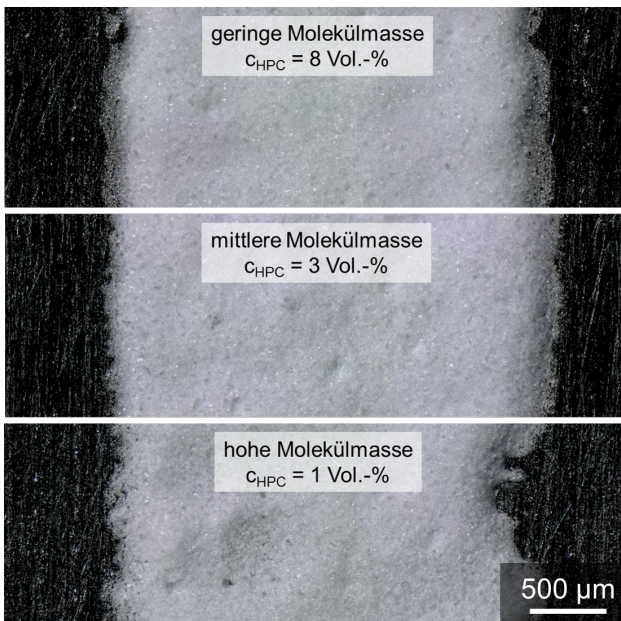


Abbildung 4.58: Lichtmikroskopaufnahmen der Schichten mit HPC verschiedener Molekülmassen als Binder angepasst auf eine Viskosität von etwa 20 Pas bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  ( $\Phi = 40 \text{ Vol.-%}$ )



die Kantenausbildung nicht ausreichend und die Ränder sind teilweise ausgefranst. Die mittlere Molekülmasse zeigt klare Ränder, eine hohe Konturtreue und die Oberfläche besitzt nur wenig Unebenheiten. Die hohe Molekülmasse ist als Binder für den Siebdruck ungeeignet, da sich die Schicht nach dem Druck zusammenzieht und trotz der Zugabe des Entschäumers während des Druckvorganges Blasen entstehen.

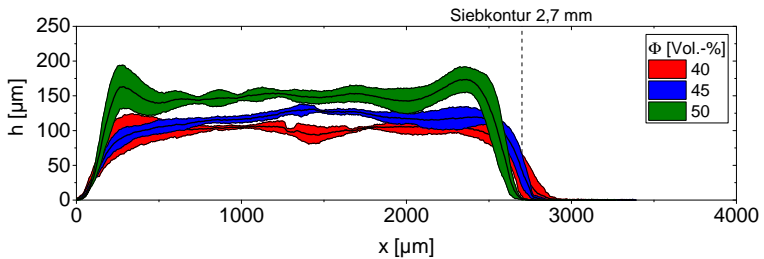


Abbildung 4.59: Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Schichtkontur ( $c_{HPC} = 2$  Vol.-%, mittlere  $M_{rel}$ )

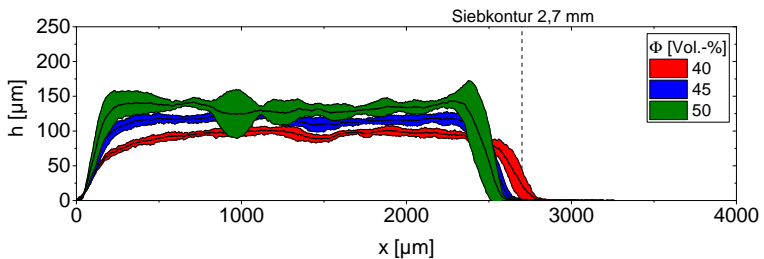


Abbildung 4.60: Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Schichtkontur ( $c_{HPC} = 4$  Vol.-%, mittlere  $M_{rel}$ )

Bei einem Binderanteil von  $c_{HPC} = 2$  Vol.-% (Abb. 4.59) und  $c_{HPC} = 4$  Vol.-% (Abb. 4.60) wird der Feststoffgehalt erhöht. Die erstellten Schichtprofile zeigen, dass sich der Feststoffgehalt stark auf die Druckbarkeit der Suspension auswirkt.

Bei einem niedrigen Feststoffgehalt ist für beide Bindergehalte bis 40 Vol.-% ein vollständiger Siebdurchgang zu beobachten. Die Suspension wird beim Fluten gut in den Siebmaschen verteilt und lässt sich mit der Druckkrakel auf das Substrat bringen. Die gedruckte Schichtbreite liegt mit etwa 2,8 mm nahe an der Siebkontur. Durch das geringe Verlaufen der Suspension ist eine scharfe Kantenausbildung gegeben. Bei  $c_{HPC} = 2$  Vol.-% kommt es zu einer leichten Trocknungsrinne. Bei höheren Feststoffgehalten  $\Phi > 45$  Vol.-% wird die Suspension nicht mehr ausreichend im Sieb verteilt und die Siebdruckpaste bleibt teilweise in den Siebmaschen hängen.

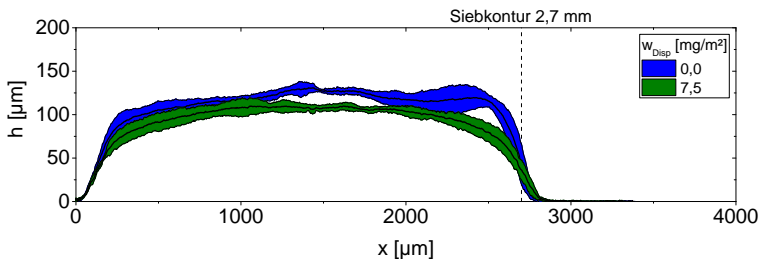


Abbildung 4.61: Einfluss des Dispergators Dolapix CA auf die Schichtkontur ( $\Phi = 45$  Vol.-%,  $c_{HPC} = 2$  Vol.-%, mittlere  $M_{rel}$ )

Angesichts der Rheologiemessungen ist davon auszugehen, dass der Dispergator die Druckbarkeit der Suspension verbessert. Durch die geringere Viskosität wird bei hohen Feststoffgehalten der Siebdurchgang erleichtert. Bei einer Dispergatorzugabe von  $w_{Disp} = 7,5$  mg/m<sup>2</sup> wird die Schichtoberfläche homogener und die Erhöhung auf der Druckseite verschwindet. (Abb. 4.61). Die Schichthöhe verringert sich von 135 µm auf 110 µm.

Der Einfluss des Dispergators auf die Schichtoberfläche kann anhand der Höhenprofilbilder in Abb. 4.62 betrachtet werden. Bei einem Dispergatoranteil von 2 mg/m<sup>2</sup> sind noch viele Unebenheiten auf der Filmoberfläche zu erkennen, die bei einem angepassten Dispergatoranteil von 7,5 mg/m<sup>2</sup> abflachen. Bei der Erhöhung des Feststoffgehaltes von 40 Vol.-% auf 50 bzw. 55 Vol.-% verschlechtert sich die Druckbarkeit, da sich die Suspension nicht vollständig

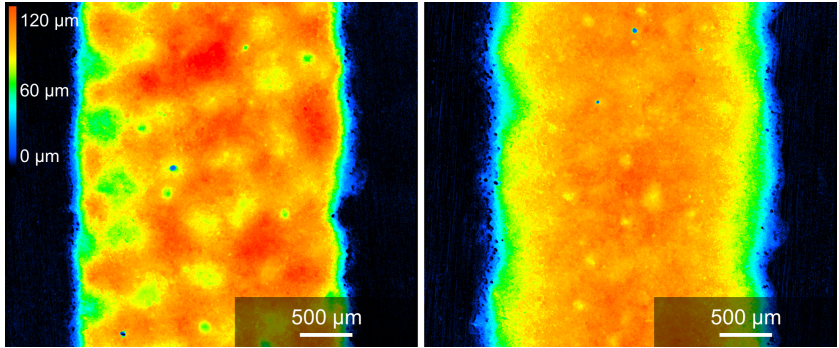


Abbildung 4.62: Höhenprofilbilder der wasserbasierten Schicht mit  $w_{Disp} = 2,0 \text{ mg/m}^2$  (links) und  $w_{Disp} = 7,5 \text{ mg/m}^2$  (rechts)

in die Siebmaschen füllen lässt (Abb. 4.63). Bei 50 Vol.-% entstehen an den Rändern Erhebungen. Bei 55 Vol.-% bleibt die Suspension direkt nach dem Druck stehen und verläuft nicht. Aus diesem Grund ist die komplette Siebstruktur in der Schicht sichtbar.

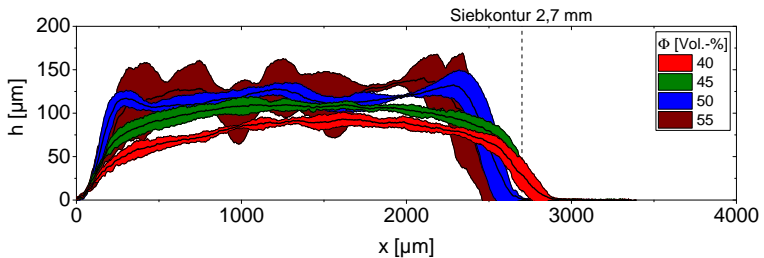


Abbildung 4.63: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Schichtkontur mit Dispergator Dolapix CA ( $w_{Disp} = 7,5 \text{ mg/m}^2$ , mittlere  $M_{rel}$ )

Aus den rheologischen Messungen der Suspensionen und den Schichtprofilen der gedruckten Grünsichten lässt sich folgende Zusammensetzung der wasserbasierten Siebdruckpaste festlegen:

- Feststoffgehalt  $\Phi = 45 \text{ Vol.-%}$

- Bindergehalt  $c_{Bind} = 2 \text{ Vol.-%}$  (HPC, mittlere Molekülmasse)
- Dispergatorgehalt  $w_{Disp} = 7,5 \text{ mg/m}^2$

Mit dieser Zusammensetzung lassen sich konturtreue und reproduzierbare Schichten drucken, die eine maximale Schichthöhe von  $110 \mu\text{m}$  und eine Schichtbreite von  $2,8 \text{ mm}$  haben. Die Schichthöhe ist abhängig von der Dicke der Siebbeschichtung. Da sich im Laufe der Arbeit die Beschichtung während des Druckprozesses mit den scharfkantigen Glaspartikeln abnutzt, muss die angegebene Schichthöhe im Vergleich zum lösungsmittelbasierten System vorsichtig betrachtet werden.

### 4.3.7 Einfluss der Zusammensetzung auf die Partikelanordnung

Die Packungsanordnung bei den wasserbasierten Suspensionen, bzw. Schichten, fällt deutlich weit-verteilter aus als bei den lösungsmittelbasierten Suspensionen.

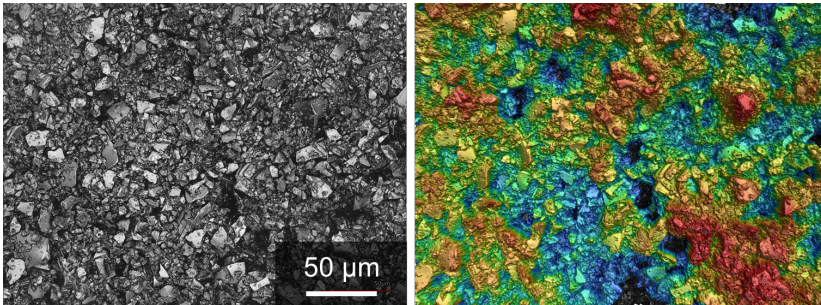


Abbildung 4.64: Partikelanordnung der Grünschicht mit 40 Vol.-% Feststoff und 2 Vol.-% Binder

Eine zunehmend homogen erscheinende Schicht mit steigendem Feststoffgehalt kann in Abb. 4.64 lasermikroskopisch betrachtet werden. Bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% sind viele Zwischenräume in der Schicht erkennbar,

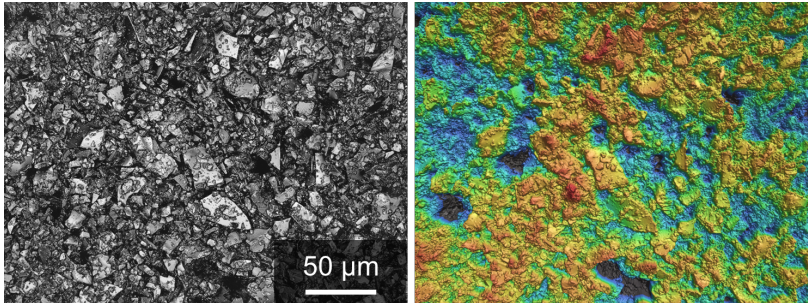


Abbildung 4.65: Partikelanordnung der Grünschicht mit 45 Vol.-% Feststoff, 2 Vol.-% Binder und  $7,5 \text{ mg/m}^2$  Dispergator

die durch die Erhöhung des Feststoffgehaltes auf 45 Vol.-% etwas verringert werden. Der Dispergator trägt zusätzlich zum Binder zur homogenen Verteilung der Partikel bei. Jedoch sind weiterhin Zwischenräume in der Schicht vorhanden (Abb. 4.65).

Ergänzend werden Querschnitte der wasserbasierten Schichten im REM betrachtet. Diese sind in Abb. 4.66 dargestellt. Der Binderanteil hat nur einen geringen Einfluss auf die Schichthöhe und die Verdichtung der Partikel. Bei 2 Vol.-% Binder liegt die Schichtdicke etwas über der mit 4 Vol.-% Binder.

Die Zugabe des Dispergators bei einem Feststoffanteil von 45 Vol.-% führt zu einer dichten und stabilen Schicht, jedoch verschlechtert sich die Anhaftung auf dem Stahlsubstrat und die Schichten lösen sich während dem Schnitt mit der Rasierklinge am Rand leicht ab. Die Grünschicht, bei der eine Suspension mit Dispergator verwendet wird, ist jedoch nach dem Siebdruck stabil und haftet gut auf dem Stahlsubstrat. Erst die mechanische Belastung mit der Rasierklinge verursacht Spannungen in der Schicht, so dass sich der Film vom Substrat löst. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit zeigt sich, dass hinsichtlich der Anwendung als Fügung die gedruckte Schicht zwischen zwei Substraten (Stahl-Stahl oder Stahl-Keramik) verlötet werden kann, so dass diese Ablösung für den Einsatz als Glaslotdichtung kein Problem darstellt.

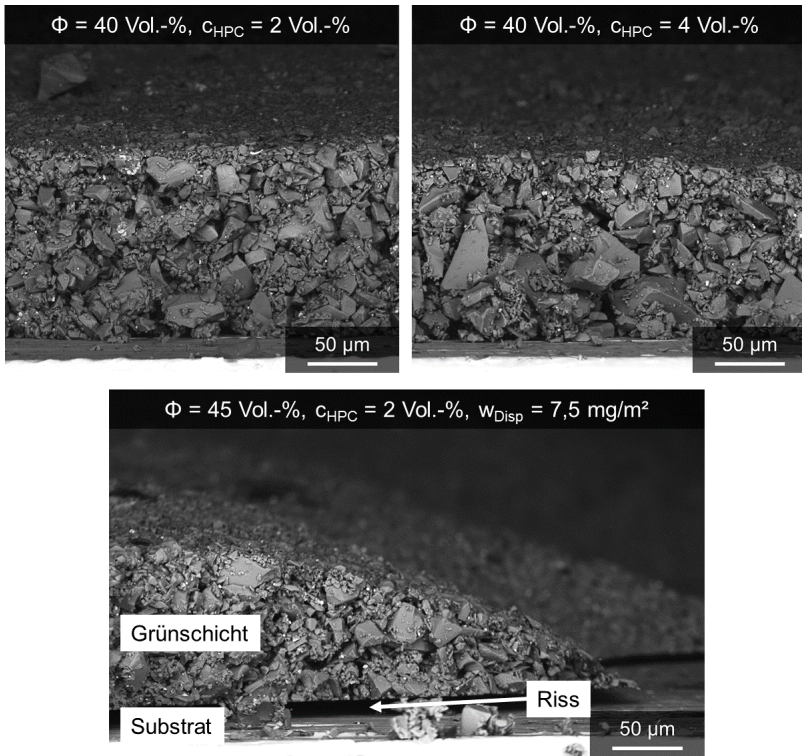


Abbildung 4.66: REM-Bilder der wasserbasierten Grünschichten bei verschiedenen Suspensionszusammensetzungen

### 4.3.8 Rheologische Kenngrößen der Siebdruckpaste

Die entwickelten, wasserbasierten Siebdruckpasten werden anhand von weiteren rheologischen Messungen charakterisiert und verglichen:

1. Variation der Scherbelastung anhand der Charakterisierung im Sprungversuch

## 2. Untersuchung der Strukturholung durch die Verwendung des Zeitsweep-Tests

Diese Messprogramme geben Aufschluss über die Einsetzbarkeit der Suspension und deren Erholung nach einer Scherbelastung, wie sie während des Siebdruckprozesses vorliegt.

### Einfluss der Scherrate auf die Suspensionsstabilität

In Anlehnung an Abschnitt 4.1.7 wird für die wasserbasierten Suspensionen mit einem Binderanteil von 2 Vol.-% und 4 Vol.-% ein mehrfacher Sprungversuch durchgeführt (Abb. 4.67) und die Graphen anhand des Structure-Recovery-Index (SRI) nach Gleichung 4.3 ausgewertet. Die Suspensionen zeigen einen starken Wiederaufbau nach der Scherbelastung. Bei einer Schergeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$  beträgt der SRI 0,62 ( $c_{HPC} = 2 \text{ Vol.-%}$ ) und bei einer hohen Schergeschwindigkeit von  $100 \text{ s}^{-1}$  beträgt dieser 1,42. Bei einem Bindergehalt von 4 Vol.-% liegen die Werte mit 0,41 für  $1 \text{ s}^{-1}$  und 1,32 für  $100 \text{ s}^{-1}$  etwas niedriger.

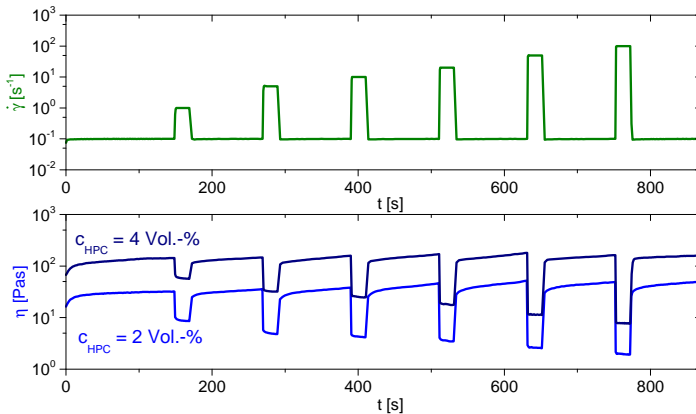


Abbildung 4.67: Absenkung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate ( $\Phi = 40 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{HPC} = 2$  und  $4 \text{ Vol.-%}$ )

Es zeigt sich bei den wasserbasierten Suspensionen ein schneller Strukturaufbau, der darauf hinweist, dass Oberflächenrauigkeiten in der Schicht nicht so schnell ausgeglichen werden können. Jedoch wird dadurch ein Verlaufen der Schichtkanten verhindert.

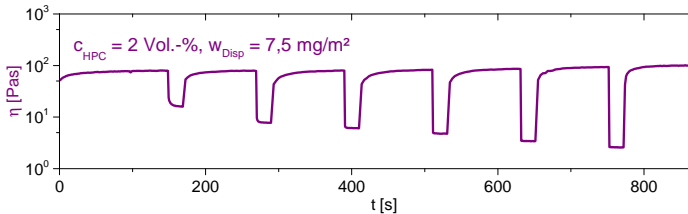


Abbildung 4.68: Absenkung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate ( $\Phi = 45$  Vol.-%,  $c_{HPC} = 2$  Vol.-%,  $w_{Disp} = 2$  mg/m<sup>2</sup>)

Durch die Zugabe des Dispergators läuft die Strukturerholung langsamer ab (Abb. 4.68). Die eckige Form der Erholungskurve wird runder, so dass Inhomogenitäten in der Schichtoberfläche weniger werden. Bei einem Feststoffanteil von 45 Vol.-% liegt die Kurve unterhalb der Kurve mit dem hohen Binderanteil. Des Weiteren erhöht sich der SRI. Bei einer Schergeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$  beträgt er 0,69 und bei  $100 \text{ s}^{-1}$  1,59.

### Einfluss der Belastungsdauer und -amplitude auf die Strukturerholung

Durch den Sprungversuch konnte die Erholung der wasserbasierten Suspension nach einer Scherbelastung gezeigt werden. Um die Vorgänge innerhalb der aufgebauten Suspensionsstruktur zu untersuchen, können Oszillationsmessungen äquivalent zum lösungsmittelbasierten System durchgeführt werden. Der Zeitsweeptest gibt die Erholung des Speicher- und Verlustmoduls an und der Einfluss der Belastungsdauer und -amplitude wird bestimmt.

Abb. 4.69 zeigt den Zeitsweeptest der Suspensionen mit einer Schubspannungsamplitude  $\tau = 50$  Pa für eine Belastungsdauer  $t_{Belastung}$  von 30 s, 60 s und



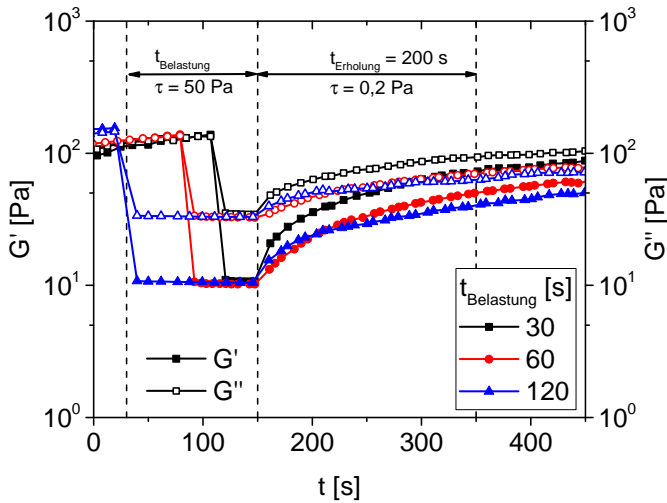


Abbildung 4.69: Struktur- und Erholungsmodul bei  $f = 3$  Hz in Abhängigkeit von der Belastungsdauer ( $\Phi = 45$  Vol.-%,  $c_{\text{HPC}} = 2$  Vol.-%,  $w_{\text{Disp}} = 7,5$  mg/m<sup>2</sup>). Alle Messungen sind zur Vergleichbarkeit auf den Start der Erholungsphase angepasst dargestellt.

120 s. Die Erholung findet bei einer Schubspannungsamplitude von  $\tau = 0,2$  Pa statt. Bei einer Belastungsdauer von 30 s wird die Suspensionsstruktur nur leicht belastet und der Speicher- und Verlustmodul steigen schnell wieder an. Nach einer Zeit  $t_{\text{Erholung}} = 200$  s beträgt die Erholung  $R$  (siehe Gleichung 4.4) des Speichermoduls 59 %.

Durch die Verdoppelung der Belastungsdauer auf 60 s verzögert sich die Erholung, so dass diese nach 200 s erst bei 40 % liegt. Eine weitere Verlängerung der Belastungsdauer auf 120 s führt zu einer noch langsameren Struktur- und Erholungsmodul; es überwiegt ein viskoses Verhalten der Suspension.

Zusätzlich wird die Schubspannungsamplitude auf  $\tau = 5$  Pa verringert, um den Einfluss der Belastungsstärke auf die Struktur- und Erholungsmodul ( $\tau = 0,2$  Pa) zu untersuchen. Die Belastungsdauer beträgt 30 s. Obwohl sich die Belastungsamplitude

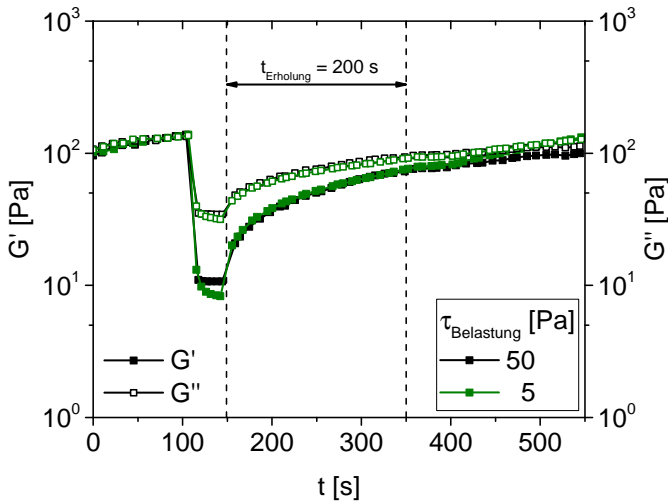


Abbildung 4.70: Struktur- und Modulerholung bei  $f = 3$  Hz in Abhängigkeit von der Belastungsamplitude ( $\Phi = 45$  Vol.-%,  $c_{HPC} = 2$  Vol.-%,  $w_{Disp} = 7,5$  mg/m<sup>2</sup>)

verringert, erhöhen sich der Speicher- und Verlustmodul nicht. In Abb. 4.70 zeigt sich außerdem, dass sich die Erholung bei geringerer Schubspannungsbelastung kaum verändert. Nach  $t_{Erholung} = 200$  s liegt die Erholung bei 62 %, was leicht höher als bei  $\tau = 50$  Pa ist.

## 4.4 Anwendbarkeit der entwickelten Suspensionen auf Bauteilen

Die hergestellten und rheologisch angepassten Siebdruckpasten (lösungsmittelbasiert sowie wasserbasiert) zeigen eine gute Druckbarkeit auch auf Bauteilen, die für den Bau eines SOFC-Stacks verwendet werden. Der Siebdruck

der Bauteile erfolgt bei der *EtringKlinger AG* an einer größeren, halbautomatischen Siebdruckanlage. Die bedruckten Substrate werden bei 80 °C für 30 min getrocknet.

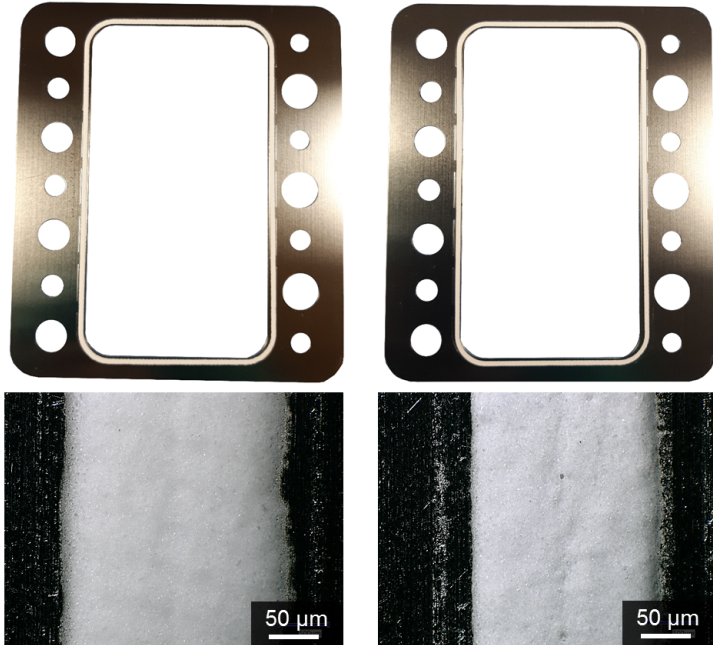


Abbildung 4.71: Bedruckte SOFC-Bauteile mit lösungsmittelbasierter (links) und wasserbasierter Suspension (rechts), lichtmikroskopischer Ausschnitt zur Verdeutlichung des Druckbildes (unten)

Die durch die Vertiefungen im Bauteil vorgegebene Schichtbreite und die daraus resultierende Siebkontur ist 2,0 mm. In Abb. 4.71 sind Fotos und Lichtmikroskopaufnahmen von zwei Fensterblechen mit aufgedruckter Schicht gezeigt. Die lösungsmittelbasierte Schicht zeigt eine deutlich homogenere Oberfläche und die Kontur (Schichtbreite 2,2 mm) verläuft ein wenig mehr als bei der wasserbasierten Schicht. Diese weist eine Schichtbreite von 1,9 mm,

scharfe Kanten, jedoch auch ein paar Unebenheiten auf der Oberfläche auf. Die Schichthöhen liegen bei ungefähr 150  $\mu\text{m}$  für die lösungsmittelbasierte Suspension und bei etwa 115  $\mu\text{m}$  für die wasserbasierte Suspension. Dieselbe Schichttopografie ist bei der Verwendung von Q50-Substraten und der kleineren Labor-Siebdruckanlage messbar (Abschnitt 4.1.5 und Abschnitt 4.3.6).

## 4.5 Lötprozess

Für die Herstellung von Stahl-Keramik-Verbunden werden die hergestellten Suspensionen auf Stahl-Substrate gedruckt und mit Keramik-Substraten bei 900 °C verlötet. Die Stabilität der Glaslotschichten wird im REM betrachtet. Außerdem wird das Ausbrandverhalten der organischen Komponenten der Suspensionen und die Kristallisation des Glases bei RT bis 1000 °C mit der Thermogravimetrie (TG) untersucht.

### 4.5.1 Ausbrenn- und Kristallisationsverhalten

Die TG in Abb. 4.72 stellt den Massenverlust der lösungsmittel- und wasserbasierten Suspension mit steigender Temperatur dar. Um die Suspensionen besser vergleichen zu können, werden beide mit dem Feststoff Glas 2 hergestellt. Es werden die angepassten Zusammensetzungen aus Tabelle 5.1 verwendet.

Bei der wasserbasierten Suspension tritt bei 100 °C ein hoher Massenverlust von fast 80 mg auf. Ab 190 °C beginnen weitere Bestandteile der Suspension auszubrennen. Bei 400 °C stagniert der Massenverlust.

Bei der lösungsmittelbasierten Suspension ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen. Jedoch tritt der hohe Massenverlust von etwa 40 mg bei höheren Temperaturen auf und ist bei 190 °C abgeschlossen. Bei Temperaturen zwischen 200 °C und 400 °C ist ein leichter Massenverlust erkennbar, der auf das Ausbrennen weiterer Bestandteile hinweist.

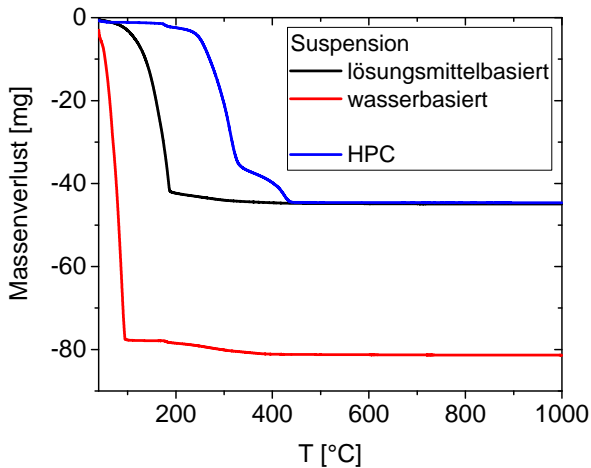


Abbildung 4.72: TG-Kurven der lösungsmittel- und wasserbasierten Suspensionen

Zusätzlich ist die TG-Kurve der HPC dargestellt. Diese zeigt, dass der Binder sich ab etwa 190 °C verflüchtigt und der Ausbrand bei ungefähr 420 °C abgeschlossen ist.

Als Ergänzung zu den TG-Kurven werden die Ergebnisse der DTA in Abb. 4.73 betrachtet. Bei der W-Suspension tritt ein starker endothermer Peak bei 100 °C auf. Bei 190 °C ist bei beiden Suspensionen zusätzlich ein exothermer Peak erkennbar. Darüber hinaus wird eine exotherme Reaktion bei etwa 875 °C gemessen, die auf eine Veränderung des Glases zurückzuführen ist.

## 4.5.2 Stabile Glaslotfügung

Die entwickelten Suspensionen werden auf Stahlsubstrate gedruckt und nach einem Ausbrennschritt bei 450 °C bei 900 °C verlötet (Vorgehensweise ist beschrieben in Abschnitt 3.9). Mit beiden Suspensionen entstehen stabile Lötverbunde, die mit dem REM untersucht werden.

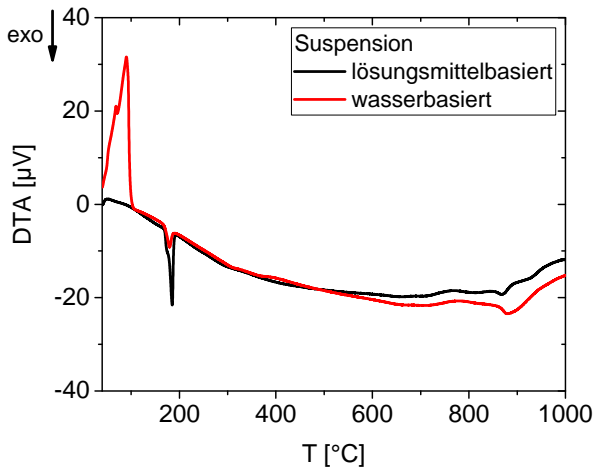


Abbildung 4.73: DTA-Kurven der lösungsmittel- und wasserbasierten Suspensionen

Bei der KD-Suspension wird Glas 1 mit einem Feststoffanteil von 60 Vol.-% verwendet. Dieses hat einen niedrigeren  $ZrO_2$ -Anteil als Glas 2 (Tabelle 3.1). Die W-Suspension enthält Glas 2 mit einem Feststoffanteil von 45 Vol.-%. In Abb. 4.74 sind die REM-Aufnahmen der beiden Lötverbunde (Stahl-Glaskeramik-Stahl und Stahl-Glaskeramik-Keramik) gezeigt. Bei den lösungsmittelbasierten Schichten liegt die Schichthöhe bei etwa  $55\ \mu\text{m}$  und bei den wasserbasierten Schichten etwas niedriger bei 30 bzw.  $40\ \mu\text{m}$ . Die Lötsschichten zwischen zwei Stahlsubstraten sind porenfrei und weisen keine Risse auf. Bei den Stahl-Keramik-Verbunden sind ganz leichte Risse erkennbar. Wie auf den REM-Aufnahmen zu erkennen ist, besteht die Keramik aus drei unterschiedlichen Schichten. Die obere Schicht stellt das Anodensubstrat dar, das aus NiO/YSZ besteht und sich aus einer dünnen, feinen und aus einer groben Schicht zusammensetzt. Die untere Schicht ist der Elektrolyt, der aus YSZ besteht.

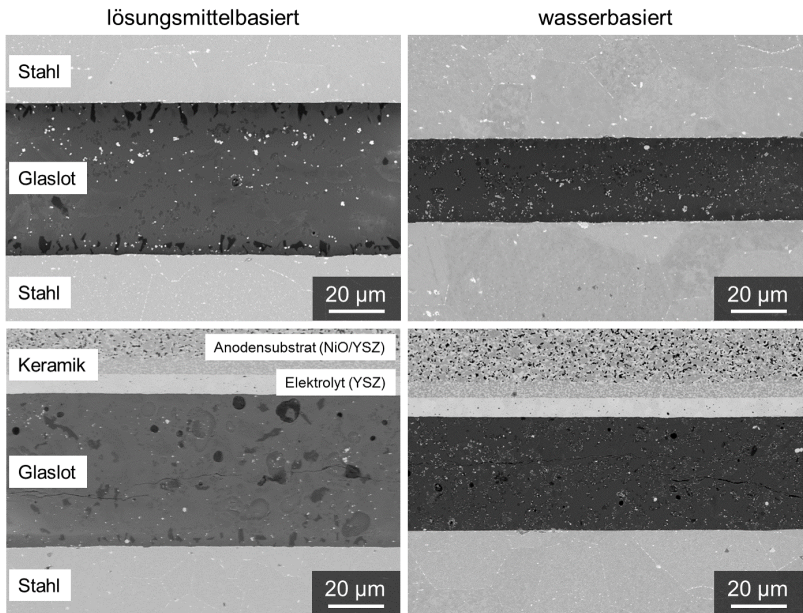


Abbildung 4.74: REM-Aufnahmen der gelöteten Schichten als Stahl-Stahl-Verbund und Stahl-Keramik-Verbund

Die einzelnen Kristallphasen der Glaskeramiken in Zusammenhang mit der Glaszusammensetzung werden hier nicht betrachtet. An den Grenzflächen zu den Substraten bildet sich eine Kristallschicht aus, die zu einer besseren Haftung beitragen kann.





# 5 Diskussion

## 5.1 Suspensionsrheologie

Eine siebdruckfähige und stabile Suspension aus Mikrometer-großen Glaspartikeln muss verschiedene Eigenschaften aufweisen. Diese sollte einen möglichst hohen Feststoffanteil besitzen, um eine hohe Gründichte zu erzielen und den Einsatz von Lösungsmitteln gering zu halten. Zur Bestimmung des maximalen Feststoffgehaltes werden in der Literatur verschiedene Modelle vorgestellt (Abschnitt 2.4.4). Insbesondere das Krieger-Dougherty Modell liefert eine ausreichende Beschreibung für den Grenzfeststoffgehalt in Bezug zur Rheologie. Die Wirkungsweise zweier Additive, die als Dispergator und Netzwerkbildner angegeben werden, wird untersucht und das rheologische Verhalten ermittelt. Die Ergebnisse der lösungsmittelbasierten Suspensionen werden genutzt um eine wasserbasierte Suspension für den Siebdruck herzustellen und deren Eigenschaften gezielt einzustellen. Die maximale Feststoffkonzentration wird im Zusammenhang mit dem Binderanteil und dem Dispergator bestimmt. Bei den wasserbasierten Siebdruckpasten hängt die Suspensionsstabilität hauptsächlich vom Binder ab, daher wird die Rheologie genauer betrachtet und es werden Rückschlüsse zu einem Netzwerkaufbau in der Suspension gezogen.

### 5.1.1 Betrachtung der Viskositätskurven

Die Suspensionsrheologie wird vor allem durch die Feststoffkonzentration, jedoch auch durch Additive, das Dispergiermedium und die Temperatur bestimmt. Die Beschreibung der Wirkungsweise der Additive und des Dispergiermediums erfolgt in Abschnitt 5.1.3 und Abschnitt 5.1.4.

Die Viskositätskurven der hergestellten Suspensionen zeigen ein strukturviskoses Verhalten (siehe z.B. in Abb. 4.1 und Abb. 4.2). Dieses resultiert bei niedrigen und mittleren Scherraten aus der Anordnung der Partikel in Reihen und Schichten entlang der Scherungsrichtung [55]. Bei hohen Scherraten fällt die Viskosität meist deutlich ab. Dies lässt sich mit der verringerten Haftung der Suspension an der Messgeometrie erklären. Durch die Verwendung einer Platte-Platte-Geometrie liegt im Messspalt keine homogene Geschwindigkeitsverteilung vor, so dass bei hohen Scherraten die Suspension am Rand aus dem Spalt geschleudert werden kann (Abschnitt 2.4.1). Dadurch ist nicht mehr die gesamte Fläche der Messgeometrie mit Suspension bedeckt, was den Wert für die Schubspannung verfälscht. Wird die Feststoffkonzentration der Suspension erhöht (Abb. 4.1), kommt es zu einem Anstieg der Viskosität, was aus den vermehrten Zusammenstößen der Partikel und den höheren Partikel-Partikel-Wechselwirkungen resultiert (Abschnitt 2.3.1). Bei hohen Scherraten wird zusätzlich die Umordnung der Partikel erschwert, so dass es zu einer Verfestigung der Suspension kommt und die Viskosität ansteigt (dilatantes Verhalten).

Daneben beeinflusst die Temperatur das rheologische Verhalten der Suspensionen. Grundsätzlich gilt für newtonsche Fluide eine Arrhenius Beziehung (Gleichung 2.10) [86]. Da bei Suspensionen ein strukturviskoses Fließverhalten auftritt, kann das Temperaturverhalten von dieser abweichen. Beispielsweise wird bei einer Änderung der Temperatur die Adsorption bzw. Desorption von Dispergiermolekülen an der Partikeloberfläche verändert. Dies hat zur Folge, dass bei einer höheren Temperatur ein höherer Dispergatoranteil zur Suspension hinzugegeben werden muss, wie es von Tomita et al. in [89] beschrieben wird.

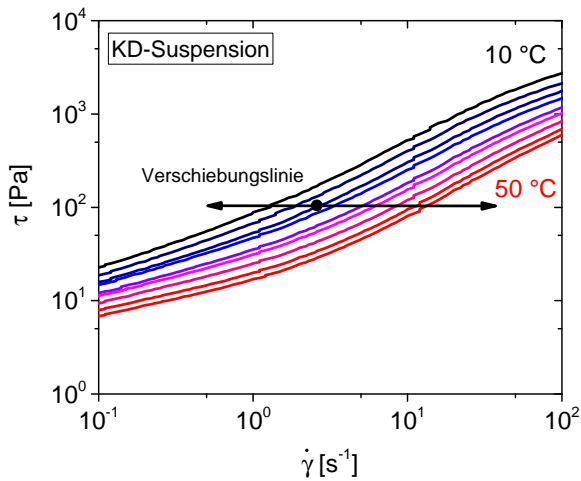


Abbildung 5.1: Verschiebung der Fließkurven in Abhängigkeit der Temperatur für die KD-Suspension

Die Viskositätskurven der KD-Suspension in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 4.28 dargestellt und werden in diesem Abschnitt genauer betrachtet. Bei der Erhöhung der Messtemperatur nimmt die Viskosität exponentiell ab. Daraus folgt, dass eine geringfügige Änderung der Umgebungstemperatur zu einer niedrigeren Viskosität und damit zu einem stärkeren Verlaufen der Suspension führt. Bei Verschiebung der Fließkurven  $\tau = f(\dot{\gamma})$  an einer horizontalen Linie ergibt sich, dass diese nahezu deckungsgleich sind und sich die Form der Kurve kaum ändert (Abb. 5.1) [76]. Dieser Zusammenhang gilt, weil die KD-Suspension in dem genannten Temperaturbereich stabil bleibt. Es zeigt sich, dass die Adsorption der Dispergatormoleküle unabhängig von der Temperatur ist und dass der Dispergatoranteil weiterhin ausreicht, um die Partikel zu separieren.

## 5.1.2 Bestimmung des theoretischen Grenzfeststoffgehaltes

Aus den Viskositätskurven kann der theoretische Grenzfeststoffgehalt bestimmt werden, was hier exemplarisch für  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  diskutiert wird. Dazu wird die Näherungsformel von Krieger und Dougherty angewandt (siehe Gleichung 2.14), da diese insbesondere für  $\Phi \rightarrow \Phi_{max}$  gilt [14, 41, 96] und im Gegensatz zum Einstein Modell Wechselwirkungen zwischen mehreren Partikeln miteinbezogen werden. Die relative Viskosität  $\eta_{relativ}$  setzt sich dabei aus dem Quotienten der Viskosität der Suspension  $\eta$  und aus der Viskosität des Dispergiermediums  $\eta_s$  zusammen. Als intrinsische Viskosität  $[\eta]$  wird ein Wert von 2,5 für kugelförmige, harte Partikel vorgegeben. Für  $\Phi \rightarrow 0$  reduziert sich die Krieger-Dougherty Gleichung zur Einstein-Gleichung [41]. Zusätzlich zu der Standard-Gleichung wird die Anpassungsfunktion mit einem freien Wert für die intrinsische Viskosität geplottet, um Rückschlüsse auf die Partikelform (kantig) bzw. die Wechselwirkungen in der Suspension ziehen zu können. Die Werte für den theoretischen Grenzfeststoffgehalt sind Abschätzungen, da die Viskosität einer Suspension schon bei leichter Sedimentationsneigung unterschätzt werden kann (siehe Abschnitt 2.4.1).

Zunächst wird der Grenzfeststoffgehalt der KD-Suspension mit dem kommerziellen Suspensionsmedium bestimmt und ein Zusammenhang zwischen der Suspensionsstruktur und der intrinsischen Viskosität hergestellt. Anschließend erfolgt der Übertrag auf die wasserbasierten Suspensionen.

Bei der KD-Suspension ohne Zugabe eines Dispergators wird die relative Viskosität bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  über der Feststoffkonzentration aufgetragen (Messdaten aus Abb. 4.1). Mit der Anwendung des Krieger Dougherty Modells ergibt sich ein theoretischer Grenzfeststoffgehalt  $\Phi_{max}$  von 54 Vol.-% bei der Annahme, dass es sich um kugelförmige, harte Partikel handelt und für die intrinsische Viskosität  $[\eta] = 2,5$  gilt (Abb. 5.2). Da sich bei der Herstellung der KD-Suspension ein Feststoffgehalt von 55 Vol.-% dispergieren lässt und die Partikelform der hier untersuchten Partikel von Kugeln abweicht, wie es in Abb. 3.2 dargestellt ist, wird die intrinsische Viskosität zusätzlich angepasst.

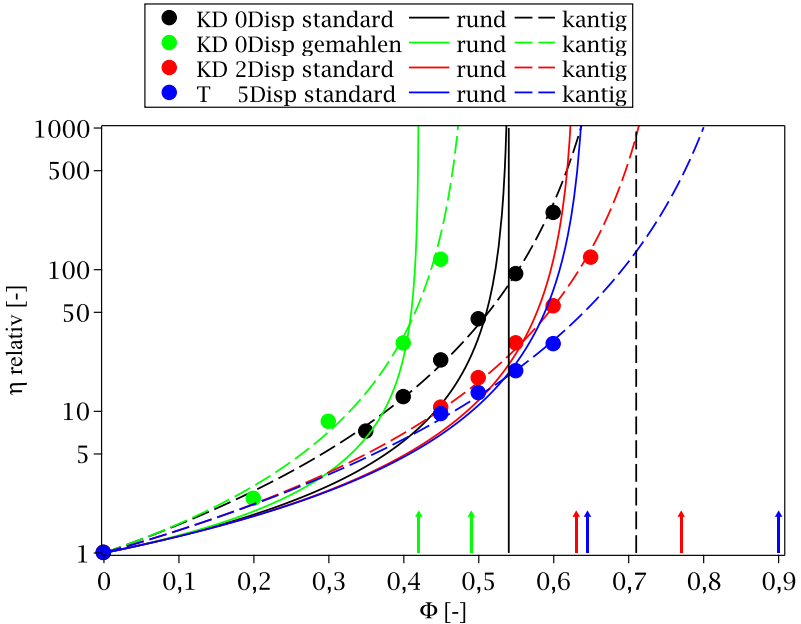


Abbildung 5.2: Relative Viskosität in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$ , verdeutlicht mit der Krieger-Dougherty-Gleichung für die lösungsmittelbasierten Suspensionen. Dargestellt sind die KD- und T-Suspensionen mit angegebenem Dispergatorgehalt in  $\text{mg/m}^2$ . Eingezeichnete Asymptoten sind teilweise als Pfeil angedeutet und legen den theoretischen Grenzfeststoffgehalt fest.

Dadurch ergibt sich für die KD-Suspension ein theoretischer Grenzfeststoffgehalt von 71 Vol.-% bei  $[\eta] = 4,3$ . Dieser Feststoffgehalt liegt über dem Wert für die Packungsdichte bei einer kubisch raumzentrierten Packung (Tabelle 2.4). Die intrinsische Viskosität  $[\eta]$  weicht deutlich von dem Einstein-Koeffizient  $[\eta] = 2,5$  ab, was sich zunächst durch die eckige, kantige Form der Glaspartikel begründen lässt. Hinzu kommt, dass das Glaspulver nicht monomodal ist und kleinere Partikel die Zwischenräume der größeren Partikel nutzen können. Farris [28] zeigte, dass, bei einem Partikelgrößenverhältnis  $R_{12}$  von fein (1) zu grob (2) unter 0,1, die großen Partikel denselben Fließwiderstand erfahren, wie

wenn sie eine reine Flüssigkeit mit derselben Rheologie und Dichte passieren. Somit wirken die feinen Partikel wie ein Schmiermittel, das sich zwischen die großen Partikel setzt und dadurch einen hohen Grenzfeststoffgehalt ermöglicht.

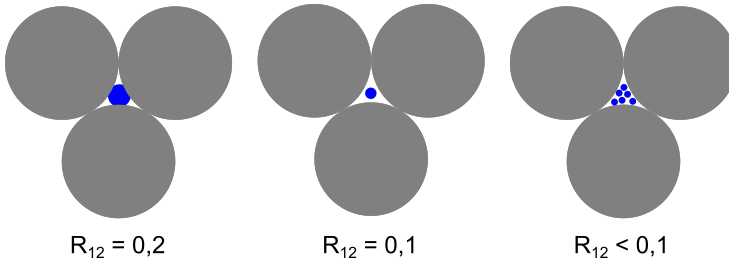


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Packung von feinen und groben Partikeln bei unterschiedlichen Größenverhältnissen  $R_{12}$

Um diese Vorstellung zu verdeutlichen, ist in Abb. 5.3 eine zweidimensionale Darstellung von feinen und groben Partikeln bei unterschiedlichen Größenverhältnissen aufgetragen.

Bei der Verwendung des gemahlene Pulvers aus Abschnitt 4.1.2 sind die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche deutlich höher. Dies resultiert in einem geringeren theoretischen Grenzfeststoffgehalt von 42 Vol.-% bei  $[\eta] = 2,5$ . Wenn die intrinsische Viskosität zusätzlich angepasst wird, erhöht sich dieser auf 49 Vol.-% ( $[\eta] = 4,3$ ). Dieser Wert für  $[\eta]$  entspricht dem der größeren Partikel, so dass von einer ähnlichen Partikelform und -stabilisierung ausgegangen werden kann.

Die Stabilisierung und gezielte Anordnung der Partikel erfolgt durch einen Dispergator, wie es in Abschnitt 5.1.3 näher diskutiert wird. Die Wirkungsweise ist anhand des angestiegenen Grenzfeststoffgehaltes gut erkennbar. Dieser liegt bei 63 Vol.-%, wenn weiterhin von einer runden Partikelform ( $[\eta] = 2,5$ ) ausgegangen wird. Diese Kurve weicht jedoch weit von den Messpunkten ab, so dass ebenfalls eine Anpassung der intrinsischen Viskosität sinnvoll ist. Diese beträgt 3,5 ( $\Phi_{max} = 77$  Vol.-%) und liegt somit unter der intrinsischen Viskosität der KD-Suspension ohne Dispergator ( $[\eta] = 4,3$ ), obwohl dasselbe Glaspulver verwendet wurde. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die intrinsische

Viskosität nicht nur durch die Partikelform, sondern auch teilweise durch die Wechselwirkungen beeinflusst wird. Der Dispergator setzt sich auf die Partikeloberfläche, so dass sich die eigentlich eckigen Partikel mehr wie harte, runde Kugeln verhalten und leichter voneinander abgleiten. Daher nimmt die intrinsische Viskosität einen geringeren Wert an. Ein ähnliches Ergebnis lässt sich für die Suspension mit Terpeneol als Dispergiermedium und demselben Dispergator erzielen. Der Wert für die intrinsische Viskosität liegt auch bei 3,5, so dass ein ähnlicher Stabilisierungsmechanismus wie bei der KD-Suspension vorliegt. Dieses Resultat bestätigt die Annahme, dass die intrinsische Viskosität sowohl von der Partikelform als auch von der Partikelstabilisierung beeinflusst werden kann.

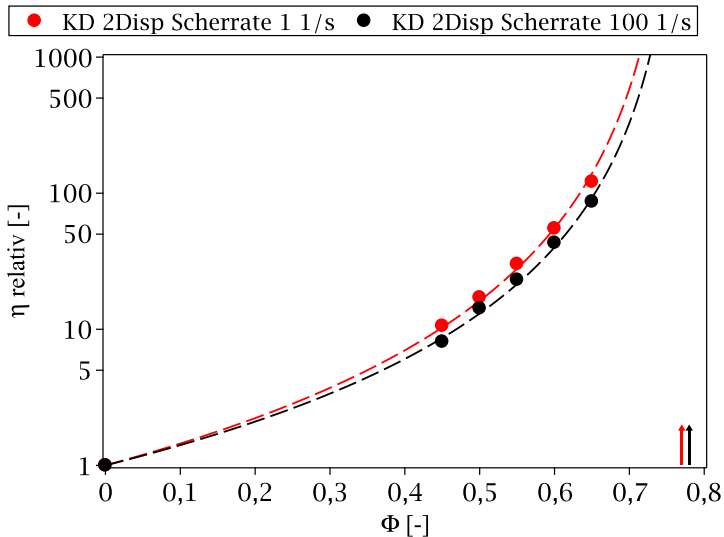


Abbildung 5.4: Relative Viskosität in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  ( $[\eta] = 3,5$ ) und  $100 \text{ s}^{-1}$  ( $[\eta] = 3,2$ ), verdeutlicht mit der Krieger-Dougherty-Gleichung. Dargestellt ist die KD-Suspension mit einem Dispergatorgehalt von  $2 \text{ mg/m}^2$ . Asymptoten sind als Pfeil angedeutet und legen den theoretischen Grenzfeststoffgehalt fest.

Die Scherrate hat nur einen geringen Einfluss auf den theoretischen Grenzfeststoffgehalt, wie es in Abb. 5.4 gezeigt ist. Dies bedeutet, dass die Suspension über einen weiten Scherratenbereich stabil bleibt und sich die Partikel auch bei hohen Scherraten noch gut umordnen können. Bei einer Scherrate  $\dot{\gamma} > 100 \text{ s}^{-1}$  ist keine ausreichende Anhaftung der Suspension an der Messgeometrie gegeben. Diese Messwerte können zur Bestimmung von  $\Phi_{max}$  nicht verwendet werden. Der errechnete Grenzfeststoffgehalt bei  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  ist 78 Vol.-% bei  $[\eta] = 3,2$ . Die etwas niedrigere intrinsische Viskosität resultiert aus der höheren Scherrate, da diese den Aufbau von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln einschränkt und das Abgleiten der Partikel voneinander leichter abläuft.

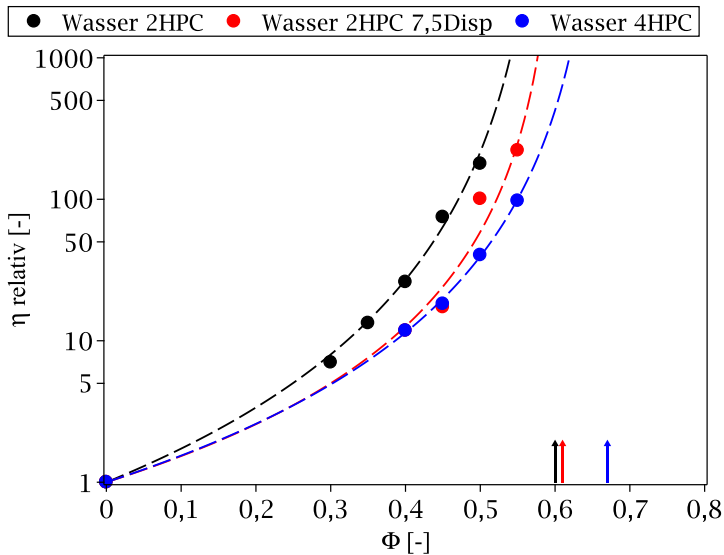


Abbildung 5.5: Relative Viskosität in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  für die wasserbasierten Suspensionen, verdeutlicht mit der Krieger-Dougherty-Gleichung. Dargestellt sind die W-Suspensionen mit einem Binderanteil von 2 Vol.-% ohne und mit Dispergator und mit einem Binderanteil von 4 Vol.-%. Asymptoten sind als Pfeil angedeutet und legen den theoretischen Grenzfeststoffgehalt fest.



Da sich bei den wasserbasierten Suspensionen das Dispergiermedium und die Additive unterscheiden, wird der theoretische Grenzfeststoffgehalt und die dazugehörige intrinsische Viskosität im Vergleich zu der KD-Suspension betrachtet. Aus den Viskositätskurven in Abb. 4.52 wird die relative Viskosität in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bestimmt und der theoretische Grenzfeststoffgehalt ermittelt (Abb. 5.5). Dieser liegt bei einem Bindergehalt  $c_{HPC} = 2$  Vol.% bei 60 Vol.-% und bei  $c_{HPC} = 4$  Vol.% bei 67 Vol.-%, wenn die intrinsische Viskosität 5,0 bzw. 4,0 beträgt. In diesem Fall wird erneut deutlich, dass die intrinsische Viskosität nicht nur von der Partikelgrößenverteilung und -form abhängt, da sie sich bei demselben Glaspulver und Dispergiermedium deutlich unterscheidet. Die höhere intrinsische Viskosität bei niedrigeren Bindergehalten kann damit erklärt werden, dass hier die Partikelwechselwirkungen aufgrund der geringeren Stabilisierung der Suspension größer sind als bei höherem Bindergehalten. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass durch den Binder ein Netzwerk in der Suspension aufgebaut wird, was ein Absinken der Partikel verhindert und diese zusätzlich stabilisiert (siehe auch Abschnitt 5.1.4). Die maximalen Feststoffgehalte der wasserbasierten Suspensionen sind deutlich geringer als bei den lösungsmittelbasierten Suspensionen. Dies ist durch das andere Dispergiermedium und durch die nicht ausreichende Stabilisierung der Partikel begründet. Diese wechselwirken bei der Annäherung miteinander und verursachen dadurch eine höhere Viskosität. Durch die Zugabe des Dispergators (Dolapix CA) kann die Feststoffkonzentration bei einem Binderanteil von 2 Vol.-% leicht erhöht werden. Durch die Angleichung der intrinsischen Viskosität auf 3,9 erreicht die Suspension einen Grenzfeststoffgehalt von 61 Vol.-%. Der geringere Wert für die intrinsische Viskosität zeigt, dass die Partikel durch den Dispergator besser stabilisiert werden. Die intrinsische Viskosität kann außerdem nach Gleichung 2.15 berechnet werden, in dem die Abmessungen der Partikel (Länge und Breite) verwendet werden [45]. Jedoch weicht die Form der Glaspartikel deutlich von der eines Ellipsoids ab. Die errechnete intrinsische Viskosität liegt im Bereich von 2,6 bis 4,1, wenn die Länge und Breite von mehreren Glasparkeln mit dem Laser-mikroskop vermessen werden, und ist insgesamt etwas geringer als die über die Viskositätskurven ermittelte ohne die Zugabe von Additiven. Durch den

Dispergator werden ähnliche Werte für die intrinsische Viskosität erreicht, so dass diese Formel eine gute Abschätzung für die lösungsmittel- und wasserbasierten Suspensionen liefert. Als Zusammenfassung dieses Abschnitts ist in Abb. 5.6 die intrinsische Viskosität über dem Dispergatorgehalt für die verschiedenen Suspensionen aufgetragen. Es zeigt sich, dass durch die Zugabe des Dispergators die intrinsische Viskosität absinkt und sich das Verhalten der Glaspartikel an das Verhalten von harten, kugelförmigen Partikeln ( $[\eta] = 2,5$ ) annähert.

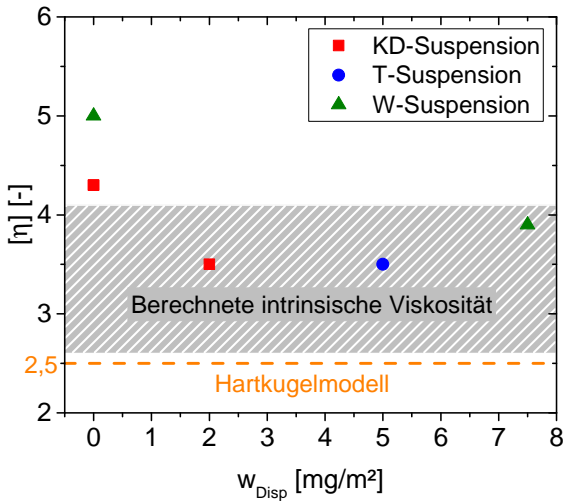


Abbildung 5.6: Intrinsische Viskosität in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt für die KD-Suspension, T-Suspension und W-Suspension ( $c_{HPC} = 2$  Vol.-%). Der graue Bereich gibt die mit Gleichung 2.15 berechnete intrinsische Viskosität an.

### 5.1.3 Aufbau eines Netzwerkes zwischen Partikeln und Additiv

Die Wirkung eines Dispergators auf die homogene Anordnung und Stabilisierung der Partikel in einer Suspension wird anhand von rheologischen Messungen bestimmt. Dazu gehören sowohl Rotationsmessungen, mit denen ein Viskositätsabfall bzw. -minimum der Kurven ermittelt werden kann, als auch Oszillationsmessungen, mit denen netzwerkartige Strukturen in der Suspension nachgewiesen werden können.

Durch die Zugabe des Dispergators (BYK-LPC-22121) zum Suspensionsmedium, das aus Glykolether und einem Binder besteht, ändert sich das rheologische Verhalten nicht. Erst beim Hinzufügen des Glaspulvers mit einem Feststoffanteil größer als 50 Vol.-% ändert sich die Viskosität mit steigendem Dispergatoranteil (Abb. 4.2). Es entstehen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und den Molekülketten des Additivs, die die Dispergierung und die Stabilisierung der Partikel verbessern. Da sich die Molekülketten auf die Oberfläche der Partikel setzen, kann die passende Menge anhand der spezifischen Oberfläche der Partikel ermittelt werden. Wenn die Viskosität nicht vollständig absinkt (Abb. 4.2), wie es beispielsweise bei  $0,5 \text{ mg/m}^2$  Dispergator bei der KD-Suspension der Fall ist, ist noch nicht die gesamte Partikeloberfläche mit den Dispergator-molekülen besetzt und es wirken nicht die kompletten Abstoßungskräfte. Bei  $1 \text{ mg/m}^2$  tritt ein Viskositätsminimum bei niedrigen Scherraten ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) auf. Dieses zeigt die optimale Menge des Dispergators an, da an diesem Punkt die gesamte Pulveroberfläche besetzt scheint. Darüber hinaus steigt die Viskosität bei niedrigen Scherraten ( $0,1 \text{ s}^{-1}$  in Abb. 4.3) bei hoher Zugabemenge des Dispergators an. Dies ist ein Zeichen dafür, dass sich eine innere Struktur in der Suspension zwischen den Partikeln ausbildet, die bei höheren Scherraten wieder zerstört wird. Bei der T-Suspension tritt ohne Dispergator ein scherverdickendes Verhalten auf (Abb. 4.32). Es liegt eine nicht ausreichende Stabilisierung der Partikel vor, so dass sich diese bei höheren

Scherraten nicht gleichmäßig verteilen können und es zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Partikeln kommt. Durch die Zugabe des Dispergators wird ein strukturviskoses Verhalten erreicht, da die Partikeloberfläche mit stabilisierenden Dispergatormolekülen besetzt ist. Ab einem Dispergatorgehalt von  $2 \text{ mg/m}^2$  sinkt die Viskosität deutlich bei hohen Scherraten ab und bei einem Dispergatorgehalt von  $5 \text{ mg/m}^2$  wird der niedrigste Viskositätswert erreicht. Somit wird bei der T-Suspension ein ähnlicher Dispergatoranteil wie bei der KD-Suspension benötigt, was die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.2 stützt.

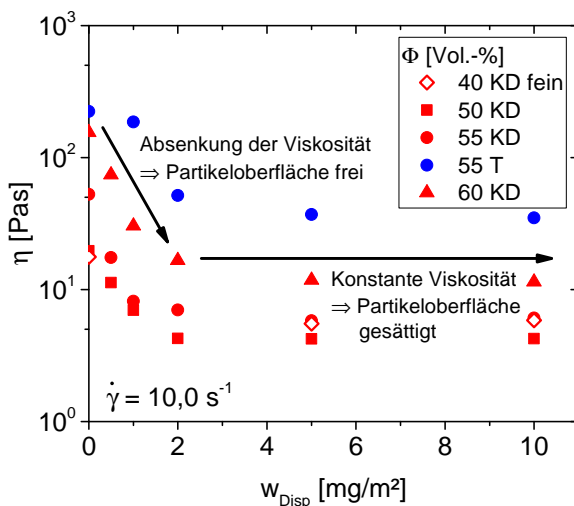


Abbildung 5.7: Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt, von der Partikelgröße (feines und Standard-Pulver) und vom Dispergiermedium (lösungsmittelbasierte Suspensionen)

In Abb. 5.7 ist zur Verdeutlichung dargestellt, dass, unabhängig vom Feststoffgehalt, von der Partikelgröße und vom Suspensionsmedium, die Partikeloberfläche angesichts der konstanten Viskositätswerte ab einem Dispergatoranteil von  $2 \text{ mg/m}^2$  gesättigt ist.

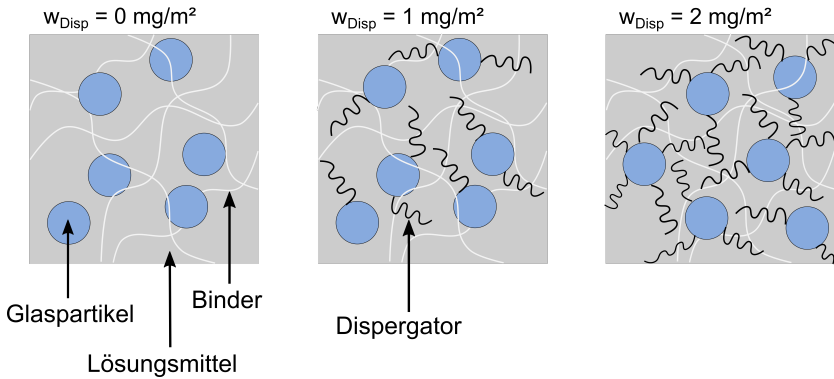


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Dispergators bei mittleren Scherraten

In Abb. 5.8 ist die Wirkungsweise des Dispergators und die Anhaftung der Dispergatormoleküle an die Glaspartikel vereinfacht dargestellt. Durch den Dispergator werden die Partikel auf Abstand gehalten, bzw. neu angeordnet, so dass diese sich gegenseitig weniger behindern und die Viskosität absinkt. Durch eine Vielzahl von angelagerten Molekülen entsteht darüber hinaus ein Netzwerk zwischen den Partikeln, das das elastische Verhalten der Suspension verbessert und mit Oszillationsmessungen nachgewiesen werden kann (Abb. 4.4). Beim gemahlten Pulver ( $d_{50} = 2 \mu\text{m}$ ) wird die Verstärkung des elastischen Verhaltens durch die Zugabe des Dispergators ebenfalls sehr deutlich (Abb. 4.7). Vor der Zerstörung des Netzwerkes, tritt ein Anstieg des Verlustmoduls  $G''$  im Amplitudensweep auf. Dieser weist auf einen Anteil der Deformationsenergie hin, die vor dem Zusammenbrechen des gesamten, internen Netzwerkes verbraucht wird, um Teile der inneren Struktur zu zerstören. Durch das Auftreten dieser Hügel kann davon ausgegangen werden, dass im Ruhezustand der Suspension eine Netzwerkstruktur vorliegt [54].

Somit erfüllt der bei dieser Arbeit eingesetzte Dispergator die Anforderungen, die Viskosität zu senken, ein Netzwerk zwischen den Partikeln aufzubauen und

damit die Erhöhung des Feststoffgehaltes in der lösungsmittelbasierten Suspension zu ermöglichen.

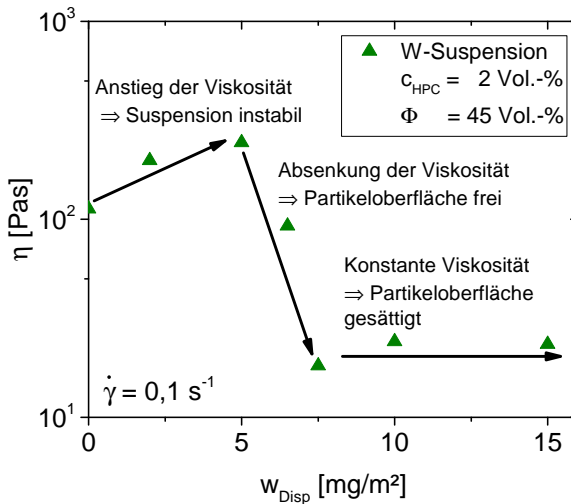


Abbildung 5.9: Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Viskosität bei der wasserbasierten Suspension

Bei den wasserbasierten Suspensionen beeinflusst bereits der Binder die Anordnung der Partikel im Wasser und trägt durch die Ausbildung eines Netzwerkes zur Verringerung der Sedimentation bei (Abschnitt 5.1.4). Der zur wasserbasierten Suspension zugegebene Dispergator (Dolapix CA) zeigt keine Wechselwirkungen mit dem Suspensionsmedium und senkt die Viskosität bei ausreichender Partikelstabilisierung ab (siehe Abb. 5.9). Ohne die Zugabe des Dispergators ( $w_{Disp} = 0 \text{ mg/m}^2$ ) liegen die Partikel stabil in der Suspension vor. Allerdings weist diese eine hohe Viskosität von über 100 Pas bei niedrigen Scherraten auf. Bei nicht ausreichender Dispergatormenge  $< 5 \text{ mg/m}^2$  wird die Suspension instabiler, die Partikel agglomerieren leicht und die Viskosität steigt an. Ab einem Dispergatorgehalt von  $7,5 \text{ mg/m}^2$  ist die gesamte Partikeloberfläche mit den Molekülketten bedeckt und es findet eine ausreichende

Abstoßung der Partikel statt, so dass ein Viskositätsminimum erreicht wird. Bei einem höheren Dispergatorgehalt wird wieder ein leichter Anstieg der Viskosität sichtbar. Das deutet darauf hin, dass die Viskosität des Dispergators zum Anstieg der Viskosität beiträgt. Bei niedrigen Scherraten zeigt der Dispergator den stärksten Effekt, daraus ergibt sich, dass er das Abgleiten der Partikel voneinander unterstützt.

Bei dem Dispergator handelt es sich um einen Polyelektrolyten, der aufgrund seiner Polymerstruktur und der dazugehörigen funktionellen Gruppen verschiedene Stabilisierungsmechanismen zeigt. Diese hängen sowohl von der Polymerkonzentration als auch vom pH-Wert und dem dadurch bedingten Dissoziationsgrad und der Ladungsdichte der Partikel ab. Bei einem geringen pH-Wert gibt es wenige Adsorptionsstellen des Polyelektrolyten auf der Partikeloberfläche, so dass die Polymerketten eher in die Suspension hineinragen (Schlaufen- oder Borsten-Konfiguration). Bei einem hohen pH-Wert besteht eher eine Zug-Konfiguration, bei der die Polymerkette mehr Adsorptionsstellen findet und auf der Partikeloberfläche liegt [19, 84]. Des Weiteren führt eine hohe Polymerkonzentration eher zu einer Borsten-Konfiguration während die Zug- und Schlaufen-Konfiguration abnimmt [45]. Daher ist davon auszugehen, dass durch die Erhöhung des Dispergatorgehaltes auf  $7,5 \text{ mg/m}^2$  das Polyelektrolyt eher in die Suspension hineinragt und somit die Partikel stabilisiert. Dies resultiert in einer Verringerung der Viskosität. Da bei dieser Arbeit nur bei einem pH-Wert von etwa 5 gearbeitet wurde, wird das elektrosterische Verhalten nicht genauer betrachtet.

### **5.1.4 Aufbau eines Netzwerkes in der Suspension**

Da nicht nur die Additive und Partikel miteinander wechselwirken können, sondern sich auch verschiedene Strukturen in dem Suspensionsmedium aufbauen können, werden diese in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

## **Der Phasenwinkel als Messparameter für die Suspensionsstruktur**

Der Dispergator baut eine Netzwerkstruktur zwischen den Glaspartikeln auf, die in Abb. 5.8 schematisch gezeigt ist und durch Amplitudensweeps (Abb. 4.4 und 4.34) näher untersucht wurde. Der Speicher- und Verlustmodul geben Aufschluss über die viskoelastischen Eigenschaften einer Suspension und können anhand des Phasenwinkels  $\delta$  dargestellt werden (Abschnitt 2.4.5). Die Auswirkungen der Dispergatorzugabe (BYK-LPC-22121) auf die innere Struktur der KD-Suspension und der T-Suspension sind in Abb. 5.10 dargestellt.

Bei beiden Suspensionen bewirkt der Dispergator ein Absinken des Phasenwinkels, was bedeutet, dass der elastische Anteil zunimmt. Dadurch wird der Aufbau eines Netzwerkes vermutet, das bei geringen Schubspannungsamplituden elastisch verformbar ist. Diese innere Struktur impliziert eine gezielte Anordnung der Partikel und ein besseres Umordnen dieser bei hohen Scherraten. Bei den T-Suspensionen liegt der Phasenwinkel insgesamt höher als bei der KD-Suspension, so dass die innere Suspensionsstruktur weniger stark ausgeprägt ist und das viskose Verhalten überwiegt. Durch die Bestimmung des Phasenwinkels für die KD-Suspensionen bei verschiedenen Feststoffgehalten in Abb. 5.11 wird erneut deutlich, dass die Zugabemenge des Dispergators anhand der spezifischen Oberfläche der Partikel eingestellt werden kann. Es wird bei unterschiedlichen Feststoffgehalten der Phasenwinkel im gleichen Maße abgesenkt und es entsteht eine innere Struktur in der Suspension.

Beim wasserbasierten System baut sich durch die Zugabe des Binders ein starkes Netzwerk in der Suspension auf, so dass das Verhalten von dieser bei einem Feststoffgehalt von 45 Vol.-% elastisch ist und der Phasenwinkel ohne Dispergator bei  $30^\circ$  liegt. Der Dispergator führt zu einem Anstieg des Phasenwinkels, wenn die Partikeloberfläche gesättigt ist (Abb. 5.10). Dieses Verhalten könnte damit erklärt werden, dass der Dispergator lediglich mit den Partikeln wechselwirkt und diese auf Abstand hält. Es entsteht keine Netzwerkstruktur zwischen den Dispergatormolekülen.



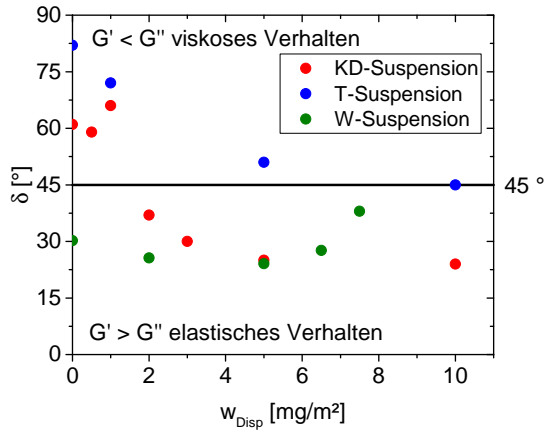


Abbildung 5.10: Änderung des Phasenwinkels mit dem Dispergatorgehalt im LVB, KD- und T-Suspension mit  $\Phi = 55$  Vol.-%, W-Suspension mit  $\Phi = 45$  Vol.-%

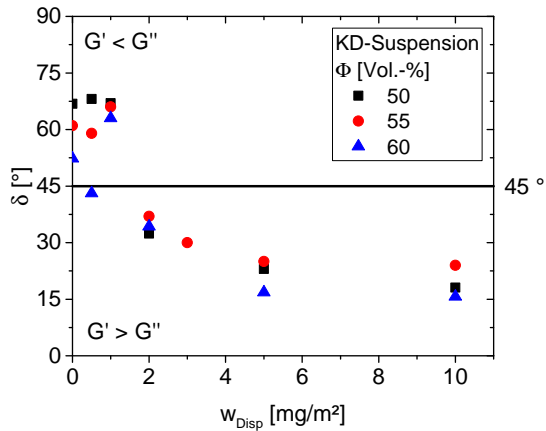


Abbildung 5.11: Änderung des Phasenwinkels mit dem Dispergatorgehalt im LVB bei Betrachtung unterschiedlicher Feststoffgehalte

## Wirkungsweise des Binders und des Netzwerkbildners

Um die Partikelanordnung in einer Suspension zu verbessern und die Struktur-erholung dieser zu beschleunigen, wird dem Lösungsmittelbasierten System zusätzlich zum Dispergator ein Netzwerkbildner hinzugegeben. Der Binder ist im kommerziellen Suspensionsmedium bereits enthalten, daher wird seine Wirkungsweise für das Lösungsmittelbasierte System nicht näher betrachtet.

Der Netzwerkbildner ist ein Rheologieadditiv und darf nicht mit einem Netzmittel verwechselt werden, das die Oberflächen- oder Grenzflächenspannung erniedrigt und damit die Benetzung erleichtert [60]. Das hier verwendete modifizierte Polyamid bildet in dem Suspensionsmedium eine Struktur aus, in die die Glaspartikel zusätzlich zum Binder eingebettet werden können (Abb. 5.12). Der Aufbau dieser netzartigen Struktur lässt sich mit den Viskositätskurven in Abb. 4.8 erklären. Da die Viskosität des Suspensionsmediums und der Siebdruckpaste durch die Zugabe des Netzwerkbildners bei niedrigen Scherraten deutlich ansteigt, verläuft die Suspension nach dem Druckprozess weniger. Bei hohen Scherraten wird die Struktur zerstört und die Suspension fließt gut durch die Siebmaschen. Bei zu hohen Netzwerkbildneranteilen  $> 15$  Vol.-% bekommt die Suspension ein gelartiges Verhalten, was auf eine starke Vernetzung zurückzuführen ist, und die Druckbarkeit wird eingeschränkt. Dies ergibt sich aus dem Anstieg des Speichermoduls und der höheren kritischen Schubspannungsamplitude in Abb. 4.9.

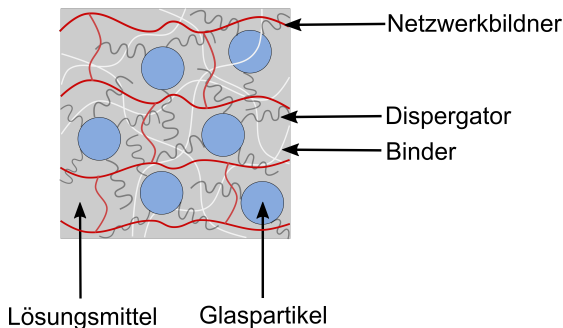


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Netzwerkbildners

Durch die Zugabe des Netzwerkbildners konnte die Zeit für die Struktureroholung gesenkt und das thixotrope Verhalten verbessert werden, was in [23] näher beschrieben wird. Durch die kürzere Erholungszeit verlaufen Suspensionen mit einem höheren Netzwerkbildneranteil weniger und es entstehen schärfere Kanten bei der gedruckten Schicht (Abb. 4.19). Der Netzwerkbildner ist auf die KD-Suspension abgestimmt und zeigt keine Wirkung für die Suspensionen, die mit Terpeneol als Lösungsmittel hergestellt werden. Dies ist ein weiteres Anzeichen dafür, dass der Netzwerkbildner mit dem Suspensionsmedium und nicht mit den Glaspartikeln interagiert.

Im wasserbasierten System erfolgt die Anordnung der Glaspartikel hauptsächlich durch einen geeigneten Binder, wie es in Abschnitt 4.3.3 beschrieben ist. Sowohl bei HEC, bei HPC als auch bei MHPC liegt bei den resultierenden Suspensionen ein strukturviskoses Verhalten vor (Abb. 4.43). Die starke Verringerung der Viskosität bei hohen Scherraten kann, zusätzlich zur Umordnung der Partikel, durch die Molekülmasse des eingesetzten Binders begründet sein. Insbesondere weist MHPC nach Angaben des Herstellers eine höhere Molekülmasse im Vergleich zu den beiden anderen Cellulosen auf. Umso höher die relative Molekülmasse ist, desto länger ist die Cellulosekette. Eine niedrige Molekülmasse führt zu einem newtonschen Fließverhalten, da sich die kurzen Ketten leicht in Scherrichtung anordnen können. Eine hohe Molekülmasse resultiert in einem stark strukturviskosen Verhalten, da sich die langen Ketten erst entknäulen müssen und in die Fließrichtung langgezogen werden [16, 60]. Clasen et al. [16] zeigen dieses rheologische Verhalten anhand der Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC) mit verschiedenen Molekülmassen. Mit steigendem Binderanteil kommt es zu einem Anstieg der Viskosität (Abb. 4.49). Diese Erhöhung ist darauf zurückzuführen, dass ein Netzwerk zwischen den Partikeln entsteht und Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden.

Cellulosen beginnen in Wasser bei einer ausreichend hohen Konzentration ein Gel zu bilden, das sich durch ein dreidimensionales Netzwerk auszeichnet. Dieses kann mit Oszillationsmessungen nachgewiesen werden. Der Amplitudensweep in Abb. 4.44 zeigt, dass die Cellulosen unterschiedliche Netzwerkstrukturen im Wasser ausbilden, so dass das Suspensionsmedium sich entweder

gelartig oder viskos verhält. Bei MHPC ist  $G' > G''$  ( $\delta = 40^\circ$ ), so dass das elastische Verhalten überwiegt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Celluloseketten miteinander vernetzen und das Suspensionsmedium im Ruhezustand eine gewisse Formstabilität aufweist. Diese Vernetzung kann durch längere Molekülketten, eine höhere Molekülmasse und die damit verbundene Verknäuelung noch verstärkt werden. Die HEC und die HPC verhalten sich viskos ( $G' < G''$ ); dementsprechend ist die Vernetzung geringer und sie weisen keine Fließgrenze auf [54].

Die Glaspartikel sind in diesem dreidimensionalen Netzwerk eingebettet, wodurch ein Absinken bzw. Sedimentieren verhindert wird. Der Binder sorgt somit für eine bessere Anordnung der Partikel innerhalb der Suspension.

### 5.1.5 Suspensionszusammensetzung

Anhand der rheologischen Charakterisierung können siebdruckfähige Suspensionszusammensetzungen erarbeitet werden, die sowohl Glykolether oder Terpeneol als auch Wasser als Medium für die Suspension beinhalten. Dies ist durch die gezielte Auswahl der Additive (Dispergator, Netzwerkbildner, Entschäumer) und durch die Verwendung eines passenden Bindersystems möglich. Das Fließverhalten wird maßgeblich durch die Partikelgröße des Glaspulvers beeinflusst. Die materialseitige Zusammensetzung des Glaspulvers hat jedoch keinen Einfluss auf die Rheologie, wie es in Abb. 4.42 gezeigt ist.

Um Grünsichten zu erhalten, die eine ausreichende Schichthöhe aufweisen und bei denen möglichst wenig Lösungsmittel während der Trocknung verdunstet, wird der Feststoffgehalt so hoch wie möglich gewählt. Um eine kostengünstige Herstellung der Suspensionen zu gewährleisten, wird der Additivgehalt nur so hoch wie notwendig eingestellt. Darüber hinaus wird bei den wasserbasierten Suspensionen auf die Umweltverträglichkeit der einzelnen Bestandteile geachtet. Für den Dispergator Dolapix CA sollte daher mittelfristig eine Alternative gefunden werden.

Die erarbeiteten Suspensionszusammensetzungen sind in Tabelle 5.1 zur besseren Übersicht kurz zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Angepasste Zusammensetzung der Suspensionen

<b>Medium</b>	<b>Feststoff [Vol.-%]</b>	<b>Binder [Vol.-%]</b>	<b>Dispergator [mg/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Netzwerkbildner [Vol.-%]</b>
Glykolether (KD)	60	k.a.	2	10
Terpineol	60	3	5	ohne
Wasser	45	2	7,5	ohne

### 5.1.6 Erholung als Maß der Festigkeit der Suspensionsstruktur

In dieser Arbeit wird der Zusammenhalt der Suspensionsstruktur (Zusammensetzungen siehe Tabelle 5.1) durch verschiedene rheologische Messungen demonstriert (Abschnitt 4.1.7 und Abschnitt 4.3.8). Insbesondere für den Siebdruckprozess ist die Strukturерholung einer Suspension von Bedeutung, da durch eine schnelle Erholung eine gute Kantenschärfe ohne Verlaufen der Schichtkontur erreicht werden kann.

Der mehrfache Sprungversuch bietet die Möglichkeit die prozentuale Strukturерholung und den SRI (Gleichung 4.3) der Suspension zu bestimmen. Des Weiteren wird der Einfluss der Scherrate  $\dot{\gamma}$  betrachtet. Mit dem Zeitsweepstest wird eher die innere Struktur der Suspension nachgewiesen und ebenfalls die prozentuale Strukturерholung (Gleichung 4.4) bestimmt. Hierbei ist die Schubspannungsamplitude  $\tau$  ein wichtiger Einflussfaktor.

Sowohl der Sprungversuch als auch der Zeitsweepstest stellen die Phasen des Siebdruckprozesses nach. Durch eine erhöhte Scherbelastung (Kontaktphase) wird die Viskosität abgesenkt und im Extremfall die Suspensionsstruktur zerstört. Dadurch kann die Suspension die Siebmaschen leicht durchdringen. Anschließend erfolgt eine Scherentlastung (Auslösephase), die zu einer Erholung der Suspensionsstruktur führt. Während dieser Phase werden Unebenheiten auf

der Oberfläche, die durch das Eindringen der Siebmaschen entstehen, ausgeglichen und die Siebkontur bildet sich abhängig von der Geschwindigkeit des Strukturaufbaus.

Tabelle 5.2: SRI beim Sprungversuch und Strukturholung im Zeitsweep nach einer Schubspannungsbelastung von 50 Pa

Suspensionsmedium	SRI	R(G')	R(G'')
KD	1,1	26 %	44 %
Terpineol	–	69 %	79 %
Wasser	1,6	59 %	53 %

Der mehrfache Sprungversuch in Abb. 4.29, 4.67 und 4.68 demonstriert die gute Druckbarkeit der KD-Suspension und der W-Suspension. Beide Pasten zeigen eine Strukturholung nach der Scherbelastung, was auf ein ausgeprägtes Partikelnetzwerk und innere Strukturen in der Suspension zurückzuführen ist. Der Aufbau dieser Strukturen wird bereits in Abschnitt 5.1.4 und Abschnitt 5.1.3 behandelt. Bei der KD-Suspension ist ein langsamer Anstieg der Viskosität nach der Scherbelastung zu beobachten und die Anfangsviskosität wird wieder erreicht. Dies deutet darauf hin, dass sich innere Strukturen, die beispielsweise durch den Dispergator zwischen den Partikeln vorliegen, nach der Zerstörung wieder aufbauen und somit einen erneuten Einsatz der Suspension als Siebdruckpaste mit denselben Eigenschaften möglich machen. Eine deutlich schnellere Erholung tritt bei den wasserbasierten Suspensionen auf, was auf weniger starke Netzwerkstrukturen als auch auf eine schnellere Trocknung zurückzuführen ist.

Der Strukturaufbau lässt sich mit dem SRI beschreiben und liegt bei der wasserbasierten Suspension aufgrund des schnellen Viskositätsanstieges nach der Belastung mit einem Wert von 1,6 für eine Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  höher als bei der KD-Suspension mit einem SRI von 1,1 bei einer Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$ .

Diese Werte müssen jedoch vorsichtig betrachtet werden, da ein zügiger Viskositätsanstieg durch beispielsweise Trocknung oder Agglomeration der Partikel ebenfalls in einem hohen SRI resultiert.

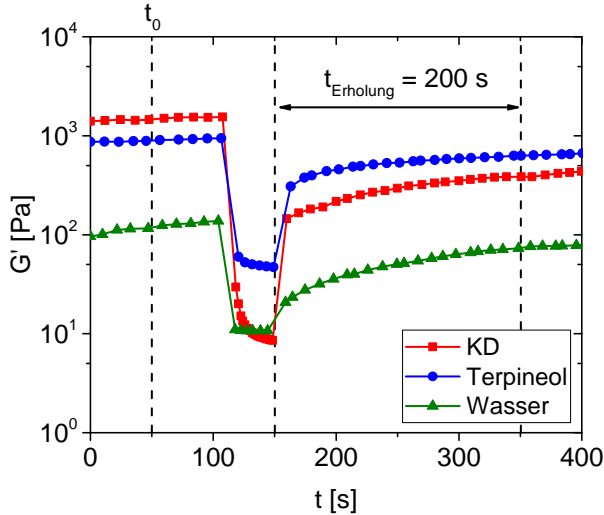


Abbildung 5.13: Bestimmung der Strukturерholung mittels Zeitsweep für die Suspension mit KD2928, Terpineol und Wasser als Medium

Die Strukturерholung des inneren Netzwerkes, die oft auch als Thixotropie bezeichnet wird [5], wird durch Zeitsweep-Messungen bei einer Frequenz von 3 Hz bestimmt, wie es in Abb. 4.11 für verschiedene Netzwerkbildnergehalte gezeigt ist. Um die Thixotropie der KD-Suspension, der T-Suspension und der W-Suspension zu vergleichen, wird der Speichermodul  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$  bei  $t_0 = 50$  s vor der Belastung mit  $\tau = 50$  Pa, und 200 s nach der Belastung gemessen. Die Erholung ergibt sich aus Gleichung 4.4 und kann für das Verlustmodul  $G'$  nach derselben Formel berechnet werden.

Die Ergebnisse, die sich aus dem Zeitsweep in Abb. 5.13 ergeben, sind in Tabelle 5.2 dargelegt. Es zeigt sich, dass die Scherbelastung während des Siebdruckprozesses die inneren Strukturen, die beispielsweise durch den Dispergator aufgebaut werden, entgegen der Beobachtungen bei den Rotationsmessungen, irreversibel zerstört. Beispielsweise erholt sich der Speichermodul bei der KD-Suspension nur um 26 %. Im Vergleich dazu liegt bei der W-Suspension die Strukturholung des Speichermoduls bei 59 %. Dies zeigt, dass sich die jeweiligen Netzwerkstrukturen bei einer Belastung unterschiedlich verhalten. Die Vernetzung der Cellulose im Wasser nach einer Scherbelastung läuft einfacher ab und führt somit zu einer schnellen Erholung des elastischen Verhaltens. Im Hinblick auf den Sprungversuch hat der Aufbruch des Netzwerkes jedoch kaum Auswirkungen auf die Gesamtviskosität der Suspension. Die Anfangsviskosität wird auch nach einer hohen Scherrate, wie sie ungefähr im Siebdruck vorliegt, fast wieder erreicht.

Die Belastungszeit ist durch den Messbereich des Rheometers limitiert und beträgt beim Zeitsweep 30 s. Damit ist diese erheblich länger als beim Druckprozess, bei dem der Druckvorgang weniger als 3 s dauert. In Abb. 4.69 und Abb. 4.30 wird deutlich, dass eine kürzere Belastungsdauer die inneren Strukturen weniger zerstört und die Strukturholung schneller eintritt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass beim kurzen Druckvorgang die Suspensionsstruktur weniger stark belastet wird und mehrere Drucke mit gleicher Schichtqualität möglich sind.

## 5.2 Siebdruck

Für eine Anwendung der Suspensionen im Siebdruckprozess ist die Schichttopografie von Bedeutung. Variationen in der Schichtbreite und -höhe können die mechanischen Eigenschaften der späteren Lötsschicht verändern. Eine flache Oberfläche der gedruckten Schicht im Grünzustand verhindert, dass sich



bei der Verlotung Einschlüsse oder Poren bilden können, die die Gasdichtigkeit der Schicht verschlechtern. Durch diese Anforderungen müssen die Suspensionen geeignete Fließeigenschaften aufweisen. Die Rheologie wird in den folgenden Abschnitten mit der Schichttopografie korreliert und ein passendes Prozessfenster für den Siebdruck erarbeitet.

### 5.2.1 Verbesserung der Druckeigenschaften der lösemittelbasierten KD-Suspension

In diesem Abschnitt wird die Druckbarkeit der Suspension mit KD2928 als Suspensionsmedium anhand der Schichttopografie diskutiert. Der Bindergehalt ist durch das kommerzielle Siebdruckmedium vorgegeben, so dass der Fokus auf der Feststoffkonzentration und der Additivzugabe liegt (Abschnitt 4.1.5). Ein zu hoher Feststoffgehalt (55 Vol.-%) ohne Additivzugabe führt zu einem dilatanten Verhalten bei hohen Scherraten, so dass die Paste nicht gut durch das Sieb fließt und die Siebmaschen nach dem Druck in der Oberfläche zu sehen sind (Abb. 4.1). Aufgrund der hohen Viskosität werden diese Unebenheiten nach dem Druck nicht durch ein Verlaufen des Films ausgeglichen. Ein zu niedriger Feststoffgehalt (35 Vol.-%) resultiert in einem starken Verlaufen der Schicht. Dies lässt sich durch die geringe Viskosität und die nicht ausreichende Strukturviskosität der Suspension erklären. Durch das starke Verlaufen bildet sich jedoch eine sehr homogene Oberfläche aus.

Die Zugabe eines Dispergators verbessert die Schichteigenschaften bei hohen Feststoffgehalten (55 Vol.-%) und macht einen Ausgleich der Siebmaschen in der Schichtoberfläche möglich. Aus den Rheologiemessungen ist ersichtlich, dass durch den Dispergator das dilatante Verhalten bei hohen Scherraten unterdrückt und die Strukturviskosität der Suspension verbessert wird (Abb. 4.2). Dies führt zu einem deutlich geringerem Verlaufen der Schicht, so dass sich die Schichtbreite bei einem Dispergatorgehalt von  $w_{Disp} = 0,5 \text{ mg/m}^2$  von 3,0 auf 3,3 mm erhöht (Abb. 4.18). Danach bleibt die Schichtbreite konstant. Jedoch sinkt die Schichthöhe mit steigendem Dispergatorgehalt weiter ab, so dass sich die Anordnung der Partikel in der Grünschicht verbessert und deren Aufbau

insgesamt kompakter wird (Abb. 4.27 Mitte). Das gleiche Verhalten ist beim gemahlenden Pulver in der Schichttopografie in Abb. 4.17 erkennbar. Durch die Zugabe des Dispergators nimmt die Schichthöhe ab, während die Schichtbreite konstant bleibt, folglich steigt die Dichte. In der Mitte der Schichten ist eine Trocknungsrinne erkennbar. Diese entsteht dadurch, dass die Schicht an der Oberfläche schneller trocknet und die Restflüssigkeit sich in der Mitte sammelt und im Laufe des Trocknungsprozesses verdampft. Es lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Position der Trocknungsrinne und der Druckrichtung oder Siebausrichtung nachweisen.

Der Coffee Stain Effekt wird häufig in der Literatur verwendet, um eine Vertiefung im Druckbild, wie die hier genannte Trocknungsrinne, bei Suspensionen mit geringer Feststoffkonzentration zu beschreiben. Er tritt dadurch auf, dass die Flüssigkeit von der Mitte zum Rand eines trocknenden Tropfens fließt und die Partikel nicht gleichmäßig verteilt werden [29]. Dieser Effekt wurde erstmals von Deegan et al. [20] genauer untersucht. Friederich et al. [29] haben sich das rheologische Verhalten bei unterschiedlichen Pastenzusammensetzungen angeschaut und sind zu dem Ergebnis gekommen, dass die Erhöhung der Viskosität (zum Beispiel durch die Zugabe eines Binders) und die Verringerung der Trocknungszeit den Coffee Stain Effekt verringert. Diese Beobachtung passt zu den Ergebnissen, dass durch die Erhöhung des Feststoffgehaltes und die Zugabe des Netzwerkbildners (Abschnitt 4.1.3) eine weniger starke Vertiefung in der gedruckten Schicht entsteht.

Im Hinblick auf die abgesenkte Viskosität der Suspension mit Dispergator wird die Feststoffkonzentration auf bis zu 65 Vol.-% erhöht (Abb. 4.18). Dies verbessert die Konturtreue der Schicht und die Tiefe der Trocknungsrinne fällt geringer aus, da weniger Restflüssigkeit vorliegt und die Viskosität ansteigt. Der hohe Feststoffanteil von 65 Vol.-% ist nicht fehlerfrei druckbar und es entsteht eine Erhöhung auf der rechten Seite der Schicht. Beim Fluten des Siebes wird die Suspension aufgrund der hohen Viskosität und ihrem festen Charakter nicht komplett in die Siebmaschen gefüllt. Dadurch wird die Suspension erst beim Druckvorgang ins Sieb und hindurchgedrückt. Dies kann zur Folge haben, dass beim Druck am Anfang des Rakelweges eine Erhöhung der Schicht entsteht.

Die Entstehung solch einer Erhöhung am Filmrand ist in der Arbeit von Owczarek et al. [62] bei der Simulation der Pastenbewegung vor der Druckrakel gezeigt. Bei 60 Vol.-% ist die Suspension reproduzierbar druckbar und weißt eine recht homogene Oberfläche auf.

Um das Druckbild noch zu verbessern, wird ein Netzwerkbildner eingesetzt. Dessen Zugabe bewirkt (siehe Abschnitt 4.1.3), dass die Viskosität bei niedrigen Scherraten ansteigt und die Strukturholung der Suspension nach kürzerer Zeit eintritt. Daraus kann gefolgert werden, dass die Siebdruckpaste nach dem Druck weniger verläuft und sich eine scharfe Kante ausbildet. Wird der Anteil auf 15 Vol.-% erhöht, ändert sich das Fließverhalten der Suspension und die Siebstruktur wird auf der Oberfläche des Siebes leicht sichtbar (Abb. 4.19). Dieser Effekt verstärkt sich bei der Zugabe von 30 Vol.-% Netzwerkbildner. Durch den starken Anstieg der Viskosität bei niedrigen Scherraten wird das Verlaufen des Filmes weitgehend unterdrückt. Die Schichtbreite liegt unter 2,9 mm. Damit einhergehend wird ein Ausgleich der Siebmaschen auf der Filmoberfläche verhindert. Gleiche Beobachtungen machen auch Bitsch et al. [9]. Sie zeigen, dass eine hohe Viskosität bei niedrigen Scherraten zu einer schärferen Kantenausbildung führt.

Für die Herstellung einer stabilen Grünschlicht ist die Anordnung der Partikel ein weiterer wichtiger Faktor und wird in Abschnitt 4.1.6 anhand von Lasermikroskopaufnahmen und REM-Bildern dargestellt. Bei Erhöhung des Feststoffgehaltes von 40 Vol.-% auf 55 Vol.-% nähern sich die Partikel stärker an und die Schicht scheint enger gepackt. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, besitzt das Glaspulver eine eher bimodale Partikelgrößenverteilung, so dass kleinere Partikel die Zwischenräume der großen Partikel nutzen und somit die Gründichte erhöhen können (Abb. 4.23 und Abb. 4.24).

Der Einfluss der Partikelgröße auf die Partikelanordnung kann anhand des effektiven Volumens betrachtet werden. Dieses ergibt sich, wenn die Partikel nicht als harte sondern als weiche Kugeln mit dem zusätzlichen hydrodynamischen Radius  $\delta$  betrachtet werden (siehe Abb. 5.14). Beim Reduzieren der Partikelgröße bei gleichbleibenden  $\delta$  nimmt das effektive Volumen stark zu, so dass die Partikeln weniger eng gepackt werden können [48]. Daher wird beim

gemahlene Pulver ein geringerer theoretischer Grenzfeststoffgehalt  $\Phi_{max}$  erreicht und die Schichthöhe bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% liegt über der des Standard Pulvers.

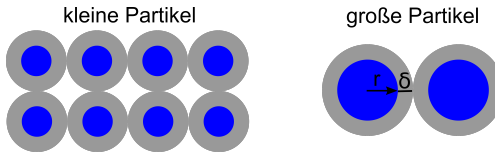


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung des effektiven Volumens von kleinen und großen Partikeln bei gleichbleibendem  $\delta$

Durch die Zugabe des Dispergators werden die Glaspartikel separiert und es bildet sich eine Struktur zwischen diesen aus (beschrieben in Abschnitt 5.1.4). Die Partikel werden zielgerichteter angeordnet, so dass die Schichthöhe abnimmt und die Grünsicht insgesamt dichter wird. Außerdem kann die Feststoffkonzentration erhöht werden, was zu einer homogeneren Packung der Schicht führt. Dies ist in Abb. 5.15 vereinfacht gezeigt. Bei einer geringen Feststoffkonzentration liegen die Partikel stabilisiert, aber einzeln, vor, so dass sie einen großen Freiraum für die Anordnung in der Schicht haben. Wenn die Konzentration erhöht wird, haben die Partikel weniger Platz zur Verfügung, so dass sie sich insgesamt gleichmäßiger verteilen und eine höhere Homogenität vorliegt.

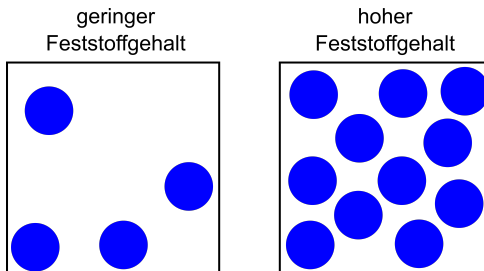


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung vom Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Verteilung der Partikel

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass die Suspensionszusammensetzung und der Dispergator den Aufbau und die Stabilität der Grünschicht maßgeblich beeinflussen. Mit der Suspensionszusammensetzung aus Tabelle 5.1 lassen sich einheitliche Schichten drucken, die eine homogene Packung aufgrund der hohen Feststoffkonzentration (60 Vol.-%) aufweisen und die eine gasdichte Verlötung möglich machen (Abschnitt 4.5.2).

### **5.2.2 Verbesserung der Druckeigenschaften der wasserbasierten Suspension**

Die Druckbarkeit der wasserbasierten Suspension hängt in gleicher Weise von den rheologischen Eigenschaften ab und soll anhand der Schichttopografie diskutiert werden. Dabei stehen die Art des Binders, die Benetzung, der Bindergehalt, die Feststoffkonzentration und die Additivzugabe im Fokus (Abschnitt 4.3.6).

Eine gute Benetzung auf dem Stahlsubstrat und eine ausreichende Konturtreue der gedruckten Schicht sind nur bei HPC als Binder gegeben (Abschnitt 4.3.1). Dies kann beispielsweise mit der Oberflächenspannung und mit dem Substitutionsgrad der Cellulose zusammenhängen. HPC weist bei einer 0,1 %igen Lösung eine geringe Oberflächenspannung von 43,6 mN/m bei 20 °C verglichen mit Wasser (72,6 mN/m) auf, so dass sich der Kontaktwinkel verringert [4, 92]. Für MHPC und HEC ist in der Literatur eine Oberflächenspannung von 55 mN/m und 66,8 mN/m angegeben, was wahrscheinlich zu einer schlechten Filmbildung und einem höheren Benetzungswinkel im Vergleich zur HPC führt [2, 3].

Eine weitere Erklärung für die Unterschiede im Benetzungsverhalten kann im Substitutionsgrad gefunden werden. Die untersuchten Cellulosen unterscheiden sich in diesem, wie es in den chemischen Strukturformeln im Anhang Abb. A.3, Abb. A.2 und Abb. A.4 gezeigt ist. In Abschnitt 2.3.2 wird kurz auf die Substitution der OH-Gruppen eingegangen. Bei der nativen Cellulose sind die OH-Gruppen nicht substituiert, so dass sich Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, die diese Cellulose wasserunlöslich machen [16]. HPC hat

einen niedrigeren Substitutionsgrad, da drei OH-Gruppen mit organischen Resten substituiert wurden und drei OH-Gruppen bestehen geblieben sind. Bei HEC und MHPC liegen vier organische und zwei OH-Gruppen in einem Cellosederivat vor, der Substitutionsgrad ist höher. Dadurch können HEC und MHPC weniger starke Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) untereinander aufbauen und sind besser wasserlöslich. Durch die gute Wasserlöslichkeit bauen diese Cellulosen kaum VdW-Bindungen zur Substrat-Oberfläche auf. Die Benetzung ist geringer. Dies ist erkennbar in den Lichtmikroskopaufnahmen in Abb. 4.46. Die gedruckten Schichten ziehen sich nach dem Druck auf dem Substrat zusammen und sind für den Einsatz als Glaslotdichtungen nicht geeignet.

Der Entschäumer verhindert die Blasenbildung, die während des Druckprozesses auftritt, was in Abschnitt 5.2.2 genauer beschrieben ist. Bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% sind Schichten mit einer Höhe von etwa 100 µm druckbar (Abb. 4.56). Bei einem geringen Bindergehalt von 2 Vol.-% wird eine ähnliche Viskosität wie beim kommerziellen Suspensionsmedium KD2928 erreicht. Das Glaspulver lässt sich gut in das Suspensionsmedium, das aus Wasser und einem Binder besteht, einarbeiten. Jedoch kommt es zu einer leichten Trocknungsrinne, die dadurch entsteht, dass die Schicht an der Oberfläche schneller trocknet, wie es schon im vorherigen Abschnitt Abschnitt 5.2.1 erklärt wird. Da der Bindergehalt und somit auch die Viskosität gering ist (Abb. 4.49), kann der Coffee Stain Effekt zum tragen kommen. Der Einfluss des Bindergehaltes auf die Vertiefung in der Schicht haben Friederich et al. [29] ebenfalls betrachtet. Ab einem Bindergehalt von 4 Vol.-% bekommt das Suspensionsmedium eine gelartige Struktur, so dass die Dispergierung des Glaspulvers deutlich schwieriger wird. Dennoch sind auch diese Suspensionen druckbar. Dies resultiert aus der recht hohen Strukturviskosität der Paste, die dafür sorgt, dass in der Druckphase die Viskosität deutlich absinkt und die Paste gut durch die Siebmaschen fließt. Bei allen Schichten ist die Oberfläche leicht inhomogen, da bei der wasserbasierten Suspension eine schnelle Strukturholung und eine kurze Trocknungszeit auftritt, so dass die Siebmaschen nicht komplett ausgeglichen werden. Die kurze Trocknungszeit entsteht dadurch, dass Wasser bei RT verdunsten kann, wenn

die Luft nicht mit Wassermolekülen gesättigt ist. Die Trocknungszeit könnte verlängert werden, in dem die Luftfeuchtigkeit in der Einhausung der Siebdruckanlage erhöht oder die Temperatur verringert wird. Auch die Beschaffenheit des Substrates, wie beispielsweise die thermische Leitfähigkeit, kann einen Einfluss auf die Trocknungszeit haben [13].

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor für die Druckbarkeit ist die Molekülmasse des Binders, die die Kettenlänge der einzelnen Moleküle beinhaltet. Bei einer niedrigen Molekülmasse (80 000) und geringem Bindergehalt (2 Vol.-%) ist die Viskosität sehr gering und die Glaspartikel werden nicht ausreichend in der Schwebelösung gehalten. Bei einer hohen Molekülmasse (1 150 000) und demselben Bindergehalt wird die Suspension sehr gelartig und zieht Fäden. Diese Eigenschaften resultieren in einem schlechten Druckbild mit einer inhomogenen Oberfläche und die vorgegebene Kontur wird nicht erreicht. Dieses Verhalten lässt sich folgendermaßen erklären: Die langen Ketten bilden im Wasser ein stark verzweigtes Netzwerk aus, das sich nur schwer durch die Druckkrakele zerstören und durch die Siebmaschen drücken lässt. Beim Druck bilden sich trotz der hohen Strukturviskosität Suspensionsfäden, so dass der Siebabsprung nicht sauber abläuft und Unebenheiten auf der Oberfläche entstehen (Abb. 4.57).

Des Weiteren gibt es einen Zusammenhang zwischen der Molekülmasse und der Oberflächenspannung, der ein wenig verdeutlicht, aus welchem Grund die Schicht mit der hohen Molekülmasse schlechter auf dem Substrat benetzt. Für Polymerflüssigkeiten gilt Gleichung 5.1 mit dem Molekulargewicht  $M$ , der Oberflächenspannung  $\gamma$ , der Oberflächenspannung bei unendlichem Molekulargewicht  $\gamma_\infty$  und der Konstanten  $K_s$  [46].

$$\gamma = \gamma_\infty - \frac{K_s}{M^{2/3}} \quad (5.1)$$

Aus dieser Formel folgt, dass die Oberflächenspannung mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Das bedeutet, dass die Benetzung einer Suspension mit einer hohen Molekülmasse auf einem Substrat schlechter ist. Dieser Zusammenhang ist kritisch zu betrachten, da ein abweichendes Verhalten bei vielen OH-Gruppen (beispielsweise Polyethylenglykol) und der Ausbildung von

Wasserstoffbrückenbindungen auftritt [46, 67]. Außerdem ist die Benetzung nicht nur von den Eigenschaften der Suspension, sondern auch vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit des Festkörpers abhängig.

In Hinblick auf die Stabilität der Suspension und die Druckbarkeit wird die mittlere Molekülmasse gewählt und der Feststoffanteil bei gleichbleibenden Bindergehalt (2 Vol.-%) erhöht. Eine hohe Feststoffkonzentration von 50 Vol.-% in Abb. 4.59 und in Abb. 4.60 hat eine hohe Viskosität von über 500 Pas bei niedrigen Scherraten zur Folge, was die Druckbarkeit stark einschränkt und kein Verlaufen der Suspension nach dem Druckprozess möglich macht. Somit entsteht eine inhomogene Oberfläche, wodurch im Lötprozess Poren entstehen können, die zu einer Gasundichtigkeit der Schicht führen. An den Rändern der Schicht gibt es Erhebungen, die zum einen mit dem Coffee Stain Effekt (Abschnitt 5.2.1) begründet werden können. Aber die zum anderen zusätzlich darauf hinweisen, dass sich die Suspension schlecht aus den Siebmaschen löst und keine ausreichende Gleitschicht für den Siebdurchgang vorhanden ist. Diese Gleitschicht besteht meist aus dem Suspensionsmedium ohne Feststoffanteil und entsteht normalerweise nach mehreren Drucken durch die Benetzung der Siebwandungen mit dem Suspensionsmedium. Sie ermöglicht es den Partikeln durch die Siebmaschen auf das Substrat zu gelangen [69]. Wenn der Feststoffanteil zu hoch ist und die Suspension nicht zügig auf das Substrat gedruckt wird, beginnen sich Glaspartikel aufgrund der Brownschen Bewegung in die notwendige Gleitschicht zu schieben, was das Entleeren der Siebmaschen erschwert und eine verringerte Spurbreite zur Folge hat [69]. Daher werden bei Siebdruckpasten meist Lösungsmittel und Nasszeitregulierer (bspw. Glykole, Glycerin) zur besseren Schmierung der Siebmaschen eingesetzt. In der Rheologie kommt es bei manchen hochgefüllten Suspensionen zum Wandgleiten, wenn sich ein dünner Flüssigkeitsfilm an der oberen Messgeometrie bildet, diese leichter abgleitet und somit eine geringere Viskosität gemessen wird [100]. Dies könnte ein Indikator dafür sein, dass eine bessere Gleitschicht für den Siebdruck vorliegt. Dies wurde rheologisch nicht untersucht.



Ein Dispergatorgehalt von  $7,5 \text{ mg/m}^2$  reduziert die Viskosität der Suspension aufgrund der etwas besseren Anordnung der Glaspartikel (Abb. 4.65) und ermöglicht eine gute Druckbarkeit bei einem Feststoffanteil von 45 Vol.-%. Die wasserbasierte Schicht ist homogen und weist eine ausreichende Konturtreue auf (Abb. 4.61).

### Blasenbildung und Wirkungsweise des Entschäumers

Beim Siebdruck der wasserbasierten Suspensionen kommt es zur Blasenbildung, da die Siebknoten in der Schicht Zwischenräume hinterlassen, die während der Trocknung nicht schnell genug mit Suspension gefüllt oder durch die HPC stabilisiert werden. Zusätzlich trägt die hohe Viskosität der Suspension dazu bei, dass Blasen nur langsam an die Oberfläche aufsteigen können.

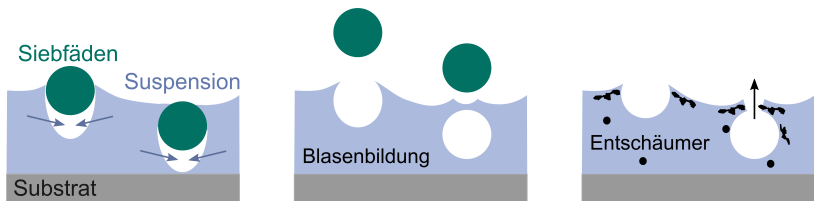


Abbildung 5.16: Entstehung von Hohlräumen unter den Siebfäden während des Siebabsprunges

In Abb. 5.16 ist die Hohlräumbildung unter den Siebfäden schematisch dargestellt. Durch den Unterdruck, der sich in den Hohlräumen ausbildet, wird die Suspension aus den Siebmaschen gezogen und sollte die Lücken auffüllen [69]. Da wasserbasierte Suspensionen weniger fließen und die Strukturholung in einem sehr kurzen Zeitraum abläuft, können die Hohlräume nicht ausreichend mit Suspension gefüllt werden. Es entstehen Blasen, die Löcher in der Schicht bilden oder an der Filmoberfläche zerplatzen, so dass Unebenheiten entstehen. Die Lichtmikroskopaufnahme in Abb. 5.17 zeigt die gedruckte Schicht mit den entstandenen Löchern, auf die das verwendete Sieb aufgelegt ist. Die Siebknoten verdecken genau diese Hohlräume.

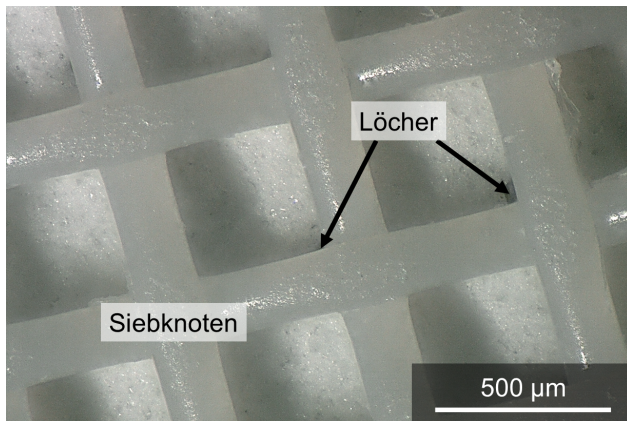


Abbildung 5.17: Lichtmikroskopaufnahme der Blasen unter den Siebknoten

Die regelmäßige Anordnung der Löcher wird auch aus dem Höhenprofilbild deutlich, das mit dem Lasermikroskop aufgenommen wurde (Abb. 4.47 links). Der eingesetzte, umweltfreundliche Entschäumer zerstört durch die hydrophoben Feststoffteilchen die entstehenden Luftblasen [11, 60], wie es in Abb. 5.16 rechts schematisch dargestellt ist, und verbessert dadurch das Druckbild der wasserbasierten Schichten.

### 5.2.3 Vergleich der Schichtprofile

Mit den in dieser Arbeit entwickelten und charakterisierten Suspensionen (siehe Abschnitt 5.1.5) lassen sich erfolgreich Dickschichten mit Schichthöhen von 100 µm bis 150 µm drucken. Die Schichtprofile der KD2928-, Terpeneol- und der wasserbasierten Suspension sind zur besseren Übersicht in Abb. 5.18 gezeigt.

Die KD-Schicht hat eine maximale Höhe von 146 µm und eine Breite von 3,0 mm. Die Schichtoberfläche ist homogen und durch die Zugabe des Netzwerkbildners konnte das Ausbilden einer Trocknungsrinne nach dem Druck verhindert werden. Mit der T-Suspension konnten Schichten mit einer Höhe von 123

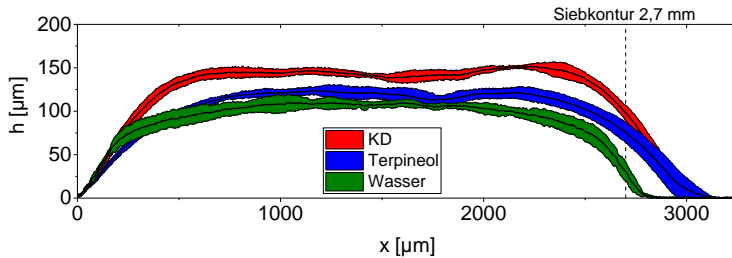


Abbildung 5.18: Vergleich der Schichtprofile der entwickelten Siebdruckpasten

$\mu\text{m}$  und einer Breite von 3,1 mm hergestellt werden. Da bei dieser Suspension keine komplette Anpassung der Zusammensetzung erfolgte, sind noch einige Unebenheiten in der Oberfläche erkennbar und die Suspension verläuft am Rand. Die niedrigere Schichthöhe der T-Schicht verglichen mit der KD-Schicht bei gleichem Feststoffgehalt ( $\Phi = 60 \text{ Vol.-%}$ ) lässt vermuten, dass in diesem Fall eine bessere Packungsdichte erreicht wird. Die Lasermikroskopaufnahmen in Abb. 4.40 zeigen hingegen keine engere Anordnung der Partikel, so dass die niedrigere Schichthöhe auf den Abrieb der Siebbeschichtung durch die Glaspartikel nach einer Vielzahl an Druckvorgängen zurückzuführen sein könnte. Sowohl für die Versuchsreihe mit der KD-Suspension als auch für die Versuche mit der T-Suspension wurde dasselbe Sieb verwendet. Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, dass sich durch die scharfkantigen Glaspartikel die Siebbeschichtung (auch Sperrschicht genannt) abnutzt, sich damit das Volumen der Sieböffnungen verringert und die Schichthöhe der gedruckten Schichten um bis zu  $35 \mu\text{m}$  abnimmt (Abschnitt 3.7.2).

Die wasserbasierten Schichten haben eine maximale Schichthöhe von  $110 \mu\text{m}$  und eine Breite von 2,8 mm. Der geringe Feststoffanteil von 45 Vol.-% führt zu einer niedrigeren Schichthöhe. Jedoch wird eine hohe Kantenschärfe und

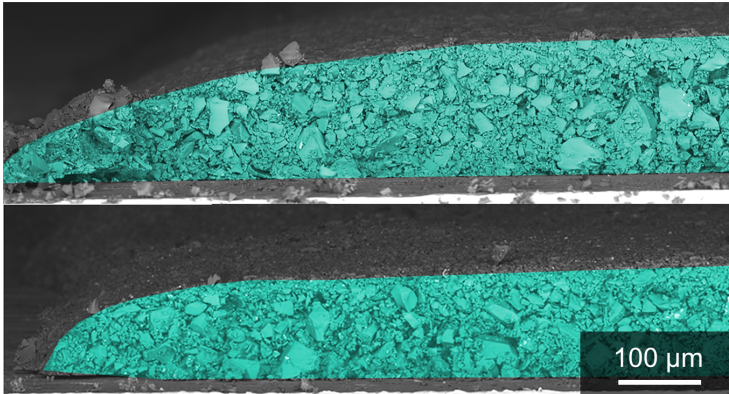


Abbildung 5.19: REM-Aufnahmen der Schichtkanten der KD-Suspension (oben) und der W-Suspension (unten), zur Verdeutlichung sind die Querschnitte der Schichten farblich hinterlegt

Konturtreue erreicht. In Abb. 5.19 sind die Ränder der Grünsichten der KD-Suspension und W-Suspension abgebildet. Die gezeigte Schicht ist zur Verdeutlichung farblich hinterlegt. Bei der KD-Suspension ist die Kante abgeflachter als bei der W-Suspension. Die Kantenschärfe stimmt mit den Schichtprofilen aus Abb. 5.18 überein. Die vorgegebene Siebkontur von 2,7 mm wird fast eingehalten und die Schicht verläuft kaum nach dem Druck. Die Schichtoberfläche wird durch die Zugabe des Dispergators homogen und enthält nur wenige Löcher. Durch die schnelle Trocknung der wasserbasierten Suspension auf dem Substrat fällt die Reproduzierbarkeit etwas schlechter als bei der KD-Suspension aus und ist nur bei einer geringen Wartezeit zwischen den einzelnen Drucken gegeben.

## 5.2.4 Entwicklung eines Prozessfensters

Durch die Suspensionseigenschaften wird die Rheologie bestimmt, die wiederum einen Einfluss auf die gedruckte Schichtkontur hat. Bei einer niedrigen

Viskosität verläuft die Kontur, so dass die vorgegebene Siebkontur nicht erreicht werden kann und die Suspension sogar vor dem Druckprozess durch das Sieb läuft. Bei einer hohen Viskosität lässt sich die Suspension nicht mehr mit der Flutrakel auf dem Sieb verteilen. Daher wird im folgenden Abschnitt die Viskosität in Abhängigkeit von den Schichtparametern betrachtet und ein Prozessfenster entwickelt.

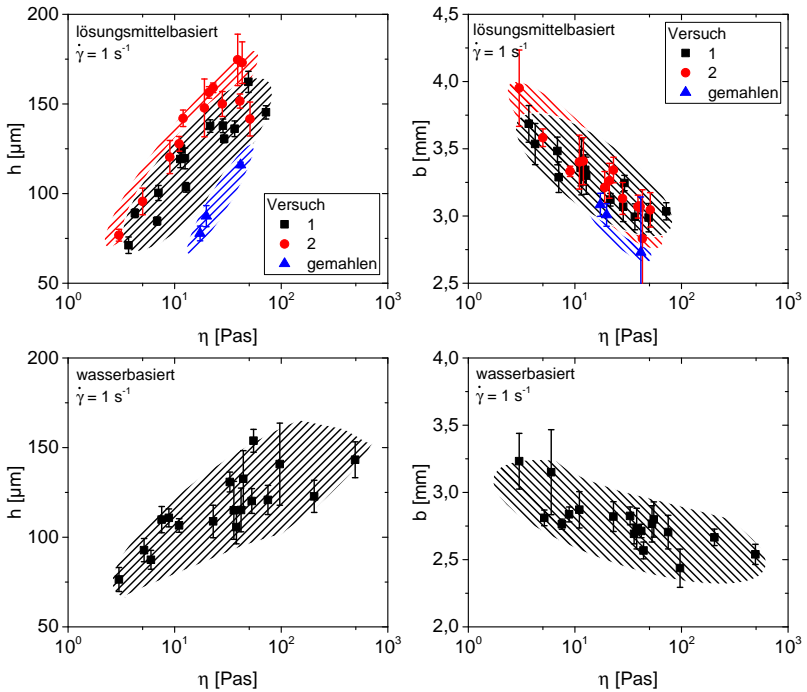


Abbildung 5.20: Einfluss der Viskosität auf die Schichthöhe und -breite bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$ , zur Verdeutlichung der Schichteigenschaften sind die Datenpunkte farbig hinterlegt.

In Abb. 5.20 werden die Schichthöhe  $h$  und Schichtbreite  $b$  über der Viskosität aufgetragen (Verwendung der Parameter von mindestens drei gedruckten

Schichten). Durch die Diagramme wird deutlich, welche Viskosität benötigt wird, um eine bestimmte Schichthöhe bzw. -breite zu erreichen. Dabei muss beachtet werden, dass die Diagramme sich auf ein System beziehen; für die lösungsmittel- und wasserbasierten Suspensionen ergeben sich unterschiedliche Zusammenhänge. Dies ist dadurch begründet, dass nicht nur die Rheologie die Druckeigenschaften beeinflusst, sondern auch andere Faktoren, wie zum Beispiel Trocknungsdauer, Benetzung, Pastenzusammensetzung, Druckparameter.

Beim lösungsmittelbasierten System wird bei einer Viskosität von 10 Pas (bei  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ ) eine Schichthöhe von ungefähr 120  $\mu\text{m}$  und eine Schichtbreite von 3,3 mm erreicht (Abb. 5.20 oben). Somit kann durch die Kenntnis der Viskosität der Suspension ein gewisses Schichtprofil vorausgesagt werden. Eine Verringerung der Partikelgröße (gemahlenes Pulver) führt zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, einem geringerem Grenzfeststoffgehalt und damit zu einer höheren Viskosität bei gleichbleibendem Feststoffgehalt. Daher fällt die Schichthöhe trotz hoher Viskosität geringer aus. Die Schichtbreite bleibt beim gemahlenden Pulver nahezu erhalten, wenn die Suspension ausreichend stabilisiert ist. Eine niedrige Viskosität bei einer geringen Scher rate hat ein stärkeres Verlaufen des Films zur Folge, so dass die Schichtbreite zunimmt. Für das lösungsmittelbasierte System werden zwei Versuchsreihen 1 und 2 durchgeführt. Bei der Versuchsreihe 2 ist die Schichthöhe insgesamt höher, die Schichtbreite ist ähnlich wie bei der Versuchsreihe 1. Dieser Unterschied resultiert aus einem Siebwechsel nach Versuchsreihe 1, da die Siebeschichtung durch eine Vielzahl an Drucken abgenutzt war. Das neue Sieb hat wieder die Ausgangsparameter und eine höhere Siebeschichtung, so dass die Schichthöhe des gedruckten Films ansteigt.

Für das wasserbasierte System sind ähnliche Zusammenhänge erkennbar (siehe Abb. 5.20 unten). Jedoch wird für das Erreichen einer Schichthöhe von 120  $\mu\text{m}$  aufgrund des niedrigen theoretischen Grenzfeststoffgehaltes eine höhere Viskosität von etwa 50 Pa benötigt. Aufgrund der inhomogenen Schichtoberfläche variiert die Schichthöhe insgesamt stärker als bei den KD-Suspensionen. Die Schichtbreite liegt bei allen untersuchten W-Suspensionen zwischen 2,45 mm und 3,25 mm und ist durch das Fließverhalten nicht so stark anpassbar wie

beim lösungsmittelbasierten System. Die wasserbasierten Suspensionen weisen bei fast allen Zusammensetzungen eine schnelle Strukturholung und Trocknung auf, die zu einer schmalen Schicht führen. Beim wasserbasierten System sind auch Suspensionen mit einer höheren Viskosität (500 Pas) verglichen mit dem KD-System (100 Pas) druckbar, dies wirkt sich jedoch deutlich auf die Schichtbreite und die Oberflächeneigenschaften aus.

### **5.3 Anwendbarkeit der Suspensionen für Glaslotfugungen**

Die entwickelten Suspensionen konnten erfolgreich auf Bauteile eines SOFC-Stacks gedruckt werden (Abschnitt 4.4). Sowohl die W-Suspension als auch die KD-Suspension sind bei Verwendung eines größeren Siebes mit kleinerer Siebkontur druckbar. Durch die Herstellung eines größeren Pastenvolumens mit denselben rheologischen Eigenschaften konnten dieselben Schichtparameter wie bei den Q50 Substraten erreicht werden.

Für die Anwendung als Glaskeramik-Dichtungen für die SOFC müssen die Suspensionen nicht nur gut druckbar sein, sondern auch einen mechanisch stabilen und gasdichten Verbund nach dem Verlöten garantieren. In diesem Abschnitt werden kurz der Ausbrand der organischen Komponenten und die Kristallisation des Glases in Bezug auf die lösungsmittel- und wasserbasierte Zusammensetzung aus Abschnitt 4.5.1 diskutiert. Des Weiteren wird gezeigt, dass mit den entwickelten Suspensionen ein stabiler Stahl-Glaskeramik-Keramik-Verbund hergestellt werden kann (Abschnitt 4.5.2).

Die TG-Kurven in Abb. 4.72 zeigen den Massenverlust der W-Suspension und der KD-Suspension. Bei der wasserbasierten Suspension verdunstet bis 100 °C das Wasser. Ab 190 °C beginnen die restlichen Bestandteile der Suspension, wie zum Beispiel Additive und Binder, auszubrennen. Bei 400 °C bleibt der Massenverlust konstant, so dass davon auszugehen ist, dass sich keine flüchtigen Komponenten mehr in der Suspension befinden. Der Ausbrand der HPC

wird durch eine weitere TG-Kurve (blau) verdeutlicht. Diese bestätigt, dass sich der Binder zwischen 190 °C und 420 °C verflüchtigt und für den Lötprozess eine Ausbrenntemperatur von 450 °C gewählt werden kann. Bei der lösungsmittelbasierten Suspension verdampft das Lösungsmittel (Glykolether) bei höheren Temperaturen, so dass dieses bei 190 °C vollständig aus der Suspension entfernt ist. Bei Temperaturen zwischen 200 °C und 400 °C verdeutlicht der leichte Massenverlust das Ausbrennen der organischen Bestandteile aus der Suspension. Eine Ausbrenntemperatur von 450 °C ist für die KD-Suspension ebenfalls sinnvoll.

Die Ergebnisse der DTA in Abb. 4.73 veranschaulichen, dass die Unterschiede in der Suspensionszusammensetzung keinen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten der Glaskeramik haben. Die Kristallisation des Glases ist eine exotherme Reaktion, die bei beiden Suspensionen ab etwa 875 °C abläuft. Aufgrund der geringen Menge des Glaspulvers in der Suspension und der langsamen Heizrate von 1 K/min ist nur ein kleiner Peak erkennbar, der mit Hilfe der zweiten Ableitung nachgewiesen wird. Der endotherme Peak bei 100 °C steht für die Verdunstung des Wassers. Bei 190 °C findet eine Oxidation der flüchtigen Bestandteile der Cellulose statt, was eine exotherme Reaktion hervorruft. Diese Beobachtung stützt sich auf eine DTA-Messung der reinen Cellulose. Diese Erkenntnisse demonstrieren, dass für beide Suspensionen dieselben Lötparameter angewendet werden können, um aus den Grünsichten einen stabilen Verbund herzustellen. Der Aufbau der verlöteten Stahl-Glaskeramik-Keramik-Verbunde ist in Abschnitt 4.5.2 beschrieben und soll nun genauer betrachtet werden. Die Unterschiede in der Schichthöhe resultieren aus der Feststoffkonzentration und den Eigenschaften des Glases. Aufgrund des niedrigeren Feststoffanteils der W-Suspension ist die Grünschichthöhe vor dem Sintern (Abb. 4.63) und die daraus resultierende Lötschichthöhe deutlich niedriger als bei der KD-Suspension (Höhe der Grünsichten siehe Abb. 4.19). Darüber hinaus unterscheiden sich die beiden Gläser in ihrem Fließverhalten während des Sinterprozesses, was vom Fraunhofer ISC untersucht wurde. Glas 2 fließt deutlich stärker, während Glas 1 ein eher formstabiles Glas ist und somit die Schichthöhe erhalten bleibt.



Durch die Anpassung der Suspensionszusammensetzung entstehen insbesondere beim Stahl-Stahl-Verbund porenfreie und dichte Schichten, die für die Anwendung als Dichtung in der SOFC verwendet werden können (Abb. 4.74). An den Grenzflächen bildet sich eine durchgängige Mg-reiche Kristallschicht aus, die zu einer guten Anhaftung auf den Stahlsubstraten führt. Die leichten Risse bei den Stahl-Glaskeramik-Keramik-Verbunden sind vermutlich präparationsbedingt. Durch eine höhere Lötlast wird die Entstehung dieser Risse vermieden. Die Beschreibung der Kristallphasen in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung wird zum Beispiel in Hauber et al. betrachtet [32]. In Dittrich et al. [23] wird gezeigt, dass bei gleicher Glaszusammensetzung die Änderung der Suspensionszusammensetzung von lösungsmittel- auf wasserbasiert keinen Einfluss auf die Ausbildung der Kristallphasen hat. Bei beiden Suspensionen lassen sich dieselben Kristallphasen im REM identifizieren.

Weitere verlötete Stahl-Keramik-Proben werden in dieser Arbeit nicht gezeigt. Die Entwicklung der Kristallphasen und die mechanische Festigkeit werden in einem weiteren Teilprojekt behandelt.



## 6 Zusammenfassung

Der Siebdruck ist eines der wichtigsten Nassformgebungsverfahren zur Produktion von Dickschichten auf planaren Bauteilen mit vorgegebener Kontur und kann daher gut für den Aufbau von SOFC-Stacks genutzt werden. Aufgrund der notwendigen Fließeigenschaften der Suspension und einer langsamen Trocknung werden in der Industrie hauptsächlich organische Lösungsmittel verwendet. Angesichts der steigenden Nachfrage nach umweltfreundlichen Alternativen ist es sinnvoll Siebdruckpasten auf Wasserbasis herzustellen.

Durch die Anpassung der Suspensionszusammensetzung mit gezielter Auswahl der Additive und Binder können sowohl lösungsmittel- als auch wasserbasierte Suspensionen hergestellt werden. Eine systematische Variation der Feststoff- und Dispergatorkonzentration macht es möglich, Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung, dem rheologischen Verhalten und den Schichteigenschaften zu ermitteln. Durch dieses Verständnis können zum einen reproduzierbare, homogene und dicht gepackte Grünschichten hergestellt und zum anderen aus den Viskositätsmessungen Rückschlüsse auf die Wirkungsweise der Additive und des Binders gezogen werden.

Zunächst wurden die Ausgangspulver bezüglich der Partikelgröße und der spezifischen Oberfläche charakterisiert, um passende Rezepturen für die Suspensionen zu entwickeln. Die Dispergierung der Partikel erfolgte mit Hilfe einer dualen asymmetrischen Zentrifuge, mit der homogene Suspensionen hergestellt werden konnten. Der höchstmögliche Feststoffgehalt, mit dem gute Druckergebnisse erreicht werden, liegt für die lösungsmittelbasierte Suspension bei 60 Vol.-% und für die wasserbasierte Suspension bei 45 Vol.-%. Dabei setzt sich die lösungsmittelbasierte Suspension aus einem kommerziellen Suspensionsmedium, einem Dispergator und einem Netzwerkbildner zusammen.

Für die Herstellung der wasserbasierten Siebdruckpasten werden die erarbeiteten Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung und rheologischen Verhalten der lösungsmittelbasierten Suspensionen genutzt. Daher wird Hydroxypropylcellulose als Binder gewählt und es werden ein Entschäumer sowie ein Dispergator als Additive hinzugefügt.

Alle untersuchten Suspensionen zeigen ein strukturviskoses Fließverhalten, das für einen sauberen Siebdurchgang benötigt wird. Des Weiteren konnten durch Oszillationsmessungen innere Strukturen in der Suspension nachgewiesen werden, die durch eine ausreichende Scherbelastung zerstört werden können. Ohne Scherbelastung bauen sich diese Strukturen zumindest teilweise wieder auf, so dass bei den untersuchten Siebdruckpasten ein gewisses thixotropes Verhalten vorliegt.

Das gemessene rheologische Verhalten spiegelt sich in der Topografie der gedruckten Schichten wieder. Sie zeigen eine gute Konturtreue, eine Schichthöhe zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$  und eine scharfe Kantenausbildung, die für eine Anwendung als Glaslotfügung in der SOFC gefordert sind. Aufgrund des niedrigeren Feststoffgehaltes ergeben sich für wasserbasierte Suspensionen geringere Schichthöhen. Durch die kürzere Trocknungszeit verlaufen die Schichten weniger und es entstehen steilere Kanten. Im Vergleich dazu zeigen lösungsmittelbasierte Schichten eine homogenere Oberfläche und eine etwas bessere Reproduzierbarkeit.

Bei der Verlotung der gedruckten Schichten bei 900 °C für 1,5 h mit einem zweiten Stahlsubstrat oder einem Keramiksubstrat werden stabile, porenarme Schichten hergestellt. Somit demonstriert die vorliegende Arbeit, dass durch die Anpassung der Suspensionszusammensetzung in Korrelation mit der Rheologie siebgedruckte Glaslotschichten hergestellt werden können. Diese sind skalierbar und ein Übertrag auf Bauteile ist machbar. Aus den entwickelten lösungsmittelbasierten Schichten wurde bereits erfolgreich ein 5-Zeller-SOFC-Stack gebaut.

# Literaturverzeichnis

- [1] ABDOLI, H. ; ALIZADEH, P. ; AGERSTED, K. : Fabrication and sealing performance of rare-earth containing glass-ceramic seals for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications. In: *Ceramics International* 40 (2014), Nr. 5, S. 7545–7554
- [2] AQUALON: *Culminal methylcellulose: Physical and chemical properties*. 1996. – als Broschüre am 25.01.2018 von der Ashland Inc zur Verfügung gestellt
- [3] AQUALON: *Natrosol hydroxyethylcellulose: Physical and chemical properties*. 2003. – als Broschüre am 25.01.2018 von der Ashland Inc zur Verfügung gestellt
- [4] ASHLAND: *Klucel hydroxypropylcellulose: Physical and chemical properties*. 2012. – als Broschüre am 25.01.2018 von der Ashland Inc zur Verfügung gestellt
- [5] BARNES, H. A.: Thixotropy - A review. In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 70 (1997), Nr. 97, S. 1–33
- [6] BARNES, H. A. ; HUTTON, J. F. ; WALTERS, K. : *An introduction to rheology*. Amsterdam : Elsevier Science Publishers B.V., 1989
- [7] BATCHELOR, G. K.: The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. In: *J. Fluid Mech.* 83 (1977), Nr. 1, S. 97–117
- [8] BAUSE, T. ; MALZBENDER, J. ; PAUSCH, M. ; BECK, T. ; SINGHEISER, L. : Damage and failure of silver based ceramic/metal joints for sofc stacks. In: *Fuel Cells* 13 (2013), Nr. 4, S. 578–583

- [9] BITSCH, B. ; DITTMANN, J. ; SCHMITT, M. ; SCHARFER, P. ; SCHABEL, W. ; WILLENBACHER, N. : A novel slurry concept for the fabrication of lithium-ion battery electrodes with beneficial properties. In: *Journal of Power Sources* 265 (2014), S. 81–90
- [10] BROUWERS, H. J. H.: Viscosity of a concentrated suspension of rigid monosized particles. In: *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 81 (2010), Nr. 5, S. 1–11
- [11] BYK: *Additive - Entschäumer und Entlüfter*.  
<https://ebooks.byk.com/de/defoamer-and-air-release-agents/was-ist-schaum/>. – Eingesehen am 30.04.2020
- [12] CARRIJO, M. M. M. ; LORENZ, H. ; RAMBO, C. R. ; GREIL, P. ; TRAVITZKY, N. : Fabrication of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -based pastes for screen printing on paper-derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates. In: *Ceramics International* 44 (2018), Nr. 7, S. 8116–8124
- [13] CHEN, B. T.: Investigation of the solvent-evaporation effect on spin coating of thin films. In: *Polymer Engineering & Science* 23 (1983), Nr. 7, S. 399–403
- [14] CHOI, G. N. ; KRIEGER, I. M.: Rheological studies on sterically stabilized model dispersions of uniform colloidal spheres. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 113 (1986), Nr. 1, S. 101–113
- [15] CHONG, J. S. ; CHRISTIANSEN, E. B. ; BAER, A. D.: Rheology of concentrated suspensions. In: *Journal of Applied Polymer Science* 15 (1971), S. 2007–2021
- [16] CLASEN, C. ; KULICKE, W. M.: Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. In: *Progress in Polymer Science (Oxford)* 26 (2001), Nr. 9, S. 1839–1919
- [17] CROFER: *Material Data Sheet von Crofer 22 H*. ThyssenKrupp VDM, 6 2008. (4050)

- [18] DAMES, B. ; MORRISON, B. R. ; WILLENBACHER, N. : An empirical model predicting the viscosity of highly concentrated, bimodal dispersions with colloidal interactions. In: *Rheologica Acta* 40 (2001), Nr. 5, S. 434–440
- [19] DAVIES, J. ; BINNER, J. G. P.: The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions. In: *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), Nr. 10, S. 1539–1553
- [20] DEEGAN, R. D. ; BAKAJIN, O. ; DUPONT, T. F. ; HUBER, G. ; NAGEL, S. R. ; WITTEN, T. A.: Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. In: *Nature* 389 (1997), S. 827–829
- [21] DEY, A. : Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. In: *Materials Science and Engineering B* 229 (2018), S. 206–217
- [22] *Viskosimetrie – Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern – Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie.* Beuth Verlag GmbH, Berlin, 9 2008. – DIN DE 53019-1
- [23] DITTRICH, S. ; REITZ, E. ; SCHELL, K. G. ; BUCHARSKY, E. C. ; HOFFMANN, M. J.: Development and characterization of inks for screen-printing of glass solders for SOFCs. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* (2020), Nr. 17, S. 1304–1313
- [24] DURSCHANG, B. : *DE 198 57 057 Cl.* 2000. – Patent
- [25] EINSTEIN, A. : Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. In: *Annalen der Physik* 324 (1906), Nr. 2, S. 289–306
- [26] EINSTEIN, A. : Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“. In: *Annalen der Physik* 339 (1911), Nr. 3, S. 591–592
- [27] FADDOUL, R. ; REVERDY-BRUAS, N. ; BLAYO, A. : Formulation and screen printing of water based conductive flake silver pastes onto green

- ceramic tapes for electronic applications. In: *Materials Science and Engineering B* 177 (2012), Nr. 13, S. 1053–1066
- [28] FARRIS, R. J.: Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. In: *Transactions of the Society of Rheology* 12 (1968), Nr. 2, S. 281–301
- [29] FRIEDERICH, A. ; BINDER, J. R. ; BAUER, W. : Rheological control of the coffee stain effect for inkjet printing of ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013), Nr. 7, S. 2093–2099
- [30] FRIEDRICH, H. : *Wässriges Foliengießen von BaTiO<sub>3</sub> - Untersuchungen zur Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen mit optimierten rheologischen Eigenschaften*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Dissertation, 2004
- [31] GHOSH, S. ; KUNDU, P. ; DAS SHARMA, A. ; BASU, R. N. ; MAITI, H. S.: Microstructure and property evaluation of barium aluminosilicate glass-ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell. In: *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008), Nr. 1, S. 69–76
- [32] HAUBER, S. ; DITTRICH, S. ; WALTER, T. M. ; DURSCHANG, B. ; SCHELL, K. G. ; BUCHARSKY, E. C. ; REITZ, E. ; SEXTL, G. ; HOFFMANN, M. J.: Bilayered glass-ceramics as sealants for SOFCs. In: *Journal of Materials Science and Engineering A* 9 (2019), Nr. 3-4, S. 43–55
- [33] HEINZEL, A. (Hrsg.): *Brennstoffzellen : Entwicklung, Technologie, Anwendung*. 3. Aufl. Heidelberg : Müller, 2006
- [34] HOORNSTRA, J. ; WEEBER, A. W. ; MOOR, H. H. C. ; SINKE, W. C.: *The importance of paste rheology in improving fine line, thick film screen printing of front side metallization*. 14th European photovoltaic solar energy conference in Barcelona, 1997. – Konferenzbeitrag, S. 1–4



- [35] HORNBOGEN, E. ; EGGELER, G. ; WERNER, E. : *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. 11. Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2017
- [36] HORRI, B. A. ; RANGANATHAN, P. ; SELOMULYA, C. ; WANG, H. : A new empirical viscosity model for ceramic suspensions. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), Nr. 12, S. 2798–2806
- [37] INUKAI, K. ; TAKAHASHI, Y. ; RI, K. ; SHIN, W. : Rheological analysis of ceramic pastes with ethyl cellulose for screen-printing. In: *Ceramics International* 41 (2015), Nr. 4, S. 5959–5966
- [38] JIANG, S. P. (Hrsg.) ; YAN, Y. (Hrsg.): *Materials for high-temperature fuel cells*. Weinheim : Wiley-VCH, 2013
- [39] KAUR, G. : *Solid oxide fuel cell components - Interfacial compatibility of SOFC glass seals*. Heidelberg : Springer, 2016
- [40] KLELL, M. ; EICHLSEDER, H. (Hrsg.) ; TRATTNER, A. (Hrsg.): *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik : Erzeugung, Speicherung, Anwendung*. 4. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2018
- [41] KRIEGER, I. M. ; DOUGHERTY, T. J.: A mechanism for non newtonian flow in suspensions of rigid spheres. In: *Transactions of the Society of Rheology* 3 (1959), Nr. 1, S. 137–152
- [42] KUHN, B. J.: *Bruchmechanische Untersuchung von Metall-Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)*, Technische Universität Clausthal, Dissertation, 2008
- [43] KUMAR, P. ; PFEFFER, M. ; WILLSCH, B. ; EIBL, O. ; KODUVELIKULATHU, L. J. ; MIHAILETCHI, V. D. ; KOPECEK, R. : N-type single-crystalline Si solar cells: Front side metallization for solar cells reaching 20 % efficiency. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 157 (2016), S. 200–208

- [44] KURZWEIL, P. : *Brennstoffzellentechnik - Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung*. 3. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2016
- [45] LAGALY, G. ; SCHULZ, O. (Hrsg.) ; ZIMEHL, R. (Hrsg.) ; BENEKE, K. (Hrsg.): *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Darmstadt : Steinkopff, 1997
- [46] LEGRAND, D. G. ; GAINES, G. L.: The molecular weight dependence of polymer surface tension. In: *Journal of Colloid And Interface Science* 31 (1969), Nr. 2, S. 162–167
- [47] LEHMANN, J. ; LUSCHTINETZ, T. (Hrsg.): *Wasserstoff und Brennstoffzellen - Unterwegs mit dem saubersten Kraftstoff*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2014
- [48] LEWIS, J. A.: Colloidal processing of ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), Nr. 10, S. 2341–2359
- [49] LINKE, G. ; SCHRAMM, M. ; PANNES, M. ; KLEES, A. : *Wasserstoff - CO<sub>2</sub>-freier Wasserstoff als Schlüsselement für die Energiewende und den Klimaschutz*. Bonn, 11 2019 (Energie - Wasser-Praxis kompakt). – Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. (Hrsg.), Broschüre
- [50] MAHAPATRA, M. K. ; LU, K. : Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells - A review. In: *Materials Science and Engineering R: Reports* 67 (2010), Nr. 5-6, S. 65–85
- [51] MARANI, D. ; GADEA, C. ; HJELM, J. ; HJALMARSSON, P. ; WANDEL, M. ; KIEBACH, R. : Influence of hydroxyl content of binders on rheological properties of cerium-gadolinium oxide (CGO) screen printing inks. In: *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015), Nr. 5, S. 1495–1504

- [52] MATHEWS, N. ; LAM, Y. M. ; MHAISALKAR, S. G. ; GRIMSDALE, A. C.: Printing materials for electronic devices. In: *International Journal of Materials Research* 101 (2010), Nr. 2, S. 236–250
- [53] MEICHSNER, G. ; MEZGER, T. G. ; SCHRÖDER, J. ; MEZGER, T. G. (Hrsg.): *Lackeigenschaften messen und steuern: Rheologie, Grenzflächen, Kolloide*. 1. Aufl. Hannover : Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2003
- [54] MEZGER, T. G.: *Das Rheologie Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. 5. Aufl. Hannover : Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2016
- [55] MEZGER, T. G.: *Angewandte Rheologie: mit Joe Flow auf der Rheologie-Straße*. 3. Aufl. Graz : Anton Paar GmbH, 2017
- [56] MOLLET, H. ; GRUBENMANN, A. ; PAYNE, H. R. (Hrsg.): *Formulation technology: emulsions, suspensions, solid forms*. Weinheim [u.a.] : Wiley-VCH, 2001
- [57] MOON, H. ; KIM, S. D. ; HYUN, S. H. ; KIM, H. S.: Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008), Nr. 6, S. 1758–1768
- [58] MÜCKE, R. ; BÜCHLER, O. ; MENZLER, N. H. ; LINDL, B. ; VASSEN, R. ; BUCHKREMER, H. P.: High-precision green densities of thick films and their correlation with powder, ink, and film properties. In: *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014), Nr. 15, S. 3897–3916
- [59] MUELLER, S. ; LEWELLIN, E. W. ; MADER, H. M.: The rheology of suspensions of solid particles. In: *Proceedings of the royal society A* 466 (2010), S. 1201–1228
- [60] MÜLLER, B. : *Additive kompakt*. 1. Aufl. Hannover : Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2009 (Farbe und Lack Edition)

- [61] MURAKAMI, S. ; RI, K. ; ITOH, T. ; IZU, N. ; SHIN, W. ; INUKAI, K. ; TAKAHASHI, Y. ; ANDO, Y. : Effects of ethyl cellulose polymers on rheological properties of (La,Sr)(Ti,Fe) O<sub>3</sub>-terpineol pastes for screen printing. In: *Ceramics International* 40 (2014), S. 1661–1666
- [62] OWCZAREK, J. A. ; HOWLAND, F. L.: A study of the off-contact screen printing process- Part I: Mode of the printing process and some results derived from experiments. In: *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology* 13 (1990), Nr. 2, S. 368–375
- [63] PHAIR, J. W.: Rheological analysis of concentrated zirconia pastes with ethyl cellulose for screen printing sofc electrolyte films. In: *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008), Nr. 7, S. 2130–2137
- [64] PHAIR, J. W. ; KAISER, A. : Determination and assessment of the rheological properties of pastes for screen printing ceramics. In: *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society* 17 (2009), S. 177–182
- [65] QUEMADA, D. : Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle - I. Viscosity-concentration relationship. In: *Rheologica Acta* 16 (1977), Nr. 1, S. 82–94
- [66] RAHMAN, H. A. ; MUCHTAR, A. ; MUHAMAD, N. ; ABDULLAH, H. : La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>-SDC carbonate composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells. In: *Materials Chemistry and Physics* 141 (2013), Nr. 2-3, S. 752–757
- [67] RASTOGI, A. K. ; ST. PIERRE, L. E.: Interfacial phenomena in macromolecular systems. In: *Journal of Colloid And Interface Science* 35 (1971), Nr. 1, S. 16–22
- [68] REITZ, E. ; SCHELL, K. G. ; BUCHARSKY, E. C. ; OBERACKER, R. ; HOFFMANN, M. J.: *Rheological analysis of glass ceramic pastes for screen printing SOFC sealants*. 6th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells in Toulouse, 2015. – Konferenzbeitrag, Präsentation

- [69] RIEMER, D. E.: *Ein Beitrag zur Untersuchung der physikalisch-technischen Grundlagen des Siebdruckverfahrens*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 1988
- [70] RIEMER, D. E.: The theoretical fundamentals of the screen printing process. In: *Microelectronics International: An International Journal* 6 (1989), Nr. 1, S. 8–17
- [71] RITUCCI, I. ; AGERSTED, K. ; ZIELKE, P. ; WULFF, A. C. ; KHAJAVI, P. ; SMEACETTO, F. ; SABATO, A. G. ; KIEBACH, R. : A Ba-free sealing glass with a high coefficient of thermal expansion and excellent interface stability optimized for SOFC/SOEC stack applications. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* (2018), S. 1–12
- [72] ROST, A. : *Entwicklung degradationsstabiler Glaslote für keramische Hochtemperaturbrennstoffzellen*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2012
- [73] SANSON, A. ; RONCARI, E. ; BOLDRINI, S. ; MANGIFESTA, P. ; DOUBOVA, L. : Eco-friendly screen-printing inks of gadolinia doped ceria. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 7 (2010), Nr. 5, S. 051013.1–051013.5
- [74] SCHAFBAUER, W. ; MENZLER, N. H. ; BUCHKREMER, H. P.: Tape casting of anode supports for solid oxide fuel cells at Forschungszentrum Jülich. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 11 (2014), Nr. 1, S. 125–135
- [75] SCHEER, H. G.: *Siebdruck-Handbuch*. Lübeck : Verlag Der Siebdruck, 2007
- [76] SCHRÖDER, T. : *Rheologie der Kunststoffe : Theorie und Praxis*. München : Hanser, 2018
- [77] SOHN, S. B. ; CHOI, S. Y. ; KIM, G. H. ; SONG, H. S. ; KIM, G. D.: Suitable glass-ceramic sealant for planar solid-oxide fuel cells. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004), Nr. 2, S. 254–260

- [78] SOMALU, M. R.: *Fabrication and characterization of Ni / ScSZ cermet anodes for intermediate temperature SOFCs*, Imperial College London, Dissertation, 2012
- [79] SOMALU, M. R. ; MUCHTAR, A. ; DAUD, W. R. W. ; BRANDON, N. P.: Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017), S. 426–439
- [80] SOMALU, M. R. ; YUFIT, V. ; SHAPIRO, I. P. ; XIAO, P. ; BRANDON, N. P.: The impact of ink rheology on the properties of screen-printed solid oxide fuel cell anodes. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), Nr. 16, S. 6789–6801
- [81] STIESS, M. : *Mechanische Verfahrenstechnik*. Bd. 1: Partikeltechnologie. 3., vollst. neu bearb. Aufl. Berlin : Springer, 2008
- [82] STOLZ, S. : *Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung heizbarer keramischer Mikrokomponenten*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, Dissertation, 2004
- [83] STOVALL, T. ; DE LARRARD, F. ; BUIL, M. : Linear packing density model of grain mixtures. In: *Powder Technology* 48 (1986), Nr. 1, S. 1–12
- [84] STUART, M. A. C. ; FLEER, G. J. ; LYKLEMA, J. ; NORDE, W. ; SCHEUTJENS, J. M. H. M.: Adsorption of ions, polyelectrolytes and proteins. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 34 (1991), S. 477–535
- [85] STUDNITZKY, T. ; STRAUSS, A. ; ANDERSEN, O. ; STEPHANI, G. ; WALTHER, G. ; QUADBECK, P. ; TRAPP, J. ; KIEBACK, B. : Suspensions- und Pastentechnologie zur Herstellung von PM-Werkstoffen und Bauteilen. In: KOLASKA, H. (Hrsg.): *Formgebung: Chancen der Pulvermetallurgie: Pulvermetallurgie in*

- Wissenschaft und Praxis, Band 26*,. Hagen : Heimdall-Verlag, 2010, S. 223–245
- [86] TADROS, T. F.: *Rheology of dispersions: principles and applications*. Weinheim : Wiley-VCH, 2010
- [87] TELLE, R. ; SALMANG, H. ; SCHOLZE, H. : *Keramik : mit 132 Tabellen*. 7. vollständig neubearb. und erw. Aufl. Berlin : Springer, 2007
- [88] THIBERT, S. ; JOURDAN, J. ; BECHEVET, B. ; CHAUSSY, D. ; REVERDY-BRUAS, N. ; BENEVENTI, D. : Influence of silver paste rheology and screen parameters on the front side metallization of silicon solar cell. In: *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 (2014), S. 790–799
- [89] TOMITA, Y. ; GUO, L. ; ZHANG, Y. ; UCHIDA, N. ; UEMATSU, K. : Effect of temperature on the slurry characteristics and green bodies of alumina. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995), Nr. 8, S. 2153–2156
- [90] TREASE, R. E. ; DIETZ, R. L.: Rheology of pastes in thick-film printing. In: *Solid State Technology* 15 (1972), Nr. 1, S. 39–43
- [91] TUDORACHE, M. ; BALA, C. : Biosensors based on screen-printing technology, and their applications in environmental and food analysis. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388 (2007), Nr. 3, S. 565–578
- [92] VARGAFTIK, N. B. ; VOLKOV, B. N. ; VOLJAK, L. D.: International tables of the surface tension of water. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 12 (1983), Nr. 3, S. 817–820
- [93] WEITZ, D. A.: Packing in the spheres. In: *Science* 303 (2004), Nr. 5660, S. 968–969

- [94] WESTMAN, A. E. R. ; HUGILL, H. R.: The packing of particles. In: *Journal of the American Ceramic Society* 13 (1930), S. 767–779
- [95] WHITE, H. E. ; WALTON, S. F.: Particle packing and particle shape. In: *Journal of the American Ceramic Society* 20 (1937), Nr. 1-12, S. 155–166
- [96] WILDEMUTH, C. R. ; WILLIAMS, M. C.: Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction. In: *Rheologica Acta* 23 (1984), Nr. 6, S. 627–635
- [97] WILLENBACHER, N. ; GEORGIEVA, K. : Rheology of disperse systems. In: *Product design and engineering: Formulation of gels and pastes*. Weinheim : Wiley-VCH, 2013, S. 7 – 49
- [98] XU, C. ; WILLENBACHER, N. : How rheological properties affect fine-line screen printing of pastes: a combined rheological and high-speed video imaging study. In: *Journal of Coatings Technology and Research* 15 (2018), S. 1401–1412
- [99] YANG, Z. ; MEINHARDT, K. D. ; STEVENSON, J. W.: Chemical compatibility of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with the ferritic stainless steel interconnect in SOFCs. In: *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 8, S. 1095–1101
- [100] YÜCE, C. ; KÖNIG, M. ; WILLENBACHER, N. : Rheology and screen-printing performance of model silver pastes for metallization of Si-solar cells. In: *Coatings* 8 (2018), Nr. 406, S. 1–17
- [101] ZHANG, S. ; BI, L. ; ZHANG, L. ; YANG, C. ; WANG, H. ; LIU, W. : Fabrication of cathode supported solid oxide fuel cell by multi-layer tape casting and co-firing method. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), Nr. 18, S. 7789–7794
- [102] ZSW: *Energieträger der Zukunft - Potenziale der Wasserstofftechnologie in Baden-Württemberg*. Version: 2012.



[https://www.e-mobilbw.de/fileadmin/media/e-mobilbw/Publikationen/Studien/12054\\_Studie\\_Wasserstoff\\_Innenteil\\_RZ\\_NEU\\_Einzelseiten\\_72.pdf](https://www.e-mobilbw.de/fileadmin/media/e-mobilbw/Publikationen/Studien/12054_Studie_Wasserstoff_Innenteil_RZ_NEU_Einzelseiten_72.pdf) Eingesehen am 04.01.2021



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung einiger Einflussfaktoren für die Suspension, die Rheologie und den Siebdruck . . . . .	5
2.2	Schematischer Aufbau der SOFC . . . . .	6
2.3	Prinzipieller Aufbau der Siebdruckanlage . . . . .	11
2.4	Bestimmung der Schergeschwindigkeit im Zusammenhang mit der Rakelgeschwindigkeit . . . . .	13
2.5	Schematischer Aufbau des Verbundes zwischen Fensterblech und Zelle . . . . .	14
2.6	Schematische Darstellung des Hartkugelmodells und der elektrostatischen Wechselwirkungen . . . . .	16
2.7	Schematische Darstellung der sterischen und der Van-der-Waals Wechselwirkungen . . . . .	17
2.8	Chemische Struktur der nativen Cellulose . . . . .	19
2.9	Scherung der Probe im Messspalt . . . . .	22
2.10	Verlauf der stationären Fließkurven und Viskositätskurven für unterschiedliches Materialverhalten . . . . .	24
2.11	Sprungversuch zur Bestimmung des thixotropen Verhaltens einer Suspension . . . . .	25
2.12	Vektordarstellung des komplexen Schubspannungsmoduls . . . . .	32
2.13	Volle Schwingungsperiode der zeitabhängigen Funktionen $\tau(t)$ und $\gamma(t)$ bei idealelastischem und idealviskosem Verhalten . . . . .	33
2.14	Allgemeine Darstellung des Amplitudensweeps . . . . .	34
2.15	Vereinfachte Darstellung der Auswirkung der Scherbelastung auf die Wechselwirkungen der Partikel . . . . .	34
2.16	Änderung der Scherrate im Siebdruckprozess . . . . .	37
3.1	Partikelgrößenverteilungen bestimmt durch Laserbeugung . . . . .	44
3.2	Lasermikroskopbild von der Partikelform der Erdalkali-Silikatgläser . . . . .	45

---

3.3	Bestimmung des Kontaktwinkels für die Benetzung . . . . .	50
3.4	Ablauf des Druckprozesses . . . . .	52
3.5	Lichtmikroskopaufnahme des verwendeten Siebes . . . . .	53
3.6	Modell der Q50-Kontur . . . . .	55
3.7	Präparation der gedruckten Grünsichten zur Betrachtung im REM	56
3.8	Foto der Lötvorrichtung im Ofen . . . . .	57
4.1	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Viskositätskurven . . . . .	60
4.2	Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Viskositätskurven . . . . .	61
4.3	Viskosität in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt . . . . .	62
4.4	Speichermodul $G'$ und Verlustmodul $G''$ in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude bei verschiedenen Dispergatorgehalten . . . . .	63
4.5	Partikelgrößenverteilung des gemahlene Pulvers . . . . .	65
4.6	Viskositätskurve in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Dispergatorgehaltes . . . . .	66
4.7	Speichermodul $G'$ und Verlustmodul $G''$ in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude bei verschiedenen Dispergatorgehalten . . . . .	67
4.8	Einfluss des Netzbildnergehaltes auf die Viskositätskurven . . . . .	68
4.9	Speichermodul $G'$ und Verlustmodul $G''$ in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude bei verschiedenen Netzbildnergehalten . . . . .	69
4.10	Allgemeine Beschreibung des Zeitsweeptests . . . . .	70
4.11	Einfluss des Netzbildnergehaltes auf die Erholung im Zeitsweeptest . . . . .	70
4.12	Lasermikroskop-Aufnahmen der Nassschicht . . . . .	71
4.13	Einfluss der Trocknungszeit auf das Höhenprofil der Schicht . . . . .	72
4.14	Schematische Darstellung der Entnahme der 2D-Profile . . . . .	74
4.15	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Schichtkontur . . . . .	74
4.16	Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Schichtkontur . . . . .	75
4.17	Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Schichtkontur (gemahlene Pulver) . . . . .	75
4.18	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Schichtkontur mit Dispergator	76
4.19	Einfluss des Netzbildnergehaltes auf die Schichtkontur . . . . .	77

---

4.20	3D-Bilder der Grünsichten bei verschiedenen Netzwerkbildnergehalten . . . . .	78
4.21	Partikelanordnung des reinen Glaspulvers . . . . .	81
4.22	Partikelanordnung der Grünsicht mit 30 Vol.-% Feststoff (KD-Suspension) . . . . .	81
4.23	Partikelanordnung der Grünsicht mit 40 Vol.-% Feststoff (KD-Suspension) . . . . .	81
4.24	Partikelanordnung der Grünsicht mit 55 Vol.-% Feststoff (KD-Suspension) . . . . .	82
4.25	Partikelanordnung der Grünsicht mit 60 Vol.-% Feststoff (KD-Suspension) . . . . .	82
4.26	Partikelanordnung der Grünsicht mit 40 Vol.-% Feststoff (KD-Suspension) . . . . .	82
4.27	REM-Bilder der Grünsicht bei verschiedenen Zusammensetzungen . . . . .	83
4.28	Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur . . . . .	85
4.29	Absenkung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate . . . . .	86
4.30	Strukturerholung in Abhängigkeit von der Belastungsdauer . . . . .	88
4.31	Strukturerholung in Abhängigkeit von der Belastungsamplitude . . . . .	89
4.32	Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Viskositätskurven der T-Suspension . . . . .	90
4.33	Viskosität in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt für die T-Suspension . . . . .	91
4.34	Speichermodul $G'$ und Verlustmodul $G''$ in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude bei verschiedenen Dispergatorgehalten . . . . .	91
4.35	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Viskositätskurven . . . . .	93
4.36	Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Schichtkontur . . . . .	94
4.37	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Schichtkontur . . . . .	94
4.38	Partikelanordnung der Grünsicht mit 45 Vol.-% Feststoff (T-Suspension) . . . . .	96
4.39	Partikelanordnung der Grünsicht mit 55 Vol.-% Feststoff (T-Suspension) . . . . .	96
4.40	Partikelanordnung der Grünsicht mit 60 Vol.-% Feststoff (T-Suspension) . . . . .	96

---

4.41	REM-Bild der Grünschicht (T-Suspension) . . . . .	97
4.42	Viskositätskurven des Suspensionsmediums und der KD-Suspension	98
4.43	Viskositätskurven für die in Wasser gelösten Cellulosen . . . . .	100
4.44	Amplitudensweep für die in Wasser gelösten Cellulosen . . . . .	100
4.45	Abhängigkeit des Benetzungswinkels der Suspensionen von der Cellulose . . . . .	101
4.46	Lichtmikroskopaufnahmen der gedruckten Schichten mit unterschiedlichen Bindern . . . . .	102
4.47	Höhenprofilbilder der wasserbasierten Schicht mit und ohne Entschäumer . . . . .	103
4.48	Viskosität bei verschiedenen Temperaturen mit HPC als Binder .	105
4.49	Einfluss des Bindergehaltes auf die Viskositätskurven . . . . .	106
4.50	Einfluss der relativen Molekülmasse auf die Viskositätskurven . .	107
4.51	Abhängigkeit der Viskosität vom Bindergehalt für verschiedene Molekülmassen . . . . .	107
4.52	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Viskositätskurven . . . . .	108
4.53	Einfluss der verschiedenen Dispergatoren auf die Viskositätskurven . . . . .	110
4.54	Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Viskositätskurven . . . .	110
4.55	Viskosität in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt . . . . .	111
4.56	Einfluss des Bindergehaltes auf die Schichtkontur . . . . .	113
4.57	Einfluss der Molekülmasse auf die Schichtkontur . . . . .	114
4.58	Lichtmikroskopaufnahmen der Schichten mit verschiedenen Molekülmassen . . . . .	114
4.59	Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Schichtkontur ( $c_{HPC} = 2 \text{ Vol.-%}$ ) . . . . .	115
4.60	Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Schichtkontur ( $c_{HPC} = 4 \text{ Vol.-%}$ ) . . . . .	115
4.61	Einfluss des Dispergators auf die Schichtkontur . . . . .	116
4.62	Höhenprofilbilder der wasserbasierten Schicht . . . . .	117
4.63	Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Schichtkontur . . . . .	117
4.64	Partikelanordnung der Grünschicht mit 40 Vol.-% Feststoff (W-Suspension) . . . . .	118
4.65	Partikelanordnung der Grünschicht mit 45 Vol.-% Feststoff (W-Suspension) . . . . .	119

---

4.66	REM-Bilder der wasserbasierten Grünschichten . . . . .	120
4.67	Absenkung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate . . .	121
4.68	Absenkung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate mit Dispergator . . . . .	122
4.69	Strukturerholung in Abhängigkeit von der Belastungsdauer . . .	123
4.70	Strukturerholung in Abhängigkeit von der Belastungsamplitude .	124
4.71	Bedruckte SOFC-Bauteile . . . . .	125
4.72	TG-Kurven der lösungsmittel- und wasserbasierten Suspensionen	127
4.73	DTA-Kurven der lösungsmittel- und wasserbasierten Suspensionen	128
4.74	REM-Aufnahmen der gelöteten Schichten . . . . .	129
5.1	Verschiebung der Fließkurven in Abhängigkeit der Temperatur . .	133
5.2	Relative Viskosität in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration	135
5.3	Schematische Darstellung der Packung von feinen und groben Partikeln . . . . .	136
5.4	Relative Viskosität in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration und Scherrate . . . . .	137
5.5	Relative Viskosität in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration (W-Suspension) . . . . .	138
5.6	Intrinsische Viskosität in Abhängigkeit vom Dispergatorgehalt . .	140
5.7	Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Viskosität . . . . .	142
5.8	Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Dispergators .	143
5.9	Einfluss des Dispergatorgehaltes auf die Viskosität (W-Suspension)	144
5.10	Änderung des Phasenwinkels mit dem Dispergatorgehalt . . . . .	147
5.11	Änderung des Phasenwinkels mit dem Dispergatorgehalt bei Betrachtung unterschiedlicher Feststoffgehalte . . . . .	147
5.12	Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Netzwerkbildners	148
5.13	Bestimmung der Strukturerholung mittels Zeitsweep . . . . .	153
5.14	Schematische Darstellung des effektiven Volumens von kleinen und großen Partikeln . . . . .	158
5.15	Schematische Darstellung vom Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Verteilung der Partikel . . . . .	158
5.16	Entstehung von Hohlräumen unter den Siebfäden . . . . .	163
5.17	Lichtmikroskopaufnahme der Blasen unter den Siebknoten . . . .	164
5.18	Vergleich der Schichtprofile der entwickelten Siebdruckpasten . .	165

5.19	REM-Aufnahmen der Schichtkanten . . . . .	166
5.20	Einfluss der Viskosität auf die Schichthöhe und -breite . . . . .	167
A.1	Chemische Struktur der Ethylcellulose . . . . .	199
A.2	Chemische Struktur der Hydroxyethylcellulose . . . . .	200
A.3	Chemische Struktur der Hydroxypropylcellulose . . . . .	200
A.4	Chemische Struktur der Methylhydroxypropylcellulose . . . . .	201



# Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die notwendigen Eigenschaften der Glaskeramiken	8
2.2	Verwendete Verfahren für die Herstellung der Zellen in der SOFC	14
2.3	Anwendungsbereiche von verschiedenen Cellulosen . . . . .	20
2.4	Maximale Packungsdichte für verschiedene Partikelanordnungen .	28
3.1	Zusammensetzungen der Erdalkali-Silikatgläser . . . . .	43
3.2	Bestandteile der lösungsmittelbasierten Suspensionen . . . . .	46
3.3	Bestandteile der Suspensionen mit Terpeneol . . . . .	47
3.4	Bestandteile der wasserbasierten Suspensionen . . . . .	48
3.5	Aufstellung der Hydroxypropylcellulosen mit niedriger bis hoher Molekülmasse . . . . .	49
3.6	Übersicht über die verwendeten Druckparameter . . . . .	53
3.7	Übersicht über die verwendeten Siebparameter . . . . .	54
4.1	Rheologische Parameter des Amplitudensweeps . . . . .	64
4.2	Rheologische Parameter des Amplitudensweeps (gemahlenes Pulver) . . . . .	67
5.1	Angepasste Zusammensetzung der Suspensionen . . . . .	151
5.2	SRI beim Sprungversuch und Strukturholung im Zeitsweep . .	152



# Abkürzungen

<b>APU</b>	Hilfsstromeinheit
<b>BHKW</b>	Blockheizkraftwerk
<b>CMC</b>	Carboxymethylcellulose
<b>DLVO</b>	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
<b>DMA</b>	dynamisch-mechanische Analyse
<b>DTA</b>	Differenz-Thermoanalyse
<b>EC</b>	Ethylcellulose
<b>HEC</b>	Hydroxyethylcellulose
<b>HEMC</b>	Hydroxyethylmethylcellulose
<b>HPC</b>	Hydroxypropylcellulose
<b>LSCF</b>	Lanthan-Strontium-Cobalt-Ferrit
<b>LSF</b>	Lanthan-Strontium-Ferrit
<b>LSM</b>	Lanthan-Strontium-Manganat
<b>LVB</b>	linear viskoelastischer Bereich
<b>MHPC</b>	Methylhydroxypropylcellulose
<b>PET</b>	Polyethylenterephthalat
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat

<b>PVA</b>	Polyvinylalkohol
<b>PVB</b>	Polyvinylbutyral
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>SDC</b>	Samarium dotiertes Ceroxid
<b>SDCC</b>	SDC-Karbonat
<b>SOFC</b>	Festoxidbrennstoffzelle
<b>SRI</b>	Structure-Recovery-Index
<b>TG</b>	Thermogravimetrie
<b>VdW</b>	Van-der-Waals
<b>WAK</b>	Wärmeausdehnungskoeffizient
<b>XRD</b>	Röntgenbeugung
<b>YSZ</b>	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

# A Anhang

## A.1 Zusätzliche Abbildungen

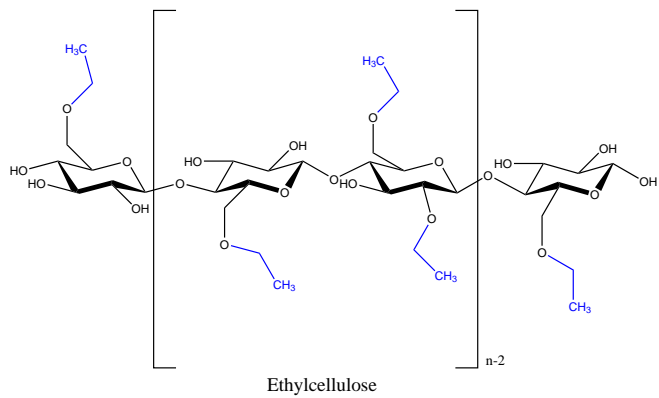


Abbildung A.1: Chemische Struktur der Ethylcellulose

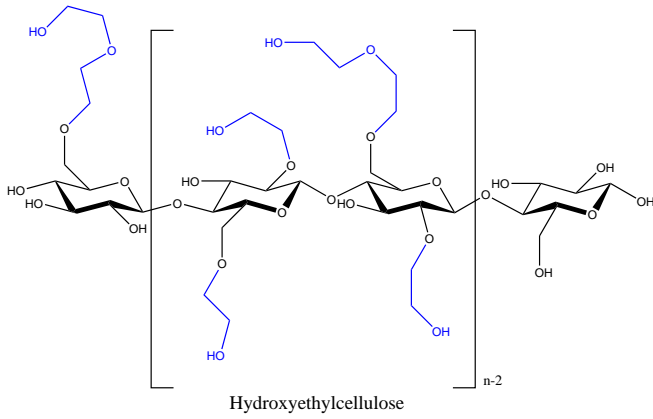


Abbildung A.2: Chemische Struktur der Hydroxyethylcellulose

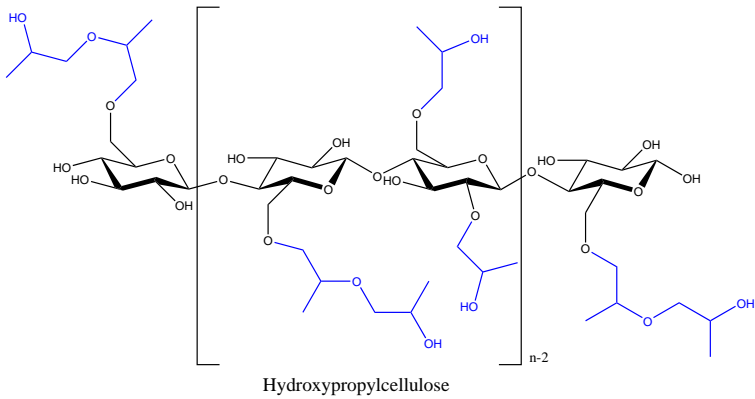


Abbildung A.3: Chemische Struktur der Hydroxypropylcellulose

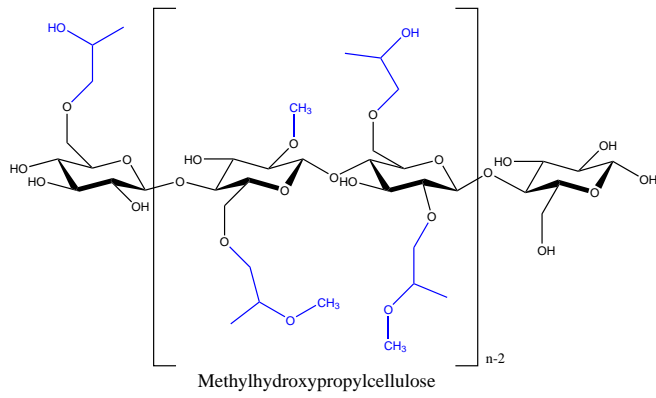


Abbildung A.4: Chemische Struktur der Methylhydroxypropylcellulose





# Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

---

ISSN 2192-9963

---

- Band 1 Prachai Norajitra  
**Divertor Development for a Future Fusion Power Plant.**  
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop  
**Entwicklung von Spritzgießsonderverfahren zur Herstellung von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation.**  
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett  
**New contributions to R-curves and bridging stresses – Applications of weight functions.**  
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker  
**Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikrostruktur von bleifreier Piezokeramik ( $K_{0,5}Na_{0,5}$ )NbO<sub>3</sub>.**  
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab  
**Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.**  
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff  
**Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth in Neutron Irradiated RAFM Steels.**  
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser  
**Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.**  
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr  
**Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires.**  
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk  
**Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue.**  
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk  
**Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4.**  
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch  
**Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstrang-gespresten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.**  
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers  
**Wärmebehandlung und Recken von verbundstrang-gespresten Luftfahrtprofilen.**  
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller  
**Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction.**  
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg  
**Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales.**  
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen  
**Modelling the plastic deformation of iron.**  
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel  
**Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiengebalken aus Zirkoniumdioxid.**  
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber  
**Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten.**  
ISBN 978-3-86644-993-0

- Band 18     Melanie Senn  
**Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung.**  
ISBN 978-3-7315-0004-9
- Band 19     Christian Mennerich  
**Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth.**  
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20     Spyridon Korres  
**On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces.**  
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21     Abhik Narayan Choudhury  
**Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys.**  
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22     Oliver Ulrich  
**Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs).**  
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23     Sofie Burger  
**High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method.**  
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24     Michael Teutsch  
**Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen.**  
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25     Wolfgang Rheinheimer  
**Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO<sub>3</sub>.**  
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26     Ying Chen  
**Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings.**  
ISBN 978-3-7315-0049-0

- Band 27 Sascha Haller  
**Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode.**  
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Nicht erschienen
- Band 29 Gunnar Picht  
**Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Materialien.**  
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held  
**Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode.**  
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He  
**On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels.**  
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann  
**Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse.**  
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel  
**Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen.**  
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil  
**Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni).**  
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Nicht erschienen
- Band 36 Christoph Hage  
**Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens.**  
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński  
**Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien.**  
ISBN 978-3-7315-0221-0

- Band 38     Tim Feser  
**Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes.**  
ISBN 978-3-7315-0224-1
- Band 39     Jörg Ettrich  
**Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids.**  
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40     Melanie Syha  
**Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments.**  
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41     Thomas Haas  
**Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat.**  
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42     Aron Kneer  
**Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien.**  
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43     Manuel Feuchter  
**Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.**  
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44     Alexander Vondrous  
**Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method.**  
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45     Tobias Kennerknecht  
**Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia.**  
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46     Christopher Scherr  
**Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur.**  
ISBN 978-3-7315-0296-8

- Band 47     Konstantin Frölich  
**Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen.**  
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48     Benedikt Haspel  
**Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden.**  
ISBN 978-3-7315-0337-8
- Band 49     Marco Berghoff  
**Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode.**  
ISBN 978-3-7315-0416-0
- Band 50     Michael Selzer  
**Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode.**  
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51     Michael Mahler  
**Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.**  
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52     Christoph Bohnert  
**Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene.**  
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53     Stefan Guth  
**Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen.**  
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54     Markus Klinsmann  
**The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.**  
ISBN 978-3-7315-0455-9

- Band 55    Thomas Straub  
**Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime.**  
ISBN 978-3-7315-0471-9
- Band 56    Maren Lepple  
**Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.**  
ISBN 978-3-7315-0482-5
- Band 57    Stefan Andreas Slaby  
**Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.**  
ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58    Kumar Ankit  
**Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.**  
ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59    Kuo Zhang  
**Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.**  
ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60    Nicht erschienen
- Band 61    Fabian Lemke  
**Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO<sub>3</sub> unter Berücksichtigung der Defektchemie.**  
ISBN 978-3-7315-0510-5
- Band 62    Johannes Kümmel  
**Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenzerspannung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes.**  
ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63    László Hagymási  
**Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen.**  
ISBN 978-3-7315-0568-6

- Band 64 Reza Eslami  
**A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales.**  
ISBN 978-3-7315-0583-9
- Band 65 Sebastian Schulz  
**Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets.**  
ISBN 978-3-7315-0618-8
- Band 66 Markus Stricker  
**Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen.**  
ISBN 978-3-7315-0658-4
- Band 67 Luis Straßberger  
**Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle.**  
ISBN 978-3-7315-0674-4
- Band 68 Mark Wobrock  
**Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution.**  
ISBN 978-3-7315-0682-9
- Band 69 Amritesh Kumar  
**Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites.**  
ISBN 978-3-7315-0694-2
- Band 70 Johannes Hötzer  
**Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung.**  
ISBN 978-3-7315-0693-5
- Band 71 Thomas Hupfer  
**Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften.**  
ISBN 978-3-7315-0702-4
- Band 72 Florentin Pottmeyer  
**Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahen Beanspruchungen.**  
ISBN 978-3-7315-0719-2



- Band 73    Andres Höweling  
**Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinnellen.**  
ISBN 978-3-7315-0728-4
- Band 74    Tabea Gisela Schwark  
**Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales.**  
ISBN 978-3-7315-0759-8
- Band 75    Klaudia Lichtenberg  
**Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$  – Herstellung und Charakterisierung.**  
ISBN 978-3-7315-0782-6
- Band 76    Claudio Findeisen  
**Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien.**  
ISBN 978-3-7315-0869-4
- Band 77    Nilescha Mishra  
**Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates.**  
ISBN 978-3-7315-0853-3
- Band 78    Simon Werner Bonk  
**Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen.**  
ISBN 978-3-7315-0878-6
- Band 79    Tim Gräning  
**Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen.**  
ISBN 978-3-7315-0732-1
- Band 80    Peter Rupp  
**Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde.**  
ISBN 978-3-7315-0880-9
- Band 81    Benjamin Sebastian Ehreiser  
**Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden.**  
ISBN 978-3-7315-0954-7

- Band 82 Hans Giel  
**Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien.**  
ISBN 978-3-7315-0981-3
- Band 83 Anna Trauth  
**Characterisation and Modelling of Continuous-Discontinuous Sheet Moulding Compound Composites for Structural Applications.**  
ISBN 978-3-7315-0950-9
- Band 84 Jonas Johannes Hüther  
**The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics.**  
ISBN 978-3-7315-0983-7
- Band 85 Nicolas A. Mayer  
**Thermodynamik von Kobaltoxid Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihr elektrochemisches Verhalten.**  
ISBN 978-3-7315-0996-7
- Band 86 Ulrich Führer  
**Untersuchung und Modellierung des Haltezeiteinflusses auf die zyklische Entfestigung ferritisch-martensitischer Stähle.**  
ISBN 978-3-7315-0837-3
- Band 87 Ebru Cihan  
**Structure evolution in tribological interfaces studied by multilayer model alloys.**  
ISBN 978-3-7315-0999-8
- Band 88 Markus Sudmanns  
**Entwicklung einer Kontinuumsbeschreibung für die Versetzungsmobilität in Versetzungsnetzwerken.**  
ISBN 978-3-7315-1001-7
- Band 89 Tao Zhang  
**Phase-field Modeling of Phase Changes and Mechanical Stresses in Electrode Particles of Secondary Batteries.**  
ISBN 978-3-7315-1002-4

- Band 90 Markus Ganser  
**On the Electro-Chemo-Mechanical Coupling  
in Solid State Batteries and its Impact  
on Morphological Interface Stability.**  
ISBN 978-3-7315-1047-5
- Band 91 Michael Kellner  
**Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme  
für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten  
Mikrostrukturen.**  
ISBN 978-3-7315-1044-4
- Band 92 Felix Schröckert  
**Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat  
zur Anwendung als Festkörperelektrolyt.**  
ISBN 978-3-7315-1008-6
- Band 93 Ephraim Schoof  
**Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung  
von Stählen mit der Phasenfeldmethode.**  
ISBN 978-3-7315-1050-5
- Band 94 Alexander Valentin Brabänder  
**Registrierende Härtemessung an neutronenbestrahlten  
Materialien bei hohen Temperaturen.**  
ISBN 978-3-7315-1097-0
- Band 95 Denny Schmidt  
**Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruk-  
tur und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-  
Zellen.**  
ISBN 978-3-7315-1098-7
- Band 96 Svenja Dittrich  
**Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung  
von Glaslotfugungen für die Festoxidbrennstoffzelle.**  
ISBN 978-3-7315-1085-7

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)  
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Festoxidbrennstoffzellen (SOFCs) werden für die Erzeugung von Strom aus verschiedenen Brenngasen verwendet. Für einen hohen Wirkungsgrad des Elektrolyten muss die Brennstoffzelle bei hohen Temperaturen betrieben werden. Als Fügungen werden Materialien verwendet, die gasdicht, mechanisch stabil und isolierend sind. Für den Aufbau eines Stacks und die Serienfertigung ist es wichtig, dass die Fügung einfach, reproduzierbar und kostengünstig aufgebracht werden kann. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass Glaskeramiken als Fügematerial eingesetzt werden können. Daher werden Suspensionen aus Erdalkali-Silikatglas hergestellt und Dickschichten mit dem Siebdruckverfahren aufgebracht. Die Zusammensetzung der Suspensionen wird angepasst und das rheologische Verhalten bestimmt. Anschließend folgt eine Korrelation der Schichttopografie mit der Rheologie und die Entwicklung eines Prozessfensters. Im Hinblick auf die Umweltverträglichkeit der Suspensionen werden wasserbasierte Siebdruckpasten untersucht und erfolgreich gedruckt. Die vorgestellten Suspensionen eignen sich gut für die Anwendung als Dichtung in der Festoxidbrennstoffzelle.

ISSN 2192-9963  
ISBN 978-3-7315-1085-7

