

Wässriges Foliengießen von BaTiO₃
Untersuchungen zur Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen
mit optimierten rheologischen Eigenschaften

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Holger Friedrich
aus Regensburg

Würzburg 2004

Eingereicht am: 10. Mai 2004
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Müller
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Roosen
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. G. Müller
2. Prüfer: Prof. Dr. A. Roosen
3. Prüfer: Prof. Dr. R. Neder
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 28. Oktober 2004

Doktorurkunde ausgehändigt am:.....

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC in Würzburg. Die Durchführung der Arbeit wurde durch ein von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördertes Projekt zur fehlerreduzierten keramischen Nassformgebung ermöglicht.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. G. Müller sowie Herrn Prof. Dr. A. Roosen für die Übernahme des Korreferates.

Meinem Projektleiter Herrn Dr. H. Böse möchte ich für die Betreuung der Arbeit und das mir und meinem Tun entgegengebrachte Vertrauen sowie den gewährten wissenschaftlichen Freiraum danken.

Für die kritische Durchsicht und die sich daraus ergebenden konstruktiven Diskussionen bin ich im Weiteren auch Herrn Dr. S. Stolz und Herrn Dr. J. Helbig dankbar.

Außerdem will ich allen Mitarbeitern des ISC, die direkt und indirekt zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben und für verschiedenste wissenschaftliche, technische und sonstige Fragen und Probleme ein offenes Ohr hatten, danken.

Insbesondere danke ich hierbei Herrn Dr. J. Uebe für die fruchtbaren Diskussionen chemischer Fragestellungen sowie Herrn P. Löschke, der mich durch seine langjährige praktische Erfahrung in der Partikelcharakterisierung und Labortätigkeit unterstützte.

Meinen Dank möchte ich auch folgenden Firmen und deren Mitarbeitern für die interessanten und vertiefenden Gespräche und Informationen sowie die vielseitige Bereitstellung von Mustern aussprechen: Dr. K. Albertsen (Ferro Electronic Materials B.V.), Dr. P. Coppens (Vishay Div. Vitramon), Dr. U. Désor (Clariant GmbH), Dr. S. Jonas (Kuraray Specialities Europe GmbH), Frau D. Meyna und Herrn K.-H. Haubennestel (Byk-Chemie GmbH).

Nicht unerwähnt bleiben sollen "meine" HiWis und Praktikanten, S. Deuerlein, H. Kühl, A. Heckmann, M. Lupold und J. Bahr, die durch ihre Mitarbeit und ihren Einsatz die Durchführung der Arbeit erleichterten und bereicherten.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Silke Tschurl, die mich stets aufmunternd unterstützt hat und der ich diese Arbeit widmen möchte.

Holger Friedrich

Kurzfassung

Trotz vielseitiger ökologischer und wirtschaftlicher Vorteile von Wasser werden beim keramischen Nassformgebungsprozess Foliengießen auf Grund von Problemen bei der Herstellung homogener Schlicker industriell vorwiegend noch organische Lösungsmittel verwendet. Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung wässriger Schlickerzusammensetzungen, wobei ein grundlegendes Verständnis für die Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten (Lösungsmittel Wasser, keramisches Pulver, Dispergiermittel, Bindersystem) sowie deren Auswirkungen auf die Fließeigenschaften der Schlicker und die Grünfolieneigenschaften gewonnen werden sollte. Als keramisches Pulver wurde Bariumtitanat (BaTiO_3) ausgewählt, da es eine Basiskomponente für die Herstellung keramischer Vielschichtkondensatoren, einem wichtigen Einsatzgebiet des Foliengießprozesses, darstellt.

Grundlegende Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die BaTiO_3 -Partikel in Wasser nicht inert verhalten und es zur Freisetzung von Ba^{2+} -Ionen sowie zu einem Anstieg des pH-Wertes ins Basische kommt. Auf Grund der Readsorption der Ba^{2+} -Ionen auf den Pulveroberflächen weisen die Partikel auch im Basischen ein positives ζ -Potenzial auf, dessen Größe aber nicht ausreicht, um eine elektrostatische Dispergierung der Pulverpartikel zu gewährleisten. Mit einem Polymethacrylat sowie einem Block-Copolymer konnten jedoch zwei Dispergiermittel ermittelt werden, die über einen elektrosterischen bzw. einen überwiegend sterischen Mechanismus eine gute Dispergierung des BaTiO_3 -Pulvers in wässrigen Suspensionen ermöglichen.

Durch die Kombination der Dispergiermittel mit drei verschiedenen Bindertypen (je ein teil- bzw. voll-hydrolysiertes Polyvinylalkohol als Lösungsbinder sowie ein Latex-Dispersionsbinder) sind vier wässrige Schlickersysteme mit sehr unterschiedlichen Fließeigenschaften (Newtonsches bis stark strukturviskos) entwickelt worden. Als Ursache der Fließcharakteristika konnten von der Additivkombination (Dispergiermittel – Binder) abhängige, spezifische "innere" Strukturen der jeweiligen Schlicker abgeleitet werden, die auf Wechselwirkungen zwischen den organischen Additiven, ausgelaugten Ba^{2+} -Ionen und BaTiO_3 -Partikeln beruhen. Diese erhöhen die Viskosität der Schlicker bei kleiner bis mittlerer Scherbelastung und bestimmen somit deren Strukturviskosität. Die Strukturen konnten im Weiteren auch mit mikrostrukturellen Grünfolieneigenschaften korreliert werden, wobei eine starke "innere" Struktur die Verdichtung der Schlicker beim Trocknen behindert und dadurch zu einer geringen Pulverpackungs- und Gründichte sowie zu einer hohen Porosität und starken Oberflächenrauigkeit führt.

Für den bei der Schlickerentwicklung wichtigen Einfluss des Binder- und BaTiO_3 -Gehaltes auf das Viskositätsniveau ist bei den Schlickern mit PVA-Binder eine exponentielle Abhängigkeit ermittelt worden, die im untersuchten Konzentrationsbereich in beiden Fällen primär durch die absolute Konzentration des auf den BaTiO_3 -Gehalt bezogenen Binderanteils im Schlicker bestimmt wird. Der Einfluss des Feststoffgehaltes ist dagegen im Vergleich zu dem des Binders gering. Da die Binderpolymere auch den Aufbau der Schlickerstrukturen mitbestimmen, wird durch deren Konzentration außerdem die Strukturviskosität der Schlicker beeinflusst, während diese von der Feststoffkonzentration nicht verändert wird. Bei Schlickern mit Latex-Binder zeigte sich, dass für die Abhängigkeit der Schlickerviskosität vom Binder- und Feststoffgehalt die Latexpartikel ebenfalls als Feststoff zu betrachten sind. Eine gute funktionelle Beschreibung konnte über eine Krieger-Dougherty-Gleichung erreicht werden. Die im Vergleich zu den PVA-Bindern geringere Viskosität des Latex-Binders ermöglichte dabei Schlicker mit deutlich höheren BaTiO_3 -Gehalten ($\approx 40\text{-}45$ Vol.%) als bei Schlickern mit PVA-Binder ($\approx 25\text{-}30$ Vol.%).

Mit den in dieser Arbeit entwickelten Additivkombinationen stehen somit Schlickerzusammensetzungen mit spezifischen Fließeigenschaften für das wässrige Foliengießen zur Verfügung. Diese können auf der Basis der ermittelten Zusammenhänge zwischen Viskositätsniveau und Binder- bzw. Feststoffgehalt optimal und gezielt an die Anforderungen eines Gießverfahrens und der Grünfolien angepasst werden. Das über die abgeleiteten Schlickerstrukturen erhaltene, grundlegende Verständnis für die Einflüsse und Wechselwirkungen der Schlickerkomponenten ermöglicht im Weiteren, Probleme sowie spezifische Anforderungen eines Foliengießprozesses zu lösen.

Abstract

Due to problems with the homogenization of water based slurries, organic solvents are still commonly used in industrial tape casting processes. In order to profit from the various economic and ecological advantages of water it was therefore the aim of this investigation to develop and characterize water based slurry compositions. Hereby a basic understanding of the interactions among the slurry components (water as solvent, ceramic powder, dispersant, binder system) and their influences on the flow properties of the slurries and the characteristics of the dried green tapes was to be gained. Barium titanate (BaTiO_3) was chosen as ceramic powder, as it is the base component for most ceramic multi-layer capacitors, which are usually prepared by tape casting.

Basic investigations have shown that the BaTiO_3 -powder is not stable in water. High amounts of Ba^{2+} -ions are dissolved and the pH-value of the solution increases above 10. Because of the re-adsorption of the dissolved Ba^{2+} -ions on the powder surface, the particles show a positive surface potential even under basic conditions. However, the potential is not high enough to guarantee an electrostatic dispersion of the particles. Good powder dispersion could be achieved with two polymeric dispersants, an electrosterically effective polymethacrylate and a predominantly sterically effective block-copolymer.

The diverse combinations of the dispersants with three binders (a partially and a fully hydrolyzed polyvinyl-alcohol (PVA) as dissolved binders and a dispersion latex binder) enabled four slurry compositions with quite different flow properties (Newtonian to strong shear thinning). Specific "internal" structures of the slurries, which are based on attractive interactions among the organic additives, dissolved Ba^{2+} -ions and the BaTiO_3 -particles, could be identified as the origin for the typical flow characteristics. The structures increase the viscosity of the slurries at low to moderate shear conditions and thus determine their shear thinning characteristics. Furthermore the structures could be correlated with microstructural green tape properties. A stronger structure impedes the gliding of the particles during the green tape densification of the drying process more thoroughly, therefore leading to green tapes with lower particle packing densities, a lower green density, higher porosity and a high surface roughness.

Regarding the influence of both the binder and the particle concentration on the viscosity of the slurry, an exponential relationship could be determined for the slurries with PVA as binder. In both cases has the total amount of binder in the slurry, which was related to the amount of BaTiO_3 , been identified as the major factor of influence, while the influence of the particle concentration itself was comparatively small in the investigated range of slurry compositions. As the binder molecules also determine the makeup of the slurry structure, an influence of the binder concentration on the shear thinning characteristics was identified, whereas no influence of the particle concentration could be found. With the slurries containing the latex binder it has been shown that the binder particles have to be regarded as an addition to the solid loading. Accordingly, a modified Krieger-Dougherty-equation has been used to describe the relationship between the composition and the viscosity of the slurries. The much lower viscosity of the latex binder, compared to that of the PVA-binders, enabled slurries with much higher BaTiO_3 -contents ($\approx 40\text{-}45$ vol.%) than in the slurries with PVA-binder ($\approx 25\text{-}30$ vol.%).

To sum up, the new slurry compositions provide a set of water based tape casting slurries with different flow characteristics. With the help of the relationships between the composition and the viscosity of the slurries, the slurry compositions can easily be adapted to the specific needs of a tape casting process and the required green tape properties. The derived "internal" structures of the slurries provide a basic understanding of the influences and interactions of the respective slurry components and help to meet the requirements of a tape casting process and to solve problems more stringently.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Stand der Wissenschaft beim wässrigen Foliengießen von BaTiO ₃	2
1.2	Zielsetzung der Arbeit	4
2	Grundlagen.....	6
2.1	Keramische Werkstoffe aus BaTiO ₃	6
2.2	Foliengießen als keramisches Formgebungsverfahren	7
2.3	Zusammensetzung von Foliengießschlickern.....	10
2.3.1	Keramisches Pulver.....	10
2.3.2	Lösungsmittel.....	11
2.3.3	Dispergiermittel.....	12
2.3.4	Bindersystem	13
2.3.5	Weitere Additive.....	17
2.4	Dispergierung keramischer Pulver in Wasser.....	17
2.5	Chemische Stabilität von BaTiO ₃ in Wasser	26
2.6	Rheologie im Bereich des Foliengießens.....	28
2.6.1	Fließ- bzw. Viskositätskurven	30
2.6.2	Relative Viskositäten	35
2.6.3	Amplitudensweeps.....	38
3	Experimentelles	40
3.1	Rohstoffe	40
3.2	Suspensionen.....	43
3.2.1	Herstellung der Suspensionen.....	44
3.2.2	Charakterisierung der Suspensionen.....	44
3.3	Schlicker zum Gießen keramischer Grünfolien.....	46
3.3.1	Herstellung der Schlicker	48
3.3.2	Charakterisierung der Schlicker.....	48
3.4	Gießen der Grünfolien.....	50
3.5	Variation und Charakterisierung der Grünfolieneigenschaften	52
4	Ergebnisse und Diskussion	56
4.1	Chemische Stabilität des BaTiO ₃ -Pulvers im Lösungsmittel Wasser	57
4.2	Dispergierung des BaTiO ₃ -Pulvers in Suspensionen.....	58
4.2.1	ζ-Potenzialmessungen von reinem BaTiO ₃ und mit Dispergiermitteln.....	59
4.2.2	Aussagen über die Dispergierung des BaTiO ₃ -Pulvers an Hand rheologischer Messungen	61
4.3	Dispergierung des BaTiO ₃ -Pulvers in Schlickern.....	71
4.3.1	Dispergierung von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA.....	72
4.3.2	Dispergierung von Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – PMAA.....	76
4.3.3	Dispergierung von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo.....	78
4.3.4	Dispergierung von Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo.....	80
4.3.5	Dispergierung von Schlickern mit dem Latex-Binder	81
4.3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Dispergierung des BaTiO ₃ -Pulvers in den Schlickern.....	83

4.4	Einfluss der Binder- und Feststoffkonzentration auf das Fließverhalten der Schlicker	86
4.4.1	Schlicker der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo	87
4.4.2	Schlicker der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo	88
4.4.3	Schlicker der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA	90
4.4.4	Schlicker der Additivkombination Latex – PMAA	92
4.4.5	Der Einfluss des Molekulargewichts der PVA-Binder	94
4.4.6	Vergleichende Diskussion zum Einfluss der Binder- und Feststoffkonzentration	96
4.5	Visko-elastische Eigenschaften der Schlicker	107
4.6	Ermittlung von Substratmaterialien für das Foliengießen der Schlicker	112
4.7	Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen zur Grünfolienherstellung	114
4.8	Mikrostrukturelle Charakteristika der Grünfolien	118
4.9	Porosität und Dichte der Grünfolien	123
4.10	Laminieren der Grünfolien	127
4.11	Mechanische Festigkeit und Flexibilität der Grünfolien	128
4.12	Übergreifende Diskussion der Grünfolieneigenschaften	131
5	Zusammenfassung	134
6	Anhang	140
6.1	Verwendete Rohstoffe	140
6.2	Ausgewählte Zusatz-Messdaten	141
6.3	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	142
6.4	Literaturverzeichnis	144

1 Einleitung

Der keramische Formgebungsprozess Foliengießen hat sich seit seiner Einführung [How47, How52] als wirtschaftlichstes Herstellungsverfahren für planare keramische Komponenten und daraus aufgebaute Strukturen etabliert [Dix83, Mis98, Roo98]. Er bildet somit unter anderem das Standbein für zwei Multi-Milliarden-Dollar Industrien, die Produktion von Vielschichtkondensatoren und die Herstellung von keramischen Vielschichtsystemen (z. B. Vielschichtsubstrate für dreidimensionale Schaltkreise, Gehäuse, Piezo-Aktoren oder Gassensoren), und ist aus dem wichtigen Bereich der Elektrokera­mik (z.B. planare Elektroniksubstrate aus Al_2O_3 oder AlN) nicht mehr wegzudenken [Mis90, EMH91, Cha95, Roo98, Mis00].

Das Interesse, aus ökologischen und damit auch ökonomischen Gesichtspunkten wässrige Schlicker beim Foliengießen einzusetzen, ist seit einigen Jahren verstärkt in den Vordergrund gerückt, wird aber immer wieder durch Probleme in der Produktion zurückgeworfen [Hot95, Mis00]. Ursachen für diese Rückschläge sind oft das fehlende Verständnis für die Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten sowie die sich daraus ergebenden Folgen für das Fließverhalten der Schlicker und für die Grünfolieneigenschaften. Insbesondere im Bereich der Vielschichtkondensatoren, bei denen Folien mit Dicken unter $5\ \mu\text{m}$ gegossen werden, sind zudem höchste Anforderungen an die Qualität der Folien und somit auch der Schlicker zu stellen, da kleinste Inhomogenitäten bereits zu einem Versagen des ganzen Bauteils führen [Nah90, Hot95, Mis00, Sun00].

Ein weiterer Punkt, der einen schnelleren Übergang zu wässrigen Systemen behindert, wurde von Mistler in seinem Standardwerk "Tape Casting: Theory and Practice" mit einem ironischen Unterton kritisiert [Mis00]:

"One of the hardest parts of water-based slip development is that everyone in the capitalist industry wants it. So, when manufacturers find something really great, they hide it instead of telling others."

Parallel dazu haben sich jedoch in den letzten Jahren verschiedene Arbeitsgruppen verstärkt mit den Fragestellungen beim wässrigen Foliengießen befasst und konnten wichtige Ergebnisse publizieren. Die Arbeiten beschäftigen sich vor allem mit Suspensionen* und den Problemen bei der Dispergierung keramischer Pulver im Wasser mit Hilfe von Dispergiermitteln. Immer häufiger können aber auch Veröffentlichungen zu Foliengießschlickern, bestehend aus einem keramischen Pulver, Lösungsmittel, Dispergiermittel und zusätzlichem Bindersystem, gefunden werden, wobei als Pulver meist Al_2O_3 und vereinzelt auch AlN für Substrate im Bereich der Elektrokera­mik, sowie Si_3N_4 und PLZT [Ush91, Cha93, Gro93, Hot95, Dor98, Fen99, Mis00, Bit02] eingesetzt wurden.

Arbeiten zu wässrigen Schlickersystemen für das Foliengießen von BaTiO_3 , das z.B. für keramische Vielschichtkondensatoren eingesetzt wird, sind hingegen kaum veröffentlicht. Dass aber auch in diesem Forschungsgebiet großes Interesse und Zukunftspotenzial vorliegt, kann an Hand der zahlreichen Veröffentlichungen der letzten Jahre ermessen werden, die

* Suspensionen bestehen aus einem keramischen Pulver, das in einem Lösungsmittel mit oder ohne zusätzliches Dispergiermittel dispergiert ist. Sie enthalten im Gegensatz zu Schlickern kein Bindersystem und sind damit für Voruntersuchungen, nicht aber zum Gießen von keramischen Grünfolien geeignet (s. a. Kap 3.2).

sich mit der Dispergierung von BaTiO_3 in Wasser und dessen Auslaugungsverhalten beschäftigen (s. Kap. 1.1, S. 2ff).

Im Bereich der Suspensionscharakterisierung hat sich dabei die Rheologie immer stärker als grundlegende Analysemethode etabliert. Sie wird vorwiegend zur Beurteilung des Dispergierzustandes des Pulvers und der Ermittlung geeigneter Dispergiermittel eingesetzt [Kis99]. Bei der Schlickercharakterisierung fristet sie dagegen zum Großteil noch ein Schattendasein und dient auf industrieller Ebene vorwiegend der Prozesskontrolle. Verbesserte Messgeräte und neue Messverfahren kommen jedoch immer häufiger in der wissenschaftlichen Forschung zum Einsatz und dienen auch verstärkt der Charakterisierung der Schlicker und der Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten [Bra85, Mor86, Nag92, Nag92-2, Lew93, Nag93, Ryu93, Kri98-2, Sve00, Bit02-2].

1.1 Stand der Wissenschaft beim wässrigen Foliengießen von BaTiO_3

Das Interesse, bei der industriellen Herstellung keramischer Kondensatoren auf wässrige Foliengießprozesse überzugehen, ist aus ökologischen und somit wirtschaftlichen Gründen in den letzten Jahren zunehmend gestiegen und wird von mehreren Firmen bereits erfolgreich umgesetzt. In der Produktion können dabei mittlerweile Vielschichtkondensatoren aus mehreren Hundert keramischen Schichten mit Schichtdicken kleiner $3 \mu\text{m}$ realisiert werden. Genauere Informationen über die Prozessbedingungen und Gießschlicker unterliegen jedoch den Betriebsgeheimnissen und helfen somit nur bedingt, den generellen Wechsel zum wässrigen Foliengießen voranzutreiben [Cop03].

Auf wissenschaftlicher Ebene haben grundlegende Arbeiten bezüglich der Dispergierbarkeit von BaTiO_3 in reinen Lösungsmitteln zunächst ergeben, dass sich BaTiO_3 in Wasser nicht ausreichend dispergieren lässt [Bzd80, Mik84, Miz84, Miz84-2]. Die abstoßenden Kräfte zwischen den Pulverteilchen sind nicht groß genug, um die anziehenden van der Waals-Kräfte zu überwiegen, so dass es zur Bildung von Pulveragglomeraten kommt. Als ausschlaggebend wird hierbei auch die Reaktivität des BaTiO_3 -Pulvers mit Wasser gesehen, die zur selektiven Auslaugung von Ba^{2+} -Ionen aus dem Kristallgitter und der Veränderung der Oberflächenchemie des Pulvers und dadurch zur Destabilisierung der Suspensionen führt (s. a. Kap. 2.5, S. 26). Weiterführende Untersuchungen an Suspensionen haben jedoch gezeigt, dass die Dispergierung von BaTiO_3 durch den Einsatz von oberflächenaktiven Additiven (sog. Dispergiermitteln) signifikant verbessert werden kann. Neben den beiden anorganischen Salzen Natriumphosphat und Natriumsulfonat [Kah78] haben sich dabei insbesondere organische Polyelektrolyte wie das Natrium- bzw. Ammoniumsalz von Polymethacrylsäure bei der Dispergierung ausgezeichnet [Ito87]. Eine entsprechend gute Dispergierwirkung konnte in den folgenden Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen für ähnliche Polyelektrolyte mit Carboxylateinheiten als funktionelle Gruppen, wie z.B. dem Natrium- bzw. Ammoniumsalz von Polyacrylsäure oder einem Natriumsalz der Poly-Asparaginsäure, sowohl bei BaTiO_3 als auch bei anderen Pulvern nachgewiesen werden [Foi83, Ces88, Ces88-2, Che92, Jea98, Jea98-2, Sin99, Bla00, Bla00-2, Wan02]. Als Grundlage der guten Dispergierwirkung wurde eine Kombination von Dispergiermechanismen, nämlich der Aufbau einer sterischen Schutzschicht durch die adsorbierten Dispergiermittelpolymere einerseits und die Ausbildung eines negativen elektrostatischen Oberflächenpotenzials durch die im Basischen deprotonierten Säuregruppen andererseits, ermittelt. Die Kombination der Mechanismen

bewirkt dabei eine ausreichend große abstoßende Kraft zwischen den einzelnen Pulverteilchen und verhindert somit deren Agglomeration.

Da zwischen Polyelektrolyten mit deprotonierten und damit negativ geladenen Carboxylat-Gruppen und ausgelaugten Ba^{2+} -Ionen allerdings Wechselwirkungen und Komplexbildungsreaktionen auftreten können, die die Wirkung der Dispergiermittel beeinträchtigen, haben Eade *et al.* [Ead94] sowie Blanco-López [Bla00] auch kationische Polymere getestet. Diese zeigten aber trotz nachgewiesener Adsorption keine hinreichende Dispergierwirkung und sind somit nicht für den Einsatz beim Foliengießen geeignet.

In wie weit sterische Dispergiermittel, die ebenso kaum Wechselwirkungen mit ausgelaugten Ba^{2+} -Ionen eingehen, zur Dispergierung eingesetzt werden können, wurde von de Laat und Hu mit Polyvinylalkoholmolekülen (PVA) unterschiedlicher Molekulargewichte und Hydrolysegrade sowie mit speziell modifizierten PVAs mit eingebrachten funktionellen Carboxylat-Gruppen (sog. Block-Polymere) getestet [Laa93-2, Hu03]. Eine ausreichende Dispergierung konnte jedoch nur mit den funktionalisierten Block-Polymeren erreicht werden, die allerdings nicht für den freien Markt und den erweiterten Einsatz im Bereich des Foliengießens zur Verfügung stehen. Aber auch andere synthetisierte Block-Polymere weisen durch ihren spezialisierten Aufbau mit pigmentaffinen Gruppen zur Verankerung der Polymere auf der Partikeloberfläche (Ankerblock) sowie lösungsmittelaffinen Gruppen zum Aufbau einer wirksamen sterischen Polymerschicht (Stabilisatorblock) großes Potenzial im Bereich der Pulverdispergierung auf. Die Synthese dieser Polymere ist aber noch im Entwicklungsstadium, so dass sie in einem großtechnischen Verfahren wie dem Foliengießen noch nicht eingesetzt werden können [Sin99].

Bezüglich der Dispergierung von BaTiO_3 in wässrigen Suspensionen lässt sich somit zusammenfassen, dass gemäß den veröffentlichten Arbeiten primär Polyelektrolyte mit funktionellen Carboxylat-Gruppen als Dispergiermittel geeignet sind und somit für die Herstellung von wässrigen Schlickern für das Foliengießen in Frage kommen.

Ob diese Additive jedoch auch in Foliengießschlickern, die im Gegensatz zu Suspensionen zusätzlich ein Bindersystem enthalten, eingesetzt werden können und welche Eigenschaften die entsprechenden Schlicker und Grünfolien auf Grund von Wechselwirkungen zwischen dem Dispergiermittel und dem Bindersystem aufweisen, ist bisher kaum betrachtet worden und bildet daher einen wesentlichen Aspekt dieser Arbeit.

Eine der wenigen Arbeiten, die sich mit wässrigen BaTiO_3 -Schlickern für das Foliengießen befasst, stammt von de Laat [Laa93]. Er untersuchte den Einfluss der Zugabeabfolge der organischen Prozessadditive, eines PVA-Binders und eines Ammoniumsalzes einer Polyacrylsäure, auf deren Adsorptionsverhalten, geht aber nicht auf geeignete Schlickerzusammensetzung für das Foliengießen oder Grünfolieneigenschaften ein. Er fand, dass das PVA nur dann auf den BaTiO_3 -Oberflächen adsorbiert, wenn auf Grund der Zugabenreihenfolge und der Dispergiermittelkonzentration zunächst keine oder nur unzureichend Polyacrylsäure auf den Pulveroberflächen vorliegt. Weitere Arbeiten sind von Hui, der Schlickersysteme für niedrig sinternde Pulverversätze mit speziell modifizierten PVA-Bindern beschreibt, die nicht vom Sinterhilfsmittel Bor komplexiert werden. Er geht aber nicht auf die Dispergierung und Homogenität der erhaltenen Grünfolien ein [Hui89]. van der Beek verwendete Schlicker mit PVA-Bindern und Triethylenglykol als Plastifizierer und einem nicht weiter angegebenen Dispergiermittel zur Charakterisierung der Homogenität der Binderverteilung nach dem

Trocknen [Bee95]. Mittels Messungen der spezifischen Oberflächen und Quecksilber-Porosimetrie konnte dabei gezeigt werden, dass die Binderverteilung umso homogener ist, je früher dessen Gelierung einsetzt.

Eine Beschreibung der für den Gießprozess und die Entwicklung der Schlickzusammensetzungen mitentscheidenden rheologischen Eigenschaften der Schlicker und der zu Grunde liegenden Einflussfaktoren erfolgt in keiner der Veröffentlichungen und soll daher an Hand dieser Arbeit vertiefend betrachtet werden.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Foliengießen zählt zu den wichtigsten nasskeramischen Formgebungsprozessen. Trotz großer ökonomischer und ökologischer Vorteile werden jedoch auf Grund von Problemen bei der Schlicker- und Grünfolienherstellung industriell vorwiegend noch organische Lösungsmittel eingesetzt. Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung wässriger Schlickersysteme, mit denen qualitativ hochwertige Grünfolien über den Foliengießprozess hergestellt werden können, um dadurch zu dessen Etablierung in der industriellen Fertigung beizutragen.

Da die Qualität und die Eigenschaften einer Grünfolie sowohl von der Zusammensetzung des verwendeten Schlickers als auch von dessen Fließverhalten bestimmt werden, ist neben der Auswahl der richtigen Schlickerkomponenten die Entwicklung eines homogenen, gut dispergierten Schlickers mit optimierten, an den Gießprozess angepassten Fließeigenschaften als ausschlaggebender Schritt bei der Herstellung von Grünfolien mit spezifischen Eigenschaftsprofilen zu sehen (Abb. 1-1).

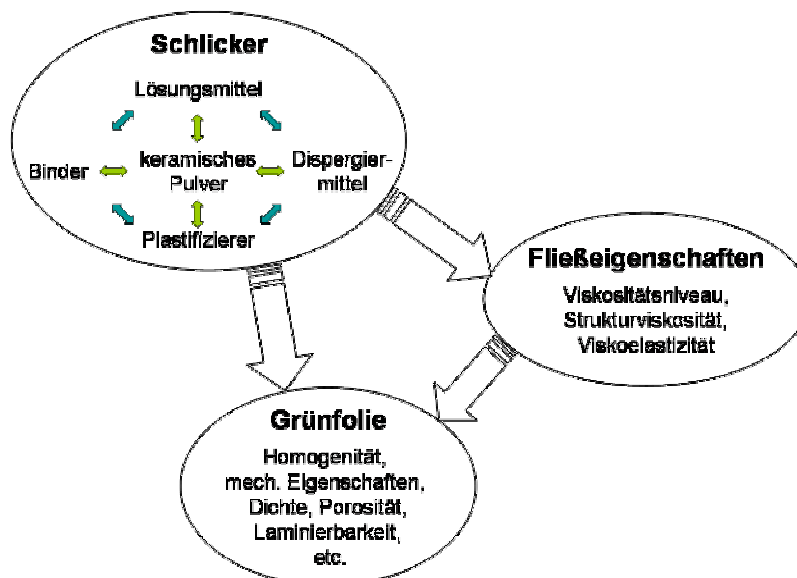


Abb. 1-1 Schematische Darstellung der Einflüsse der Komponenten eines Foliengießschlickers sowie ihrer komplexen Wechselwirkungen auf dessen Fließverhalten und die Grünfolieneigenschaften.

Schlicker sind hierbei komplexe Vielkomponentensysteme, bei denen sowohl die spezifischen Eigenschaften jeder einzelnen Komponente, als auch die Wechselwirkungen zwischen ihnen die Homogenität und das Fließverhalten der Schlicker sowie die verschiedenen Grünfoliencharakteristika bestimmen. Eine optimierte Schlickerentwicklung setzt somit zu-

nächst ein grundlegendes Verständnis dieser Zusammenhänge, der jeweiligen Einflussfaktoren und der Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten voraus.

In Hinblick auf die Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen und die Herstellung von qualitativ hochwertigen Grünfolien sollen daher in dieser Arbeit folgende Frage- und Problemstellungen untersucht werden:

Dispergierung des keramischen Pulvers (BaTiO_3) in Wasser:

- Bestimmung geeigneter Dispergiermittel und Dispergierbedingungen

Anpassung der Fließeigenschaften der Schlicker an die Anforderungen des Folien gießprozesses (Spaltrakel):

- Einfluss der Kombination von Binder und Dispergiermittel
- Einfluss der Binderkonzentration
- Einfluss des Feststoffgehaltes

Variabilität der Grünfolieneigenschaften über die Auswahl, Kombination und Konzentration der organischen Additive im Schlicker in Hinblick auf:

- Porosität, Gründichte
- mechanische Eigenschaften
- Laminierbarkeit
- Homogenität und Mikrostruktur

Neben der prozesstechnologisch orientierten Schlicker- und Grünfolienentwicklung sollen die vielfältigen Ergebnisse dazu genutzt werden, um aus den Zusammenhängen zwischen Schlickerzusammensetzung, Fließverhalten der Schlicker und Grünfolieneigenschaften spezifische Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten zu identifizieren und daraus Modellvorstellungen für die aus den Wechselwirkungen resultierende "innere" Struktur der Schlicker abzuleiten. Dieses grundlegende Verständnis ermöglicht schließlich, die Entwicklung wässriger Foliengießschlicker weiter zu optimieren und Probleme sowie spezifische Anforderungen eines Foliengießprozesses lösen bzw. erfüllen zu können.

Als keramisches Pulver wurde BaTiO_3 ausgewählt, das im lukrativen und zukunftsorientierten Bereich der keramischen Vielschichtkondensatoren eingesetzt wird. Die Arbeiten sollen jedoch auch als Beispiel zur Schlickerentwicklung mit anderen Pulvern dienen und somit die Einsatzmöglichkeiten des wässrigen Foliengießprozesses allgemein verbessern. Die ausgewählten organischen Prozessadditive umfassen sowohl Dispergiermittel mit unterschiedlichen Dispergiermechanismen als auch Lösungs- und Dispersionsbinder, um durch die Kombination der verschiedenartigen Einzelkomponenten ein breites Spektrum an Schlickerfließeigenschaften und Grünfoliencharakteristika entwickeln zu können.

2 Grundlagen

2.1 Keramische Werkstoffe aus $BaTiO_3$

BARIUMTITANAT ($BaTiO_3$) gehört zur Familie der Verbindungen mit Perowskitstruktur und zeichnet sich durch seine guten ferroelektrischen, elektro-optischen, piezoelektrischen und insbesondere seine hervorragenden dielektrischen Eigenschaften aus [Jaf71, Ven00]. Auf Grund seiner hohen Permittivitätszahl ϵ_r (Abb. 2-1) wird es, versetzt mit Dotierungselementen, vor allem in keramischen Kondensatoren eingesetzt. Weitere auf $BaTiO_3$ basierende Produkte sind beispielsweise elektrolumineszente Panels oder $BaTiO_3$ -Polymer-Matrix-Komposite für integrierte Passivelemente (Embedded Capacitance) [Hen89, EMH91, Ven99].

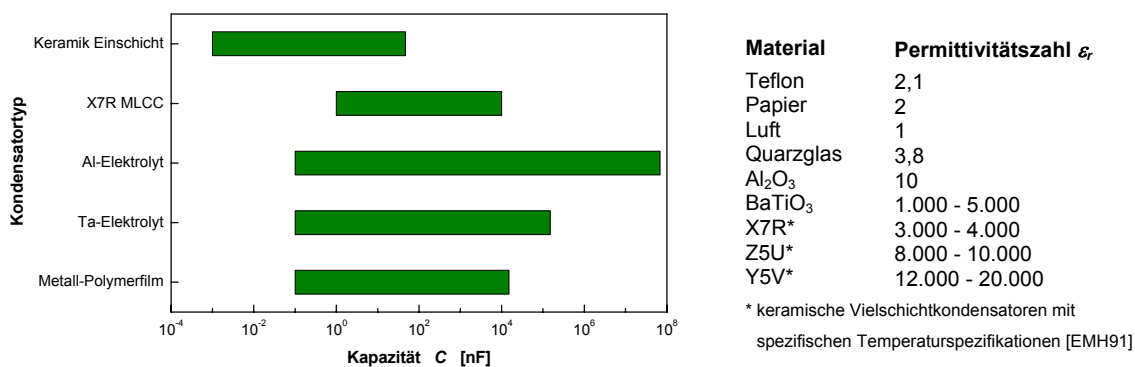


Abb. 2-1 Typische Kapazitätsbereiche technischer Kondensatoren (links) [Ric92] sowie Permittivitätszahlen verschiedener Kondensatormaterialien und Luft bei Raumtemperatur (rechts) [EMH91].

KERAMISCHE KONDENSATOREN kommen vor allem in dem wirtschaftlich und technisch wichtigen Markt der sog. Small-Capacity-Anwendungen, im Video- und Audibereich, in Handys und PCs zum Einsatz. Unterschieden wird in Hinblick auf den Aufbau der Kondensatoren und die Dicke der jeweiligen dielektrischen Schichten zwischen [EMH91, Mah96]:

- Einschichtkondensatoren mit dickem Dielektrikum und kleiner Kapazität
- Vielschichtkondensatoren mit dünnen dielektrischen Schichten und hoher Kapazität

Erstere bestehen aus zwei Elektroden mit dazwischen liegendem Dielektrikum. Sie benötigen aus Festigkeitsgründen eine relativ dicke dielektrische Schicht (50 - 200 μm) und weisen daher relativ geringe Kapazitäten auf. Höhere Kapazitäten können durch Vielschichtkondensatoren erreicht werden. Zum einen sind durch den mehrlagigen Aufbau deutlich dünnere (> 3 μm) dielektrische Schichten möglich. Zum anderen entspricht der Aufbau mit alternierend angeschlossenen Elektroden einer Parallelschaltung vieler Einzelkondensatoren. Die Kapazität für Vielschichtkondensatoren ergibt sich nach Gl. 2-1.

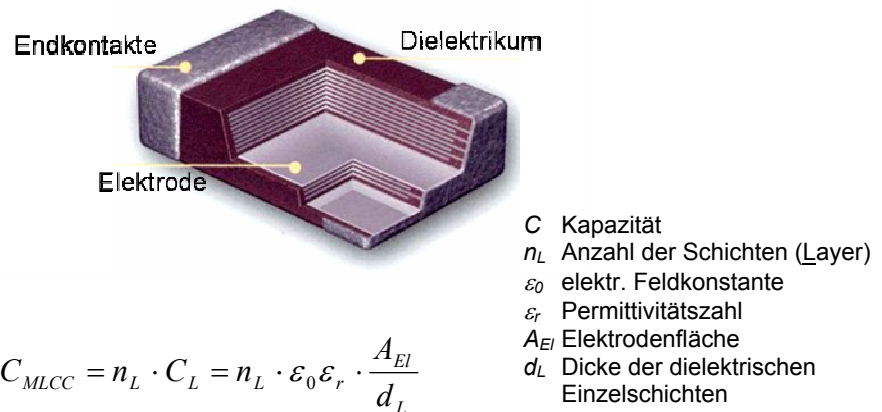


Abb. 2-2 Aufbauskinne eines keramischen Vielschichtkondensators (Multi-Layer-Ceramic-Capacitor MLCC) und Kapazitätsberechnungsgleichung für Vielschichtkondensatoren Gl. 2-1 [Gei93].

Die HERSTELLUNG von EINSCHICHTKONDENSATOREN erfolgt durch Pressen oder Ausstanzen des Dielektrikums aus einer zuvor gegossenen, relativ dicken Grünfolie (100 - 400 µm Dicke) und anschließendem Entbindern und Sintern. Die Elektrodenpasten werden durch Siebdruck aufgebracht und der Kondensator zum Verdichten und Anbinden der Elektroden erneut gesintert [EMH91].

Bei der PRODUKTION von VIELSCHICHTKONDENSATOREN wird zwischen dem Trocken- und Nassprozess unterschieden [EMH91]:

- Beim Trockenprozess werden zunächst sehr dünne Grünfolien (< 20 µm) kontinuierlich nach dem Standard-Foliengießprozess (s. a. Kap. 2.2, S. 7ff) gegossen. Im Anschluss an das Ablösen der getrockneten Grünfolien vom Substrat erfolgt das Aufbringen der Elektrodenpaste über Siebdruck. Mehrere Hundert der bedruckten Folien werden gestapelt, laminiert und nach dem Binderausbrand gesintert und kontaktiert.
- Der Nassprozess umgeht die Probleme beim Ablösen der dünnen Grünfolien vom Substrat und bei deren Handhabung, indem in einem diskontinuierlichen Gießprozess abwechselnd der Schlicker bzw. die Elektrodenpaste in einer dünnen Schicht (< 20 µm) auf die angetrocknete Vorschicht aufgebracht wird. Dieser Zyklus wird bis zum Erreichen der gewünschten Anzahl an Schichten wiederholt. Anschließend werden die Kondensatoren ausgesägt, vom Substrat gelöst und gesintert. Das Aufbringen der Schlicker- und Elektroden-schichten kann mittels Foliengießen, aber auch über Siebdruck und andere Verfahren der Dünnschichttechnologie erfolgen.

2.2 Foliengießen als keramisches Formgebungsverfahren

Foliengießen hat sich als Verfahren zur kostengünstigen Herstellung dünner keramischer Bauteile etabliert [Wil76, Mis78, Hel96, Roo98, Mis00]. Eingesetzt wird es sowohl für einschichtige Komponenten als auch für das immer bedeutender werdende Gebiet der Vielschichtstrukturen. Typische Bauteile sind Substrate aus Al_2O_3 und AlN für elektronische Schaltkreise, keramische Vielschichtkondensatoren Multi-Layer-Ceramic-Capacitors MLCC sowie Multi-Layer-Ceramics MLC (z.B. Piezo-Aktoren) [Mis90, Mis98, Roo99].

AKTUELLE ENTWICKLUNGSGEBIETE beim Foliengießen sind die Ausweitung des Spektrums an verarbeitbaren keramischen Pulvermaterialien, der Einsatz von nanoskaligen Pulvern und neue Anwendungen insbesondere bei den Vielschichtsystemen [Tor84, Mis00]. Von großem wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Interesse ist auch der Übergang zu wässrigen Schlickersystemen (s. S. 11).

Der allgemeine PROZESSABLAUF beim Foliengießen lässt sich in folgende Abschnitte unterteilen und ist in Abb. 2-3 als Fließschema skizziert [Blu85, Roo88, EMH91, Cha94, Hel96, Roo98, Mis00].

- Schlickerherstellung
- Schlickeraufbereitung
- Foliengießen
- Trocknen
- Grünfolienbearbeitung
- Binderausbrand (Entbindern)
- Sintern

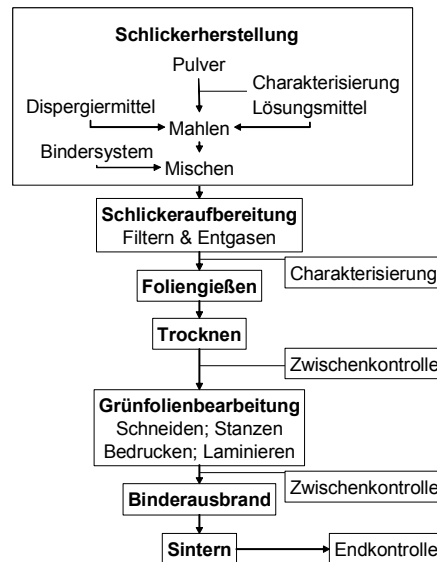


Abb. 2-3 Allgemeiner Prozessablauf beim Foliengießen.

Ausgangspunkt nahezu aller Foliengießprozesse ist die Herstellung eines homogenen, deagglomerierten Schlickers durch Mahlen und Mischen des keramischen Pulvers in einem Lösungsmittel mit verschiedenen, meist organischen Prozessadditiven (Dispergiemittel und Bindersystem). Vor dem eigentlichen Foliengießen wird der Schlicker zum Entfernen von Blasen und Inhomogenitäten wie Agglomeraten, Additivklumpen oder anderen groben Verunreinigungen bei der Schlickeraufbereitung entgast und gefiltert. Das Gießen der Folie erfolgt industriell meist nach dem sog. Doctor-Blade-Verfahren. Dafür wird der Schlicker in einen Gießschuh, das Schlickereservoir, mit einem durch eine Schneide, dem Doctor-Blade, definierten Spalt gefüllt (Abb. 2-4). Die Folie entsteht durch die Relativbewegung von Gießschuh und einem Substrat. In der Produktion erfolgt das Foliengießen meist kontinuierlich, wobei eine flexible Polymer-Substratfolie aus Poly-Ethylen-Terephthalat (PET), Poly-Propylen (PP) oder Poly-Methyl-Methacrylat (PMMA) unter dem Gießschuh durchgezogen wird. Bei kleinen Ansätzen und im Forschungsbereich wird dagegen meist diskontinuierlich gegossen. Planare Platten aus Glas oder den oben genannten Kunststoffen dienen als Substrate, über die der Gießschuh gezogen wird (Abb. 2-5).

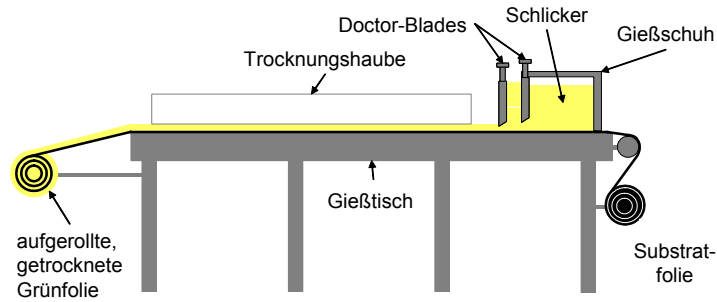
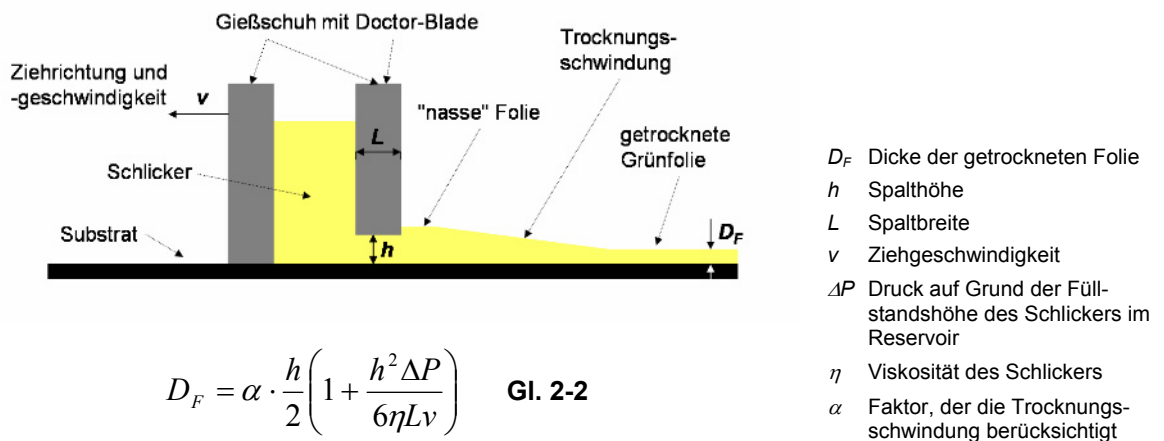


Abb. 2-4 Aufbauskizze einer kontinuierlichen Foliengießanlage mit zwei Doctor-Blades [nach Fio86].

Die Dicke der gegossenen Folie ist dabei nach Gl. 2-2 (Abb. 2-5) einerseits von den Spaltdimensionen (Höhe und Breite), andererseits aber auch von der Füllhöhe des Schlickers im Gießschuhreservoir sowie der Ziehgeschwindigkeit und der Viskosität des Schlickers abhängig [Ree95, Hel96, Mis00]. Zusätzlich tritt beim Trocknen eine Schwindung durch Lösungsmittelverlust auf, die auf Grund der Haftung des Schlickers auf dem Substrat fast ausschließlich in Dickenrichtung erfolgt.



$$D_F = \alpha \cdot \frac{h}{2} \left(1 + \frac{h^2 \Delta P}{6\eta L v} \right) \quad \text{Gl. 2-2}$$

Abb. 2-5 Skizze eines vereinfachten Gießschuhs (Spaltrakels) bei diskontinuierlichem Gießen mit nur einem Doctor-Blade zur Veranschaulichung der Foliendickenberechnungsgleichung Gl. 2-2 [Ree95, Hel96].

Nach dem Trocknen des Schlickers wird die durch die Prozessadditive verfestigte und flexible und somit verarbeitbare Grünfolie vom Substrat gelöst und je nach Verwendungszweck durch Zuschneiden, Stanzen, Bedrucken oder Laminieren weiterverarbeitet (Grünfolienbearbeitung). Im Anschluss an das Entbindern (Ausbrennen der organischen Prozessadditive) erfolgt abschließend dann das Sintern zum keramischen Endprodukt.

Neben dem Gießverfahren mit Doctor-Blade hat sich für besonders DÜNNE FOLIEN auch das Tauchverfahren [Hel96, Roo98, Mis00] als geeignet erwiesen. Dabei wird eine Substratfolie über eine Umlenkrolle durch ein Schlickerreservoir gezogen, wobei ein dünner Film auf dem Substrat zurückbleibt.

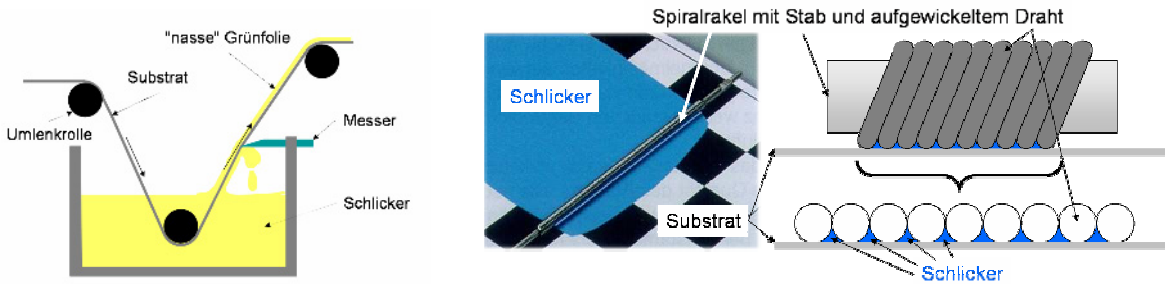


Abb. 2-6 Spezialverfahren für die Herstellung dünner Folien: **links**) Tauchverfahren [Hel96]; **rechts**) Spiralrakel [Byk02].

Vereinzelt wird auch ein Ziehverfahren aus der Lackindustrie eingesetzt, das auf dem Verstreichen des Schlickers mittels Spiralarakel beruht. Der Schlicker wird mit dem Spiralarakel, das fest auf ein relativ weiches Substrat gedrückt wird, verstrichen. Wegen der Zwickel zwischen den Drahtwindungen bleibt eine definierte Menge Schlicker in Form einer wellenförmigen Schicht zurück, die bei geeigneten Fließeigenschaften des Schlickers auf Grund der Oberflächenspannung zu einem ebenen Film geringer Dicke verfließt [Byk02].

Vorteil dieser beiden Verfahren ist die genauere Dosiermöglichkeit der Schlickermenge, die insbesondere bei dünnen Folien entscheidend für eine gleichmäßige Foliendicke ist.

2.3 Zusammensetzung von Foliengießschlickern

Die Herstellung von dünnen keramischen Folien setzt homogene, gut verarbeitbare Schlicker mit definierten und reproduzierbaren Eigenschaften voraus. Insbesondere in der Kondensator- und Vielschichttechnologie, bei der Schichtdicken der Grünfolien von unter 10 μm angestrebt werden, sind höchste Anforderungen bzgl. der Qualität der Schlicker zu gewährleisten.

Foliengießschlicker sind komplex zusammengesetzte Vielkomponentensysteme. Die gängigsten Bestandteile von Foliengießschlickern sind:

- keramisches Pulver
- Lösungsmittel
- Dispergiermittel
- Bindersystem: Binder + Plastifizierer

Jede dieser Komponenten hat spezielle Aufgaben im Schlicker, beim Gießen und bei der Grünfolienbearbeitung zu erfüllen. Zusätzlich können sie sich jedoch auch auf andere Prozesseigenschaften auswirken und andere Additive in ihren Funktionen unterstützen oder beeinträchtigen [Sha87, Can89, Roo91, Hel96, Mis00, Sun00]. Die Entwicklung optimierter Schlicker setzt daher ein tiefes Verständnis der Funktion aller Schlickerkomponenten, ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen und deren Auswirkungen auf den Gießprozess voraus [Bra85, Mor86, Lew93, Roo99].

2.3.1 Keramisches Pulver

Das keramische Pulver ist in der Regel durch die gewünschten Produktanforderungen vorgegeben. Um geeignete Lösungsmittel und Prozessadditive auswählen zu können, sollte es

hinsichtlich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert sein. Wichtig ist insbesondere auch, ob Reaktionen mit dem Lösungsmittel oder den organischen Additiven auftreten können, die zu veränderten Eigenschaften der Keramik oder zur Beeinträchtigung der Prozessadditive führen. Die Pulver sollten eine definierte, möglichst enge Korngrößenverteilung mit kleinen mittleren Korngrößen für eine hohe Sinteraktivität und ebene Foliensoberflächen mit geringer Rautiefe aufweisen. Üblich sind Pulver mit einer mittleren Korngröße von 1 - 5 μm , die spezifische Oberflächen von 2 - 5 m^2/g aufweisen [Roo98]. Harte Agglomerate müssen entfernt werden, da sie im Prozess nicht zerstört werden können und zu geringen Packungsdichten und inhomogenem Sintern führen [Ces88, Ces88-2]. Nanoskalige Pulver werden für spezielle Anwendungen mit extrem dünnen Foliendicken und sehr geringen Rautiefen eingesetzt, führen aber zu Problemen bei der Dispergierung und benötigen auf Grund der deutlich höheren spezifischen Oberfläche größere Mengen an Prozessadditiven [Mis00].

2.3.2 Lösungsmittel

Das Lösungsmittel muss die Prozessadditive lösen und die keramischen Pulverteilchen homogen dispergieren. Es soll nach dem Gießen der Folien schnell verdampfen und eine gute Verdichtung der Folie beim Trocknen ermöglichen. Sein Anteil im Schlicker ist mitentscheidend für das Trocknungsverhalten und die rheologischen Eigenschaften der Schlicker beim Gießen [Mis90, Mor92].

Industriell werden vorwiegend organische Lösungsmittel bzw. Gemische eingesetzt. Auf Grund von ökologischen Problemen und Fragen bzgl. Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz und somit auch aus wirtschaftlichen Gründen werden seit mehreren Jahren die Einsatzmöglichkeiten von Wasser verstärkt in Betracht gezogen. Verschiedenste Probleme beim Processing verhindern jedoch noch den wichtigen und notwendigen industriellen Umstieg auf wässrige Systeme. Als wichtigste Vor- und Nachteile des Lösungsmittels Wasser im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln zählen [Hui89, Mis90, Hot95, Ree95, Mis00]:

- + gute Umweltverträglichkeit, nicht giftig \rightarrow geringes Gefahren- und Sicherheitsrisiko
- + gute Verfügbarkeit zu relativ geringen Kosten
- hohe Oberflächenspannung (Wasser 73 mN/m , Ethanol 23 mN/m), die beim Foliengießen zu Benetzungsproblemen des Schlickers auf dem Substrat führt
- hohe Verdampfungswärme (Wasser 2260 J/g , Ethanol 860 J/g) mit erschwerten Trocknungsbedingungen (höhere Temperaturen und längere Trocknungszeiten)
- Hydrolyse sowie Reaktionen mit dem Pulver \rightarrow Veränderung des pH-Wertes und des ζ -Potenzials \rightarrow Beeinflussung der Schlickerstabilität
- starke Schaumbildung beim Mischen und Entgasen der Foliengießschlicker
- Probleme bei der Dispergierung feiner Pulver
- Gefahr der Riss- und Wellenbildung beim Trocknen des Schlickers zu Grünfolien
- geringe Auswahl an kommerziell erhältlichen Bindersystemen für das Foliengießen

2.3.3 Dispergiermittel

Eine gute Dispergierung des Pulvers im Lösungsmittel ist die Voraussetzung für eine homogene und dichte Teilchenpackung beim Gießvorgang. Sie ermöglicht die Herstellung stabiler Suspensionen und Schlicker mit hohen Feststoffgehalten, wie sie für kurze Trocknungszeiten und homogene, fehlerarme Grünfolien mit reproduzierbaren Eigenschaften insbesondere bei dünnen Folien entscheidend sind [Hel96].

Mit abnehmender Teilchengröße ($< 1 - 10 \mu\text{m}$) gewinnen die Oberflächenkräfte gegenüber den Massenträgheitskräften an Bedeutung und die Neigung keramischer Pulver zur Agglomeration nimmt zu. Agglomerate gleichen unregelmäßig geformten größeren Teilchen (s. a. Abb. 4-7, S. 66), die nur geringe Feststoffgehalte im Schlicker ermöglichen und zu inhomogenen, geringen Packungsdichten bei den Grünfolien führen. Dies hätte inhomogenes Sintern und fehlerhafte Produkte zur Folge, so dass Agglomerate im Schlicker durch Dispergierung vermieden werden müssen [Ces88, Ces88-2, Hel96]. Die Dispergierung erfordert dabei die Kompensation der anziehenden Wechselwirkungskräfte (van der Waals-Kräfte) zwischen den Teilchen durch die Erzeugung abstoßender Kräfte [Nap83, Ree95, Sha96]. Diese abstoßenden Kräfte können durch die Beeinflussung der Partikeloberflächenladung oder die Adsorption von Dispergiermitteln hervorgerufen werden. Je nach Art des wirksamen Dispergiermechanismus erfolgt die Bezeichnung der Dispergiermittel bzw. der Dispergierung als elektrostatisch, sterisch oder elektrosterisch (s. Kap. 2.4, S. 17).

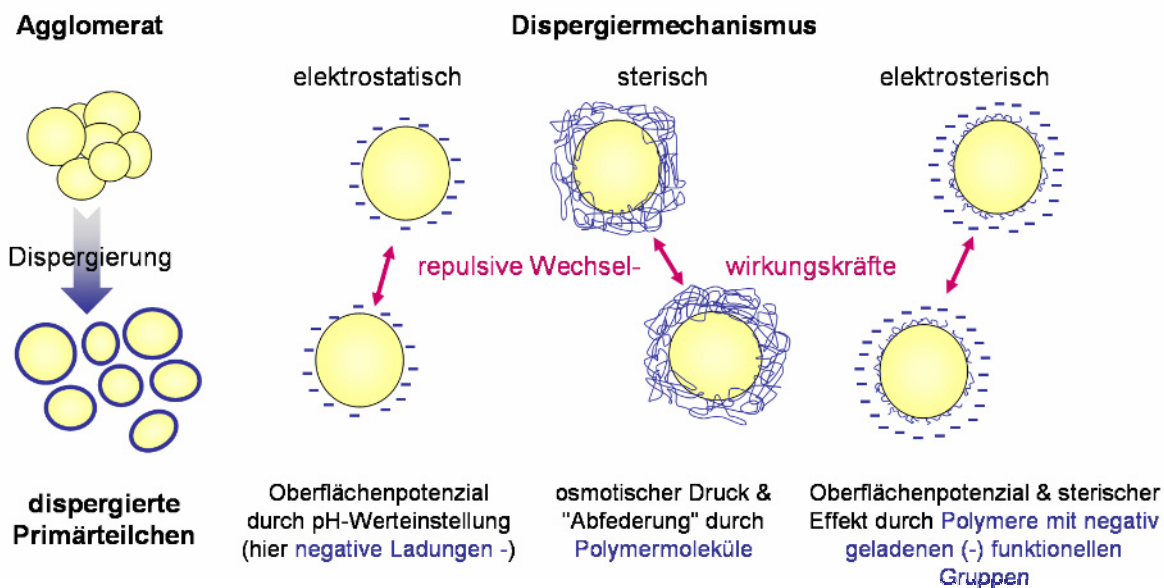


Abb. 2-7 Schematische Darstellung eines Agglomerates und dessen Vereinzelung zu dispergierten Primärpulverteilchen über Dispergiermechanismen (elektrostatisch, sterisch und elektrosterisch).

Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf dem Oberflächenpotenzial und der dadurch hervorgerufenen elektrischen Doppelschicht aus Gegenionen, die oxidische Pulver im wässrigen Medium auf Grund von Hydrolyse- und Dissoziationsreaktionen aufbauen. Bei Annäherung von Partikeln überlappen sich die elektrischen Doppelschichten. Dadurch kommt es durch die Überlagerung der Ionenladungswolken gleichen Vorzeichens und der erhöhten Ionenkonzentration zu abstoßenden Kräften. Bei vielen keramischen Systemen ist jedoch eine rein elektrostatische Stabilisierung nicht ausreichend. Der Einsatz von sterisch stabili-

sierenden Polymeren, die sich in einer ausreichend dicken, dicht gepackten Schicht auf der Teilchenoberfläche anlagern, bietet hier eine verbesserte Möglichkeit der Stabilisierung. Nähern sich Partikel mit einer adsorbierten Polymerschicht einander, so kommt es beim Durchdringen der Polymerschichten zu einem Anstieg der Polymerkonzentration und zu einer Verringerung der Anordnungsmöglichkeiten der Polymersegmente, was durch den sich aufbauenden osmotischen Druck und die Entropieerniedrigung zu einer auseinander treibenden Kraft führt. Ein Vorteil der sterischen Dispergierung ist dabei die geringere Empfindlichkeit gegenüber Schwankungen im pH-Wert und der Ionenkonzentration im Elektrolyten. Elektrosterische Dispergiermittel besitzen außerdem ionisierbare funktionelle Gruppen, so dass der zusätzliche elektrostatische Effekt die Stabilisierung noch effektiver machen kann. Typische Beispiele für Dispergiermittel mit diesem elektrosterischen Dispergierungsmechanismus sind Polyelektrolyte in Form von Salzen von Polycarbonsäuren [Hot95, Kri98, Bit02]. Beispiele für sterisch wirksame Dispergiermittel wären Polyvinylalkohole [Tad78, Kha88, Kil88, Laa93-2] sowie organische bzw. synthetisierte Fischöle (Menhaden Fischöl[®]) [Roo88, Roo91, Böh92, Hel96].

2.3.4 Bindersystem

Nach dem Gießen und Trocknen des Schlickers gibt das Bindersystem der Grünfolie Festigkeit und Flexibilität. Es ermöglicht die Handhabbarkeit der Grünfolien und bestimmt deren Verhalten bei den weiteren Bearbeitungsschritten wie z.B. dem Laminieren oder Bedrucken, dem Vereinzeln und dem Stanzen von Vias sowie der Lagerung. Der Binder beeinflusst außerdem maßgeblich die rheologischen Eigenschaften des Schlickers [Roo88, Kri92] und kann eine stabilisierende und dispergierende Wirkung auf die Pulversuspension haben. Beim Trocknen soll das Bindersystem die Lösungsmittelverdampfung nicht behindern und nur eine geringe Tendenz zur Wanderung (Migration) aufweisen [Mor92-2, Roo98].

Unterschiede der Binder in ihrer physikalischen und chemischen Struktur können dabei gezielt eingesetzt werden, um spezielle Eigenschaften bei den Schlickern und Grünfolien einzustellen [Kri98]. Prinzipiell wird unterschieden zwischen (s. a. Abb. 2-8):

- löslichen Bindern (Lösungsbinder)
- Dispersionsbindern (Polymerpartikeldispersionen, Latizes)

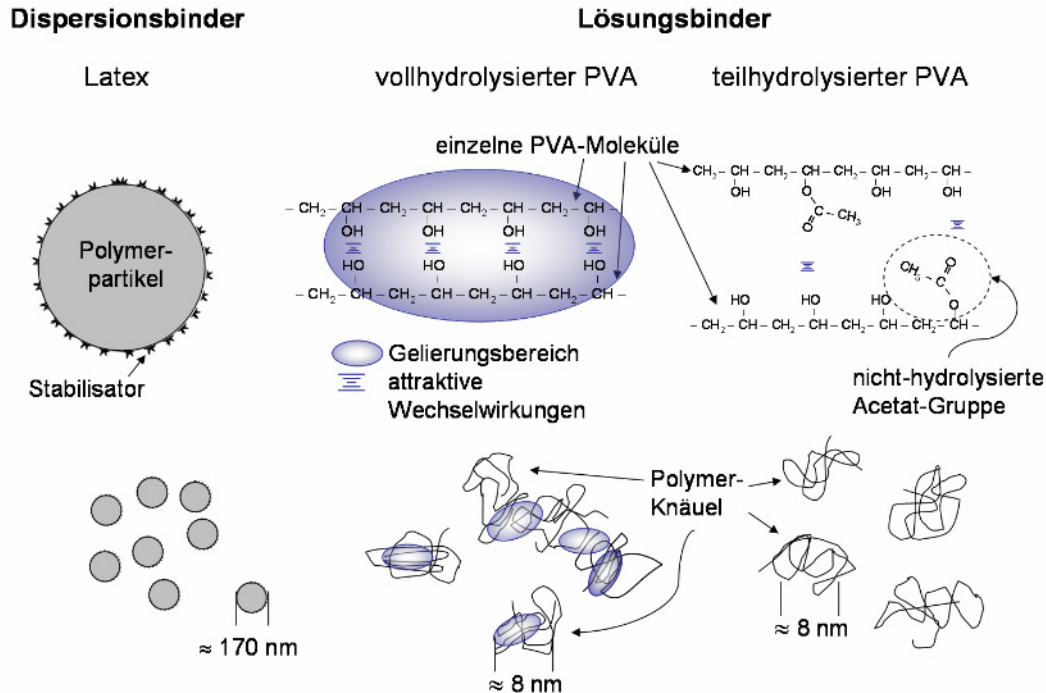


Abb. 2-8 Schematische Darstellung eines Dispersionsbinders (links) und gelöster PVA-Binder (Mitte: vollhydrolysiert mit Gelierungsbereich; rechts: teilhydrolysiert) [Kri98]. Größenangaben entsprechen den in dieser Arbeit eingesetzten Bindern (Annahme von Theta-Zustand bei gelösten PVA-Molekülen), s. a. Kap. 3.1, S. 42.

LÖSUNGSBINDER (LÖSLICHE BINDER)

Lösungsbinder bzw. lösliche Binder sind unverzweigte Polymere, die im Lösungsmittel in Konformationen von Knäueln bis gestreckten Ketten vorliegen. In den getrockneten Grünfolien umhüllen die Polymere die keramischen Partikel [Ono76], verschlaufen miteinander und bauen auf van der Waals-Kräften beruhende Bindungen auf, die der Grünfolie Festigkeit geben [Ree95, Hei96]. Typische Charakteristika löslicher Binder sind [Kri98, Mis00]:

- Um lösliche Binder homogen im Schlicker verteilen zu können, müssen sie meist als Vorlösungen mit geringer Polymer-Konzentration (15 - 25 Masse%) zugegeben werden, so dass mit dem Binder viel zusätzliches Wasser in den Schlicker eingebracht wird.
- Binderlösungen weisen bei gleichem Polymergehalt im Vergleich zu Binderdispersionen deutlich höhere Viskositäten auf und erlauben dadurch in der Regel nur geringere Feststoffgehalte in Schlickern.
- Lösliche Binder neigen beim Verarbeiten (Mischen oder Mahlen) zu starker Schaumbildung.
- Nach dem Trocknen des Schlickers zur Grünfolie kann der Binder erneut gelöst und damit auch aus verworfenen Grünfolienresten recycelt werden.
- Wassermoleküle können als Plastifizierer wirken, so dass Grünfolien mit löslichen Bindern bei wechselnder Luftfeuchtigkeit zum Quellen bzw. Verspröden sowie zu variierenden mechanischen Eigenschaften neigen und definierte Lagerungsbedingungen benötigen.

Da die meisten löslichen Binder zwar feste, aber zu spröde Grünfolien ergeben, werden zusätzlich Plastifizierer benötigt [Mor92-2, Mis00]. Dies sind meist niedermolekulare Polymere, die die Glastransformationstemperatur der Binder verringern. Sie dringen in die polymere Netzstruktur ein und lagern sich zwischen den Molekülketten an. Dadurch werden deren Wechselwirkungen geschwächt und damit die Steifigkeit, aber auch die Festigkeit der Grünfolien herabgesetzt [Sea82].

Die wichtigsten Vertreter wasserlöslicher Binder beim Foliengießen sind Polyvinylalkohole (PVA) [Hui89, Laa93-2, Bee95, Kri98, Lee98, Fen00, Zha00, Lut01] und Cellulosederivate [Cha93, Kri98].

Polyvinylalkohole (PVA) werden über die Verseifung von Polyvinylacetaten (Hydrolyse der Acetat(-OOCCH₃)-Gruppen zu Hydroxyl(-OH)-Gruppen) hergestellt. Entscheidend für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der PVA-Binder sind dabei [Fin73, Fin92, Bas98]:

- Molekulargewicht M_w (13.000 - 100.000 g/Mol)
- Hydrolysegrad (Grad der Verseifung)
 - vollhydrolysierte PVAs 98 - 99%
 - teilhydrolysierte PVAs 83 - 88%

Der Einfluss des Acetatgruppenanteils zeigt sich bei teilhydrolysierten PVAs mit höherem Acetatgruppenanteil in geschwächten inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und führt zu:

- besserer Lösbarkeit* in Wasser → erleichterte Einarbeitung in Schlicker
- geringeren Glastransformationstemperaturen → einfacheres Laminieren
- kleineren Festigkeiten → Notwendigkeit höherer Bindergehalte
- geringeren Oberflächenspannungen der Lösungen → geringere Benetzungsprobleme
- keiner Gelierung → keine zeitliche Veränderung der Fließeigenschaften

Der Einfluss des Molekulargewichtes bei höhermolekularen Bindern bedingt:

- höhere Festigkeiten → Einsatz geringerer Bindergehalte
- größere Sprödigkeit → Notwendigkeit höherer Gehalte an Plastifizierer
- viskosere Lösungen → niedrigere Feststoffgehalte in Schlickern

Die Auswahl des Bindertyps in Bezug auf den Hydrolysegrad ergibt sich daher meist aus den Anforderungen des Processings (Benetzungsverhalten, Laminieren), während beim Molekulargewicht ein optimaler Kompromiss in Bezug auf Festigkeit und Viskosität und damit den

* Trotz der besseren Lösbarkeit von teilhydrolysierten PVAs in Wasser stellt dieses auf Grund der im Vergleich zu den Alkoholgruppen hydrophoberen Acetatgruppen das schlechtere Lösungsmittel dar. Die bessere Lösbarkeit der teilhydrolysierten PVAs ist primär auf die – durch den sterischen Effekt der Acetatgruppen – verringerten anziehenden Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen den Alkoholgruppen der Polymere und Polymerketten zurückzuführen [Eli81].

möglichen Feststoffgehalt im Schlicker zu treffen ist. Übliche Plastifizierer für Polyvinylalkohole sind Glykole oder Glycerin [Mor92-2].

Die in Wasser unlösliche Cellulose wird durch Substitutionen der Seitengruppen wasserlöslich gemacht. Verwendet werden meist Methyl-, Hydroxyethyl- und Carboxymethyl-derivate [Kris92, Cha93, Hel96, Mis00]. Die Moleküle sind weniger flexibel und führen zu deutlich viskoserer Lösungen als PVA und sind daher weniger gut für das Foliengießen geeignet. Wie bei PVA sind Plastifizierer notwendig, um der Grünfolie Flexibilität zu geben.

BINDER-DISPERSIONEN

Binder-Dispersionen, auch Latizes genannt, sind feindisperse, mittels Additiven stabilisierte Dispersionen von vernetzten Polymerteilchen in Wasser. Diese sind meist kugelförmig und weisen Teilchengrößen im Bereich von 30 - 500 nm auf [Bla87, Gur87]. Die eingesetzten Stabilisatoren (Dispergiermittel für die Polymerteilchen) machen die Latizes empfindlich gegenüber der Ionenkonzentration im Elektrolyten und dessen pH-Wert. Als Monomersysteme werden unter anderem Acrylate, Styrole, Acetate und Urethane sowie deren Mischungen eingesetzt [Wie99, Sch01].

Beim Trocknungsvorgang nähern sich die Binderteilchen einander und ordnen sich in einer möglichst dichten Packung um die keramischen Pulverteilchen an. Im Weiteren werden die Polymerteilchen durch Kapillarkräfte stark verformt, es kommt zu einer Interdiffusion der Polymerketten und die einzelnen Teilchen koaleszieren zu einem kontinuierlichen Film. Eine dabei wichtige und charakteristische Kenngröße ist die Mindestfilmbildetemperatur *MFT*, unterhalb derer die Binderpartikel nicht koaleszieren können und sich beim Trocknen kein kompakter rissfreier Polymer-Film ausbildet. Die Verwendung von Plastifizierern ermöglicht jedoch den Einsatz des Latex auch unterhalb seiner *MFT*.

Charakteristische Kennzeichen von Latizes, die einerseits zu deren immer weiter verbreiteten Einsatz in der keramischen Nassformgebung führen [Ush91, Dor97, Kri97, Kri98-2, Bit02], jedoch andererseits ihre Einsatzgebiete stark einschränken [Jun86, Kri98, Lam98], sind:

- hoher Polymergehalt (40 - 70 Masse%)
→ geringer Eintrag von zusätzlichem Wasser in den Schlicker
- geringe Viskositäten im Vergleich zu entsprechend konzentrierten Binderlösungen
→ niederviskosere Schlicker mit der Möglichkeit erhöhter Feststoffgehalte
- Grünfolien mit Latexpolymer sind nicht mehr in Wasser löslich
→ unempfindlich gegenüber Schwankungen in der Luftfeuchtigkeit bei der Lagerung
→ können nass gesägt bzw. vereinzelt werden
→ kein Recycling möglich
- Problem der Filmbildung bei der Herstellung der Schlicker oder im Gießschuh
→ Bildung von Schlieren und Inhomogenitäten in der Folie
- Gefahr von Trocknungsrissen, insbesondere beim Ziehen dicker Folien

2.3.5 Weitere Additive

Neben den oben genannten Basiskomponenten können in Foliengießschlickern verschiedene weitere Additive eingesetzt werden. In wässrigen Foliengießschlickern sind dies vor allem Entschäumer, Benetzungsmittel und Biozide (Bakterizide, Fungizide) [Hel96, Roo98]. Entschäumer verringern die bei wässrigen Bindern verstärkt auftretende Schaumbildung während des Misch- und Mahlprozesses. Benetzungsmittel setzen die hohe Oberflächenspannung des Wassers herab und verbessern die Benetzung der Pulver sowie der Gießsubstrate. Die Pulver können dadurch leichter und besser dispergiert werden und beim Gießen wird das Problem des Dewettings verringert. Außerdem weisen die getrockneten Grünfolien oft eine glattere Oberfläche auf. Durch den Zusatz von Bioziden wird im Weiteren eine Degradation und Zersetzung der organischen Additive durch Bakterien und Pilze bei der Lagerung der Schlicker verhindert.

2.4 Dispergierung keramischer Pulver in Wasser

Die Produktion von Grünfolien mit hoher und homogener Pulverpackungsdichte setzt bei Gießprozessen die Herstellung stabilisierter Schlicker voraus. Ein Schlicker ist dann als stabil zu bezeichnen, wenn es zu keiner zeitlichen Änderung in der Teilchengrößenverteilung des Pulvers durch Partikelaggregation über Agglomerations- oder Flokkulationsvorgänge (schwache Agglomeration) kommt [Mül96].

Eine Stabilisierung von Pulverteilchen erfordert allgemein die Kompensation der zwischen den Pulverteilchen wirkenden anziehenden van der Waals-Kräfte durch den Aufbau abstoßender Kräfte und wird als DISPERGIERUNG bezeichnet. Die abstoßenden Kräfte können hierbei durch die Beeinflussung der Partikeloberflächenladung über *elektrostatische* Wechselwirkungen oder durch die Adsorption von sog. Dispergieradditiven über *sterische* oder *elektrosterische* Wirkmechanismen hervorgerufen werden [Isr92].

Im Folgenden sollen die zwischen den Partikeln wirkenden Kräfte und die Möglichkeiten zur Dispergierung von Pulverteilchen in Lösungsmitteln genauer erläutert werden. Die hierfür dargestellten Zusammenhänge sind jedoch für vereinfachte Spezialfälle und unter Annahme verschiedener Randbedingungen abgeleitet worden, so dass eine direkte Übertragung der Überlegungen auf hochkonzentrierte und komplex zusammengesetzte Foliengießschlicker nicht möglich ist. Die Zusammenhänge ermöglichen dennoch ein grundlegendes Verständnis für die Einflussfaktoren bei der Dispergierung keramischer Pulver in Lösungsmitteln zu bekommen und erlauben, die Dispergierung gezielt zu beeinflussen.

ATTRAKTIVE WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN PULVERTEILCHEN: VAN DER WAALS-KRÄFTE

Die zwischen Molekülen und Teilchen wirkenden, attraktiven van der Waals-Kräfte beruhen auf der anziehenden Wechselwirkung zwischen permanenten oder zeitlich fluktuierenden bzw. induzierten Dipolen [vdW99, Deb20, Kee21, Lon30]. Die Größe der van der Waals-Kräfte kann für bestimmte Teilchengometrien berechnet werden und lässt sich für zwei gleich große kugelförmige Partikel mit dem Radius r und dem Abstand d nach Gl. 2-3 bestimmen. Die materialspezifische Hamaker-Konstante A_{HK} ist von der Zusammensetzung und dem molekularen Aufbau der Partikel und dem dazwischen vorliegenden Medium abhängig und lässt sich über spektroskopische Materialkenndaten ermitteln. Für BaTiO_3 beträgt sie im Vakuum bzw. in Wasser $18 \cdot 10^{-20}$ J und $8 \cdot 10^{-20}$ J [Ber97].

$$F_{vdW} = \frac{A_{HK} \cdot r}{12d^2}$$

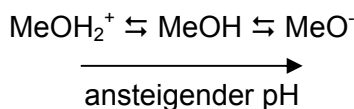
Gl. 2-3

van der Waals-Kraft zwischen zwei kugelförmigen Teilchen mit Radius r , Abstand d und Hamaker-Konstante A_{HK}

Die anziehend wirkenden van der Waals-Kräfte sind somit quadratisch vom Partikelabstand d und linear von der Partikelgröße r sowie Materialkonstanten abhängig. Sie sind daher bei geringen Partikelabständen stark ausgeprägt und nehmen mit zunehmender Entfernung schnell ab. Eine Möglichkeit, die van der Waals-Kräfte zu kompensieren und somit eine Partikelagglomeration zu verhindern, besteht im Aufbau abstoßend wirkender, gleichnamiger Ladungen auf den Partikeloberflächen, der elektrostatischen Dispergierung.

REPULSIVE WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN PULVERTEILCHEN DURCH ELEKTROSTATISCHE DISPERGIERUNG

Oberflächenladungen können bei wässrigen Pulversuspensionen einerseits über die Adsorption von Ionen aus der Lösung auf der Pulveroberfläche aufgebaut werden [Ree95]. Andererseits kommt es bei oxidischen Pulvern im wässrigen Medium auf Grund von Hydrolyse- und Dissoziationsreaktionen zur Bildung hydratisierter Me-OH-Oberflächengruppen (Me als Oberflächenmetallion wie z.B. Ba^{2+} , Ti^{4+}). Die Oberflächenladung wird hierbei durch die Reaktion der MeOH-Oberflächengruppen mit H_3O^+ - und OH^- -Ionen hervorgerufen. Abhängig vom pH-Wert der Lösung und dem Säure-Base-Charakter der Me-OH-Gruppen kommt es daher zu einer Aufladung der Partikeloberfläche, die auch gezielt durch die Veränderung des pH-Wertes beeinflusst werden kann. Mit sinkendem pH-Wert werden die neutralen Me-OH-Oberflächengruppen zu positiv geladenen $Me-OH_2^+$ -Ionen protoniert, während eine Erhöhung des pH-Wertes zu einer zunehmenden Deprotonierung zu negativ geladenen $Me-O^-$ -Ionen (s. Gl. 2-4) führt [Mor92-2].

**Gl. 2-4**

pH-Wert abhängige Protonierung bzw. Deprotonierung von Partikeloberflächengruppen (Me-OH)

Der pH-Wert, bei dem Ladungsneutralität vorliegt, wird als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet und stellt den pH-Wert minimaler elektrostatischer Abstoßung dar. Da eine minimale Abstoßung auch eine minimale Kompensation der van der Waals-Kräfte bedeutet, sind keramische Pulver am IEP meist agglomeriert. Bei der Dispergierung von Pulvern wird daher versucht, den pH-Wert so einzustellen, dass maximale Oberflächenpotenziale für eine größtmögliche Abstoßungskraft auf den Pulveroberflächen vorliegen.

Weisen durch Ionenadsorption oder pH-Werteinstellung die Pulverteilchen ein Oberflächenpotenzial ψ_0 auf, so wird dieses auf Grund des Elektroneutralitätsprinzips durch die Anreicherung von entgegengesetzt geladenen Ionen (Gegenionen) im Lösungsmittel in der Partikelumgebung kompensiert. Für die Verteilung der Gegenionen kann dabei eine elektrische Doppelschicht angenommen werden (Abb. 2-9) [Gou10, Cha13, Deb23, Ste24].

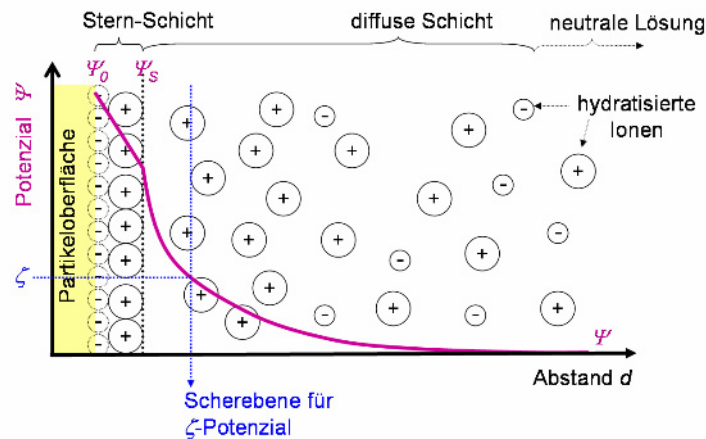


Abb. 2-9 Schematische Darstellung des Potenzial- und Ionenkonzentrationsverlaufs in der elektrischen Doppelschicht nach dem Stern-Modell [Mül96].

In der ersten (partikelnahen) Schicht, der so genannten Stern- oder Helmholtzschicht, sind die Gegenionen durch Adsorption fest an die Partikeloberfläche gebunden, während die in der Lösung vorliegenden frei beweglichen Gegenionen auf Grund der Brown'schen Molekularbewegung eine zweite, diffuse Schicht ausbilden. In der Sternschicht kommt es – ausgehend vom Oberflächenpotenzial ψ_0 des Partikels – durch die adsorbierten Gegenionen zu einem linearen Abfall des Potenzials ψ . In der diffusen Schicht liegt dagegen eine exponentielle Abnahme des Potenzials ψ mit dem Abstand d gemäß der Debye-Hückel-Gleichung, Gl. 2-5, vor [Isr92].

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{(-\kappa d)}$$

Gl. 2-5
Debye-Hückel-Gleichung

Da sich gemäß Gl. 2-5 das Potenzial ψ mit zunehmendem Abstand d von der Teilchenoberfläche asymptotisch dem Wert Null (Elektroneutralität des Lösungsmittels) nähert, wird als Maß für die Dicke der elektrischen Doppelschicht, und damit für den Bereich erhöhter Gegenionenkonzentration, die Debye-Hückel-Länge $d_{DH} = 1/\kappa$ betrachtet, bei der das Potenzial um den Faktor $1/e$ abgefallen ist. Die Debye-Hückel-Länge kann dabei über Gl. 2-6 bei einer Temperatur T für ein Lösungsmittel mit der Permittivität ϵ_{DK} berechnet werden (k_B Boltzmann-Konstante, e_{el} Elementarladung, ϵ_0 elektrische Feldkonstante, ϵ_r Permittivitätszahl) [Isr92]. Sie verringert sich mit steigender Konzentration der Ionen n_i im Lösungsmittel und dem Quadrat der Ionenwertigkeit z_i , so dass der Ionenstärke des Lösungsmittels I eine entscheidende Rolle bei der Pulverdispergierung zukommt.

$$1/\kappa = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{4\pi e_{el}^2 \sum_i n_i z_i^2}}$$

Gl. 2-6
Debye-Hückel-Länge als Maß für die Dicke der elektrischen Doppelschicht

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i n_i z_i^2$$

Gl. 2-7

Ionenstärke einer Lösung mit i Ionenspezies der Konzentration n_i und Wertigkeit z_i

Die für die Dispergierung notwendige repulsive Kraft zwischen zwei sich nähernden Teilchen einer Pulversuspension mit gleichartig geladenen Oberflächen entsteht bei der Überlappung der diffusen Schichten. Hierbei erhöht sich die lokale Konzentration an Gegenionen im Lösungsmittel und es kommt zum Aufbau eines osmotischen Drucks, der eine abstoßend wirkende und somit auseinander treibende Kraft darstellt. Die Stärke der Abstoßungskraft bzw. das auftretende Wechselwirkungspotenzial U_{eDs} kann mit Hilfe der Derjaguin-Approximation [Isr92] für zwei identische, kugelförmige Teilchen mit Radius r und Teilchenabstand d über Gl. 2-8 berechnet werden; n ist hierbei die Ionenkonzentration und γ_{GZ} die Grenzflächenenergie.

$$U_{eDs} = \frac{64\pi\kappa_B T n \gamma_{GZ}^2 r}{\kappa^2} \exp(-\kappa d)$$

Gl. 2-8

Wechselwirkungspotenzial zwischen zwei gleichartig geladenen Teilchen auf Grund einer elektrostatischen Doppelschicht

Daraus ergibt sich, dass eine große Pulverteilchenabstoßung bei hohen Oberflächenpotenzialen und dicken Doppelschichten erreicht wird. Wichtig für eine gute Dispergierung ist daher zum einen die Einstellung eines hohen Oberflächenpotenzials der Partikel ψ_0 durch pH-Wertanpassung. Zum anderen muss eine geringe Ionenstärke des Lösungsmittels als mitentscheidend für eine erfolgreiche Dispergierung angesehen werden, da diese die Dicke der elektrischen Doppelschicht und dadurch auch die Reichweite und die Höhe des Abstoßungspotenzials bestimmt. Der Einfluss der Ionenstärke auf das Abstoßungspotenzial zeigt sich jedoch gerade im Fall von BaTiO_3 als problematisch, da sich BaTiO_3 in Wasser nicht inert verhält und es zu einer Freisetzung von zweiwertigen Ba^{2+} -Ionen kommt (s. a. chemische Stabilität von BaTiO_3 in Wasser, Kap. 2.5, S. 26).

Eine direkte Bestimmung des Oberflächenpotenzials ψ_0 ist technisch allerdings nicht möglich. Über die Ermittlung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von Partikeln kann jedoch das sog. ζ -Potenzial ermittelt werden. Dazu werden die geladenen Partikel z.B. einem oszillierenden elektrischen Wechselfeld ausgesetzt, in dem sie eine Beschleunigung zur jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode erfahren. Hierbei streifen die Partikel nahezu ihre gesamte diffuse Schicht ab, so dass aus den elektrokinetischen Messdaten das Potenzial an der Scherebene, das ζ -Potenzial, bestimmt werden kann (Abb. 2-9). Das ermittelte ζ -Potenzial ist somit nicht gleich dem Oberflächenpotenzial des Pulvers, ermöglicht aber Aussagen über die Dicke der elektrischen Doppelschicht und ist damit ein Maß für die repulsiven Kräfte zwischen den Partikeln in einer Suspension [Mül96, Kis99].

STABILITÄTSKRITERIUM GESAMTWECHSELWIRKUNGSPOTENZIAL UND DLVO-THEORIE

Ob das durch die Oberflächenladung – und die dadurch hervorgerufene diffuse Doppelschicht – aufgebaute Abstoßungspotenzial U_{eDs} ausreicht, um das zwischen zwei Pulverteilchen anziehend wirkende van der Waals-Potenzial U_{vdW} zu kompensieren und somit eine Agglomeration der Pulverteilchen zu verhindern, kann gemäß der DLVO-Theorie durch die

Superposition dieser beiden Wechselwirkungspotenziale (Gl. 2-9) abgeschätzt werden [Der41, Ver48].

$$U_{Gesamt} = U_{vdW} + U_{eDS} = -\frac{A_{HK}r}{12d} + \frac{64\pi\kappa_B T n \gamma_{GZ}^2 r}{\kappa^2} \exp(-\kappa d)$$

Gl. 2-9

Gesamtwechselwirkungspotenzial U_{Gesamt} zwischen zwei Partikeln gemäß DLVO-Theorie

Das sich ergebende Gesamtwechselwirkungspotenzial U_{Gesamt} lässt sich als Funktion des Partikelabstandes darstellen und beschreibt das Agglomerationsverhalten von Pulverteilchen. Als entscheidend für den Verlauf der Potenzialkurve sind insbesondere das Oberflächenpotential der Partikel sowie die Dicke der elektrischen Doppelschicht und somit die Ionenstärke im Lösungsmittel anzusehen. Abb. 2-10 zeigt hierfür schematisch den prinzipiellen Verlauf der Potenzialkurven für verschiedene Oberflächenpotenziale und Elektrolytkonzentrationen im Lösungsmittel, wobei sich prinzipiell folgende drei Fälle (a, b, c) unterscheiden lassen [Isr92]:

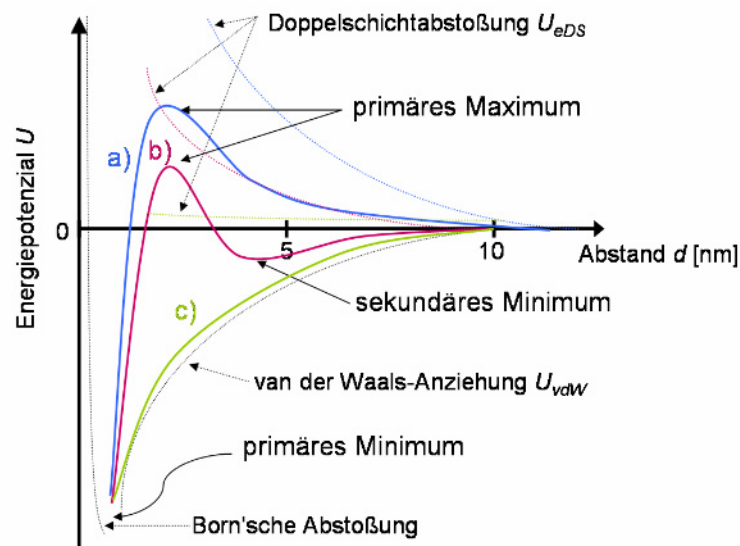


Abb. 2-10 Schematische Darstellung der Überlagerung des anziehenden van der Waals-Potenzials (U_{vdW}) und des abstoßenden Doppelschichtpotenzials (U_{eDS}) zum Gesamtwechselwirkungspotenzial gemäß DLVO-Theorie an den Beispielen: a) hohes Oberflächenpotential und geringe Ionenstärke des Lösungsmittels, b) verringertes Oberflächenpotential und erhöhte Ionenstärke des Lösungsmittels sowie c) minimales Oberflächenpotential bzw. extrem hohe Ionenstärke. Erläuterungen s. Text.

a) Im Fall eines hohen Oberflächenpotenzials ψ_0 und geringer Ionenstärke I ist bei größeren bis mittleren Abständen (> 2 nm) das Abstoßungspotenzial größer als das Anziehungspotenzial. Im Bereich kleiner Abstände (1 - 2 nm) überwiegt jedoch die van der Waals-Anziehung, so dass die Gesamtwechselwirkungspotenzialkurve eine ausgeprägte Energiebarriere (primäres Maximum) aufweist. Ist diese Energiebarriere kleiner als der kinetische Energieunterschied (Brown'sche Molekularbewegung, Gravitation, extern durch Rühren) zweier, sich aufeinander zu bewegendender Teilchen, so wird die Energiebarriere beim Zusammentreffen über-

wunden. Die Teilchen "fallen" ins primäre Minimum* und bilden feste Agglomerate, die durch die van der Waals-Anziehung zusammengehalten werden. Da die kinetische Energie von kolloidalen Teilchen auf Grund der Brown'schen Bewegung bei 20 °C in der Größenordnung von $k_B T$ liegt, ist ein minimales Potenzial von 25 mV notwendig, um eine Agglomeration über elektrostatische Abstoßung zu minimieren [Ree95]. Treten jedoch zusätzlich mechanische Kräfte beim Mischen oder Mahlen auf, sind höhere Potenziale erforderlich [Mül96].

b) Im Fall erhöhter Elektrolytkonzentrationen oder geringerer Oberflächenpotenziale zeigt sich beim Verlauf des Gesamtwechselwirkungspotenzials im Bereich mittlerer Teilchenabstände (> 4 nm) ein sog. sekundäres Minimum. Nähern sich zwei Teilchen auf den Abstand des sekundären Minimums, so werden sie in diesem Abstand zueinander fixiert. Eine weitere Annäherung tritt wegen der Energiebarriere nicht auf. Allerdings können die Teilchen wegen der relativ schwachen anziehenden Kräfte durch einen externen Energieeintrag, wie mechanisches Rühren, wieder dispergiert werden. Es handelt sich somit um eine schwache Agglomeration der Teilchen, die auch als Flokkulation bezeichnet wird.

c) Im Fall sehr kleiner elektrischer Doppelschichten (hohe Ionenstärke des Lösungsmittels) oder auch bei sehr geringen Oberflächenpotenzialen sind die elektrostatischen Abstoßungspotenziale so gering, dass die van der Waals-Anziehung unabhängig vom Teilchenabstand überwiegt. Die Wechselwirkungskurve liegt somit nur im anziehenden Bereich, so dass die Partikel agglomerieren müssen.

Gemäß der DLVO-Theorie ist somit für die elektrostatische Dispergierung keramischer Pulver die Kompensation der anziehenden van der Waals-Kräfte durch den Aufbau eines großen Abstoßungspotenzials notwendig. Dies setzt zum einen die Maximierung des Oberflächenpotenzials der Partikel ψ_0 durch pH-Wertanpassung voraus. Zum anderen muss auch eine möglichst geringe Ionenstärke im Lösungsmittel vorliegen, da sie die Dicke der elektrischen Doppelschicht und dadurch auch die Reichweite und die relative Höhe des Abstoßungspotenzials bestimmt.

REPULSIVE WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN PULVERTEILCHEN DURCH STERISCHE UND ELEKTROSTERISCHE DISPERGIERUNG

Bei vielen keramischen Systemen ist jedoch eine rein elektrostatische Dispergierung nicht ausreichend. Der Einsatz von Polymeren, die sich auf den Teilchenoberflächen anlagern, bietet hierbei eine weitere Möglichkeit der Suspensionsstabilisierung [Nap83, Isr92, Pug94]. Nähern sich Partikel mit einer ausreichend dicken, adsorbierten Polymerschicht einander, so treten die Pulverteilchen über die Polymerschichten bereits bei relativ großen Abständen in Kontakt. Die van der Waals-Kräfte sind dort noch relativ gering, so dass die Partikel meist nicht aneinander haften bleiben können, sondern sich durch die Brown'sche Bewegung wieder voneinander trennen. Nähern sich die Teilchen jedoch weiter, so kommt es zu einem Durchdringen der Polymerschichten. Dies führt im Durchdringungsbereich zu einem lokalen Anstieg der Polymerkonzentration und zu einer Verringerung der Anordnungsmöglichkeiten der Polymersegmente, so dass sich eine die Teilchen auseinander treibende Kraft auf Grund des osmotischen Drucks und der Entropieerniedrigung aufbaut. Demzufolge wird durch die

* In unmittelbarer Nähe des Partikel-Partikel-Kontakts liegt eine abstoßende Energiebarriere vor, da für einen Teilchenabstand von Null auch die Hydrathülle der Teilchen entfernt werden müsste (Born'sche Abstoßung).

Adsorption von Polymeren die Annäherung von Teilchen und deren Agglomeration erschwert und somit die Suspension stabilisiert. Die Effektivität dieser als STERISCHE DISPERGIERUNG bezeichneten Stabilisierung ist dabei abhängig von der Konzentration der adsorbierten Polymere (Adsorptionsdichte) und der Dicke der aufgebauten Polymerschicht, die wiederum maßgeblich von der Konformation der adsorbierten Moleküle bestimmt wird (Abb. 2-11).

Da auch bei adsorbierten Polymeren ein Großteil des Moleküls in das Lösungsmittel hineinragt, kann für eine grobe Abschätzung der Polymerschichtdicke zunächst jene Größe eines Polymerelementmoleküls herangezogen werden, die dieses als freies Molekül im Lösungsmittel aufweist [Stu86].

Im gelösten Zustand nehmen lineare Polymere, bei denen keine starken Wechselwirkungen zwischen den Molekülsegmenten vorliegen, eine statistische Knäuelstruktur ein (Abb. 2-11a links). Die Dimensionen des Knäuels können über den Gyrationradius R_G oder den mittleren Fadenendenabstand des Polymers beschrieben werden. Der mittlere Fadenendenabstand

$\left\langle r^{-2} \right\rangle^{1/2}$ ist hierbei als die Wurzel des quadrierten Abstandes der Kettenenden definiert und

wird als Durchmesser des Polymerknäuels angesehen, wohingegen der Gyrationradius

$\left\langle s^{-2} \right\rangle^{1/2}$ ein Maß für den mittleren Abstand der Kettenglieder vom Schwerpunkt des Polymerknäuels ist [Flo53, Flo69, Isr92]. Die spitzen Klammern bei der angegebenen Bezeichnung

deuten hierbei die Mittelung über die verschiedenen Kettenlängen der Polymere an, während der Querstrich für die Mittelung über die vielen Kettenkonformationen steht, die Ketten gleicher Molmasse einnehmen können. Berechnen lässt sich die Größe eines Polymers mit dem Molekulargewicht M_w , dem Polymerisationsgrad n_M , dem Monomermolekulargewicht M_{w0} und der effektiven Kettenlänge l eines Monomers unter der vereinfachenden Annahme beliebiger Bindungswinkel gemäß den Gleichungen 2-10, 2-11 und 2-12.

$$\left\langle r^{-2} \right\rangle^{1/2} = l \cdot \sqrt{n_M} = l \cdot \sqrt{M_w / M_{w0}}$$

Gl. 2-10

Berechnung des Fadenendenabstandes eines unverzweigten Polymers im Theta-Zustand mit [Isr92]:

$$M_w = n_M \cdot M_{w0}$$

$$\left\langle r^{-2} \right\rangle^{1/2} = 0,06 \cdot \sqrt{M_w}$$

Gl. 2-11

Abschätzung des Fadenendenabstandes – in nm – nach Napper [Nap83]

$$R_G = \left\langle s^{-2} \right\rangle^{1/2} = \frac{\left\langle r^{-2} \right\rangle^{1/2}}{\sqrt{6}}$$

Gl. 2-12

Beziehung zwischen Gyrationradius und Fadenendenabstand bei statistischen Knäueln linearer Polymere [Isr92]

Die Dicke der Polymerschicht und somit die Effektivität der Dispergierwirkung ist daher stark vom Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad der Polymere abhängig. Folglich wird mit steigendem Molekulargewicht der Polymere meist eine verbesserte Dispergierwirkung erreicht. Bei Homopolymeren und einer geringen Adsorptionsdichte von Polymeren auf den

Partikeloberflächen besteht jedoch mit steigendem Molekulargewicht auch zunehmend die Gefahr, dass einzelne Moleküle auf mehreren Partikeloberflächen adsorbieren und diese dadurch agglomerieren bzw. ausflocken (Bridging-Flokkulation, Abb. 2-11e). Eine grobe Abschätzung nach Napper ergibt dabei, dass bereits durch den Einsatz von Polymeren mit einem Molekulargewicht $> 10^4$ g/Mol eine ausreichend dicke Polymerschicht aufgebaut werden kann, deren Dimension in der Größenordnung der effektiven Reichweite der van der Waals-Kräfte liegt (≈ 5 nm) [Nap83].

Die obigen Zusammenhänge gelten allerdings nur, wenn in den unverzweigten Polymeren keine Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten einerseits und mit den Lösungsmittelmolekülen andererseits vorliegen (ungestörte Dimension bzw. sog. Theta-Zustand). In einer realen Polymerlösung kann es dagegen durch attraktive Wechselwirkungen zwischen Polymersegmenten und Lösungsmittelmolekülen bzw. durch eine Abstoßung zwischen den Polymersegmenten zu einer Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen und einer dadurch bedingten Aufquellung des Knäuels kommen (gutes Lösungsmittel), während bei einem schlechten Lösungsmittel das Knäuel auf Grund von Anziehungskräften zwischen den Polymersegmenten schrumpft. Neben dem Molekulargewicht des Polymers hat somit auch die Wechselwirkung zwischen den Polymersegmenten und dem Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluss auf die Dicke der adsorbierten Polymerschicht. Zur Bezeichnung der realen Polymerknäueldimensionen wird dabei auch der Begriff Flory-Radius R_F verwendet, wobei allgemein unter Verwendung des Aufweitungsfaktors α_F gilt: $R_F = \alpha_F \cdot R_G$ [Isr92].

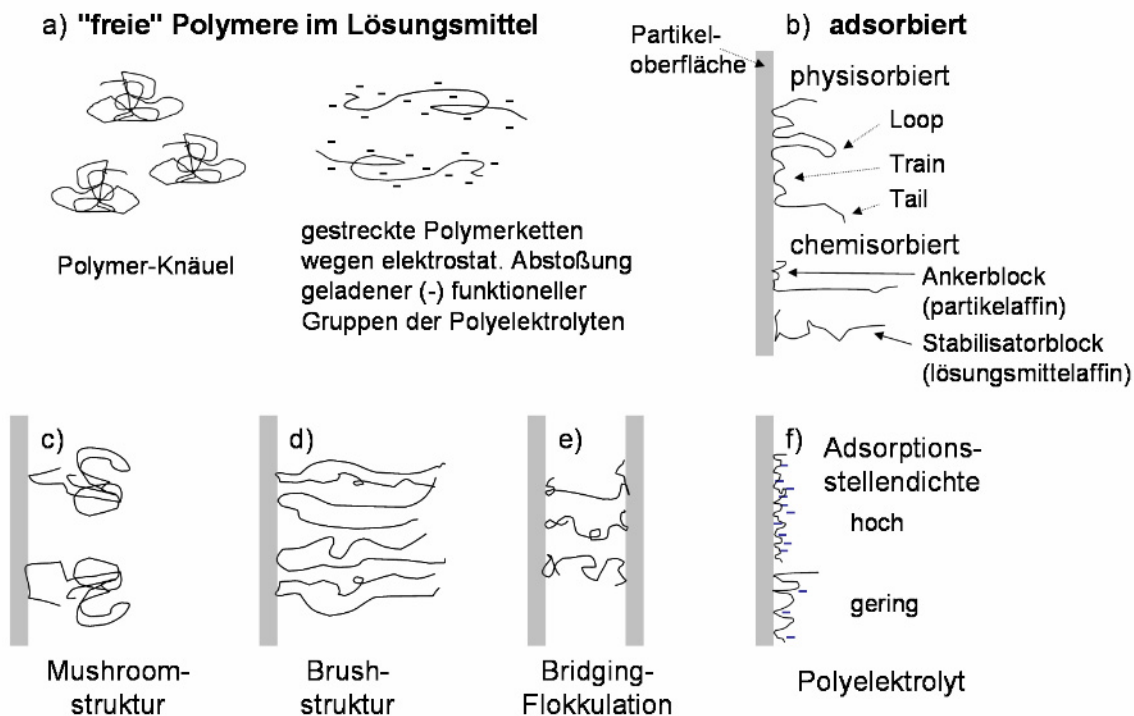


Abb. 2-11 Konformationsformen von freien und adsorbierten Polymeren nach [Isr92].

Die Konformation adsorbierter Moleküle ist aber auch von der Art der Adsorption und dem chemischen Aufbau der Polymere abhängig. So genannte Block-Polymere besitzen Molekülabschnitte mit funktionellen Gruppen zur festen, zum Teil chemischen Verankerung der Polymere auf der Partikeloberfläche (pigmentaffiner Ankerblock) sowie lösungsmittelaffine Molekülabschnitte, die weit in das Lösungsmittel hineinreichen (Stabilisatorblock), so dass eine

effektive sterische Stabilisierung aufgebaut wird (Abb. 2-11b unten). Homopolymere und statistische Heteropolymere werden dagegen meist über physikalische Wechselwirkungen (van der Waals-Kräfte, hydrophobe Wechselwirkungen, etc.), auf der Partikeloberfläche gebunden, weisen dann jedoch mehrere Adsorptionsstellen auf, wodurch eine Konformation mit Loops, Trains und Tails entsteht (Abb. 2-11b oben). Allgemein liegen dabei mit steigender Affinität des Polymers zur Partikeloberfläche mehr Adsorptionsstellen pro Polymer vor, so dass die Loops und Tails und somit die Polymerschichtdicke kleiner werden.

Aber auch die Konzentration an adsorbierten Polymeren bestimmt die Dicke der Polymerschicht. Ist die adsorbierte Menge klein, so bestehen nur geringe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymeren. Die jeweilige Polymerkonformation wird primär von den Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungen bestimmt, so dass die Dicke der Polymerschicht dem doppelten Flory-Radius entspricht. Die Polymerknäuel liegen dabei als inselartige Strukturen auf der Partikeloberfläche vor, die auch als Mushroom-Strukturen bezeichnet werden (Abb. 2-11c). Bei hohen Konzentrationen an adsorbiertem Polymer kommt es dagegen auf Grund der Polymer-Polymerabstoßung und des durch die erhöhte Polymerkonzentration aufgebauten osmotischen Drucks zu einer Streckung der Polymere. Die Moleküle nehmen so genannte Brush-Strukturen ein (Abb. 2-11d), deren Länge sich aus dem Gleichgewichtszustand zwischen dem Bestreben der Moleküle, sich in einer Knäuelform anzuordnen und den Abstoßungskräften ergibt. Die Dicke der Polymerschicht kann dabei ein Vielfaches der freien Polymerknäueldimensionen annehmen.

Die Dicke der Polymerschicht hängt demnach von vielen Faktoren ab. Die oben gemachte Abschätzung kann also nur als grober Richtwert betrachtet werden. Die reale Schichtdicke ist dagegen meist sehr viel größer, so dass auch die Dispergierwirkung des Polymers verbessert ist. Insbesondere in Wasser, wo es durch Hydratation und Doppelschichtkräfte zu einer starken Ausdehnung der Polymerknäuel kommen kann, liegen dabei sehr große Schichtdicken vor, die Werte von mehr als $10 \cdot R_G$ annehmen können [Isr92].

Neben dem Einsatz von nicht-ionischen Polymeren und Block-Polymeren stellen auch so genannte Polyelektrolyte eine Möglichkeit zur Dispergierung keramischer Pulver mit Polymeren dar. Diese Polymere besitzen eine große Anzahl ionisierbarer funktioneller Gruppen (z.B. Carbonsäure-Gruppen), die mit steigendem pH-Wert und der dadurch bedingten Erhöhung des Dissoziationsgrades eine zunehmend hohe Ladungsdichte aufweisen. Daher hängt auch die Konformation dieser Polymere maßgeblich vom Ladungszustand der funktionellen Gruppen ab. Bei geringer Ladungsdichte entspricht die Konformation des Polymers dem eines statistischen Knäuels, das geringfügig aufgequollen ist. Bei einem hohen Dissoziationsgrad der funktionellen Gruppen wird die Konformation dagegen primär durch die abstoßenden Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülsegmenten bestimmt, so dass es zu einer Streckung des Moleküls kommt (Abb. 2-11a rechts). Zusätzlich wird die Adsorptionskonformation der stark geladenen Polymere von der Oberflächenladung bzw. Flächenladungsdichte der Partikel bestimmt. Mit steigender Konzentration an Adsorptionsstellen liegt eine flachere Konformation der Polymere vor, so dass die Loops und Tails der adsorbierten Polymere in immer geringerem Maße in das Lösungsmittel hineinreichen (Abb. 2-11f). Je nach Adsorptionskonformation und Ladungsdichte können Polyelektrolyte daher sowohl über einen sterischen als auch einen elektrostatischen Dispergiermechanismus wirksam sein, so dass der Dispergiermechanismus als elektrosterisch bezeichnet wird. Polyelektrolyten weisen dabei

durch die Kombination der Mechanismen eine sehr große Effektivität bei der Dispergierung auf und finden daher zunehmend Einsatz in der keramischen Nassformgebung [Ces88, Ces88-2, Fue88, Pug94, Ree95].

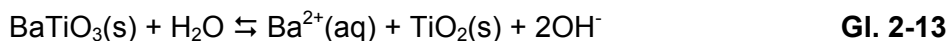
Als besonderer Fall der Dispergierung von keramischen Pulvern mittels Polymeren soll noch die Depletion-Stabilisierung genannt werden [Pug94, Kis99]. Sie entsteht bei hohen Polymerkonzentrationen, wenn die Polymere nicht auf den Pulveroberflächen adsorbiert sind, sondern zwischen den Pulverteilchen frei im Lösungsmittel vorliegen. Nähern sich nun zwei Pulverteilchen, so werden die dazwischen liegenden Polymerknäuel zusammengepresst. Durch die Verringerung der Konfigurationsmöglichkeiten und der Entropie der Polymere wird dann eine der Partikelannäherung entgegenwirkende Kraft aufgebaut und somit die Agglomeration der Pulverteilchen verhindert.

2.5 Chemische Stabilität von BaTiO₃ in Wasser

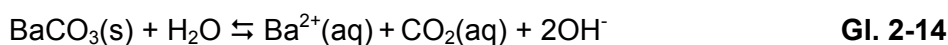
Wie im vorhergehenden Kapitel zur Dispergierung von keramischen Pulvern im Lösungsmittel Wasser gezeigt wurde, hat die Ionenstärke des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluss auf die Größe der abstoßend wirkenden elektrostatischen Kräfte zwischen Pulveroberflächen und somit auf das Agglomerationsverhalten der Pulverteilchen. Eine Ursache für erhöhte Ionenkonzentrationen im Wasser ist die Freisetzung von Ionen aus dem keramischen Pulver über Auslaugungsprozesse und Lösungsreaktionen.

Untersuchungen an wässrigen Suspensionen mit BaTiO₃-Pulver haben gezeigt, dass sich BaTiO₃ in Wasser nicht inert verhält. Die Zugabe des Pulvers führt zu einem starken Anstieg des pH-Wertes [Bla97, Pai98, Sin99, Pai02]. Außerdem konnten mittels ICP-Messungen* hohe Konzentrationen an Ba²⁺-Ionen im Wasser nachgewiesen werden [Abi97, Bla97, Bla98]. Detailliertere Untersuchungen ergaben weiter, dass die Menge an gelösten Ba²⁺-Ionen mit sinkendem pH-Wert der Lösung ansteigt [And88, Neu00, Chi02], während freigesetzte Ti⁴⁺-Ionen nicht detektiert werden können [Sin99].

Als Grund für die erhöhten Konzentrationen an Ba²⁺-Ionen werden zwei Quellen diskutiert. Zum einen konnte an dispergierten und anschließend abfiltrierten BaTiO₃-Partikeln mittels HR-TEM† eine an Ba²⁺-Ionen verarmte und Ti⁴⁺-Ionen angereicherte Oberflächenschicht von wenigen Nanometern Dicke nachgewiesen werden. Als Ursache für die freigesetzten Ba²⁺-Ionen wurde daher eine diffusionsgesteuerte selektive Auslaugung der Ba²⁺-Ionen aus der Pulveroberfläche gemäß Gl. 2-13 angenommen [Abi97, Ada99].



Zum anderen zeigten Messungen mittels FT-IR-Spektroskopie‡ größere Mengen (2 - 5 Masse%) an BaCO₃, das in diskreten Bereichen auf den BaTiO₃-Pulverteilchen vorliegt [Bla99]. Die erhöhten Konzentrationen an Ba²⁺-Ionen in den Lösungen wurden daher primär auf die Auflösung von BaCO₃ bei pH-Werten < 10 zurückgeführt [Ada99], Gl. 2-14.



* Inductive Coupled Plasma ICP

† High Resolution Transmission Elektronen Mikroskopie HR-TEM

‡ Fourier Transform Infrared Spektroskopie FT-IR

Weiterführende Untersuchungen befassten sich auch mit dem Einfluss von organischen Additiven wie Dispergiermitteln und Bindern – wie sie beim Foliengießen eingesetzt werden – auf die Freisetzung der Ba^{2+} -Ionen. Die Ergebnisse sind zum Teil widersprüchlich und zeigten, dass Polyvinylalkohol-Binder die Auslaugung sowohl verstärkten [And88, Cho96] als auch verringerten [Pai03], während bei der Verwendung von Polyelektrolyten wie Polyacrylsäure als Dispergiermittel die Konzentrationen an gelösten Ba^{2+} -Ionen verringert waren [Pai03, NeuTBP], so dass der Aufbau einer Passivierungsschutzschicht durch die adsorbieren Dispergiermittelpolymere angenommen wurde.

Neben den einleitend erwähnten Problemen bezüglich der durch die freigesetzten Ionen erhöhten Ionenstärke des Lösungsmittels und der damit verbundenen Verringerung der Dicke der dielektrischen Doppelschicht und damit verschlechterten elektrostatischen Stabilisierung der Pulversuspension [Bla97, Bla00] wird die Freisetzung der Ba^{2+} -Ionen im Wasser auch aus verschiedenen anderen Gründen als problematisch angesehen. Einerseits können ausgelaugte Ba^{2+} -Ionen auf der $BaTiO_3$ -Partikeloberfläche readsorbieren und in der Sternschicht als potenzialbestimmende Ionen das Oberflächenpotenzial, den isoelektrischen Punkt und somit die Stabilisierung der Suspension verändern. Andererseits können die zweiwertigen Ba^{2+} -Ionen mit den organischen Prozessadditiven (z.B. Polyelektrolyten) wechselwirken, diese komplexieren und somit unwirksam machen [Ada99]. Problematisch können auch Ausfällungen von $BaCO_3$ sein, die sich entsprechend Gl. 2-14 [Sin99] in der Lösung bilden und beim Foliengießen zu Fehlern in den Grünfolien führen. Außerdem kommt es beim Trocknen der Suspensionen bzw. Schlicker zu einer inhomogenen Verteilung der ausgelaugten Ba^{2+} -Ionen auf den Pulveroberflächen. Diese Konzentrationsunterschiede werden wiederum mit inhomogenem Sintern, Riesenkornwachstum und den damit verschlechterten dielektrischen Eigenschaften in Verbindung gebracht [And88].

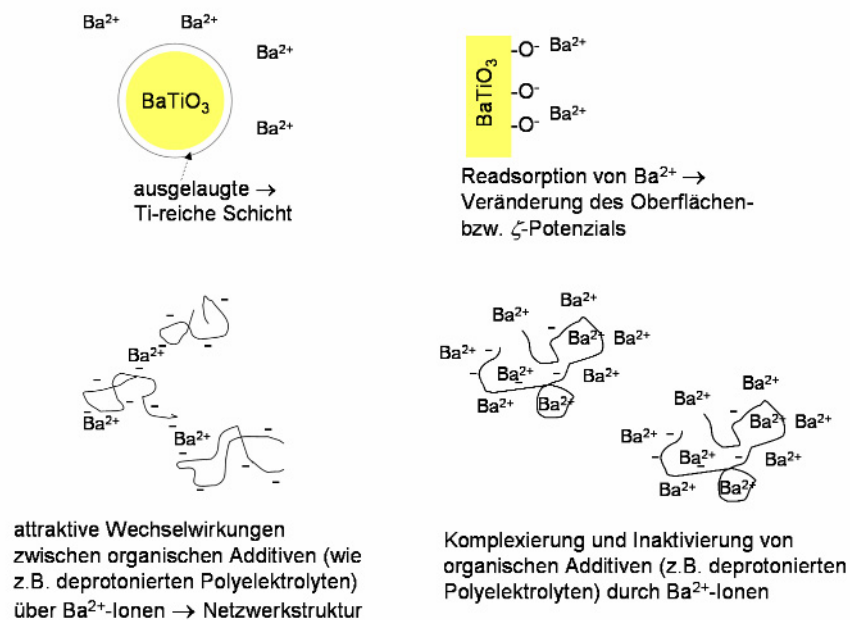


Abb. 2-12 Auslaugung von $BaTiO_3$ und mögliche Wechselwirkungen der gelösten Ba^{2+} -Ionen mit dem $BaTiO_3$ -Pulver sowie organischen Prozessadditiven, nach [Ada99].

Aus diesen Gründen sind verschiedene Versuche unternommen worden, die Freisetzung von Ba^{2+} -Ionen zu unterbinden. Zum einen wird eine thermische bzw. chemische Vorbehand-

lung der Pulver vorgeschlagen. Dadurch soll vorliegendes BaCO_3 zersetzt bzw. das BaTiO_3 -Pulver gezielt im Voraus ausgelaugt werden, so dass nur noch eine geringe weitere Auslaugung stattfinden kann [Her95, Bla99]. Dies führte zu erhöhten Gründichten und verbesserten rheologischen Eigenschaften sowie homogenerem Sintern [Her95, Her95-2]. Die Vorbehandlung ist jedoch sehr aufwendig und wird durch atmosphärische Einflüsse bei der Lagerung wieder rückgängig gemacht. Zum anderen gelang es, BaTiO_3 -Pulver mit einer polymeren Passivierungsschicht effektiv vor der Auslaugung zu schützen. Eingesetzt wurden Oxal- sowie Öl- und Stearinsäure, wobei in beiden Fällen starke Probleme bei der Dispergierung der beschichteten Pulver auftraten, die nur unzureichend mit Hilfe von Dispergiermitteln gelöst werden konnten [Cho96, Lee97].

Da somit die Freisetzung von Ba^{2+} -Ionen noch nicht effektiv verhindert werden kann, musste im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, geeignete Bedingungen und Dispergiermittel zu ermitteln, mit denen die Herstellung gut dispergierter Foliengießschlicker trotz gelöster Ba^{2+} -Ionen möglich ist.

2.6 Rheologie im Bereich des Foliengießens

RHEOLOGIE ist die Wissenschaft von der Deformation und dem Fließen von Stoffen. Ihre zentralen Einsatzgebiete sind das Messen, Beschreiben und Erklären des Deformationsverhaltens von Substanzen unter der Einwirkung von äußeren Scherkräften [Bar89, Pah91, Ree95, Mez02, DIN1342 – 1-3]. Die verschiedenen Messverfahren (s. u.) ermöglichen einerseits, das Fließverhalten einer Substanz unter den verschiedenen, während des Foliengießprozesses auftretenden Scherbedingungen zu beschreiben. Andererseits kann durch rheologische Messungen auch die durch Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten aufgebaute, "innere" Struktur einer Substanz charakterisiert werden [Kis99].

Die EINSATZGEBIETE DER RHEOLOGIE IM BEREICH DES FOLIENGIEßENS sind vielseitig. Nahezu alle Verfahren zur Herstellung keramischer Folien verwenden als Ausgangsprodukt gießfähige Schlicker. Diese durchlaufen ausgehend von der Schlickerherstellung bis zum Gießen der Folie verschiedene Prozessschritte (Abb. 2-13), bei denen ein optimiertes Fließverhalten (Viskositätsniveau und Grad der Strukturviskosität) von entscheidender Bedeutung für ein erfolgreiches Processing ist [Roo88, Hui89, Mis02]:

- Deagglomeration des keramischen Pulvers beim Mahlen
- homogene Verteilung der Schlickerkomponenten beim Mischen
- Stabilität der Schlicker bei der Lagerung ohne Sedimentation oder Phasentrennung
- Pumpen des Schlickers zum Gießschuh
- Fließverhalten des Schlickers während des Gießprozesses

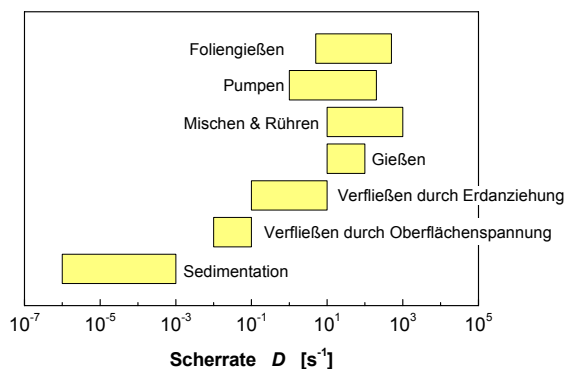
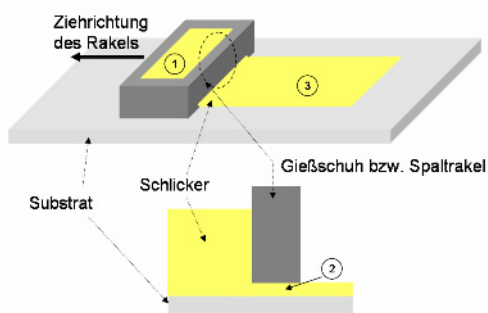


Abb. 2-13 Scherratenbereiche, die bei unterschiedlichen Phasen des Foliengießprozesses auftreten können [Ree95].

Im Rahmen dieser Arbeit steht insbesondere der letzte Gesichtspunkt, die Optimierung des Fließverhaltens der Foliengießschlicker, im Vordergrund. So muss z.B. bei Schlickern für das am weitesten verbreitete Gießverfahren mit Doctor-Blades (oder Spaltrakeln) neben einem prozessspezifischen Viskositätsniveau auch ein scherverdünnendes Fließverhalten eingestellt werden (Abb. 2-14) [Ros88, Mis02]. Für Spezialverfahren wie das Gießen mit Spiraltrakeln (s. a. Abb. 2-6, S. 10) ist dagegen ein Newton'sches Fließverhalten notwendig, das ein Verfließen des Schlickers nach dem Gießprozess erlaubt.

Die Bestimmung der Fließeigenschaften von Schlickern und die Kenntnis des Einflusses der Schlickerzusammensetzung auf die Fließeigenschaften, wie sie über rheologische Messungen ermittelt werden, sind daher eine Grundvoraussetzung für die Entwicklung von optimierten Schlickerzusammensetzungen und geben der Rheologie im Bereich des Foliengießens einen wichtigen Stellenwert.



1. Im Rakel (Gießschuhreservoir), bei minimaler Scherung, muss die Viskosität des Schlickers hoch sein, um ein Sedimentieren des Pulvers bzw. ein Auslaufen des Schlickers aus dem Rakel zu verhindern.
2. Im Gießspalt, bei hohen Schergeschwindigkeiten, sollte eine niedrige Schlickerviskosität vorliegen, damit ein homogenes Gießen des Schlickers möglich ist.
3. Direkt nach dem Gießen muss die Viskosität des Schlickers wieder hoch sein. Dadurch kann ein Verfließen bzw. Dewetting der noch "nassen" Grünfolie auf dem Substrat verhindert werden. Außerdem besteht eine verringerte Gefahr der Pulversedimentation bzw. der Bindermigration beim Trocknungsprozess [Mis00].

Abb. 2-14 Skizze zur Veranschaulichung der Anforderungen an das Fließverhalten eines Schlickers, das beim Foliengießen mit Doctor-Blade bzw. beim Gießen mit Spaltrakeln strukturviskos sein sollte.

Neben ihrem Einsatz im Bereich des Processings wird die Rheologie zur Charakterisierung der durch Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten aufgebauten Schlickerstruktur ("innere" Struktur bzw. Wechselwirkungsstruktur des Schlickers) verwendet [Sha75, Bar89, Goo90, Pug94, Ree95, Kis99]. Die Ursachen dieser "inneren" Struktur von Schlickern können dabei sehr vielseitig sein. Sie hängen unter anderem vom chemischen Aufbau der organischen Prozessadditive, deren Wechselwirkungen untereinander, ihrem Adsorptionsverhalten auf den Pulveroberflächen und dem Dispergierzustand des Pulvers ab. Beim Foliengießprozess ist die Schlickerstruktur insbesondere für das Fließverhalten des Schlickers bei geringen Scherbelastungen entscheidend. Außerdem bestimmt sie die Sedimentationsstabilität des Schlickers im Gießreservoir sowie die Formstabilität der frisch gegossenen, noch nassen Folien im direkten Anschluss an den Gießprozess.

Beispiele für strukturbildende Elemente in Foliengießschlickern sind unter anderem:

- Gelierungsbereiche bei vollhydrolysierten PVA-Bindern (s. a. Abb. 2-8, S. 14) auf Grund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der PVA-Polymere
- Gelierungsbereiche auf Grund von attraktiven Wechselwirkungen zwischen organischen Prozessadditiven und gelösten Ionen im Lösungsmittel (s. a. Abb. 2-12, S. 27)
- attraktive Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Prozessadditiven
- Pulveragglomerate auf Grund einer unzureichenden Dispergierung oder Bridging-Flokkulation (s. a. Abb. 2-17, S. 33)

In Abhängigkeit von der Stärke der Wechselwirkungen führen die in den Schlickern aufgebauten "inneren" Strukturen zu einer erhöhten Widerstandskraft gegenüber äußeren Deformationskräften, was sich bei rheologischen Messungen in ausgeprägt visko-elastischen Eigenschaften sowie strukturviskosem Fließverhalten äußert.

Als großer Vorteil der Rheologie gegenüber anderen Analysemethoden ist dabei die Möglichkeit zu sehen, nicht nur verdünnte Substanzen, sondern auch "reale" Schlicker, wie sie beim Foliengießen eingesetzt werden, untersuchen zu können. Hinzu kommt eine große Breite an möglichen Messverfahren und rheologischen Kenngrößen (s. u.), die eine umfassende, an die beim Gießprozess vorliegenden Scherbedingungen angepasste, Charakterisierung des Fließverhaltens von Foliengießschlickern erlauben [Kis99].

RHEOLOGISCHE MESSVERFAHREN UND KENNGRÖßEN IM BEREICH DES FOLIENGIEßENS

Zur Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen mit optimalen Fließeigenschaften können und müssen auf Grund der lokal sehr unterschiedlichen Prozessbedingungen beim Foliengießen verschiedene rheologische Messverfahren und Kenngrößen herangezogen werden. Die wichtigsten sind hierbei [Hel96]:

- Fließ- bzw. Viskositätskurven
- relative Viskositäten
- Amplitudensweeps

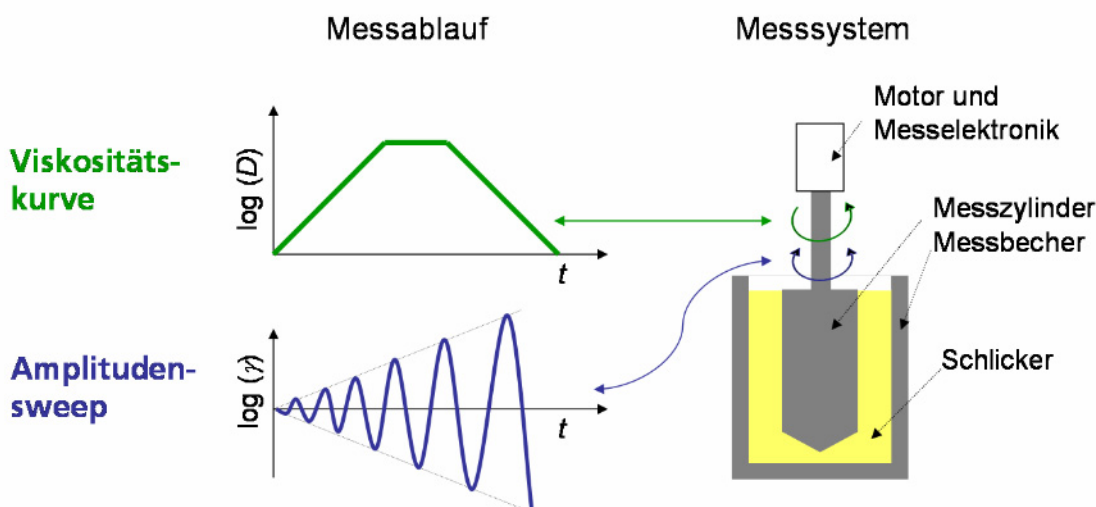


Abb. 2-15 Messvorschriften (beispielhaft) und Messsystem für Viskositätsmessungen und Amplitudensweeps an Schlickern [Mez02].

2.6.1 Fließ- bzw. Viskositätskurven

Die Charakterisierung des Fließverhaltens von Schlickern in Abhängigkeit von der Scherbelastung (Scherrate D oder Schubspannung τ) und der Zusammensetzung der Schlicker erfolgt an Hand von Fließ- und Viskositätskurven [Roo88, Goo90, Sch95, Mis00, Bit02-2, Mez02]. Die Viskositätskurven erlauben daher einerseits Aussagen über das Fließverhalten der Schlicker (Viskositätsniveau und Grad der Strukturviskosität) unter den verschiedenen

Scherbedingungen des Herstellungsprozesses und ermöglichen somit eine Prozesskontrolle. Andererseits kann bei bekanntem Einfluss der Schlickerkomponenten auf das Fließverhalten der Schlicker dieses durch gezielte Veränderungen in deren Zusammensetzung auf die vorgegebenen Prozessanforderungen angepasst werden.

Bei der experimentellen Bestimmung von Fließkurven (Abb. 2-15) wird die Scherbelastung z.B. über die Schergeschwindigkeit bzw. Scherrate D in Rotationsmessungen in einem vorgegebenen Scherratenbereich zunächst kontinuierlich erhöht (Aufwärtsrampe) und anschließend wieder verringert (Abwärtsrampe). Während der Messung wird der sich ändernde Widerstand (Schubspannung τ) der Substanz gegen die Verformung gemessen, so dass sich über Beziehung Gl. 2-15:

$$\eta_{(D)} = \frac{\tau_{(D)}}{D}$$

Gl. 2-15

Gleichung zur Berechnung der Viskosität $\eta_{(D)}$

die Viskosität $\eta_{(D)}$ der Substanz in Abhängigkeit von der Scherrate D berechnen und eine Viskositätskurve erstellen lässt.

Das Einfügen eines Messabschnittes mit zeitlich konstanter Belastung ($D = \text{const.}$) erlaubt außerdem eine genauere Analyse der Scherstabilität der Schlickerstruktur und der Zeitabhängigkeit des Fließverhaltens. Auch durch den Vergleich der Viskositätswerte von Auf- und Abwärtsrampe können Aussagen über das zeitabhängige Fließverhalten der Schlicker getroffen werden, aus denen sich weitere Informationen (z.B. Reversibilität des Strukturabbaus und zeitliche Abhängigkeit des Strukturaufbaus) über die Art der "inneren" Struktur der Schlicker ableiten lassen.

Je nach Abhängigkeit der Schubspannung τ bzw. der Viskosität η von der Scherrate D wird bei der Beschreibung des Fließverhaltens von Schlickern prinzipiell zwischen folgenden Typen unterschieden (s. a. Abb. 2-16):

- Newtonsch
- scherverdünnend (strukturviskos)
- scherverdickend (dilatant)
- plastisch
- thixotrop
- rheopex

NEWTON'SCHES FLIEßVERHALTEN

Substanzen, bei denen die Schubspannung linear von der Schergeschwindigkeit abhängt, werden als Newton'sche Flüssigkeiten bezeichnet. Der Proportionalitätsfaktor, die Viskosität, ist konstant und unabhängig von der Scherrate. Der Widerstand gegen das Fließen – entspricht der Viskosität – beruht auf der Reibung, die beim aneinander vorbei Gleiten zwischen den Molekülen der Messsubstanz [Ree95] entsteht. Beispiele für Newton'sche Flüssigkeiten sind reine Lösungsmittel wie Wasser oder Mineralöle. Aber auch Suspensionen mit gut dispergierten Pulverteilchen zeichnen sich durch Newton'sches Fließverhalten aus.

SCHERVERDÜNNENDES FLIEßVERHALTEN

Verringert sich die Viskosität einer Substanz mit steigender Scherbelastung, so handelt es sich um scherverdünnendes Fließverhalten, das auch als pseudoplastisches oder strukturviskoses Fließverhalten bezeichnet wird.

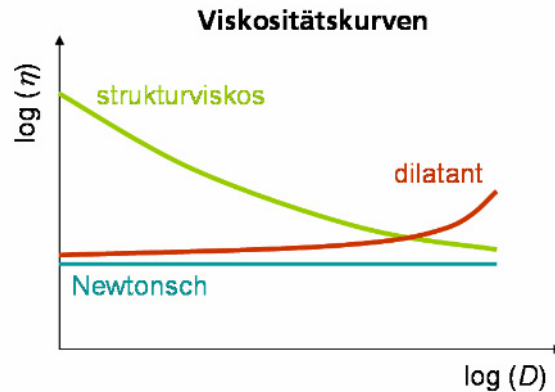
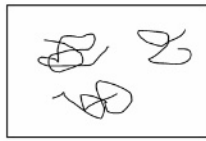
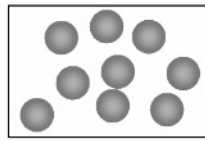
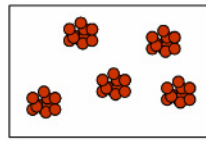
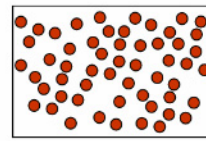
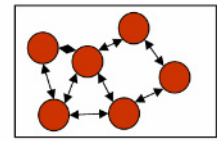
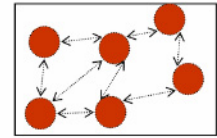
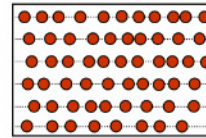
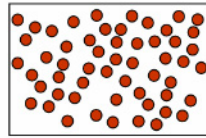
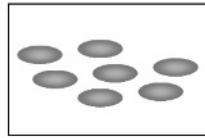
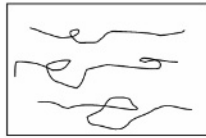


Abb. 2-16 Beispiele von Viskositätskurven, wie sie bei Foliengießschlickern auftreten können.

Scherverdünnendes Fließverhalten kann durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden (Abb. 2-17) [Sch95, Mez02]. Es tritt unter anderem in Flüssigkeiten mit langkettigen, verknäuelten Molekülen (Polymeren) auf. Diese werden durch die Scherung entknäuelnd und parallel zur Fließrichtung ausgerichtet, so dass sie im Weiteren leichter aneinander vorbeigleiten können, wodurch der Fließwiderstand der Substanz (Viskosität) verringert ist. Kugelige, weichelastische Teilchen, wie z.B. Latizes mit niedriger MFT^* , können dagegen ihre Form der Scherströmung anpassen und nehmen die Form eines Rugbys mit verringertem Durchmesser und kleinerem Fließwiderstand an. Bei Verringerung der Scherbelastung gehen die Teilchen und Moleküle wieder in ihren undeformierten bzw. verknäuelten Zustand mit höherem Fließwiderstand zurück, so dass auch die Viskositätswerte wieder ansteigen. In Suspensionen beruht scherverdünnendes Fließverhalten meist auf agglomerierten bzw. flokkulierten Teilchen, die im Vergleich zu vereinzelt (dispertierten) Teilchen der Fließbewegung einen erhöhten Widerstand entgegenbringen. Da diese Agglomerate mit steigender Scherbelastung zunehmend aufgebrochen werden, sinkt auch deren viskositätserhöhender Effekt und die Viskositätskurven weisen einen scherverdünnenden Verlauf auf [Kis99]. Außerdem wird durch das Disaggregieren der Agglomerate die in diesen eingeschlossene, immobilisierte Flüssigkeit freigegeben, dadurch die effektive Fluidkonzentration erhöht und folglich die Viskosität zusätzlich verringert [Mac84]. Bei erhöhten Feststoffkonzentrationen (> 25 - 30 Vol.%) kann scherverdünnendes Fließverhalten aber auch bei Suspensionen mit gut dispergierten Teilchen auftreten. Durch die Scherbeanspruchung werden die Feststoffteilchen hierbei trotz Brown'scher Molekularbewegung in geordnete Schichten gezwungen (Scherorientierung), in denen ein Aneinanderabgleiten der Teilchen erleichtert und somit die innere Reibung bzw. Viskosität verringert ist [Bar89].

* MFT = Mindestfilmbildetemperatur (s. S. 16)

Substanz im RuhezustandStreckung von
PolymerknäuelnDeformation von
PolymerteilchenDisaggregation
von AgglomeratenScherordnung in
SchichtenAbbau von Wechsel-
wirkungsstrukturen**Substanz unter Scherbelastung****Abb. 2-17** Einfluss einer Scherbelastung auf Strukturviskosität ausbildende Elemente.

Als Ursache für scherverdünnendes Fließverhalten in Schlickern ist dagegen meist ein über attraktive Wechselwirkungen zwischen Polymermolekülen (organische Prozessadditive) und Pulverteilchen aufgebautes Netzwerk ("innere" Struktur der Substanz) zu sehen. Dieses bringt der äußeren Belastung einen stärkeren Widerstand entgegen und erhöht dadurch die Viskosität der Substanz. Da diese Struktur aber mit steigender Belastung zunehmend zerstört wird, verringert sich auch der viskositätserhöhende Effekt und die Viskositätskurven weisen einen scherverdünnenden Verlauf auf. Während der Messung liegt jedoch bei jeder Scherbelastung ein Gleichgewichtszustand zwischen strukturaufbauenden (attraktive Wechselwirkungskräfte) und strukturzerstörenden Kräften (Scherbelastung) vor. Die Viskositätskurven weisen daher sowohl bei steigender als auch bei fallender Scherbelastung (Auf- und Abwärtsrampe) identische Viskositätswerte auf. Liegen bei Schlickern dagegen Unterschiede in den beiden Viskositätskurven (Auf- und Abwärtsrampe) in Form von Hystereseflächen vor, so ist dies ein Anzeichen für eine starke Agglomeration des Pulvers. Schlicker mit Hystereeseffekten sind somit nicht für das Foliengießen geeignet und erfordern eine verbesserte Dispergierung der Pulverteilchen [Kis99].

Scherverdünnendes Fließverhalten ist demnach ein typisches Fließverhalten von Foliengießschlickern, die neben gut dispergierten Pulverteilchen auch größere Anteile an Bindermolekülen enthalten. Gewünscht wird es insbesondere bei Gießverfahren, in denen ein Doctor-Blade oder Spaltrakel eingesetzt wird (s. Abb. 2-14, S. 29).

Der Faktor, um den sich die Viskosität zwischen zwei definierten Scherraten verringert, wird als GRAD DER STRUKTURVISKOSITÄT bezeichnet und kann einerseits durch Anpassungsfunktionen der Viskositätskurven (z.B. Ostwald-, Herschel-Bulkley-Modell) [Mez00] oder – wie im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt – über einen Strukturviskositätsindex ($SVI_{D_2}^{D_1}$) [Nag93] beschrieben werden (Tab. 2-1).

Tab. 2-1 Mathematische Modelle zum Fitten von Viskositätskurven und zur Beschreibung des Fließverhaltens bzw. des Grads der Strukturviskosität von Suspensionen und Schlickern.

Modell	Modell- und Parameterbezeichnung
$\eta = K \cdot D^{n-1}$	Gl. 2-16 Ostwald / de Waele, Potenz-Gesetz [Wae23, Ost25] mit Fließkoeffizient K und Hochzahl n ($n < 1$ für scherverdünnendes Fließverhalten)
$\eta = \frac{\tau_0}{D} + k \cdot D^{p-1}$	Gl. 2-17 <u>H</u> erschel- <u>B</u> ulkley [Her28] mit HB-Fließgrenze τ_0 , Fließkoeffizient k und dem das scherratenabhängige Fließverhalten beschreibenden HB-Index p (scherverdünnend für $p < 1$)
$SVI_{D_2}^{D_1} = \frac{\eta(D_1)}{\eta(D_2)}$	Gl. 2-18 Strukturviskositätsindex [Nag93] mit $\eta(D_{1/2})$ = Viskosität der Substanz bei den Scherraten D_1 bzw. D_2 ($D_1 < D_2$)

SCHERVERDICKENDES FLIEßVERHALTEN (DILATANZ)

Steigt die Viskosität einer Substanz mit zunehmender Belastung an, so liegt scherverdickendes Fließverhalten vor. Es tritt relativ selten und meist nur bei hochkonzentrierten (Feststoffgehalt > 40 - 50 Vol.%), gut dispergierten Suspensionen und Schlickern auf [Kis99]. Diese besitzen bei geringen Scherraten eine hohe Pulverpackungsdichte. Bei erhöhten Scherraten können sich die Pulverteilchen dagegen nicht mehr ausreichend schnell umlagern, so dass sie eine weniger dicht gepackte Teilchenanordnung einnehmen müssen. Der sich dabei vergrößernde Porenraum führt zu einer Sogwirkung, die die Scherverformung bremst und einen erhöhten Fließwiderstand (Viskosität) bewirkt.

Bei Foliengießschlickern ist scherverdickendes Fließverhalten zu vermeiden, da es bei leicht schwankenden Scherbedingungen zu einem inhomogenen Fließen, dem Abreißen des Schlickerfilms im Gießspalt und zur Schlierenbildung führen kann.

PLASTISCHES FLIEßVERHALTEN

Muss eine bestimmte Kraft – die sog. Fließgrenze – überwunden werden, bevor eine Substanz zu fließen beginnt, wird von plastischem Fließverhalten gesprochen. Fließgrenzen treten in Substanzen auf, in denen im Ruhezustand durch intermolekulare und -partikuläre Wechselwirkungskräfte ein sehr starkes Netzwerk aufgebaut wird ("innere" Struktur). Diese Kräfte verhindern bei kleinen Belastungen einen viskosen, irreversiblen Platzwechsel der Volumenelemente und erlauben nur eine reversible elastische Deformation. Übersteigen die äußeren Kräfte jene des Netzwerkes, so bricht dieses zusammen und die Substanz beginnt zu fließen. Da nicht alle strukturbildenden Elemente der Wechselwirkungsstruktur unter der gleichen Belastung zerstört bzw. aufgebrochen werden, zeigen Schlicker mit Fließgrenze meist auch scherverdünnendes Fließverhalten [Sch95].

Plastisches Fließverhalten ist somit typisch für Schlicker mit einer sehr starken Wechselwirkungsstruktur, kann aber auch ein Anzeichen für eine schlechte Dispergierung sein. Vorteilhaft sind Fließgrenzen insbesondere bei Schlickern mit großen Problemen bei der Sedimentationsstabilität (hohe Dichteunterschiede zwischen Pulver und Fluidphase) oder wenn eine hohe Formstabilität der Schlicker nach dem Gießen (z.B. bei der Gefahr von Dewetting) benötigt wird [Hel96].

THIXOTROPIE

Thixotropie liegt bei Substanzen vor, bei denen sich die Viskosität – im Gegensatz zum Verhalten scherverdünnender Substanzen – auch bei zeitlich konstanter Scherbelastung verringert. Die Wechselwirkungsstruktur thixotroper Substanzen weist keine scherratenabhängigen Gleichgewichtszustände zwischen strukturbildenden und strukturzerstörenden Kräften auf, sondern wird ab einer kritischen Belastung (Fließgrenze) zunehmend zerstört. Die Wechselwirkungsstrukturen benötigen daher auch eine längere Ruhephase (unterkritische Belastung), bevor sie sich erneut aufbauen [Bar89].

Im Bereich des Foliengießens kann es bei der Verwendung thixotroper Schlicker auf Grund der Zeitabhängigkeit des Fließverhaltens und damit des Einflusses der Vorgeschichte des Schlickers (Mischen, Einfüllen in den Gießschuh, Ruhephase, etc.) zu einem instabilen Gießvorgang kommen. In den meisten Fällen sind daher Schlicker mit thixotropem Fließverhalten ungeeignet. Für spezielle Gießverfahren, in denen ein hohes Fließvermögen des Schlickers im direkten Anschluss an den Gießprozess notwendig ist (z.B. beim Gießen mit Spiralrakeln) kann thixotropes Fließverhalten jedoch notwendig sein [Hel96, Bit02-2].

RHEOPEXIE

Tritt bei zeitlich konstanter Scherbelastung ein Anstieg in der Viskosität einer Substanz auf, so wird dies als Rheopexie bezeichnet. Die Ursachen von rheopexem Fließverhalten wurden bisher wenig untersucht, es ist jedoch, ebenso wie dilatantes Fließverhalten, im Bereich des Foliengießens als sehr problematisch anzusehen [Geh98].

2.6.2 Relative Viskositäten

Der Begriff der relativen Viskosität kommt aus dem Bereich der Suspensionsrheologie und wird dort zur Beschreibung des Einflusses eines Feststoffs und seiner Konzentration auf die Viskosität einer Suspension eingesetzt [Pah91, Pug94, Ree95, Kis99]. Generell wird die Viskosität einer Suspension sowohl von der Viskosität der Fluidphase als auch einem viskositätserhöhenden Beitrag der Feststoffteilchen bestimmt. Zunächst steigt dabei die Viskosität der Suspension η_S ausgehend von der Viskosität der reinen Fluidphase η_{Fluid} mit Erhöhung der Feststoffkonzentration ϕ (keramisches Pulver) linear an.

* Feststoffkonzentration $\phi = \frac{V_{Feststoff}}{V_{Fluid} + V_{Feststoff}}$ (V = Volumen)

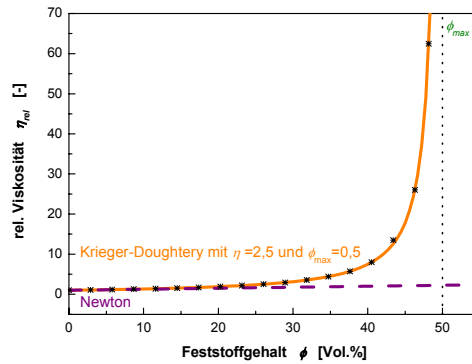


Abb. 2-18 Darstellung des prinzipiellen Einflusses des Feststoffgehaltes ϕ auf die relative Viskosität η_{rel} einer Suspension und Fit von typischen Messwerten (*) mittels der Krieger-Dougherty-Anpassungsfunktion sowie der Einstein-Beziehung, die den Einfluss des Feststoffs jedoch nur für sehr geringe Konzentrationen korrekt beschreibt.

Dieser Anstieg ist auf die Störf Wirkung der Feststoffpartikel auf das Strömungsprofil der Fluidphase und die dadurch erhöhte Energiedissipation bei Scherbeanspruchung zurückzuführen (Viskosität entspricht der inneren Reibung einer Substanz). Beschrieben werden kann der Einfluss des Feststoffanteils bei stark verdünnten Suspensionen (Feststoffgehalt $\phi < 5$ Vol.%) – mit nicht miteinander wechselwirkenden Pulverteilchen – durch die von Einstein abgeleitete Beziehung [Ein06]:

$$\eta_S = \eta_{Fluid} \cdot (1 + 2,5 \cdot \phi)$$

Gl. 2-19

Einstein-Beziehung zum Einfluss von "idealen" Feststoffpartikeln auf die Suspensionsviskosität

Mit steigendem Feststoffgehalt ϕ in der Suspension und damit geringer werdendem Abstand der Feststoffteilchen treten dann verstärkt verschiedene Mehrteilcheneffekte und interpartikuläre Wechselwirkungen auf. So werden zum Beispiel die Volumenelemente der Fluidphase bei der Scherbeanspruchung durch die größere Anzahl von Teilchen auch stärker in ihrer Fließbewegung gestört, was eine größere Energiedissipation zur Folge hat. Es besteht aber auch eine größere Wahrscheinlichkeit der Partikelkollision, wodurch ebenfalls die Reibungsenergie erhöht wird. Werden gut dispergierte Pulverteilchen bei der Scherbeanspruchung aneinander vorbei bewegt, so müssen außerdem die abstoßenden Kräfte zwischen den Pulverteilchen unter Energieaufwand überwunden werden. Unabhängig von der Ursache führen diese Effekte mit steigendem Feststoffgehalt zu einer verstärkten Energiedissipation bei der Scherbeanspruchung und damit einer ansteigenden Suspensionsviskosität. Folglich ist bei der Auftragung der Abhängigkeit der Suspensionsviskosität vom Feststoffgehalt mit steigendem Feststoffanteil ein zunehmender Übergang zu einem nicht-linearen Verhalten festzustellen. Wird schließlich eine kritische Feststoffkonzentration ϕ_{max} überschritten, so bilden die Feststoffteilchen ein dicht gepacktes drei-dimensionales Netzwerk (Pulver-Schüttung), bei dem sich die Teilchen gegenseitig blockieren und somit ein Fließen der Suspension nicht mehr möglich ist [Bar89].

ANPASSUNGSFUNKTIONEN ZUR BESCHREIBUNG DES FESTSTOFFGEHALTEINFLUSSES

Zur Beschreibung des Einflusses des Feststoffgehaltes auf die Viskosität einer Suspension wird der Begriff der RELATIVEN VISKOSITÄT η_{rel} eingesetzt. Sie ist definiert als der Quotient der Viskosität der Suspension η_S bezogen auf die Viskosität des Suspensionsfluids (Fluidphase) η_{Fluid} [Bar89, DIN1342-2]. Sie stellt somit den Faktor dar, um den die Viskosität der Fluidphase η_{Fluid} erhöht wird, wenn durch Zugabe einer bestimmten Menge an Pulver eine Suspension mit dem Feststoffgehalt ϕ hergestellt wird [Pah91, Hel96].

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_S}{\eta_{Fluid}}$$

Gl. 2-20

allgemeine Berechnungsgleichung der relativen Viskosität η_{rel} gemäß Definition (s. o.)

Die Berechnung der relativen Viskosität erfolgt dabei gemäß ihrer Definition (Gl. 2-20) über den Quotienten der experimentell bestimmbaren Viskositäten der Suspension η_S und der Fluidphase η_{Fluid} für verschiedene Feststoffgehalte. Zur funktionellen Beschreibung der Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration gibt es eine Vielzahl von Anpassungsgleichungen – teils empirisch, teils theoretisch abgeleitet – (Tab. 2-2), wobei in der Suspensionsrheologie meist die semi-empirische Krieger-Dougherty-Gleichung eingesetzt wird [Ree95, Ber96].

Tab. 2-2 Anpassungsgleichungen zum Fitten der Abhängigkeit der relativen Viskosität η_{rel} vom Feststoffgehalt. Hierbei sind ϕ der Volumenanteil des Feststoffs in der Suspension, ϕ_{max} die Grenzvolumenkonzentration des Pulvers, $[\eta_{int}]$ die intrinsische Viskosität (beschreibt Einfluss der Anisotropie der Pulverteilchen und beträgt 2,5 für sphärische, nicht wechselwirkende Pulverteilchen) und A bzw. m Anpassungsparameter.

Anpassungsgleichung

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \cdot \phi$$

Autor bzw. Bezeichnung der Anpassungsgleichung

Gl. 2-21 Einstein [Ein06]

$$\eta_{rel} = \exp\left(\frac{A\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}}\right)$$

Gl. 2-22 Mooney [Moo51]

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-\phi_{max}[\eta_{int}]} \quad \text{bzw.} \quad \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-m}$$

Gl. 2-23

a) Krieger-Dougherty [Krie59]
b) bzw. modifizierte Form [Ber96]

Die Praxis zeigt jedoch, dass der Wert der feststoffbedingten Viskositätserhöhung und somit die relative Viskosität keine reine Pulver- bzw. Pulverkonzentrationseigenschaft ist. Sie wird im Weiteren von folgenden Wechselwirkungen zwischen den Suspensionskomponenten bestimmt:

Partikel ↔ Partikel	z.B. Agglomeration
Additiv ↔ Additiv	z.B. Gelierung
Partikel ↔ Additiv	z.B. Dispergierung oder Bridging-Flokkulation

Durch den Vergleich der relativen Viskositätswerte von Suspensionen mit unterschiedlichen Additivzusätzen bzw. Additivkonzentrationen können daher auch Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen den Suspensionskomponenten und deren Veränderung durch die Pulverteilchen bzw. deren Abhängigkeit von der Suspensionszusammensetzung abgeleitet werden. Die Berechnung der relativen Viskosität stellt somit insbesondere in Mehrstoffsystemen wie Foliengießschlickern eine Möglichkeit dar, die Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten sowie den Einfluss der jeweiligen Komponenten und deren Konzentration zu untersuchen [Mik84, Bra85, Mor86, Nag93] und wurde daher in dieser Arbeit standardmäßig zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften der Foliengießschlicker und deren Abhängigkeit von der Schlickerzusammensetzung eingesetzt.

2.6.3 Amplitudensweeps

Foliengießschlicker können auf Grund von attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten eine "innere" Struktur aufweisen. Die strukturbildenden Elemente können dabei bis zu einem gewissen Grad elastisch deformiert werden [Bar89]. Das Deformationsverhalten von Schlickern liegt daher bei kleinen Belastungen zwischen dem eines elastischen Festkörpers (Hook'sches Gesetz; Deformation ist proportional zur angelegten Schubspannung) und dem einer ideal viskosen Flüssigkeit (Newton'sche Flüssigkeit; Scherrate ist proportional zur angelegten Schubspannung). Ein solches Deformationsverhalten wird als visko-elastisch bezeichnet. Zur Charakterisierung des visko-elastischen Deformationsverhaltens von Schlickern werden Amplitudensweeps durchgeführt [Mez02].

Bei der Messung der Amplitudensweeps wird die zu untersuchende Substanz mit einer vorgegebenen Frequenz ν durch eine oszillierende Scherbewegung belastet. Die Amplitude γ der Oszillationsbewegung wird beginnend mit sehr kleinen, unterkritischen Auslenkungen immer weiter erhöht, bis die durch die Wechselwirkungskräfte der Schlickerkomponenten aufgebaute "innere" Struktur der Belastung nicht mehr standhalten kann und zerstört wird (s. Abb. 2-15, S. 30).

Die Beschreibung des Deformationsverhaltens eines Schlickers und die Charakterisierung der zugrunde liegenden Wechselwirkungsstruktur erfolgt über die viskosen und elastischen Anteile des Deformationsverhaltens im sog. linear visko-elastischen Bereich (LVE-Bereich). Der LVE-Bereich stellt hierbei jenen Belastungsbereich dar, bei dem die Wechselwirkungsstruktur des Schlickers der äußeren Belastung standhalten kann.

Als Kenngrößen dienen die aus den Messwerten ableitbaren komplexen Module [Mez02]:

- Speichermodul G' (repräsentiert das elastische Verhalten des Schlickers)
- Verlustmodul G'' (repräsentiert das viskose Verhalten des Schlickers)

Innerhalb des LVE-Bereichs sind diese Module unabhängig von der Deformations- bzw. Schubspannungsamplitude. Beim Überschreiten einer kritischen Belastung τ_c (Grenze des LVE-Bereichs) kommt es jedoch durch die Zerstörung der Struktur zu einem Abfallen der

Module um mehrere Dekaden. Als weitere Kenngröße des visko-elastischen Verhaltens von Schlickern wird daher die Grenze τ_c des LVE-Bereichs verwendet, die Aussagen über die Belastbarkeit der Wechselwirkungsstruktur ermöglicht und auch als Fließgrenze τ_c bezeichnet wird.

Bei der Darstellung der Messergebnisse an Hand des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' kann als Abszisse sowohl die bei der Messung vorgegebene Deformation γ als auch die für die Deformation aufgebrauchte Schubspannung τ angegeben werden. Zur Bestimmung der Fließgrenzen und der Charakterisierung der Wechselwirkungsstruktur eines Schlickers bzw. des Widerstandes der Schlickerstruktur gegen eine äußere Kraft wird in der Praxis meist die Schubspannung τ gewählt.

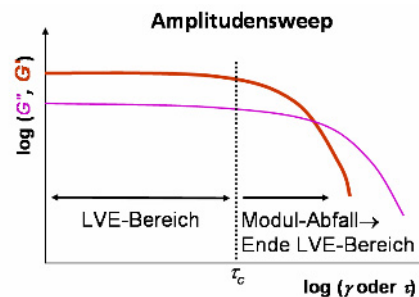


Abb. 2-19 Beispielhaftes Messergebnis eines Amplitudensweeps, wie es bei einem Foliengießschlicker mit Wechselwirkungsstruktur ($G' > G''$) vorliegen kann.

Im Bereich des Foliengießens ermöglichen Amplitudensweeps somit die Analyse der Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten und der Untersuchung der durch die Wechselwirkungen aufgebauten Schlickerstruktur. Sie beschreiben außerdem das visko-elastische Verhalten der Schlicker unter minimalen Scherbelastungen, wie sie im direkten Anschluss an den Gießvorgang und im Schlickerreservoir vorliegen. Amplitudensweeps liefern daher wichtige Informationen über die Sedimentationsstabilität von Schlickern und deren Formstabilität bzw. Fließverhalten nach dem Gießen, was in Hinblick auf Dewetting-Probleme, das Gießen dicker Folien oder das Foliengießen mit Spiralrakeln wichtig ist.

Für die Beurteilung des Charakters der Schlickerstruktur und des Deformationsverhaltens an Hand der Kenngrößen Speichermodul G' und Verlustmodul G'' gilt hierbei allgemein [Mez02]:

$G' > G''$ Das elastische dominiert über das viskose Verhalten der Schlicker; die Wechselwirkungsstruktur des Schlickers zeigt eine gewisse Steifigkeit, so dass der Schlicker bei geringen Belastungen Formstabilität und eine Fließgrenze aufweist.

Entsprechende Schlicker sind daher besonders gut geeignet für das Gießen mit Doctor-Blades, bei Benetzungsproblemen zur Verminderung des Dewettings oder beim Gießen dicker Folien $> 200 \mu\text{m}$, die nicht verlaufen dürfen.

$G' < G''$ Das viskose dominiert über das elastische Verhalten des Schlickers. Die Wechselwirkungsstruktur des Schlickers ist kaum ausgeprägt. Die Substanz zeigt auch bei geringen Belastungen, innerhalb des LVE-Bereichs, den Charakter einer Flüssigkeit. Der Schlicker ist nicht formstabil, sondern verläuft.

Prädestiniert sind entsprechende Schlicker für das Gießen mit Spiralrakeln oder auf strukturierten Substraten, bei denen ein ausgeprägtes Fließvermögen eine entscheidende Anforderung an den Schlicker ist (s. Abb. 2-14, S. 29).

3 Experimentelles

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung von wässrigen BaTiO₃-Schlickern für das Foliengießen, deren Zusammensetzungen auf spezifische Anforderungen bzgl. ihrer Fließeigenschaften und der Grünfoliencharakteristika eingestellt werden können.

Im Folgenden sollen zunächst die ausgewählten Rohstoffe^{*}, deren Mischungen (Suspensionen und Schlicker) und die eingesetzten Messverfahren vorgestellt werden, mit denen die zur Optimierung der Schlicker notwendigen Ergebnisse und Zusammenhänge ermittelt wurden.

3.1 Rohstoffe

Foliengießschlicker sind komplexe Mehrstoffsysteme. Jede der eingesetzten Komponenten soll auf Grund ihrer spezifischen Eigenschaften spezielle Aufgaben im Schlicker und in den Grünfolien erfüllen (s. Kap. 2.3, S. 10). Da die Eigenschaften der Schlicker und Grünfolien auch entscheidend durch die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten beeinflusst werden können, sind für diese Arbeit gezielt organische Additive (Dispergiermittel, Bindersystem) mit sehr unterschiedlichen Charakteristika ausgewählt worden:

- keramisches Pulver: BaTiO₃
- Lösungsmittel: entionisiertes Wasser
- Dispergiermittel: sterisch sowie elektrosterisch wirksame Polymere
- Bindersystem: lösliche Binder sowie Binderdispersionen und ggf. Plastifizierer

Als **KERAMISCHES PULVER** wurde ein in der industriellen Fertigung von Vielschichtkondensatoren vielfach eingesetztes BaTiO₃[†] mit einer mittleren Korngröße von $d_{50} \approx 1 \mu\text{m}$ ausgewählt. Es wird über die Hochtemperatur-Festkörperreaktion von TiO₂ und BaCO₃ und einen anschließenden Mahlprozess hergestellt. Das Pulver enthält keine Dotierungen und Sinterhilfsmittel, so dass Veränderungen in den Schlicker- und Grünfolieneigenschaften direkt auf die Wechselwirkungen des BaTiO₃ mit den organischen Additiven (Dispergiermittel, Bindersystem) zurückgeführt werden können.

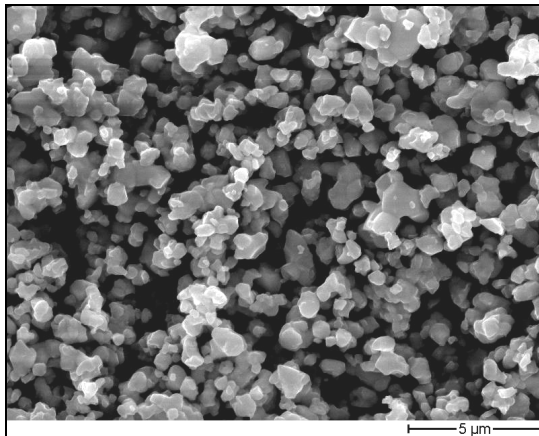
Zur Entfernung des Kapillarwassers [ABC90] ist das Pulver für 7 Tage bei einer Temperatur von 130 °C im Umluftofen getrocknet worden. Die Lagerung des getrockneten Pulvers erfolgte im Exsikkator mit Trockenperlen, um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den Agglomerationszustand des Pulvers zu minimieren.

Die im Rahmen der grundlegenden *Pulvercharakterisierung* ermittelten Kenndaten sind in Tab. 3-1 zusammengefasst.

^{*} Eine Liste aller eingesetzten Materialien mit Herstellerangaben ist im Anhang Kap. 6.1, S. 140 aufgeführt.

[†] Barium Titanate Code 219-6, Ferro Electronic Materials, Penn Yan, NY, USA

Tab. 3-1 REM*-Aufnahme des in dieser Arbeit eingesetzten BaTiO₃-Pulvers als Pulverschüttung sowie wichtige Pulverkennndaten mit eingesetzter Charakterisierungsmethode.



Kenngroße	Einheit	Methode
Korngröße d_{10}	0,29 µm	Laser- beugung [†]
Korngröße d_{50}	0,96 µm	
Korngröße d_{90}	2,05 µm	
Spez. Oberfläche	2,0 m ² /g	BET [‡]
Dichte $\rho_{20^\circ\text{C}}$	5,85 g/cm ³	He-Pykno- meter [§]
LOI** in O ₂ 1400 °C	0,2 Masse%	TGA ^{††}

Das zur Dispergierung des Pulvers und der Lösung der organischen Additive eingesetzte **LÖSUNGSMITTEL** Wasser wurde entmineralisiert, um die Stabilität der Suspensionen und Schlicker nicht durch einen hohen und variierenden Elektrolytgehalt zu beeinträchtigen. Die spezifische Leitfähigkeit lag unter 1 µS/cm.

Die verwendeten **DISPERGIERMITTEL** sollten die Deagglomeration und Stabilisierung des BaTiO₃-Pulvers im Lösungsmittel Wasser unterstützen und dadurch die Herstellung homogener Schlicker mit hohen Feststoffgehalten ermöglichen. Da die Art des Dispergiermechanismus auch die Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten beeinflusst, ist dies gezielt genutzt worden, um das Fließverhalten der Schlicker und die Eigenschaften der Grünfolien einzustellen. Nach Voruntersuchungen bezüglich der Dispergierwirkung mittels Sedimentationstests wurde aus der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Dispergiermittel je eines mit vorwiegend elektrosterischem bzw. sterischem Dispergiermechanismus ausgewählt.

Ausgewählte Dispergiermittel:

- elektrosterisch: **Polymethacrylat**, Kurzbezeichnung: PMAA, Darvan C^{®‡‡}, eine 25 Masse%ige wässrige Lösung eines Ammoniumsalzes einer Polymethacrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 13.000 g/Mol [Jea98].
- sterisch: **Copolymer**, Kurzbezeichnung: CoPo, Disperbyk[®]-180^{§§}, ein Alkanolammoniumsalz eines Copolymeren mit sauren Gruppen [Byk00]. Das Copolymer ist hierbei aus drei funktionellen Blöcken ABC (Block-Copolymer), einer pigmentaffinen Mono-Phosphorsäure-Mono-Estereinheit A als An-

* Rasterelektronenmikroskopie REM: FE-S800, Hitachi Ltd., Tokyo, JP

† Mastersizer S, Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, D

‡ ASAP 2400 Micromeritics Instruments Corp., Norcross, GA, USA

§ AccuPyc 1330, Micromeritics Instruments Corp., Norcross, GA, USA

** LOI = Loss on Ignition (Glühverlust)

†† STA 429, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, D

‡‡ Darvan C[®], R.T. Vanderbilt Co. Inc., Norwalk, CT, USA

§§ Disperbyk[®]-180, BYK-Chemie GmbH, Wesel, D

kerblock sowie einem Polyesterblock B und einem hydrophilen Polyetherblock (Polyethylenoxid) C, die die sterische Stabilisierung bewirken (Stabilisatorblöcke), aufgebaut. Das Molekulargewicht des Block-Copolymeren beträgt ca. 1.800 g/Mol. Neben Mono-Phosphorsäure-Mono-Estern liegen in geringen, nicht näher angegebenen Anteilen, auch Mono-Phosphorsäure-Di-Ester vor. Die sauren Gruppen des Phosphorsäureesters sind dabei jeweils mit Alkanolamin neutralisiert [EPByk].

Die Art des **BINDERSYSTEMS** bestimmt neben dessen Konzentration maßgeblich die Eigenschaften der getrockneten Grünfolien und hat einen entscheidenden Einfluss auf die Rheologie der Schlicker. Die getroffene Auswahl an Bindern beinhaltet daher sowohl gelöste Binder als auch Dispersionsbinder (Latizes), so dass auch deren spezifische Eigenschaften wie z.B. Recyclierbarkeit, Löslichkeit oder Viskosität je nach Prozessanforderungen gezielt ausgenutzt werden können (s. a. Kap. 2.3.4, S. 13).

Da die Eigenschaften der als **lösliche Binder** eingesetzten Polyvinylalkohole (PVA) bzw. ihrer Lösungen vor allem von ihrer Molekulargewichtsverteilung und ihrem Hydrolysegrad bestimmt werden und diese auch die Anpassung der Grünfolien- und Schlickereigenschaften ermöglichen, sind sowohl teilhydrolysierte als auch vollhydrolysierte PVAs mit unterschiedlichen Molekulargewichten ausgesucht worden. Bezüglich der Auswahl des Molekulargewichtes ist hierbei zu beachten, dass höhermolekulare Binder zwar höhere Festigkeiten aufweisen, ihre Lösungen aber auch viskoser sind und damit nur geringere Feststoffgehalte im Schlicker erlauben.

Die *Bezeichnung* der PVA-Binder erfolgt gemäß Herstellerangaben in der Form *PVA X-Y*, mit der Viskositätskennzahl X (Viskosität einer 4%-igen wässrigen Lösung in mPas) und dem Hydrolysegrad Y.

Als *Standard-Lösungsbinder* wurden die beiden folgenden, sich im Hydrolysegrad unterscheidenden PVAs ausgewählt, da sie einen guten Kompromiss in Bezug auf Festigkeit und Viskosität aufweisen und erlauben, den Einfluss des Hydrolysegrades bei ähnlichen Viskositäten für die Schlicker- und Grünfolieneigenschaften gezielt auszunutzen.

Ausgewählte Lösungsbinder:

- teilhydrolysierter **PVA 4-88**^{*} (12 Mol% nicht-hydrolysierte Acetatgruppen) mit einem mittleren M_w von 31.000 g/Mol
- vollhydrolysierter **PVA 4-98**[†] (2 Mol% nicht-hydrolysierte Acetatgruppen) mit einem mittleren M_w von 27.000 g/Mol

Um die als Granulat vorliegenden PVAs homogen im Schlicker verteilen zu können, wurden sie als Vor-Lösungen mit 20 Masse% Polymer in Wasser angesetzt. Das Lösen erfolgte unter zweistündigem Rühren bei einer Temperatur von 95 °C.

Der zur Verringerung der Glasübergangstemperatur eingesetzte Plastifizierer war **PEG 400**, ein Polyethylenglykol[‡] mit einem Molekulargewicht von 400 g/Mol. Seine Konzentration wurde nach Vorversuchen auf 50 Masse% des PVA-Binders festgelegt.

* Mowiol[®] 4-88, Kuraray Specialities Europe, Frankfurt a. M., D

† Mowiol[®] 4-98, Kuraray Specialities Europe, Frankfurt a. M., D

‡ PEG 400, Sigma Aldrich, Schnelldorf, D

Die zunächst ausgewählten **Dispersionsbinder (Latizes)** unterschieden sich bzgl. der bei ihrer Polymerisation eingesetzten Monomierzusammensetzung (Acetatmonomere bzw. Mischungen aus Styrol- und Acetatmonomeren), um durch die molekulare Zusammensetzung die Filmbildetemperatur der Latizes zu variieren und dadurch das Gießverhalten der Schlicker und die Grünfolieneigenschaften an verschiedene Prozessanforderungen anpassen zu können. Als Plastifizierer wurden verschiedene Substanzen* getestet, die sich in ihrer Löslichkeit in Wasser und ihrem Siedepunkt unterscheiden. Da es durch die Plastifizierer bei der Schlickerherstellung jedoch immer zur Bildung von Polymeragglomeraten kam, konnte nur ein einziger Latex-Binder für die Schlickerentwicklung und das Foliengießen eingesetzt werden:

Ausgewählter Dispersionsbinder:

→ Styrol-Acrylat-**Latex**[†] mit einer *MFT* von 0 °C und einem d_{50} von 0,17 µm

Durch seine ausreichend niedrige *MFT* von 0 °C war bei diesem Latex der Zusatz eines Plastifizierers nicht notwendig. Der Feststoffgehalt der wässrigen Polymerdispersion beträgt 50 Masse%.

WEITERE ADDITIVE wie Entschäumer und Benetzungshilfsmittel wurden bewusst nicht eingesetzt, um die Anzahl der möglichen Einflussfaktoren auf die Gieß Eigenschaften der Schlicker bzw. die Grünfolieneigenschaften zu minimieren.

3.2 Suspensionen

Als **SUSPENSIONEN** werden allgemein Mischungen aus dem keramischen Pulver, dem Lösungsmittel und gegebenenfalls einem Dispergiermittel bezeichnet.

Suspensionen sind daher relativ einfach zusammengesetzte Systeme, die in dieser Arbeit im Rahmen von Voruntersuchungen erste wichtige Informationen in Hinblick auf die Dispergierbarkeit des BaTiO₃-Pulvers sowie die Dispergierwirkung von Dispergiermitteln und deren prinzipielle Eignung bei der Herstellung von Foliengießschlickern lieferten.

Wichtige Fragestellungen und Charakterisierungsmethoden dieser Voruntersuchungen waren:

- Die Ermittlung von Reaktionen des keramischen Pulvers mit dem Lösungsmittel über Auslaugungsversuche und pH-Wert-Profile, um abschätzen zu können, in wie weit es dadurch zu Veränderungen im Lösungsmittel (pH-Wert, Elektrolytgehalt) und der Oberflächenchemie des Pulvers kommt, wodurch die Dispergierung des Pulvers beeinflusst werden könnte.
- Die Auswahl geeigneter Dispergiermittel sowie die Bestimmung ihrer Optimumkonzentration über rheologische Fließkurven.
- Die Identifizierung und Optimierung der den Dispergiermitteln zugrunde liegenden Dispergiermechanismen über die Messung der pH-Abhängigkeit des ζ-Potenzials.

* s. Anhang Kap. 6.1, S. 140

† Mowilith DM765A, Clariant, Frankfurt a. M., D

3.2.1 Herstellung der Suspensionen

Für die Herstellung der Suspensionen wurde das zu charakterisierende Dispergiermittel mit dem Lösungsmittel (Wasser) gemischt und nach 15-minütigem Rühren das BaTiO₃-Pulver zugegeben. Zur Unterstützung der Pulverdeagglomeration wurde die Suspension nach vierstündigem Rühren für drei mal eine Minute mit einem Ultraschallfinger behandelt. Die Charakterisierung der Suspensionen erfolgte nach weiteren 20 Stunden Rühren. Der Anteil der organischen Additive in den Suspensionen ist bei den Zusammensetzungsangaben prinzipiell als Masseprozent des Wirkstoffs bezogen auf die Masse an BaTiO₃-Pulver angegeben.

3.2.2 Charakterisierung der Suspensionen

AUSLAUGUNGSVERSUCHE UND PH-WERT-PROFILE

Die Freisetzung von Ba²⁺-Ionen kann zu Problemen bei der Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers im Lösungsmittel Wasser (veränderte Oberflächenchemie des Pulvers, erhöhter Elektrolytgehalt des Wassers mit verringerter elektrischer Doppelschicht, Wechselwirkung der Ba²⁺-Ionen mit den Dispergiermitteln) und beim Sintern führen (s. Kap. 2.5, S. 26).

Zur Bewertung des Auslaugungsvorgangs wurden zwei 450 ml Suspensionen mit 10 Vol.% BaTiO₃ angesetzt und in verschlossenen PE-Flaschen gerührt. Innerhalb von 8 Tagen wurden zu festgelegten Zeitpunkten (0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 6h, 8h, 1 d, 2 d, 4 d, 8 d) jeweils zwei 20 ml Proben entnommen und das Pulver durch Hochdruckfiltration mit einem 25 nm Cellulosenitrat-Membranfilter* abgetrennt. Die Bestimmung des Bariumgehaltes in der gefilterten Lösung erfolgte mittels AES-ICP†. Zur Verifizierung, dass nur ausgelaugte Bariumionen und kein Barium aus nicht abgefilterten BaTiO₃-Partikeln gemessen wurde, ist gleichzeitig auch die Konzentration an Titan ermittelt worden, dessen Auslaugung in der Literatur als sehr gering angesehen wird. Parallel wurden pH-Wert-Profile‡ als zeitliche Veränderung des pH-Wertes in den Suspensionen aufgenommen, da der pH-Wert als mitentscheidendes Kriterium für die Wirksamkeit elektrostatischer und elektrosterischer Dispergiermechanismen anzusehen ist.

ζ-POTENZIAL UND DESSEN PH-ABHÄNGIGKEIT

Kolloidale Pulver (< 1 µm) neigen auf Grund der anziehenden van der Waals-Kräfte zur spontanen Agglomeration. Die Dispergierung von keramischen Pulverteilchen beruht auf der Kompensation der zwischen ihnen wirkenden anziehenden van der Waals-Wechselwirkungen über den Aufbau abstoßender Kräfte (s. Kap. 2.4, S. 17). Der elektrostatische Dispergiermechanismus basiert dabei auf dem Aufbau von Oberflächenladungen auf den Pulvern. Diese können zum einen durch den Säure-Base-Charakter des Pulvermaterials und der pH-Wert-abhängigen Protonierung bzw. Deprotonierung der Oberflächenhydroxylgruppen (Me-OH, Me = Ba²⁺ oder Ti⁴⁺) zu Me-OH₂⁺ bzw. Me-O⁻ hervorgerufen werden oder können zum anderen auf der Ladung adsorbierter organischer Moleküle mit funktionellen Grup-

* NC 03 Membranfilter, Schleicher & Schuell, Dassel, D

† AES-ICP Atomic Emission Spectroscopy-Inductive Coupled Plasma, SPECTRO Analytical Instruments GmbH & Co. KG, Kleve, D

‡ pH-LF 3001 LC, Roth Chemikalien Laborbedarf, Karlsruhe, D

pen beruhen. Die sterische Stabilisierung ist dagegen auf den Aufbau einer polymeren "Schutzschicht" auf den Pulverteilchenoberflächen zurückzuführen.

Die Messung des Oberflächenpotenzials der Pulver erfolgte an Hand des ζ -Potenzials, das über die Bestimmung der elektrokinetischen Schallamplitude* (ESA) im elektrischen Wechselfeld ermittelt wurde. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass relativ hoch konzentrierte und damit der Feststoffkonzentration in Schlickern angenäherte Suspensionen untersucht werden können [Kis99].

Da das gemessene ζ -Potential einerseits von der Oberflächenladung des Pulvers abhängt, andererseits auch exponentiell mit dem Abstand der Scherebene von der Partikeloberfläche abfällt, lassen sich neben elektrostatischen auch sterische Dispergiereffekte ableiten. Dabei wird ausgenutzt, dass die adsorbierte Polymerschicht auf Grund der sterischen Ausdehnung den Abstand zwischen der Pulveroberfläche und der für die Messung des ζ -Potenzials entscheidenden Scherebene vergrößert, so dass auch die gemessenen ζ -Potenziale geringere Werte annehmen als bei der Messung des Pulvers ohne adsorbierte Polymerschicht [Foi83, Che92, Mül96, Pai03].

Die Messungen ergaben somit:

- Aussagen über die elektrostatische Dispergierbarkeit des reinen BaTiO₃-Pulvers an Hand der pH-Abhängigkeit seiner Oberflächenchemie und des isoelektrischen Punktes (IEP)
- Hinweise bezüglich der Adsorption der eingesetzten polymeren Dispergiermittel sowie sterischer bzw. elektrosterischer Dispergiereffekte
- Informationen über die Höhe der elektrostatischen Dispergiereffekte der Dispergiermittel und deren Maximierbarkeit durch pH-Wert-Anpassung

Untersucht wurde die Abhängigkeit des Oberflächenpotenzials als Funktion des pH-Wertes im pH-Bereich von 2 bis 11 für BaTiO₃-Suspensionen mit und ohne organische Additive. Der Feststoffgehalt der Suspensionen betrug 5 Vol.% BaTiO₃. Die untersuchten organischen Additive und deren Konzentrationen waren die Dispergiermittel Polymethacrylat (0,125 M.%_{BTO}) und Copolymer (4 M.%_{BTO}) sowie die beiden Lösungsbinder PVA 4-88 und PVA 4-98 (jeweils 5 M.%_{BTO}). Bei der Messung sind die basischen Suspensionen zunächst mit 1 normaler Natronlauge (NaOH) auf pH 11 titriert worden. Die anschließende Titration auf pH 2 erfolgte mit 1 normaler Salzsäure (HCl). Durch die Verwendung von 1:1-Elektrolyten und entionisiertem Wasser wird die Ionenstärke des Wassers und somit deren Einfluss auf die diffuse Doppelschicht (Kompression der diffusen Schicht mit Folge verringerter Potenzialbeiträge) und die elektrostatischen Dispergiereffekte so gering wie möglich gehalten (s. Kap. 2.4, S. 17), so dass auch die Unterschiede in den Dispergiermechanismen der Additive am sensitivsten detektiert werden können [Mül96].

RHEOLOGISCHES VERHALTEN

Gut deagglomerierte Suspensionen zeichnen sich durch Newton'sches Fließverhalten mit niedrigen Viskositäten aus, während Suspensionen mit Pulveragglomeraten eine ausgepräg-

* MBS ESA-8000, Matec Applied Science Inc., Massachusetts, USA

te Strukturviskosität aufweisen und bei starker Pulveragglomeration auch Fließgrenzen und Hystereseeffekte zeigen. Da das Fließverhalten von Suspensionen sehr empfindlich durch den Agglomerationszustand des Pulvers beeinflusst wird, sind rheologische Messungen zur Ermittlung geeigneter Dispergiermittel und deren Optimumskonzentrationen besonders gut geeignet [Kis99].

Die durchgeführte rheologische Charakterisierung der Suspensionen umfasste die Aufnahme von Viskositätskurven und die Berechnung der entsprechenden Strukturviskositätsindizes SVI (s. S. 34). Die Ergebnisse ermöglichten Aussagen über den Dispergierzustand des Pulvers in der Suspension und lieferten wichtige Auswahlkriterien für die Optimierung der Pulverdispergierung in Hinblick auf:

- die Wirksamkeit und Eignung der ausgewählten Dispergiermittel
- die Optimumskonzentration der ausgewählten Dispergiermittel

Die rheologischen Messungen erfolgten bei einer Temperatur von $T = 25,0 \pm 0,1$ °C an Rotationsrheometern* mit Zylindermesssystemen durch einen scherraten gesteuerten Rampenversuch im Scherratenbereich von $D = 0,1$ bis 1000 s^{-1} (logarithmische Rampe) mit einem 1-minütigen Halteabschnitt bei $D = 1000 \text{ s}^{-1}$. Die jeweilige Messpunktdauer betrug 5 Sekunden. Zur Minimierung von Einfüll- und Temperiereffekten wurde den Messungen ein 5-minütiger Homogenisierungsabschnitt bei einer Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$ vorangesetzt.

Die Ermittlung der geeigneten Dispergiermittel und ihrer Optimumskonzentrationen erfolgte durch die systematische Variation (Intervallschachtelung) der Dispergiermittelkonzentration an Suspensionen mit 20 bzw. 30 Vol.% BaTiO₃.

3.3 Schlicker zum Gießen keramischer Grünfolien

Schlicker bestehen aus einem keramischen Pulver, das mit den organischen Prozessadditiven – einem Dispergiermittel sowie einem Bindersystem (Binder und gegebenenfalls Plastifizierer) – im Lösungsmittel dispergiert ist. Um Schlicker zum Gießen von keramischen Grünfolien einsetzen zu können, muss ihre Zusammensetzung an die Anforderungen des Gießprozesses und der Grünfolien angepasst werden. Die **AUSWAHL UND OPTIMIERUNG VON SCHLICKERZUSAMMENSETZUNGEN** erfolgt dabei unter folgenden **GESICHTSPUNKTEN**:

- Einstellung der Dispergiermittelkonzentration für eine optimale Deagglomeration des Pulvers im Schlicker
- Festlegung der Binderkonzentration im Schlicker in Hinblick auf die erforderten Grünfolieneigenschaften
- Anpassung der Schlickerviskosität auf das vom Gießverfahren vorgegebene Viskositätsniveau über den Feststoffgehalt im Schlicker

Eine gezielte Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen gemäß dem obigen Schema setzt somit die Kenntnis des Einflusses aller Schlickerkomponenten und ihrer jeweiligen Konzentration auf das Fließverhalten der Schlicker voraus.

* MCR 300 und UDS 200, Physica-Messtechnik GmbH, Stuttgart, D

Da sich in Vorversuchen gezeigt hat, dass das Fließverhalten der Schlicker maßgeblich durch die Kombination von Dispergiermittel und Binder (Additivkombination eines Schlickers) bestimmt wird, sind für die in dieser Arbeit durchgeführte Schlickerentwicklung Additive mit sehr unterschiedlichen spezifischen Eigenschaften ausgewählt und kombiniert worden:

- Polymethacrylat als elektrosterisches Dispergiermittel
- Copolymer als sterisches Dispergiermittel
- PVA 4-98 als vollhydrolysierter Lösungsbinder
- PVA 4-88 als teilhydrolysierter Lösungsbinder
- Latex als Dispersionsbinder

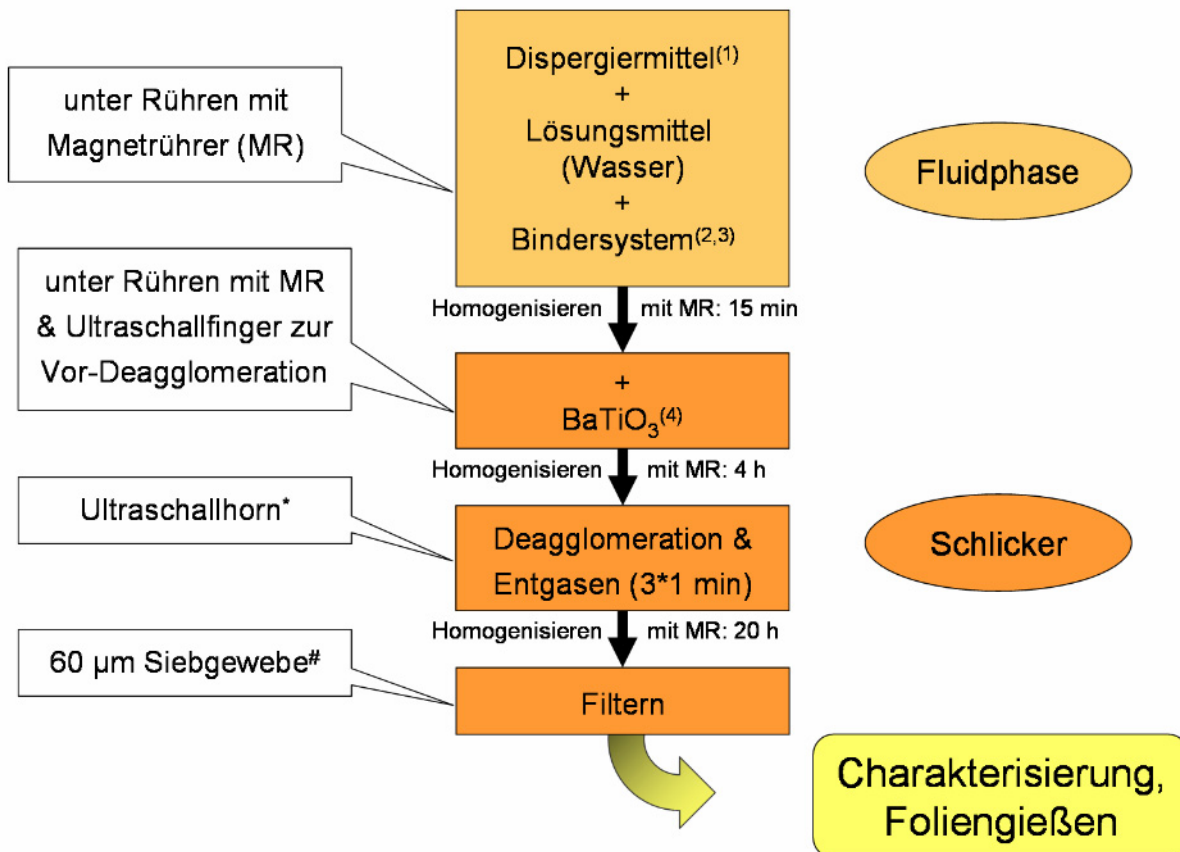
Für die Schlicker der einzelnen Additivkombinationen sind zunächst an Hand von **Dispergiermittelkonzentrationsreihen** – bei konstantem Binder- und Feststoffgehalt im Schlicker – die für eine optimale Pulverdispergierung notwendigen Dispergiermittelkonzentrationen ermittelt worden. Die weiteren für eine gezielte Schlickerentwicklung notwendigen Untersuchungen umfassten **Binderkonzentrationsreihen** sowie **BaTiO₃-Feststoffkonzentrationsreihen** – bei jeweils optimaler Dispergiermittelkonzentration der Additivkombinationen – um den jeweiligen Einfluss dieser beiden Schlickerkomponenten auf das Fließverhalten der Schlicker zu ermitteln.

Basierend auf diesen Ergebnissen sind dann für die Grünfoliencharakterisierung gezielt Schlickerzusammensetzungen der unterschiedlichen Additivkombinationen mit ausgewählten Bindergehalten und an den Gießprozess angepassten Feststoffgehalten hergestellt und die entsprechenden Schlicker zu Grünfolien vergossen worden (s. a. Tab. 3-2, S. 53).

Die Herstellung der einzelnen Schlicker erfolgte gemäß dem im folgenden Kapitel dargestellten Fließschema, wobei für jede Zusammensetzungsvariation ein separater Schlicker angesetzt wurde. Da die Schlicker der verschiedenen Additivkombinationen wie oben erwähnt sehr unterschiedliche Fließeigenschaften zeigten, mussten die Schlickerzusammensetzungen der Konzentrationsreihen an die jeweiligen Fließeigenschaften angepasst werden und sind somit bei den entsprechenden Messergebnissen mit angegeben.

3.3.1 Herstellung der Schlicker

Die für die rheologischen Untersuchungen und das Foliengießen hergestellten Schlickermengen lagen im Bereich zwischen 50 bis 150 ml. Daher konnten die Schlicker mit Hilfe von Magnet- und Laborrührern homogenisiert werden. Das Fließschema, das der Herstellung der Schlicker zu Grunde lag, ist in Abb. 3-1 dargestellt.



1. Die Dispergiemittelkonzentration einer Schlickerzusammensetzung ist angegeben in M.%_{BTO} (Masse% Wirkstoff bezogen auf die Masse an BaTiO₃, abgekürzt durch BTO, im Schlicker).
 2. Der Bindergehalt einer Schlickerzusammensetzung ist angegeben in M.%_{BTO}.
 3. Die Menge des bei den PVA-Bindern eingesetzten Plastifizierers PEG 400 beträgt 50 Masse% bezogen auf die Masse an Binderpolymer.
 4. Der Feststoffgehalt (BaTiO₃) einer Schlickerzusammensetzung ist in Vol.% des Schlickers angegeben.
- * Sonifier 450: 50% Leistung, Intervallstufe 5, Branson Sonic Power Comp., Danbury, CT, USA
60 µm Nylon-Gewebefilter, Linker Industrie-Technik GmbH, Kassel, D

Abb. 3-1 Fließschema zum Ablauf der in dieser Arbeit durchgeführten Schlickerherstellung.

3.3.2 Charakterisierung der Schlicker

Als wichtigstes MESSVERFAHREN zur Beschreibung des Einflusses der Schlickerzusammensetzung auf das Fließverhalten und die "innere" Struktur der Schlicker ist die Rheologie eingesetzt worden (s. a. Kap. 2.6, S. 28ff). Die Messprogramme umfassten jeweils:

- *Fließ- bzw. Viskositätskurven* zur Beurteilung des generellen Fließverhaltens der Schlicker (Viskositätsniveau, Grad der Strukturviskosität an Hand der Strukturviskositätsindizes SVI^* und Hystereseeffekte) und des Einflusses der Scherbeanspruchung auf die "innere" Struktur der Schlicker unter Scherbedingungen, wie sie bei der Schlickerherstellung und dem Foliengießprozess auftreten.
- *Amplitudensweeps* zur Charakterisierung der visko-elastischen Eigenschaften der Schlicker sowie zur Ermittlung der Fließgrenzen und des Verhaltens der Schlicker unter minimalen Belastungen, wie sie im Reservoir des Gießschuhs und direkt im Anschluss an den Gießprozess vorliegen.

Die entsprechenden Messabläufe sind in Abb. 3-2 skizziert. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von $25 \pm 0,1$ °C an scherraten gesteuerten Rotationsrheometern[†] mit Zylinder messsystemen (s. a. Abb. 2-15, S. 30). Bei den Amplitudensweeps ist für die Messwertbildung das Direct-Strain Prinzip[‡] sowie eine automatische Messpunktdauer vorgegeben worden, so dass die Durchführung der Amplitudensweeps nach einer Dauer von maximal 15 min abgeschlossen war. Zur Vermeidung von Lösungsmittelverlusten (Wasser) ist sowohl bei den Viskositätsmessungen als auch bei den Amplitudensweeps eine Lösungsmittelfalle eingesetzt worden.

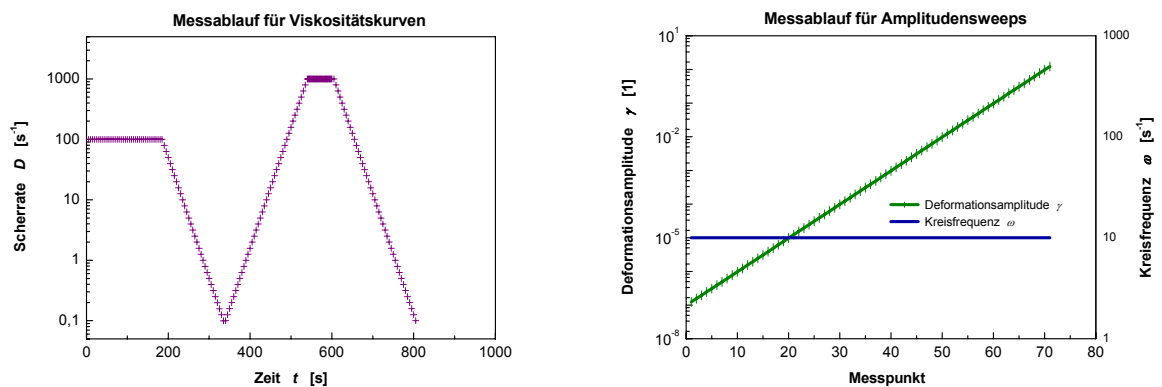


Abb. 3-2 Messablaufskizzen der durchgeführten rheologischen Messungen: links) Viskositätskurven, rechts) Amplitudensweeps.

Zur Untersuchung des Einflusses der Schlickerzusammensetzung auf die "innere" Struktur der Schlicker bzw. der dieser Struktur zu Grunde liegenden Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten wurden außerdem die relativen Viskositäten η_{rel} ermittelt. Die Berechnung erfolgte gemäß den in den Grundlagen gemachten Erläuterungen (Kap. 2.6, S. 36ff) über den jeweils auf eine bestimmte Scherrate D bezogenen Quotienten der Viskosität des Schlickers η_S und der Fluidphase η_{Fluid} (entspricht Schlickerzusammensetzung ohne keramisches Pulver) über dem gesamten Scherratenbereich.

* Definition des Strukturviskositätsindex SVI s. Tab. 2-1, S. 34

† MCR 300 und UDS 200, Physica-Messtechnik GmbH, Stuttgart, D

‡ Messparameter, der bei den oben genannten Rheometern (Physica-Messtechnik GmbH, Stuttgart, D) zur verbesserten Datenaufnahme bei der Messung im Oszillationsmodus dient [Läu02].

$$\eta_{\text{rel}}(D) = \frac{\eta_s(D)}{\eta_{\text{Fluid}}(D)}$$

Gl. 3-1

Formel zur Berechnung relativer Viskositäten η_{rel} in Abhängigkeit von der Scherrate D

Für die Bestimmung der Viskositätskurven der Fluidphasen sind separate Ansätze ohne Zugabe von Pulver hergestellt und rheologisch charakterisiert worden. Die Vorgehensweise und Abfolge bei der Herstellung und Untersuchung der Fluidphasen ist gegenüber jener bei den Schlickern nicht verändert worden, um Zeiteffekte, die insbesondere bei der Gelierung des vollhydrolysierten Binders auftreten können, zu minimieren.

3.4 Gießen der Grünfolien

Das Gießen der keramischen Folien erfolgte über ein an das Doctor-Blade-Verfahren angelehntes Verfahren mittels Spaltrakel. Zum Gießen der in dieser Arbeit untersuchten Grünfolien wurde eine Spalthöhe von 60 μm ausgewählt. Die Spaltbreite des Rakels betrug 60 mm. Als Folienziehgerät wurde ein Rakelauftraggerät* mit elektrischem Antrieb und einer Ziehlänge von 350 mm verwendet (Abb. 3-3). Die Ziehgeschwindigkeit für das Gießen der Folien wurde nach Vorversuchen auf 1,5 m/min (25 mm/s) festgelegt. Zum Gießen der Folien wurde das Rakel mit dem Schlicker befüllt und im direkten Anschluss über ein fixiertes Substrat gezogen. Die Grünfolie wird hierbei durch die Relativbewegung von Rakel und Substrat im Spalt des Rakels gebildet. Nach dem Gießen konnten die Grünfolien für 24 Stunden auf dem Substrat trocknen und wurden dann mit Hilfe von Teppichmesserklingen vom Substrat abgelöst. Alle Prozessschritte und die Lagerung der abgelösten Folien zwischen Polyethylenfolien erfolgten in einem klimatisierten Raum bei einer Temperatur von $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \pm 5\%$ rel. Feuchte.

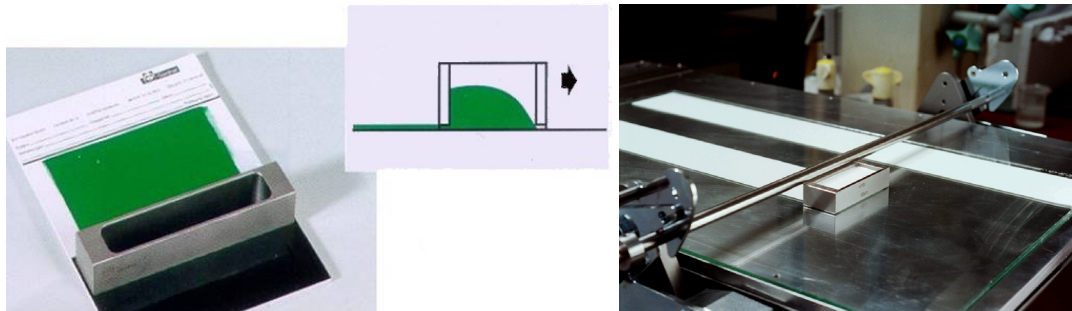


Abb. 3-3 Prinzipskizze eines Spaltrakels [Byk02] sowie Foto des eingesetzten Rakels und des Rakelauftraggerätes beim Gießen der Grünfolien.

Als *Substrate* dienten mit Ethanol und entmineralisiertem Wasser gründlich gereinigte, 3 - 5 mm dicke Platten aus:

- Poly-Methyl-Methacrylat (PMMA)
- Poly-Propylen (PP)
- Floatglas (Kalk-Natron-Glas)
- Stahlblech

* K303 Control-Coater Model 625, Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, D

DAS BENETZUNGSVERHALTEN DER FLUIDPHASEN

Beim Gießen keramischer Folien wird der fluid-viskose Schlicker auf eine feste Oberfläche, das Gießsubstrat, aufgebracht. Eine schlechte Benetzung des Schlickers auf dem Substrat führt zu hohen Rand- bzw. Kontaktwinkeln und je nach Fluidität des Schlickers zu Aufwölbungen im Randbereich bis hin zum vollständigen Dewetting (Abb. 3-4).

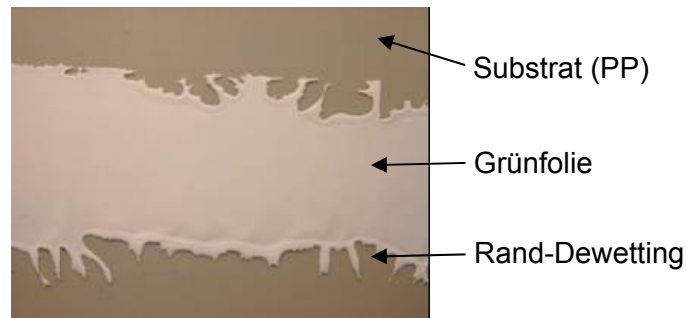


Abb. 3-4 Foto einer getrockneten Grünfolie, bei der die unzureichende Benetzung des Schlickers auf dem Substrat (Poly-Propylen PP) zu ausgeprägtem Rand-Dewetting führte.

Auf Grund der hohen Oberflächenspannung des Wasser (≈ 73 mN/m) besteht diese Benetzungsproblematik insbesondere beim wässrigen Foliengießen, so dass die Benetzungseigenschaften von Schlicker und Gießsubstrat gezielt aufeinander abgestimmt werden müssen [Lut98, Roo98, Mis00, Lut01]. Dies kann zum Beispiel durch den Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen (Benetzungsmittel, Surfactants) bzw. einer Beschichtung der Substratoberflächen erfolgen. Beschichtungen führen jedoch zu erhöhten Produktionskosten und können sich zeitlich verändern. Zusätzliche Additive können dagegen neben den Oberflächenspannungen auch die Wirksamkeit der anderen Schlickeradditive (Binder und Dispergiermittel) beeinflussen und dadurch die rheologischen Eigenschaften und die Stabilität der Schlicker verändern. Ziel dieser Arbeit war daher, ohne einen Zusatz von Benetzungshilfsmitteln geeignete Kombinationen aus Schlickerzusammensetzung und Gießsubstrat zu finden. Eine weitere kritische Bedingung für die Auswahl geeigneter Substratmaterialien besteht jedoch auch darin, dass sich die getrockneten Folien gut vom Substrat ablösen lassen [Roo88, Lut98, Lut01].

Die Charakterisierung des Benetzungsverhaltens der Schlicker auf den Substraten erfolgte durch die Bestimmung der Benetzungsrandwinkel über die Sessile-Drop-Methode mit einem vollautomatischen, video-unterstützten Kontaktwinkelmessgerät*. Weil die Schlicker selbst eine zu hohe Viskosität für diese Methode aufwiesen (unzureichende Ausbildung einer symmetrischen Tropfenform), sind für die Messung nur die jeweiligen Fluidphasen herangezogen worden. Die ermittelten Ergebnisse können dennoch als aussagekräftig angesehen werden, da die Fluidphase auch im Schlicker das Benetzungsverhalten bestimmt. Für die Messungen wurden mit einer Mikropipette je nach Viskosität der zu untersuchenden Flüssigkeit Tropfen zwischen 1,9 und 3,5 μl auf die Substrate Poly-Propylen (PP), Poly-Methyl-Methacrylat (PMMA), Floatglas und Stahlblech getropft und unmittelbar danach ein stark vergrößertes Foto des Tropfens auf dem Substrat aufgenommen (s. Bsp. Abb. 3-5). Aus den

* ACA50, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, D

erhaltenen Bildern konnte der Benetzungsrandwinkel θ zwischen dem Substrat und der durch Anlegen an die elliptisch angepasste Tropfenform erhaltenen Tangente gewonnen werden. Die für jede Probe angegebenen Randwinkel θ ergeben sich als Mittelwert aus fünf Messungen. Die Messtemperatur betrug 25 ± 1 °C.

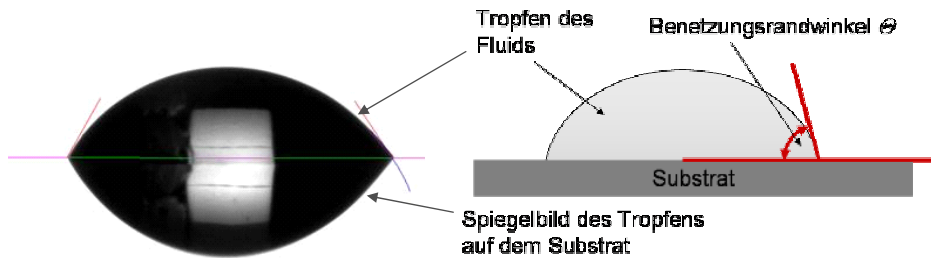


Abb. 3-5 Exemplarisches Foto eines auf einem Substrat liegenden Fluidtropfens mit elliptischer Tropfenanpassung und angelegten Messtangenten (links) sowie schematische Darstellung der Bestimmung des Benetzungsrandwinkels θ (rechts).

3.5 Variation und Charakterisierung der Grünfolieneigenschaften

Veränderungen in der Schlickerzusammensetzung zielen darauf ab, die Eigenschaften der Grünfolien an die weiteren Prozessschritte anzupassen. PROZESSANFORDERUNGEN bezüglich der Grünfolien betreffen hierbei vor allem [Gar74, Roo88, Hel96, Roo98, Mis02]:

- die mechanischen Eigenschaften zur Vermeidung von Fehlern während der Grünfolienbearbeitung und Lagerung
- die Porosität und den Bindergehalt in Hinblick auf die zum Aufbau von Vielschichtstrukturen entscheidende Laminier- und Beschichtbarkeit (z.B. Metallisierung)

Da die Eigenschaften der Grünfolien primär vom Bindersystem und dessen Wechselwirkungen mit den anderen Schlickerkomponenten bestimmt werden, konnten durch die VARIATION von:

- Bindertyp: gelöste Binder (Hydrolysegrad, Molekulargewicht) bzw. Dispersionsbinder
- Binderkonzentration
- Kombination der Binder und Dispergiermittel (Additivkombination)

eine große Breite an Eigenschaftsprofilen eingestellt werden. Die hierfür verwendeten Schlickerzusammensetzungen sind in Tab. 3-2 zusammengefasst.

Tab. 3-2 Zusammensetzungen der für die Grünfoliencharakterisierung entwickelten Schlicker der verschiedenen Additivkombinationen mit an den Gießprozess (Spaltrakel) angepassten Feststoffgehalten (s. a. Kap. 4.7, S. 114).

Additiv- kombination	Disp.-mittel	Binder	Plastifizierer	BaTiO ₃	Organik	Wasser
	M.% _{BTO}	M.% _{BTO}	M.% _{Binder}	Vol.%	Vol.%	Vol.%
PVA 4-88 – CoPo	3,0	6,25	50	30,0	17,8	52,2
PVA 4-98 – PMAA	0,1	6,25	50	25,0	11,1	63,9
PVA 4-98 – CoPo	4,0	3,75	50	32,5	15,5	52,0
	4,0	5,0	50	30,0	17,0	53,0
	4,0	6,25	50	27,5	17,9	54,6
	4,0	7,5	50	25,0	18,4	56,6
Latex – PMAA	0,125	6,25	–	45,0	15,3	39,7
	0,125	7,5	–	42,5	17,2	40,3
	0,125	8,75	–	40,5	19,1	40,4
	0,125	10,0	–	38,75	20,9	40,4

M.%_{BTO}: Masse% Wirkstoff bezogen auf die Masse an BaTiO₃, abgekürzt durch BTO, im Schlicker

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grünfolieneigenschaften sowie die dazu ausgewählten Charakterisierungsmethoden beinhalteten:

Grünfolieneigenschaft	Charakterisierungsmethode
• makroskopische Homogenität	↔ optische Betrachtung, Durchleuchtungstisch
• mikrostrukturelle Homogenität	↔ Rasterelektronenmikroskopie
• Porosität und Gründichte	↔ Quecksilber-Porosimetrie, Helium-Pyknometrie
• mech. Festigkeit und Flexibilität	↔ Zug- und Biegeversuche
• Laminierbarkeit	↔ Laminierversuche

Die OPTISCHE BETRACHTUNG ermöglichte eine erste einfache und schnelle Charakterisierung der Grünfolien in Bezug auf ihre Homogenität und Qualität und somit der Eignung der Schlickerzusammensetzung zum Foliengießen.

Die getrockneten Grünfolien wurden hierfür vom Substrat abgelöst, auf einen Durchleuchtungstisch* gelegt und mit Hilfe einer Lupe (10-fache Vergrößerung) auf Pinholes (Nadelstich große Poren), Löcher, Risse, Schlieren, größere Agglomerate, Entmischungen und den Grad des Dewettings hin untersucht (Abb. 3-6).

* prolite 5000, Kaiser, Buchen, D

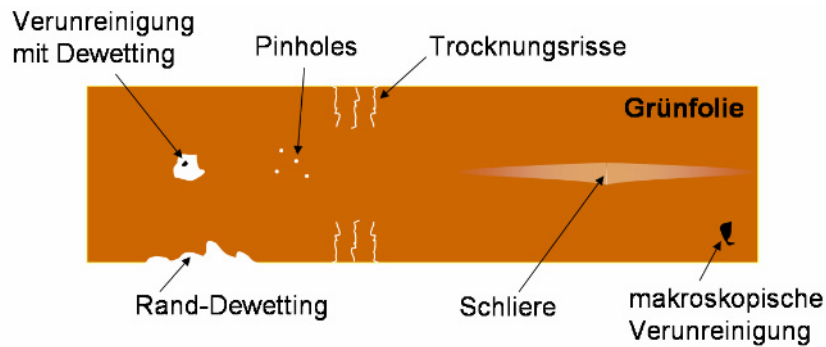


Abb. 3-6 Grünfolienfehler und Inhomogenitäten, die beim Betrachten einer Grünfolie auf dem Durchleuchtungstisch erkannt werden können.

Neben der makroskopisch optischen Beschreibung der Grünfolien diente die Betrachtung der Mikrostruktur der Grünfolien mittels hochauflösender RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE* (REM) als grundlegende Charakterisierungsmethode. Sie ermöglichte die Beurteilung des Einflusses der Schlickerzusammensetzung auf den Packungszustand der Pulverteilchen und den Grad der Pulveragglomeration sowie die Verteilung der organischen Additive in der Grünfolie und somit die Beurteilung der Homogenität der Grünfolien.

Die Untersuchungen beinhalteten Proben vom Querschnitt, der Ober- (Atmosphäre) sowie der Unterseite (Substrat) der Grünfolien. Dies ermöglichte zudem Aussagen über die Dicke der Folien, Unterschiede in der Homogenität zwischen Ober- und Unterseite und der Binder-Verteilung bzw. -migration während des Trocknungsprozesses.

POROSITÄT V_{Por} und GRÜNDICHTE $\rho_{Grün}$ (geometrische Dichte) sind wichtige Kenndaten von Grünfolien in Hinblick auf deren Laminier- und Beschichtbarkeit (z.B. Metallisierung) sowie deren Sinterverhalten. Sie werden bei gegebener Skelettdichte ρ_{Skel} , die vom Anteil der organischen Prozessadditive und des anorganischen Pulvers in den Grünfolien und deren jeweiligen Dichten abhängt, sowohl von der Packungsdichte der Pulverteilchen als auch der Verteilung der organischen Additive in den Grünfolien bestimmt. Da diese wiederum von der Wechselwirkungsstruktur der Schlicker während des Gieß- und Trocknungsprozesses abhängen, lassen sich umgekehrt durch die Ermittlung von Porosität und Gründichte Rückschlüsse auf die Wechselwirkungsstruktur der Schlicker ziehen [Opi92, Bee95].

Die Bestimmung der Grünfolienporosität ist mittels Quecksilber-Porosimetrie[†] (Hg-Porosimetrie) über die druckgesteuerte Infiltration der offenen Poren der Grünfolien mit Quecksilber durchgeführt worden. Die dabei aufgebrachten Drücke lagen im Bereich von 7,5 kPa bis 412 MPa. Zur Herstellung der Proben sind ca. 2 g der Grünfolien in 0,5 cm * 0,5 cm große Folienstückchen geschnitten worden. Vor der Porositätsbestimmung wurde den Grünfolien bei einer Temperatur von 130 °C und 0,01 MPa Druck und einer Trocknungsdauer von 2 h im Vakuumtrockenschrank die Restfeuchtigkeit entzogen.

Die Berechnung der Gründichten (geometrischen Dichte) erfolgte über die mittels Helium-Pyknometrie[‡] (He-Pyknometrie) ermittelte Skelettdichte ρ_{Skel} sowie das bei der Hg-Porosimetrie bestimmte spezifische Porenvolumen der Grünfolien. Zusätzlich wurden getrennt

* FE-S800, Hitachi Ltd., Tokyo, JP

† AutoPore 2020, Micromeritics, Instruments Corp., Norcross, GA, USA

‡ AccuPyc 1330, Micromeritics Instruments Corp., Norcross, GA, USA

voneinander die Skelettdichte des BaTiO₃-Pulvers sowie die der getrockneten Fluidphasen der Schlicker bestimmt und aus diesen eine den Schlickerzusammensetzungen entsprechende theoretische Skelettdichte ρ_{Skel}^{theo} der Grünfolien berechnet. Größere Abweichungen zwischen berechneter und direkt gemessener Skelettdichte können hierbei Hinweise auf eine inhomogene Verteilung der organischen Additive im Schlicker geben. Die Pulverpackungsdichte, die den Prozentanteil der "Schüttdichte" des BaTiO₃-Pulvers in den Grünfolien zu der über He-Pyknometrie ermittelten BaTiO₃-Pulverskelettdichte beschreibt, konnte im Weiteren aus der Gründichte unter Berücksichtigung des Anteils der organischen Bestandteile berechnet werden.

Die MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN der Grünfolien (Flexibilität und Zug- bzw. Biegefestigkeit) nach dem Trocknen und Ablösen vom Substrat werden durch die Art, Konzentration und Zusammensetzung des Bindersystems bestimmt [Gar74, Kar88, Gei93, Fen00].

Eine hohe Flexibilität der Grünfolien ist vor allem bei deren Lagerung sowie im weiteren Produktionsprozess, beim Umlenken mit Rollen oder der Grünfolienbearbeitung, zur Vermeidung eines nachträglichen Einbringens von Fehlern wie z.B. Rissen entscheidend. Die Charakterisierung der Flexibilität erfolgte an Hand minimaler Krümmungsradien. Dafür wurden Grünfolienstreifen (Länge: 40 mm, Breite 15 mm) mit der Substratseite, der Länge nach mittig, auf Messingstäbe mit vorgegebenen Radien gelegt. Bestimmt wurde ausgehend vom größten Radius der kleinste Radius, um den der Folienstreifen ohne das Auftreten von Rissen gebogen werden konnte. Als optisches Beurteilungshilfsmittel diente eine Lupe mit 10-facher Vergrößerung. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde durch Messung von fünf Streifen gewährleistet. Die Prüfstäbe hatten ganzzahlige Durchmesser von 12 bis 1 mm.

Die Einstellung einer ausreichend hohen Zug- und Biegefestigkeit der Grünfolien ist vor allem für den Ablösevorgang der Folie vom Substrat und bei in den folgenden Produktionsschritten auftretenden Zugbelastungen wichtig.

Die Bestimmung der Bruchspannung (maximale Zugfestigkeit der Grünfolien) erfolgte mit Hilfe einer Zugprüfmaschine* an jeweils 10 Folienstreifen mit den Dimensionen Länge * Breite = 40 mm * 5 mm. Die Dicke der Grünfolien wurde nach der Versuchsdurchführung mittels Elektronenmikroskopie bestimmt. Die Vorschubgeschwindigkeit bei der Festigkeitsmessung betrug 0,5 mm/s.

Eine gute LAMINIERBARKEIT von Grünfolien ist meist eine Voraussetzung für den Aufbau von vielschichtigen Strukturen. Das Laminieren erfolgt vorwiegend unter erhöhten Temperaturen und Drücken, wobei für einen erfolgreichen Laminierprozess die Grünfolien an den Kontaktflächen interpenetrieren und die Binderphasen der Grünfolien miteinander verschmelzen müssen, so dass keine Trennstellen mehr vorliegen [Gar74, Hel96, Roo99].

Für die Laminierversuche wurden je fünf Streifen mit den Dimensionen Länge * Breite * Dicke = 20 mm * 15 mm * 0,05 mm bei Temperaturen von 60 bzw. 120 °C und einem Druck von 5 MPa für 15 Minuten laminiert. Der Erfolg des Laminierens wurde durch das Zerreißen der laminierten Proben und die Begutachtung der Trennflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie bzgl. Laminierstufen und Laminierfehlern bewertet.

* Zwicki 1120, Zwick GmbH & Co., Ulm, D

4 Ergebnisse und Diskussion

Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführte Entwicklung und Herstellung homogener Foliengießschlicker war die gute Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse befassen sich daher zunächst mit:

- den grundsätzlichen Problemen bei der Dispergierung von BaTiO₃, bedingt durch dessen Instabilität im Lösungsmittel Wasser
- Voruntersuchungen an Suspensionen* bezüglich der Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers mit Hilfe von Dispergieradditiven sowie der Ermittlung der jeweiligen Optimumskonzentration dieser Dispergieradditive und ihrer Dispergiermechanismen
- der Bestimmung der Optimumskonzentrationen der Dispergieradditive in Foliengießschlickern mit verschiedenartigen Bindersystemen

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse, die Schlicker mit gut dispergierten BaTiO₃-Pulverteilchen gewährleisten, zeigen die im Anschluss dargestellten Untersuchungen, wie sich eine Variation der Schlickerzusammensetzung in Bezug auf:

- Kombination von Dispergiermittel und Bindersystem (Additivkombination)
- Binderkonzentration
- Feststoffkonzentration

auf die Fließeigenschaften der Schlicker auswirkt. Die daraus resultierenden Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung und Fließverhalten der Schlicker werden dann genutzt, um ausgewählte Schlickerzusammensetzungen zum Gießen von Grünfolien herzustellen. Die Charakterisierung der aus diesen Schlickern gegossenen Grünfolien umfasst deren Untersuchungen in Hinblick auf:

- Mikrostruktur, Gründichte und Porosität
- mechanische Festigkeit und Flexibilität
- Laminierbarkeit

um den Einfluss der Schlickerzusammensetzung auf die Grünfolieneigenschaften zu ermitteln. Außerdem sollen diese Ergebnisse den Praxisbezug der entwickelten Schlickerzusammensetzungen demonstrieren und es ermöglichen, optimale Schlickerzusammensetzungen in Bezug auf Additivkombination und Binderkonzentration für die Herstellung von Grünfolien mit spezifischen Eigenschaftsprofilen zu entwickeln.

Neben der prozesstechnologisch orientierten Schlickerentwicklung werden die vielfältigen Ergebnisse im Weiteren genutzt, um aus den Zusammenhängen zwischen Schlickerzusammensetzung, Fließverhalten der Schlicker und Grünfolieneigenschaften spezifische Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten zu identifizieren und daraus Modellvorstellungen für die aus den Wechselwirkungen resultierende "innere" Struktur der Schlicker abzuleiten.

* Suspensionen bestehen aus einem keramischen Pulver (BaTiO₃), einem Lösungsmittel (Wasser) und gegebenenfalls einem Dispergiermittel und enthalten im Gegensatz zu Schlickern kein zusätzliches Bindersystem.

4.1 Chemische Stabilität des BaTiO₃-Pulvers im Lösungsmittel Wasser

Reaktionen des keramischen Pulvers mit dem Lösungsmittel Wasser können zur Freisetzung von Ionen und pH-Wert-Veränderungen führen. Auf Grund der dadurch veränderten Oberflächenchemie des Pulvers und des erhöhten Elektrolytgehaltes im Wasser besteht die Gefahr der Pulveragglomeration und somit der Destabilisierung der Suspensionen und Schlicker [Isr92].

Beim Einrühren des BaTiO₃-Pulvers in Wasser zeigt sich dabei, dass sich dieses nicht inert verhält. In Abb. 4-1 ist die zeitliche Entwicklung des pH-Wertes einer BaTiO₃-Suspension mit einem Feststoffgehalt von 10 Vol.% dargestellt. Mit der Pulverzugabe tritt ein starker Anstieg im pH-Wert auf. Dieser Trend setzt sich in den ersten 100 min fort, bis der pH-Wert im weiteren Verlauf einen nahezu konstanten Wert von 12 erreicht.

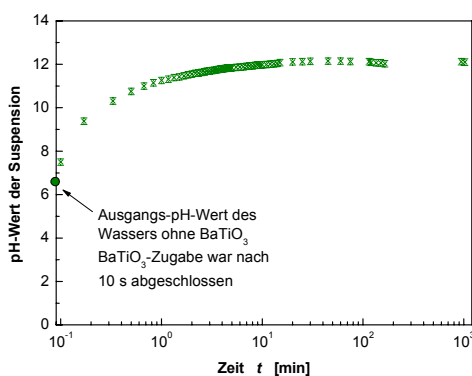


Abb. 4-1 Zeitliche Zunahme des pH-Wertes in einer Suspension mit 10 Vol.% BaTiO₃.

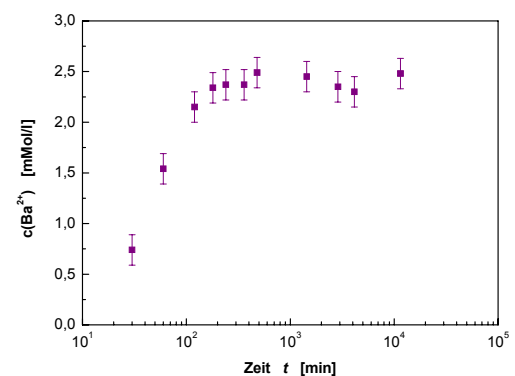
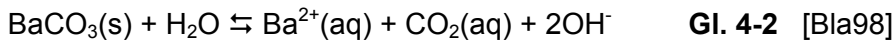
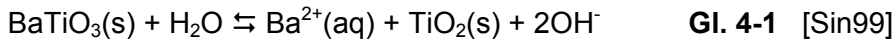


Abb. 4-2 Zeitlicher Anstieg der Ba²⁺-Ionenkonzentration in einer Suspension mit 10 Vol.% BaTiO₃.

Parallel dazu ergeben Auslaugungsversuche bzgl. der Freisetzung von Ba²⁺- und Ti⁴⁺-Ionen an Suspensionen mit 10 Vol.% BaTiO₃ einen zeitlichen Anstieg der Ba²⁺-Ionenkonzentration in der abfiltrierten Flüssigkeit, der in Abb. 4-2 dargestellt ist. Nach ca. 200 min hat sich dabei ein relativ konstanter Wert von 2,4 mMol/l Ba²⁺-Ionen eingestellt. Die gemessene Konzentration an Ti⁴⁺-Ionen (nicht dargestellt) liegt dagegen mit 0,1 ppm unterhalb der Messgrenze des Gerätes. Daher ist einerseits sichergestellt, dass die ermittelten Ba²⁺-Ionenkonzentrationen nicht auf Rückständen unfiltrierter BaTiO₃-Partikel beruhen und andererseits kann davon ausgegangen werden, dass eine spezifische Freisetzung von Ba²⁺-Ionen stattgefunden hat.

Der zeitliche Verlauf der Messkurven beschreibt dabei sowohl im Fall der pH-Wert-Entwicklung als auch bei der Freisetzung der Ba²⁺-Ionen zunächst einen zeitabhängigen Prozess mit anschließendem Übergang zu Gleichgewichtszuständen. Als Ursachen des Anstiegs von pH-Wert und Ba²⁺-Ionenkonzentration können sowohl die inkongruente Auslaugung von Ba²⁺-Ionen aus der Partikeloberfläche gemäß Reaktionsgleichung Gl. 4-1 als auch die Zersetzung von BaCO₃-Verunreinigungen der Pulveroberfläche gemäß Gl. 4-2 angesehen werden. Der anschließende Übergang zu Gleichgewichtszuständen mit konstanten Werten von pH-Wert und Ba²⁺-Ionenkonzentration ist dann auf eine Readsorption der Ba²⁺-Ionen auf den Pulveroberflächen sowie deren (Rück-)Reaktion bei erhöhtem pH-Wert mit gelöstem CO₂ zu BaCO₃ bzw. mit Hydroxyl-Ionen zu Ba(OH)₂ zurückzuführen. Die Readsorption der Ba²⁺-Ionen, die Säure-Base-Reaktionen der Oberflächenhydroxylgruppen des BaTiO₃-Pulvers sowie die möglichen Folgereaktionen der gelösten Ba²⁺-Ionen sind dabei als Ursache für die

Unterschiede im Verlauf des pH-Wertes und der Ba^{2+} -Ionenkonzentration zu sehen, die gemäß den Gleichungen Gl. 4-1 und Gl. 4-2 direkt miteinander korrelieren sollten.



Unabhängig von der Ursache führen die freigesetzten Ba^{2+} -Ionen bei der Dispergierung des BaTiO_3 -Pulvers in Suspensionen und Schlickern zu:

- einem erhöhten Elektrolytgehalt im Lösungsmittel Wasser mit der Gefahr der Suspensions- bzw. Schlickerdestabilisierung durch Kompression der elektrischen Doppelschicht,
- Wechselwirkungen der Ba^{2+} -Ionen mit organischen Additiven und deren Inaktivierung,
- einer zeitlichen Veränderung der Oberflächenchemie des Pulvers mit der Gefahr der Suspensions- bzw. Schlickerdestabilisierung,
- basischem pH-Milieu der Suspensionen und Schlicker,

so dass die Ausgangsbedingungen für eine effektive Dispergierung des BaTiO_3 -Pulvers im Lösungsmittel Wasser stark erschwert sind.

4.2 Dispergierung des BaTiO_3 -Pulvers in Suspensionen

Gut dispergierte Schlicker ohne Pulveragglomerate sind als Voraussetzung für die Herstellung homogener und qualitativ hochwertiger Grünfolien mit reproduzierbaren Eigenschaften anzusehen und ermöglichen [Roo88]:

- hohe Feststoffgehalte im Schlicker bei geringen Viskositäten
- geringe Trocknungszeiten auf Grund des geringen Lösungsmittelgehaltes
- homogene und hohe Packungsdichten in den Grünfolien
- fehlerreduziertes, gleichmäßiges Sintern zum keramischen Endprodukt

Die Dispergierung des Pulvers setzt dabei die Überwindung der zwischen den Partikeln wirkenden anziehenden van der Waals-Kräfte über abstoßend wirkende elektrostatische, sterische oder elektrosterische Mechanismen voraus (s. Kap. 2.4, S. 17).

Die für die Herstellung homogener Gießschlicker und Grünfolien grundlegenden Ergebnisse bezüglich der Dispergierbarkeit des BaTiO_3 -Pulvers im Lösungsmittel Wasser, der Wirksamkeit der ausgewählten Dispergiermittel und der optimalen Dispergiermittelkonzentrationen sind über Voruntersuchungen an Suspensionen mittels rheologischer Messungen erhalten worden. Informationen über die Adsorption der Dispergiermittelmoleküle, die jeweils vorliegenden Dispergiermechanismen und die Möglichkeiten, die Dispergierung über eine Anpassung des pH-Wertes zu optimieren, ließen sich aus der Bestimmung der Oberflächenpotenziale der Pulver über ζ -Potenzialmessungen und deren pH-Abhängigkeit ableiten.

Die untersuchten Suspensionen umfassten sowohl reine BaTiO_3 -Suspensionen (ohne zusätzliche Dispergieradditive) als auch BaTiO_3 -Suspensionen mit den Dispergiermitteln Polymethacrylat und Copolymer. Da die Moleküle von Lösungsbindern neben ihrer eigentlichen Aufgabe, die Festigkeit und Handhabbarkeit der getrockneten Grünfolien zu gewährleisten,

auch dispergierende Eigenschaften aufweisen können [Tad78, Kha88], sind außerdem BaTiO₃-Suspensionen mit den Lösungsbindern PVA 4-88 und PVA 4-98 für die Untersuchungen herangezogen worden.

4.2.1 ζ -Potenzialmessungen von reinem BaTiO₃ und mit Dispergiernmitteln

Die folgende Abbildung (Abb. 4-3) zeigt die aus den ESA-Messungen berechneten ζ -Potenziale im pH-Bereich von 2 bis 11 (Titration mit 1n HCl-Säure von pH 11 ausgehend) für reines BaTiO₃ und BaTiO₃ mit den Dispergiernmitteln Polymethacrylat (PMAA) und Copolymer (CoPo) sowie den gelösten Bindern PVA 4-88 und PVA 4-98 an Suspensionen mit 5 Vol.% BaTiO₃. Die Konzentration der Dispergiernmittel liegt für die dargestellten Messungen im Bereich ihrer Optimumswerte in Suspensionen (s. Kap. 4.2.2, S. 61), während bei den Bindern eine beim Foliengießen typische Konzentration von 5 M.%_{BTO} eingesetzt wurde.

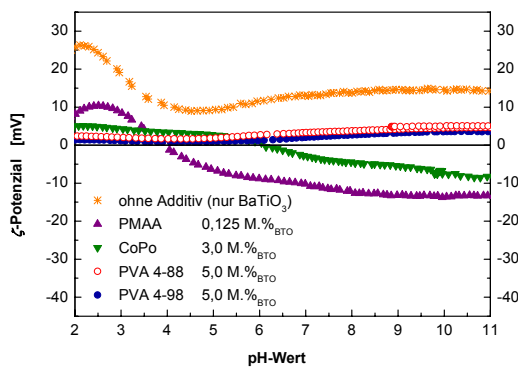


Abb. 4-3 Abhängigkeit des ζ -Potenzials vom pH-Wert (Titration von pH 11 \rightarrow 2) für Suspensionen mit 5 Vol.% BaTiO₃ ohne Dispergiernmitteln und Lösungsbindern bei den jeweils angegebenen Wirkstoffkonzentrationen.

ζ -POTENZIALMESSUNGEN VON BaTiO₃ OHNE DISPERGIERMITTEL

Die Messung von reinem BaTiO₃ ergibt einen Verlauf mit positiven ζ -Potenzialen im ganzen pH-Bereich ohne isoelektrischen Punkt. Die ζ -Potenziale liegen sowohl im Sauren mit maximal 27 mV* als auch im Basischen mit weniger als 15 mV unter dem als minimales Stabilitätskriterium betrachteten Wert von 30 mV [Kis99]. Die pH-Abhängigkeit des ζ -Potenzials entspricht dabei nicht dem für Oxide typischen Messverlauf mit positiven ζ -Potenzialen im Sauren und negativen ζ -Potenzialen im Basischen, welche auf zu Me-OH₂⁺-Kationen protonierten bzw. zu Me-O⁻-Anionen deprotonierten Oberflächenhydroxylgruppen (Me-OH, Me = Ba²⁺ oder Ti⁴⁺) beruhen würden [Ree95]. Als Ursache für die im Basischen positiven ζ -Potenziale ist die Readsorption von ausgelaugten Ba²⁺-Ionen anzusehen, die auf der durch deprotonierte Oberflächenhydroxylionen Me-O⁻ eigentlich negativ geladenen Partikeloberfläche readsorbieren und als potenzialbestimmende Ionen die negative Oberflächenladung überkompensieren [Ada99, Bla00-3, Pai00, Pai02].

Eine gute Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers durch die Einstellung einer hohen elektrostatischen Abstoßung über eine Anpassung des pH-Wertes zu erzielen, ist auf Grund der insgesamt zu geringen ζ -Potenziale und des im Basischen vorliegenden Potenzial-Plateaus nicht

* Ohne explizite Angabe eines Vorzeichens beziehen sich gemäß der gängigen Praxis [Mül96] die Angaben von ζ -Potenzialwerten immer auf den absoluten Betrag des ζ -Potenzials, da unabhängig vom Vorzeichen ein höheres gleichsinniges ζ -Potenzial der Partikel eine höhere Partikel-Partikel-Abstoßung und damit eine verbesserte Dispergierung der Partikel in der Suspension bewirkt.

zu erwarten. Der Möglichkeit, die leicht erhöhten ζ -Potenziale im stark Sauren auszunutzen, widerspricht hierbei auch die im Sauren begünstigte Auslaugungsreaktion des BaTiO_3 -Pulvers mit der Bildung bzw. Freisetzung von Hydroxyl- (OH^-) und Ba^{2+} -Ionen (s. a. Kap. 4.1, S. 57). Um dennoch eine ausreichend gute Dispergierung des BaTiO_3 -Pulvers für die spätere Herstellung der Foliengießschlicker zu erhalten, wird der Zusatz von Dispergiermitteln notwendig, eine Vorgehensweise, die vielfach auch bei anderen keramischen Pulvern mit gutem Erfolg eingesetzt wird.

ζ -POTENZIALMESSUNGEN VON BaTiO_3 MIT DISPERGIERMITTELN

Der Zusatz des Dispergiermittels Polymethacrylat (PMAA) verändert das pH-Profil des ζ -Potenzials grundlegend. Es kann daher angenommen werden, dass sich die Moleküle der Polymethacrylsäure auf der Partikeloberfläche anlagern. Im Basischen führen die adsorbierten PMAA-Moleküle bedingt durch die deprotonierten Carbonsäure-Gruppen (Carboxylat-Gruppen) [Ces88, Jea98, Bla00] zu einem negativen ζ -Potential, während im Sauren die positiven ζ -Potenziale im Vergleich zu denen des reinen BaTiO_3 durch die adsorbierte Polymerschicht verringert sind. Die relativ konstanten ζ -Potenziale im Basischen lassen dabei auf eine nahezu vollständige Deprotonierung der Carbonsäure-Gruppen des Dispergiermittels und somit dessen maximale Dispergiereffektivität schließen. Da sich auf Grund der Reaktionen des BaTiO_3 mit Wasser (s. a. Kap. 4.1, S. 57) generell ein basischer pH-Wert einstellt, ist bei der Herstellung der Suspensionen und Schlicker eine gezielte Anpassung des pH-Wertes für die Optimierung der Dispergierwirkung nicht notwendig. Die relativ geringen Werte des ζ -Potenzials (< 15 mV) zeigen dagegen, dass der – in den rheologischen Messungen (s. Kap. 4.2.2, S. 61ff) ermittelte – gute Dispergierzustand nicht auf einem rein elektrostatischen Mechanismus beruhen kann, sondern, wie bei ähnlichen Polyelektrolyten wie PMAA bekannt, durch einen sterischen Beitrag der Polymere unterstützt wird (elektrosterischer Dispergiermechanismus) [Ces88, Che92, Jea98, Jea98-2, Bla00].

Auch beim Zusatz des Dispergiermittels Copolymer kommt es durch die Adsorption der Copolymer-Moleküle auf der Partikeloberfläche zu einer im Vergleich zum reinen BaTiO_3 veränderten pH-Abhängigkeit des ζ -Potenzials. Die Ausbildung relativ konstanter negativer Potenziale im Basischen ist auf die vollständige Deprotonierung der sauren Gruppen der Phosphorsäureestereinheiten zurückzuführen. Eine weitere Optimierung der Dispergierwirkung durch die Erhöhung elektrostatischer Abstoßungseffekte über eine pH-Wert-Anpassung ist daher nicht möglich. Die im Vergleich zum Polymethacrylat geringeren Potenzialbeträge mit weniger als 10 mV bei guter – über rheologische Messungen (s. Kap. 4.2.2, S. 61ff) nachgewiesener – Dispergierwirkung zeigen, dass der elektrostatische Beitrag nur eine untergeordnete Bedeutung bei der Dispergierung hat. Der Dispergiermechanismus kann daher als überwiegend sterisch angesehen werden und wird durch den Polyester- sowie den hydrophilen Polyetherblock (Stabilisatorblöcke) hervorgerufen, während die pigmentaffine Phosphorsäureestereinheit zur Ankopplung der Dispergiermittelmoleküle an die Partikeloberfläche dient (Ankerblock).

ζ -POTENZIALMESSUNGEN VON BaTiO_3 MIT GELÖSTEN BINDERN ALS DISPERGIERMITTEL

Auch bei den in Hinblick auf ihre Dispergierwirkung untersuchten Lösungsbindern PVA 4-88 und PVA 4-98 wird eine Veränderung der pH-Abhängigkeit des ζ -Potenzials des BaTiO_3 -

Pulvers erhalten, so dass man auf die Adsorption der PVA-Moleküle auf der BaTiO₃-Oberfläche schließen kann. Der Verlauf der Messkurven ähnelt dabei zunächst dem des reinen BaTiO₃ ohne negative ζ -Potenziale oder isoelektrischen Punkt (IEP). Die gemessenen ζ -Potenziale sind jedoch je nach pH-Wert bis auf ein Zehntel des ζ -Potentialwertes des reinen BaTiO₃ verringert, da, wie für adsorbierte Polymere bekannt, durch die adsorbierten Bindermoleküle der Abstand zwischen Partikeloberfläche und Scherebene vergrößert wird und folglich verringerte Potenzialbeträge gemessen werden (exponentielle Abnahme des Oberflächenpotenzials mit dem Abstand von der Partikeloberfläche, s. Grundlagen Kap. 2.4, S. 17) [Foi83, Che92, Pai03]. Der Dispergiermechanismus der Bindermoleküle ist somit auf Grund der sehr geringen Potenzialwerte und der fehlenden funktionellen Gruppen als rein sterisch anzusehen, so dass eine Optimierung der Dispergierwirkung mittels pH-Wert-Variation nicht erreicht werden kann.

4.2.2 Aussagen über die Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers und die Wirksamkeit der Dispergiermittel an Hand rheologischer Messungen

Die ζ -Potentialmessungen haben zunächst gezeigt, dass sowohl die Dispergiermittel Polymethacrylat und Copolymer als auch die beiden Lösungsbinder PVA 4-88 und PVA 4-98 auf den BaTiO₃-Partikeloberflächen adsorbieren. Über die dadurch aufgebauten elektrosterischen bzw. sterischen Abstoßungspotenziale ist prinzipiell eine gute Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers möglich. Eine ausreichend gute elektrostatische Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers ohne zusätzliche Dispergieradditive ist dagegen auf Grund zu geringer ζ -Potentialwerte nicht zu erwarten.

Für die Einsatzmöglichkeit der Dispergieradditive beim Foliengießen muss im Folgenden an Hand rheologischer Messungen ihre Effektivität und Wirksamkeit in konzentrierten Suspensionen bestätigt und ihre jeweilige Optimumskonzentration ermittelt werden. Eine gezielte pH-Wertanpassung ist dabei nicht notwendig, da sich durch die Reaktionen des BaTiO₃-Pulvers mit Wasser bereits ein basischer pH-Wert in der Suspension einstellt (pH > 10), bei dem die Dispergieradditive ihre maximale Dispergierwirkung aufweisen.

BATiO₃ OHNE DISPERGIERMITTEL

Suspensionen des reinen BaTiO₃-Pulvers (ohne Dispergiermittel) in Wasser zeigten schon bei geringen Feststoffkonzentrationen von < 20 Vol.% einen pastösen Charakter, der auf der unzureichenden elektrostatischen Dispergierung des Pulvers beruht (s. a. Abb. 4-3). Eine Verbesserung des Dispergierzustandes durch die Einstellung eines sauren bzw. neutralen pH-Wertes ist auf Grund der verringerten ζ -Potenziale des BaTiO₃ im neutralen pH-Bereich und den im Säuren und Neutralen verstärkt ablaufenden Reaktionen des BaTiO₃-Pulvers mit dem wässrigen Lösungsmittel nicht vorgenommen worden. Eine Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers muss somit mit Hilfe von Dispergiermitteln wie dem elektrosterischen Polymethacrylat und dem sterischen Copolymer oder gelösten PVA-Bindermolekülen erfolgen.

BATiO₃ MIT DISPERGIERMITTELN

In den Diagrammen von Abb. 4-4 sind exemplarisch die Viskositätskurven für drei unterschiedliche Dispergiermittelkonzentrationen (Unterdosierung, optimale Konzentration und

Überdosierung) des elektrosterischen Polymethacrylat (PMAA) sowie des sterischen Copolymeren (CoPo) bei einem BaTiO₃-Feststoffgehalt von 30 Vol.% dargestellt.

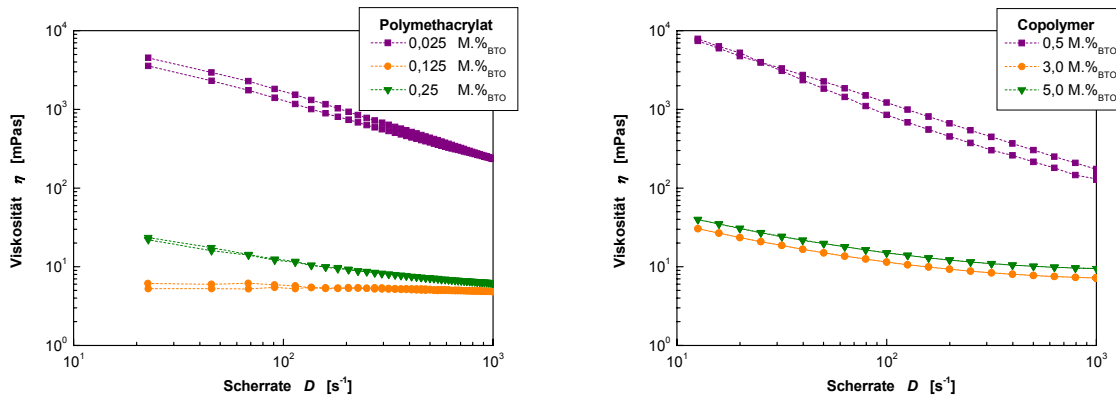


Abb. 4-4 Viskositätskurven von Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 30 Vol.% BaTiO₃ bei drei Konzentrationen an Dispergiermittel Polymethacrylat PMAA (links) bzw. Copolymer CoPo (rechts).

■ Unterdosierung → stark strukturviskos und hohes Viskositätsniveau. ● optimale Dispergiermittelkonzentration → geringe Viskositäten und nahezu Newton'sches Fließverhalten. ▼ Überdosierung → Viskositätsanstieg durch nicht adsorbierte Dispergiermittelpolymere.

Die aus den Viskositätskurven ermittelten Strukturviskositätsindizes SVI^* sowie die diesen zu Grunde liegenden Viskositätswerte bei einer Scherrate D von 45 bzw. 50 und 1000 s⁻¹ sind für alle untersuchten Dispergiermittelkonzentrationen in Abb. 4-5 für die Dispergiermittel Polymethacrylat PMAA (links) sowie Copolymer CoPo (rechts) zusammengefasst.

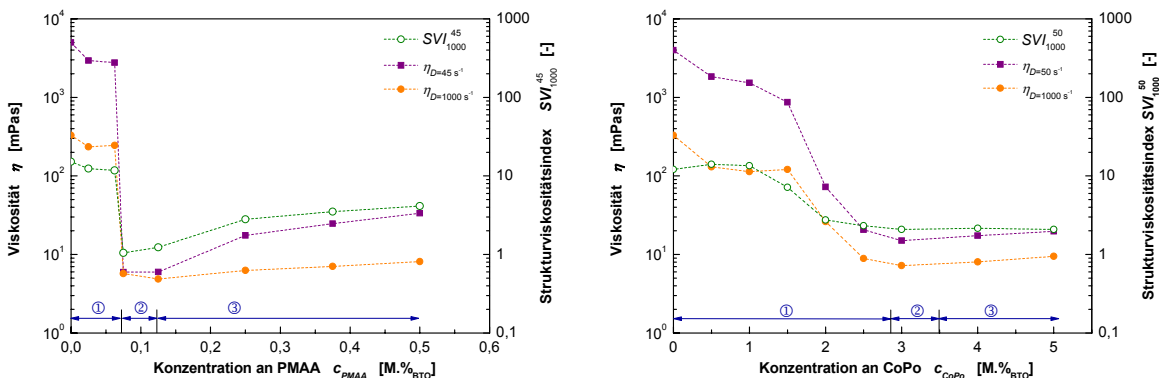


Abb. 4-5 Verlauf der rheologischen Kennwerte (KW) – des Strukturviskositätsindex SVI (bezogen auf die Viskositätswerte bei $D = 45$ bzw. 50 und 1000 s⁻¹) und der entsprechenden Viskositätswerte – in Abhängigkeit von der Dispergiermittelkonzentration an Polymethacrylat PMAA (links) und Copolymer CoPo (rechts) bei Suspensionen mit 30 Vol.% BaTiO₃.

Der Verlauf der KW zeigt drei Bereiche: ① hohe KW wegen Agglomeraten auf Grund von unzureichender Dispergierung und Bridging-Flokkulation. ② minimale KW da optimale Dispergierung des Pulvers. ③ ansteigende KW auf Grund von Anreicherung von nicht adsorbierten Dispergiermittelmolekülen im Lösungsmittel und einer Zunahme der Elektrolytkonzentration im Wasser.

Die Viskositätskurven des elektrosterischen Dispergiermittels Polymethacrylat weisen bis zu einer Grenzkonzentration von 0,075 M.%_{BaTiO₃} PMAA einen stark strukturviskosen Verlauf

* Definition des Strukturviskositätsindex SVI , s. Tab. 2-1, S. 34

($SVI \gg 1$) mit hohem Viskositätsniveau auf. Im Konzentrationsbereich zwischen 0,075 und 0,125 M.%_{BTO} PMAA sind die Viskositätskurven dagegen nahezu unabhängig von der Scherrate und mit einem Strukturviskositätsindex von $SVI \approx 1$ als Newtonsch zu bezeichnen. Eine weitere Erhöhung der Konzentration an Polymethacrylat bewirkt dann wiederum eine leichte Zunahme der Viskositätswerte und des strukturviskosen Fließverhaltens ($SVI > 1$). Gemäß den in den Grundlagen gegebenen Erläuterungen, wonach sich gut dispergierte Suspensionen durch niedrige Viskositäten und Strukturviskositäten auszeichnen, kann somit im Bereich von ca. 0,1 M.%_{BTO} PMAA von einer optimalen Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers ausgegangen werden.

Im Fall des sterischen Copolymeren zeigen dagegen die Viskositätskurven bis zu einer Konzentration von ≈ 3 M.%_{BTO} hohe Viskositätswerte mit stark strukturviskosem Fließverhalten ($SVI \gg 1$) und Hystereseeffekten. Ab einer Konzentration von 3 M.%_{BTO} Copolymer sind die Suspensionen niedrigviskos und weisen nur noch eine geringe Strukturviskosität auf. Da eine weitere Erhöhung der Konzentration an Copolymer wieder zu einem leichten Anstieg im Viskositätsniveau führt, ist für die Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers mit dem sterischen Dispergiermittel Copolymer eine Konzentration im Bereich von 3 M.%_{BTO} als optimal anzusehen.

Die Viskositätskurven der Suspensionen lassen sich somit für beide Dispergiermittel in Abhängigkeit von der Dispergiermittelkonzentration in drei für keramische Suspensionen typische Bereiche (Unterdosierung ①, optimale Dispergiermittelkonzentration ② und Überdosierung ③) einteilen (s. Abb. 4-5) [Ces88, Fue88, Zup98, Kis99].

Bei Unterdosierung ① ($< 0,75$ M.%_{BTO} PMAA bzw. < 3 M.%_{BTO} CoPo) ist die Konzentration und Dichte der auf den Pulveroberflächen adsorbierten Dispergiermittelmoleküle zu gering, um eine ausreichend große sterische bzw. elektrosterische Abstoßungskraft gegen die Agglomerationsneigung (attraktive van der Waals-Kräfte) der Pulverteilchen aufzubauen. Außerdem kann es bei geringen Konzentrationen an Dispergiermittel zu einer als Bridging-Flokkulation (s. a. Abb. 2-11e, S. 24) bezeichneten Destabilisierung der Suspension kommen. Die Dispergiermittelmoleküle adsorbieren dabei gleichzeitig auf den Oberflächen mehrerer BaTiO₃-Teilchen, so dass diese zu einem relativ festen Teilchenverbund (Flokkulat oder auch Agglomerat) verbunden werden. Unabhängig von der Ursache der Agglomerate bzw. Flokkulate werden die Viskositätskurven der Suspensionen durch sie deutlich erhöht, da ein Teilchenkonglomerat im Vergleich zu den vereinzelt Teilchen der äußeren Schereinwirkung einen erhöhten Fließwiderstand entgegenstellt [Ree95, Bar98]. Die bei diesen Viskositätskurven mit steigender Scherrate auftretende Verringerung der Viskosität (Strukturviskosität) ist hierbei auf das mit der Scherbelastung zunehmende Aufbrechen der Agglomerate – abhängig von der Agglomeratfestigkeit mit steigender Scherbelastung – zu kleineren Einheiten zurückzuführen, die dann einen geringeren Fließwiderstand aufweisen und damit zu einer geringeren Viskositätserhöhung führen. Zusätzlich wird das in den Agglomeraten gebundene Lösungsmittel freigesetzt, wodurch der effektive Volumengehalt des Feststoffs und somit die Viskosität der Suspension verringert wird [Sac86, Kha88, Hel96, Jea98].

Im Bereich der jeweiligen Optimumskonzentrationen an PMAA bzw. Copolymer ② ist dagegen eine ausreichend große Menge an Polymer vorhanden, um die Oberflächen der Pulverteilchen mit adsorbierten Dispergiermittelmolekülen zu sättigen, so dass ein effektiver Schutz gegen eine Pulveragglomeration aufgebaut ist und auch eine Bridging-Flokkulation unwahr-

scheinlich wird. Die gut dispergierten Pulverteilchen liegen vereinzelt (nicht agglomeriert) im Lösungsmittel vor und stellen dadurch einen minimalen Fließwiderstand dar, so dass die Viskositätskurven der Suspensionen niedrige Viskositätswerte aufweisen. Die leichte Strukturviskosität der Suspension mit Copolymer ist hierbei auf eine sehr geringe Pulverflokulation (2. Minimum in der Wechselwirkungspotenzialkurve, s. Abb. 2-10, S. 21) zurückzuführen, die aber wegen der nur schwachen Bindungskräfte der Flokkulate für das Foliengießen als unproblematisch angesehen werden kann [Hel96].

Bei Überschreiten ③ der jeweiligen Sättigungskonzentration (optimale Dispergiermittelkonzentration) ist eine weitere Adsorption von Dispergiermittelmolekülen auf Grund von sterischen Effekten bzw. einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den einzelnen Molekülen durch die deprotonierten und damit negativ geladenen Säuregruppen nicht mehr möglich. Die bei Überdosierung überschüssigen Dispergiermittelmoleküle müssen sich im Lösungsmittel anreichern und führen dort einerseits auf Grund ihres makromolekularen, polymeren Aufbaus zu einer Erhöhung der Viskosität [Ces88]. Andererseits wird durch die große Konzentration an negativen Ladungen und die dadurch aufgebauten Abstoßungskräfte die Steifigkeit der Suspension erhöht, was sich ebenfalls in einem Anstieg der Viskosität äußern kann. Ein weiterer viskositätserhöhender Effekt kann sich auch dadurch ergeben, dass mit steigendem Dispergiermittelgehalt die Elektrolytkonzentration im Wasser erhöht wird, wodurch die elektrostatische Komponente der elektrosterischen Dispergiermechanismen in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt und damit die Stabilisierung der Suspension verschlechtert wird [Kri98-2].

Die sehr unterschiedlichen Werte der Optimumskonzentration der beiden Dispergiermittel – 0,1 M.%_{BTO} bei PMAA und 3 M.%_{BTO} bei Copolymer – beruhen dabei auf den für die unterschiedlichen Dispergiermechanismen typischen Adsorptionskonformationen der Polymere.

Im Fall des Polymethacrylats liegen die Moleküle auf Grund der im Basischen negativ geladenen Carboxylat-Gruppen (deprotonierte Carbonsäure-Gruppen) und der damit verbundenen gegenseitigen Abstoßung (sowohl zwischen den Molekülen als auch zwischen den einzelnen Segmenten eines Polymers) in einer relativ gestreckten Konformation vor [Eli81]. Sie lagern sich daher in relativ flacher Form (vorwiegend "Trains" bzw. flache "Loops") und auch nur geringer Konzentration auf der Pulveroberfläche an, wodurch sich eine dünne, negativ geladene (zum Teil durch readsorbierte Ba²⁺-Ionen kompensierte) Polymerschicht mit geringer Polymerkonzentration ausbildet [Stu86, Ces88, Che92]. Die gemäß den rheologischen Ergebnissen gute Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers kann somit wegen der kleinen ζ -Potenziale von < 15 mV und der geringen Menge an adsorbiertem Polymer weder auf einen rein elektrostatischen noch auf einen rein sterischen Dispergiermechanismus zurückgeführt werden. Sie muss daher auf einer sich ergänzenden Wirkung der beiden Mechanismen beruhen, die als elektrosterische Dispergierung bezeichnet wird und bereits erfolgreich bei der Dispergierung anderer Pulver zum Einsatz kommt [Ces88, Jea98, Pai99]. Die Effektivität dieses Dispergiermechanismus ist dabei auch darauf zurückzuführen, dass die durch die Polymermoleküle aufgebrachte negative Ladung trotz der flachen "Loops" nicht direkt auf der Partikeloberfläche, sondern wegen der sterischen Ausdehnung der adsorbierten Polymere in einer vom Partikel weiter entfernten Ebene vorliegt, in der die van der Waals-Anziehung bereits verringert ist [Foi83, Che92].

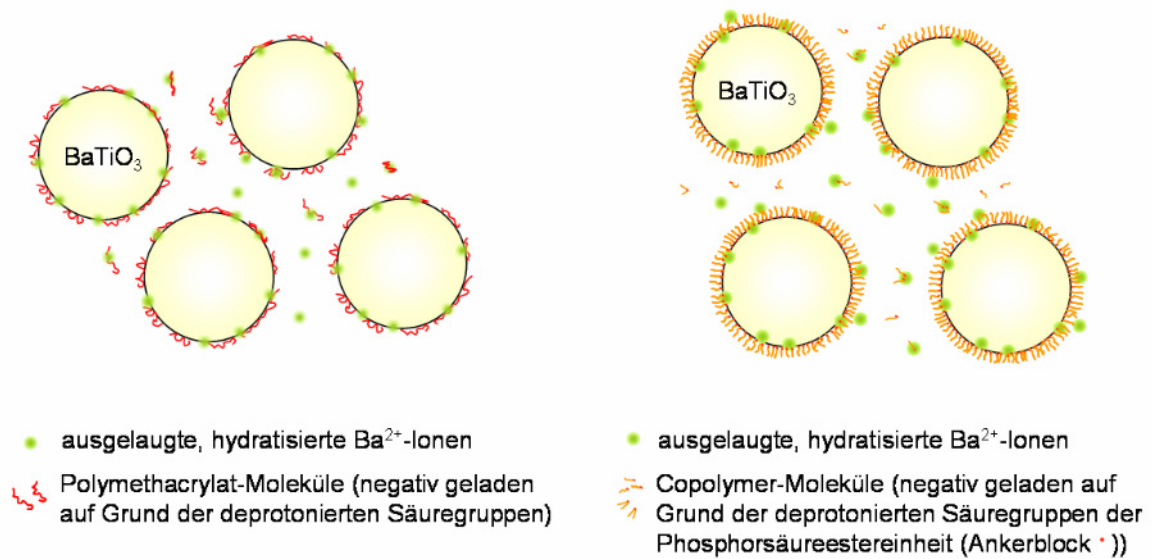


Abb. 4-6 Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers in Suspensionen mit den beiden Dispergiermitteln Polymethacrylat PMAA (links) und Copolymer CoPo (rechts) bei optimaler Dispergiermittelkonzentration.

links: Auf Grund der elektrostatischen Abstoßung der deprotonierten PMAA-Moleküle lagern sich diese in relativ flacher Konformation (Segment-Segment-Abstoßung) und geringer Konzentration auf den BaTiO₃-Oberflächen an. Die gute Dispergierwirkung wird durch die Kombination sterischer und elektrostatischer Dispergiermechanismen erreicht.

rechts: Die CoPo-Polymere adsorbieren in einer dichten Schicht auf den BaTiO₃-Partikeln, so dass eine effektive sterische Schutzschicht aufgebaut und somit eine Pulver-Agglomeration verhindert wird.

Beim Copolymer ist dagegen auf Grund der deutlich höheren Optimumskonzentration und des noch geringeren ζ -Potenzials < 10 mV von einem vorwiegend sterischen Dispergiermechanismus auszugehen. Die Dispergiermittelmoleküle sind in einer viel dichteren und dickeren Polymerschicht auf den Pulveroberflächen adsorbiert, wobei die sauren, pigmentaffinen Gruppen der Phosphorsäureestereinheit zur Adsorption auf der Pulveroberfläche dienen (Ankerblock) und somit nur einen geringen elektrostatischen Beitrag zur Dispergierung und der gegenseitigen Abstoßung zwischen den Pulverteilchen beitragen. Der Polyester- sowie der hydrophile Polyetherblock der CoPo-Moleküle reichen dagegen in das Lösungsmittel hinein und bauen auf Grund der hohen Adsorptionsdichte eine dichte Polymerschicht auf (Stabilisatorblöcke), die eine Annäherung und Agglomeration der Pulverteilchen verhindert (sterischer Dispergiermechanismus). Offensichtlich ist die Dicke der Polymerschicht auf Grund des geringen Molekulargewichtes (1.800 g/Mol) aber nicht groß genug, um eine vollständige Dispergierung der Pulverteilchen zu erzielen. Die Teilchen können somit geringfügig flokkulieren, was sich bei den Viskositätskurven in der leichten Strukturviskosität äußert, jedoch für das Foliengießen als unproblematisch angesehen werden kann, da die Flokkulate unter geringer Belastung aufbrechen.

Als Adsorptionsstellen für die deprotonierten und damit negativ geladenen Säuregruppen der Dispergiermittelmoleküle kommen bei beiden Dispergiermitteln auf Grund der im Basischen eigentlich negativ geladenen BaTiO₃-Pulveroberfläche (zu MeO⁻ deprotonierte MeOH-Gruppen) zwei Möglichkeiten in Frage. Zum einen können die auf der Partikeloberfläche reabsorbierten Ba²⁺-Ionen als Kopplungsglied zwischen Partikeloberfläche (MeO⁻-Gruppen)

und deprotonierten Säuregruppen der Dispergiermittel dienen [Foi83, Pai03]. Zum anderen liegen aber auch trotz des basischen pH-Wertes positiv geladene Minoritätsladungen in Form von Me-OH_2^+ -Gruppen auf der Pulveroberfläche vor, die als Adsorptionsstellen zur Verfügung stehen [Ces88, Jea98] und die Verankerung der Dispergiermittelmoleküle ermöglichen.

Die Wirksamkeit der Dispergiermittel zeigt sich auch in der Anordnung der BaTiO_3 -Partikel nach dem Trocknen der Suspensionen. Dies ist exemplarisch an Hand von REM-Aufnahmen getrockneter Suspensionstropfen ohne Dispergiermittel (a) sowie mit Polymethacrylatkonzentrationen von 0,05 M.% $_{\text{BTO}}$ (Unterdosierung an PMAA; b) und 0,125 M.% $_{\text{BTO}}$ (optimale PMAA-Konzentration; c) und 3 M.% $_{\text{BTO}}$ CoPo (optimale CoPo-Konzentration; d) in Abb. 4-7 zu sehen. Die bei Unterdosierung an CoPo vorliegende Partikelformation entspricht dabei jener ohne Dispergiermittel bzw. jener bei Unterdosierung an PMAA und ist daher nicht gesondert dargestellt.

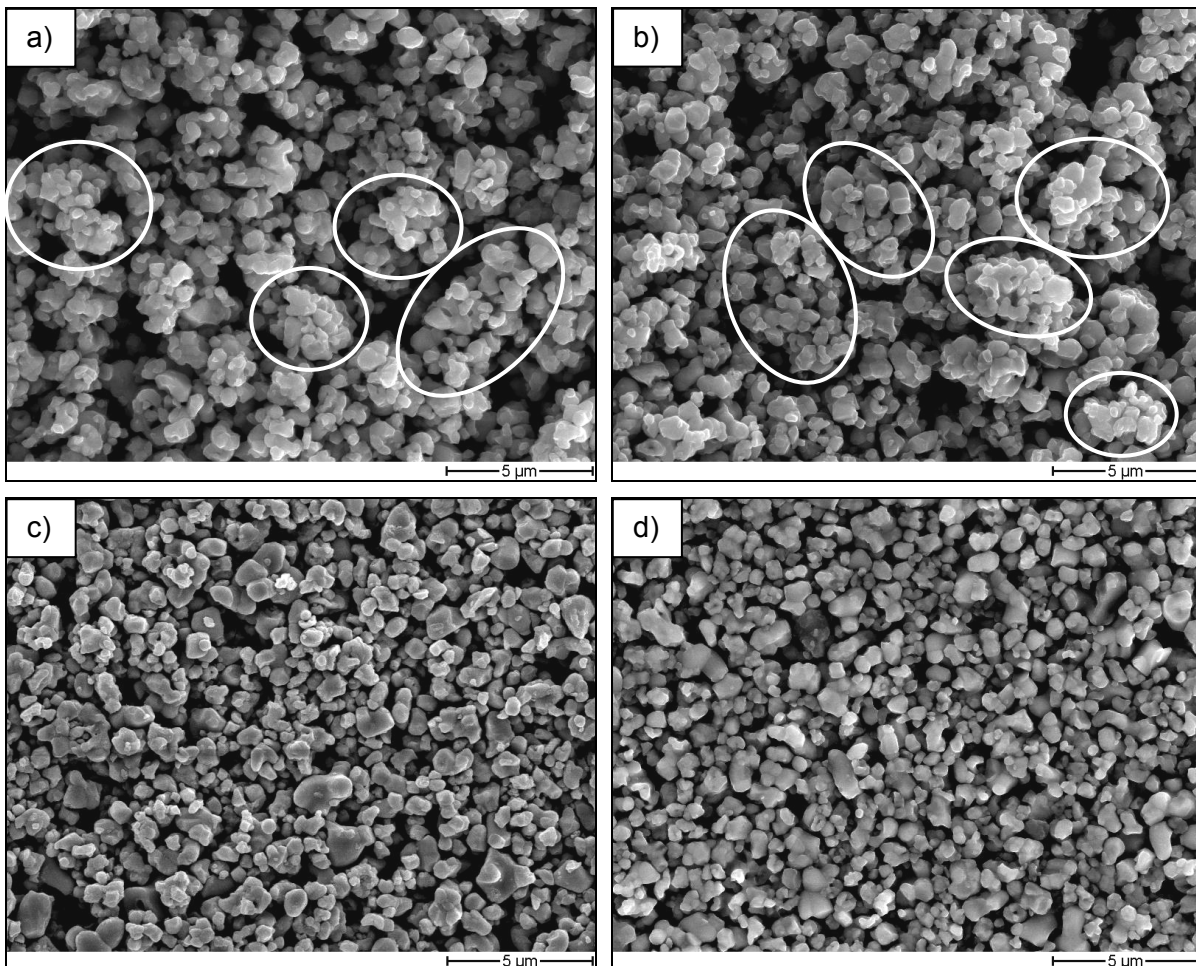



Abb. 4-7 REM-Aufnahmen von getrockneten Suspensionstropfen mit:

- Agglomeraten () auf Grund einer unzureichenden Dispergierung wegen fehlendem Dispergiermittel (a) bzw. einer Unterdosierung an PMAA (b; 0,05 M.% $_{\text{BTO}}$);
- vereinzelt, gut dispergierten BaTiO_3 -Teilchen bei optimaler Konzentration an PMAA (c; 0,125 M.% $_{\text{BTO}}$) bzw. CoPo (d; 3,0 M.% $_{\text{BTO}}$).

Im Fall einer optimalen Dispergiermittelkonzentration (Abb. 4-7c: 0,125 M.% $_{\text{BTO}}$ PMAA sowie d: 3 M.% $_{\text{BTO}}$ CoPo) liegen die Pulverteilchen vereinzelt sowie mit hoher Packungsdichte und somit gut dispergiert vor. Die gemäß der rheologischen Messungen bei optimaler Disper-

giermittelkonzentration an CoPo auftretende schwache Flokkulation führt hierbei entsprechend der REM-Aufnahme nicht zu verringerten Pulverpackungsdichten, so dass diese für das Foliengießen als unproblematisch angesehen werden kann. Ohne Dispergiermittel (Abb. 4-7a) bzw. bei zu geringen Konzentrationen an Dispergiermittel (Abb. 4-7b: 0,05 M.%_{BTO} PMAA) kommt es dagegen zur Bildung von Agglomeraten, die zueinander nur eine geringe Packungsdichte einnehmen. In Grünfolien würden diese Agglomerate Inhomogenitäten darstellen, die zu Fehlern beim Laminieren und Sintern führen und daher durch eine gute Dispergierung bei der Schlickerherstellung (optimale Dispergiermittelkonzentration) vermieden werden müssen [Hel96].

BaTiO₃ MIT PVA-BINDERN

Gemäß den ζ -Potenzialmessungen (Abb. 4-3, S. 59) adsorbieren auch die Polymere der Lösungsbinder PVA 4-88 bzw. PVA 4-98 auf den Oberflächen des BaTiO₃-Pulvers und können somit über einen sterischen Dispergiermechanismus zur Stabilisierung des Pulvers beitragen. Ob die dadurch aufgebaute sterische Stabilisierung ausreicht, um eine gute Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers in Foliengießschlickern mit erhöhten Feststoffgehalten zu gewährleisten, wurde an Hand von Feststoffkonzentrationsreihen untersucht. Gegebenenfalls könnte dann auf den Einsatz eines zusätzlichen Dispergiermittels wie PMAA und Copolymer verzichtet werden, was die Herstellung von Foliengießschlickern erheblich vereinfachen würde. Da die Konzentration des Binders in Foliengießschlickern primär unter dem Gesichtspunkt der Grünfolieneigenschaften eingestellt wird – und diese im Allgemeinen weit über der Sättigungskonzentration von PVA auf oxidischen Pulvern (wenige Zehntel mg/m²) liegt [Kha88, Laa93, Hid95, Pai03] – wurden keine PVA-Konzentrationsreihen durchgeführt, sondern eine beim Foliengießen typische Konzentration von 7,5 M.%_{BTO} Binder eingesetzt.

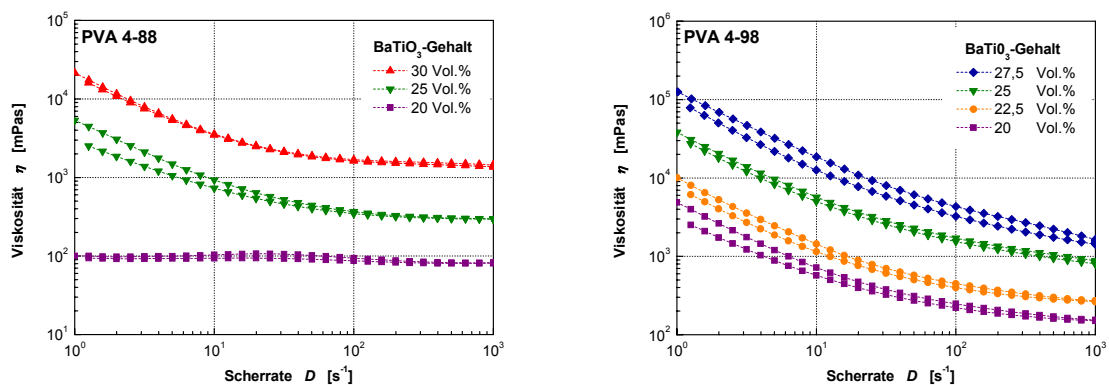


Abb. 4-8 Viskositätskurven bezüglich der Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers mit den Lösungsbindern PVA 4-88 (links) und PVA 4-98 (rechts) bei einer Binderkonzentration von 7,5 M.%_{BTO} und verschiedenen Feststoffkonzentrationen (BaTiO₃-Gehalten) in den Suspensionen.

Zunächst hat sich hierbei gezeigt, dass beiden Bindertypen (unabhängig vom Hydrolysegrad) eine dispergierende Wirkung zugeschrieben werden kann, da das Fließverhalten der Suspensionen mit PVA im Vergleich zum Fließverhalten der hoch viskosen (pastenartigen) und damit stark agglomerierten Suspensionen von reinem BaTiO₃ (ohne organische Dispergieradditive, nicht dargestellt) verbessert ist. Der Vergleich der dargestellten Viskositätskurven (Abb. 4-8) ergibt jedoch, dass die Dispergierwirkung der beiden Binder sehr unterschiedlich ist und auch vom Feststoffgehalt abhängt.

Dabei weist das bei kleinen Feststoffgehalten (20 Vol.%) vorliegende Newton'sche Fließverhalten von Suspensionen des Binders PVA 4-88 (Abb. 4-8 links) auf die prinzipiell sehr guten Dispergiereigenschaften des teilhydrolysierten Binders hin. Die Effektivität der Dispergierwirkung ist bei höheren Feststoffgehalten allerdings nicht mehr ausreichend, so dass in diesen Viskositätskurven Hystereseeffekte und Strukturviskosität vorliegen, die auf einer unzureichenden Dispergierung des Pulvers und damit verstärkter Pulverflokulation beruhen. Da die gebildeten Flokkulate aber bereits bei einer relativ geringen Scherbelastung zerstört sind – die Viskositätskurven der Schlicker gehen schon bei mittleren Scherraten in ein Newtonsches Plateau über – können die Flokkulate nur eine kleine Festigkeit aufweisen.

Im Fall des vollhydrolysierten Lösungsbinders PVA 4-98 (Abb. 4-8 rechts) treten in den Viskositätskurven dagegen bereits bei niedrigen Feststoffgehalten (20 Vol.%) Hystereseeffekte und Strukturviskosität auf, so dass dessen Dispergierwirkung im Bereich des Foliengießens als generell nicht ausreichend angesehen werden muss.

Da somit einerseits gezeigt wurde, dass beide Arten von Bindermolekülen auf den BaTiO₃-Oberflächen adsorbieren und dadurch dispergierende Eigenschaften aufweisen, die beiden Binder andererseits jedoch zu Suspensionen mit sehr unterschiedlichen Fließeigenschaften führen, müssen die Unterschiede in der Dispergierwirkung auf den spezifischen Eigenschaften der jeweiligen Polymeradsorbatschicht beruhen. Ausschlaggebend für eine effektive sterische Stabilisierung ist, dass die adsorbierten Polymere eine ausreichend dicke, aber auch möglichst dicht mit Polymeren gepackte Schicht um die Pulveroberfläche aufbauen [Nap83, Isr92]. Die Polymerschicht wird dabei sowohl von der adsorbierten Menge als auch vom Molekulargewicht (Moleküllänge) sowie der Konformation (charakterisiert durch den Fadenendenabstand bzw. den Flory-Radius) der Bindermoleküle bestimmt.

Geht man von einer effektiven Reichweite der van der Waals-Anziehung von ≈ 5 nm aus [Nap83], so kann die Dicke der durch die beiden eingesetzten PVA-Binder aufgetragenen

Polymerschicht – abgeschätzt über $\left\langle r^{-2} \right\rangle^{1/2}$ – von 7,7 nm bei PVA 4-88 ($M_W \approx 31.000$ g/Mol,

$n_M \approx 630$) bzw. 7,5 nm bei PVA 4-98 ($M_W \approx 27.000$ g/Mol, $n_M \approx 600$) als hinreichend für den Aufbau einer ausreichend dicken Polymerschicht angesehen werden[†]. Da auch von anderen Arbeiten bekannt ist, dass durch PVA-Binder mit einem Molekulargewicht von > 20.000 g/Mol eine effektive sterische Stabilisierung erreicht werden kann [Kha88] muss die ungenügende Dispergierung der Pulverteilchen bei erhöhten Feststoffgehalten auf einer zu geringen Menge an adsorbierten Bindermolekülen beruhen.

Da Bindermoleküle von teilhydrolysiertem PVA generell eine größere Neigung zur Adsorption auf anorganischen Oberflächen zeigen als die von vollhydrolysiertem PVA [Tad78, Kil88

* Die Größe eines Polymerknäuels von unverzweigten Polymeren im Theta-Zustand kann näherungsweise über den mittleren Fadenendenabstand $\left\langle r^{-2} \right\rangle^{1/2} = l \cdot \sqrt{n_M}$ beschrieben werden (s. a. S.22ff). Für die Bindungslänge l der PVA-Monomere wurde dabei der doppelte Wert einer CH₂-CH₂ Bindung von 0,154 nm angenommen [Ree95].

† Die wahre Ausdehnung der Polymerschichtdicke beträgt in Wasser auf Grund einer Aufschwellung der Polymerknäuel und der Polymer-Polymer-Abstoßung (\rightarrow kein Theta-Zustand) meist ein Vielfaches des mittleren Fadenendenabstandes [Isr92].

Laa93, Laa93-2], kann die deutlich bessere Dispergierwirkung des Binders PVA 4-88 auf eine dichtere Schicht an adsorbierten Bindermolekülen zurückgeführt werden. Die auf der Partikeloberfläche adsorbierten Polymerknäuel von PVA 4-88 gewährleisten bei geringen Feststoffgehalten zunächst eine ausreichend effektive Dispergierwirkung, um zwischen zwei sich aufeinander zu bewegendem Teilchen eine rücktreibende Kraft aufzubauen und deren Agglomeration zu verhindern. Bei erhöhten Feststoffgehalten ist die Dicke bzw. Dichte der Polymerschicht dagegen offensichtlich nicht mehr groß genug, um zu verhindern, dass Teilchen, die auf Grund von Mehrteilcheneffekten zusammengedrückt werden, in das sekundäre Minimum der Wechselwirkungspotenzialkurve geraten und Flokkulate bilden.

Die Festigkeit dieser Flokkulate ist dabei zwar einerseits groß genug, um zu verhindern, dass sich die einzelnen Teilchen trotz ihrer Brown'schen Molekularbewegung wieder voneinander lösen. Andererseits ist sie im Vergleich zur Festigkeit von Agglomeraten jedoch so gering, dass die Flokkulate schon bei geringer Scherbelastung aufgebrochen werden und somit die Viskositätskurven ein ausgeprägtes Newton'sches Plateau im Bereich mittlerer bis hoher Scherraten aufweisen.

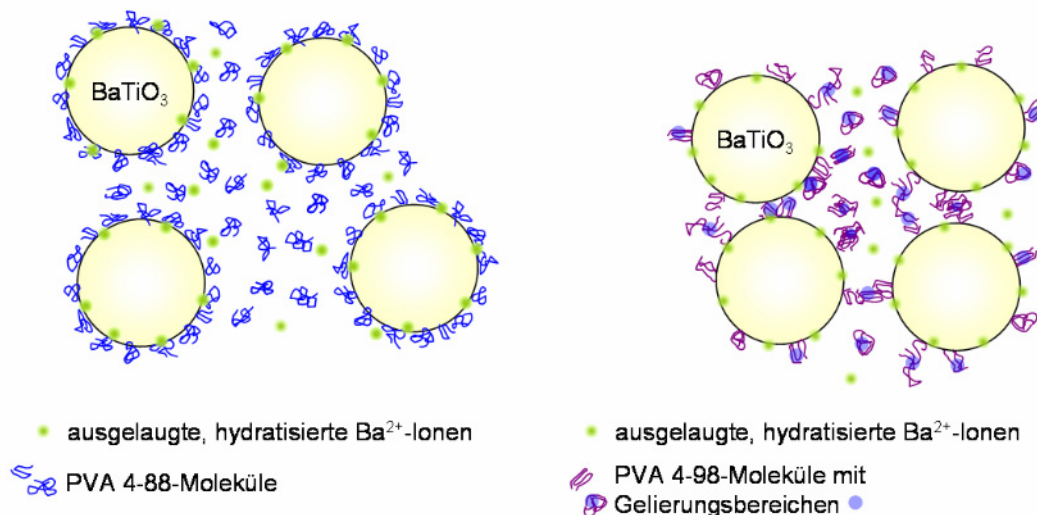


Abb. 4-9 Dispergierung der BaTiO₃-Partikel mit den Lösungsbindern PVA 4-88 (teilhydrolysiert) und PVA 4-98 (vollhydrolysiert) bei geringer Feststoffkonzentration (20 Vol.%).

links: Die PVA 4-88-Polymere adsorbieren in einer ausreichend großen Menge auf den BaTiO₃-Oberflächen und bauen eine genügend dicke und dichte sterische Schutzschicht auf, die (bei geringen Feststoffgehalten) eine Agglomeration der BaTiO₃-Partikel verhindert.

rechts: Die Affinität der PVA 4-98-Polymere zur Partikeloberfläche ist zu gering, um eine effektive sterische Stabilisierung der BaTiO₃-Partikel zu gewährleisten, so dass eine Pulver-Agglomeration nicht verhindert werden kann. Zusätzlich kann auf Grund der geringen Adsorptionsdichte Bridging-Flokkulation vorliegen.

Im Fall des vollhydrolysierten PVA 4-98 ist dagegen auf Grund der schwächeren Adsorptionsneigung der Polymere sowohl die Konzentration an Polymermolekülen als auch die Anzahl der Adsorptionsstellen auf der Partikeloberfläche pro Molekül geringer. Die Dichte der aufgebauten Adsorbatschicht ist somit auch bei niedrigen Feststoffgehalten nicht ausreichend, um eine effektive Dispergierung der Pulverteilchen zu gewährleisten. Vielmehr kann es auf Grund der geringen Adsorptionsdichte auch zu einer Agglomeration des Pulvers über Bridging-Flokkulation kommen. Unabhängig von der Ursache stellen die vorliegenden Ag-

glomerate einen erhöhten Fließwiderstand bei den Viskositätsmessungen dar, der jedoch wegen der mit steigender Scherbelastung zunehmend aufgebrochenen Agglomerate geringer wird. Folglich weisen die Viskositätskurven eine starke Strukturviskosität sowie erhöhte Viskositätswerte bei kleinen bis mittleren Scherraten auf. Ein weiterer Beitrag zur Strukturviskosität der Suspensionen tritt bei den vollhydrolysierten PVA-Bindern durch die Gelierung des Binders auf, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen von nebeneinander liegenden Polymerketten entsteht. Der strukturviskositätserhöhende Effekt wird dabei weiter verstärkt, wenn die Gelierung auch zwischen adsorbierten und in der Lösung vorliegenden Molekülen stattfindet, so dass ein interpartikuläres Netzwerk aufgebaut wird.

Als treibende Kraft für die Verankerung der PVA-Moleküle auf den BaTiO₃-Oberflächen wird allgemein eine Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Polymer und Partikeloberfläche angenommen [Tad78, Laa93, Cro90]. Elektrostatische Anziehungskräfte wie bei Polyelektrolyten sind dagegen nicht zu erwarten, da es bei PVA erst bei pH-Werten > 12 zu einer Ionisierung über Deprotonierung der Hydroxylgruppen kommt [Pai03]. Der Einfluss der im Basischen deprotonierten Oberflächenhydroxylgruppen des BaTiO₃-Pulvers sowie die Bedeutung der ausgelaugten und readsorbierten Ba²⁺-Ionen ist jedoch noch nicht ausreichend geklärt. Auch die Ursache für die stärkere Adsorptionsneigung teilhydrolysierter PVA-Moleküle auf den Pulveroberflächen ist nicht bekannt. Als entscheidender Einflussfaktor wird aber der erhöhte Anteil an Acetat-Gruppen angesehen. Diese führen einerseits auf Grund ihres im Vergleich zu den Alkoholgruppen hydrophoberen Charakters zu einer geringeren Löslichkeit der Bindermoleküle in Wasser (→ verstärkte Tendenz zur Adsorption) [Tad78, Eli81] und ermöglichen andererseits spezifische Wechselwirkungen mit den Oberflächengruppen des BaTiO₃-Pulvers [Pai03].

Abschließend lässt sich bezüglich der als Dispergiermittel eingesetzten Lösungsbinder PVA 4-88 und PVA 4-98 zusammenfassen, dass die sterische Dispergierwirkung der adsorbierten PVA-Moleküle bei beiden Bindern nicht effektiv genug ist, um die Pulverteilchen in Foliengießschlickern mit typischen Feststoffgehalten > 20 Vol.% zu dispergieren. Für die im Folgenden durchgeführte Schlickerentwicklung müssen daher zusätzlich Dispergiermittel wie Polymethacrylat oder Copolymer zur Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers eingesetzt werden. Gegen den Verzicht auf ein Dispergiermittel spricht im Weiteren, dass Grünfolien, die aus entsprechenden Schlickern hergestellt wurden, unabhängig vom Feststoffgehalt und Dispergiermittel sehr inhomogen aussehen und große Bereiche (1 - 2 cm²) mit stark unterschiedlicher Dicke und Packungsstruktur aufweisen. Aus diesen Gründen und da der Bindergehalt der Schlicker nicht unter dem Gesichtspunkt der Partikeldispergierung, sondern in Hinblick auf die Grünfolieneigenschaften festgelegt werden muss, ist auch nicht weiter vertiefend untersucht worden, in wie weit noch höhere Konzentrationen an PVA-Binder den Dispergierzustand des BaTiO₃-Pulvers und das Fließverhalten der Suspensionen beeinflussen. Dass die Moleküle der PVA-Binder auf der BaTiO₃-Oberfläche adsorbieren und die Dispergierung der Pulverteilchen beeinflussen, zeigte sich jedoch an Hand der im Vergleich zu reinen BaTiO₃-Suspensionen verbesserten Fließigenschaften sowie den stark reduzierten

ζ -Potenzialen und muss im Rahmen der Schlickerentwicklung auch unter dem Gesichtspunkt der Co-Adsorption von Binder und Dispergiermittelmolekülen beachtet werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE ZUR DISPERGIERUNG DES BaTiO₃-PULVERS IN SUSPENSIONEN

Abschließend lassen sich die Ergebnisse der Voruntersuchungen an Suspensionen bezüglich der Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers in Wasser und des Einsatzes von Dispergiermitteln wie folgt zusammenfassen:

- BaTiO₃ verhält sich bei saurem und neutralem pH-Wert in wässrigen Lösungen nicht inert.
 - Einerseits kommt es zur Freisetzung von Ba²⁺-Ionen, die die Suspensionsstabilität beeinträchtigen und mit organischen Prozessadditiven Wechselwirkungen eingehen können.
 - Andererseits tritt eine Erhöhung des pH-Wertes der Lösung auf, so dass der "natürliche pH-Wert" von BaTiO₃-Suspensionen im Basischen (pH > 10) liegt.
- Eine elektrostatische Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers ist auf Grund zu geringer ζ -Potenziale im Basischen nicht möglich, so dass zur Pulverdispergierung der Einsatz von Dispergieradditiven notwendig wird.
- Sowohl das Dispergiermittel Polymethacrylat als auch das Dispergiermittel Copolymer adsorbieren auf der Pulveroberfläche und eignen sich auf Grund ihrer elektrostatischen bzw. sterischen Dispergiermechanismen gut zur Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers.

Die jeweilige Optimumskonzentration in den BaTiO₃-Suspensionen liegt für:

- Polymethacrylat (PMAA) im Bereich von 0,1 M.%_{BTO}
- Copolymer (CoPo) im Bereich von 3 M.%_{BTO}

Die deutlich höhere Optimumskonzentration im Fall des Copolymeren ist primär auf dessen sterischen Dispergiermechanismus und die dafür notwendige dichtere Polymerschicht auf den Pulverteilchen zurückzuführen.

- Auch die Moleküle der PVA-Binder adsorbieren auf der BaTiO₃-Oberfläche und weisen sterische Dispergiereffekte auf. Diese sind jedoch für das Foliengießen nicht ausreichend, so dass bei der Entwicklung von Foliengießschlickern nicht auf den Einsatz zusätzlicher Dispergiermittel verzichtet werden kann.

4.3 Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers in Schlickern

Die Ergebnisse der Vorversuche zur Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers in Suspensionen (Kap. 4.2, S. 58ff) haben gezeigt, dass sich sowohl das elektrostatische Polymethacrylat (PMAA) als auch das sterische Copolymer (CoPo) sehr gut zur Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers im Lösungsmittel Wasser eignen. Ob die Dispergiermittel auch in Gegenwart von Bindern, die eine wichtige Komponente in der Zusammensetzung von Foliengießschlickern darstellen, zur Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers eingesetzt werden können, muss im Folgenden für die jeweiligen Kombinationen an Binder und Dispergiermittel (im Weiteren auch

als Additivkombinationen eines Schlickers bezeichnet) überprüft werden. Die für die Suspensionen erhaltenen Optimumskonzentrationen an Dispergiermittel können hierbei als Richtwerte für die Dispergierung des Pulvers in Schlickern angesehen werden. Eine direkte Übertragung der Konzentrationswerte ist jedoch auf Grund von möglichen Wechselwirkungen zwischen dem Dispergiermittel und dem Bindersystem nicht zwangsläufig möglich [Bra85, Mor86, Lew93, Kri98-2].

Entscheidende Fragestellungen bezüglich der Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers in Schlickern, die an Hand der im Folgenden dargestellten Ergebnisse diskutiert werden, sind:

- Eignung der Dispergiermittel Polymethacrylat und Copolymer in Kombination mit den in den Schlickern eingesetzten Bindersystemen, da Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen dem Dispergiermittel und dem Bindersystem zu Unverträglichkeiten in Form von Phasentrennung, Gelierung oder Pulveragglomeration führen können und somit die entsprechende Additivkombination aus Dispergiermittel und Binder ausschließen.
- Bestimmung der Optimumskonzentration der Dispergiermittel in den Schlickern und deren Vergleich mit den in den Konzentrationsreihen der Suspensionen ermittelten Optimumswerten, da Verdrängungsprozesse auf den Pulveroberflächen auf Grund von Co-Adsorption und konkurrierendem Adsorptionsverhalten auftreten und die Dispergierung des Pulvers sowohl unterstützen als auch beeinträchtigen können.
- Analyse des Einflusses der Dispergiermittelkonzentration auf die Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten zur Beschreibung der "inneren" Struktur der Schlicker und deren Auswirkung auf die rheologischen Eigenschaften der Schlicker.

Auf Grund der hohen Empfindlichkeit rheologischer Messungen gegenüber Veränderungen im Agglomerationszustand des Pulvers im Schlicker wurden Viskositätskurven und die daraus ermittelbaren rheologischen Kennwerte (Strukturviskositätsindex* SVI_{1000}^1 sowie die diesem zu Grunde liegenden Viskositätswerte $\eta_{D=1}$ und $\eta_{D=1000}$) zur Bestimmung der optimalen Dispergiermittelkonzentrationen eingesetzt. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse dieser Viskositätsmessungen für Schlicker der unterschiedlichen Additivkombinationen bei konstanten Binder- und Feststoffgehalten (s. Abbildungsunterschriften) und variierten Dispergiermittelkonzentrationen.

Gut dispergierte Schlicker zeichnen sich hierbei ebenso wie gut dispergierte Suspensionen durch ein niedriges Viskositätsniveau, eine geringe Strukturviskosität und ein zeitunabhängiges Fließverhalten ohne Hystereseeffekte aus. Zur Beurteilung des Dispergierzustandes müssen jedoch neben den rheologischen Kenngrößen auch das Gießverhalten der Schlicker und die Qualität der gegossenen Grünfolien herangezogen werden.

4.3.1 Dispergierung von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA

Die aus den Viskositätskurven ermittelten rheologischen Kennwerte ergeben in Schlickern der Additivkombination vollhydrolysiertes PVA 4-98 – elektrosterisches Polymethacrylat

* Definition des Strukturviskositätsindex SVI, s. Tab. 2-1, S. 34.

(PMAA) bei der Variation der Konzentration des Dispergiemittels PMAA einen sehr komplexen Verlauf (Abb. 4-10).

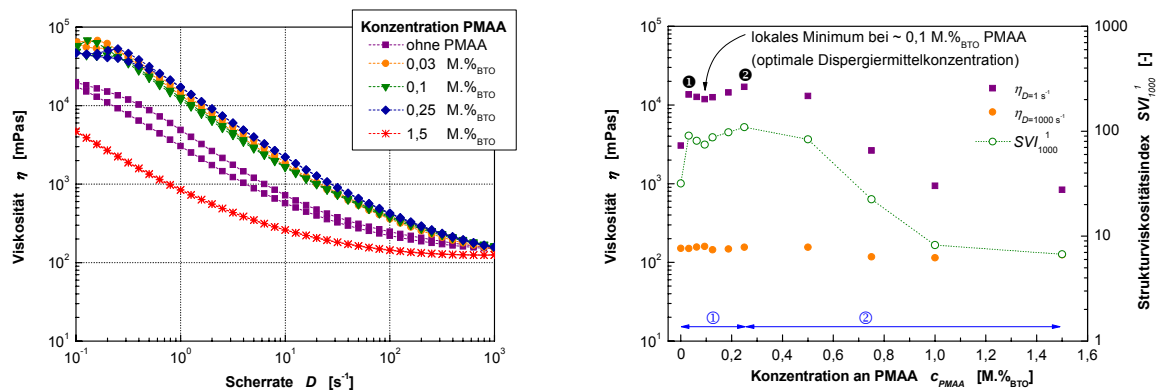


Abb. 4-10 Ausgewählte Viskositätskurven (links) und die Abhängigkeit der Strukturviskositätsindizes SVI und ihrer zu Grunde liegenden Viskositätswerte bei den Scherraten $D = 1$ und $1000 s^{-1}$ (rechts) von der Konzentration an elektrosterischem Dispergiemittel Polymethacrylat (PMAA) in Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA bei einem Binder- und $BaTiO_3$ -Gehalt von 7,5 M.%_{BTO} bzw. 20 Vol.%. Erklärung der in die Abbildung eingefügten Beschriftungen s. Text.

Ohne Polymethacrylat weist die Viskositätskurve bereits eine relativ hohe Strukturviskosität mit Hystereseeffekten auf, was auf einer unzureichenden Dispergierung des $BaTiO_3$ -Pulvers durch die Bindermoleküle beruht (s. a. Kap. 4.2.2, S. 67). Durch die Zugabe geringer Mengen an PMAA bis zu einer Konzentration von 0,25 M.%_{BTO} ① werden die Strukturviskosität der Viskositätskurven und somit die rheologischen Kennwerte noch weiter erhöht. Bei kleinen Scherraten ($< 0,5 s^{-1}$) ist in den Viskositätskurven außerdem die Ausbildung einer Fließgrenze in Form eines Viskositätsplateaus* zu erkennen [Tsc93]. Hystereseeffekte treten dagegen nicht mehr auf. Im Bereich zwischen 0,0625 und 0,25 M.%_{BTO} PMAA sind hierbei die rheologischen Kennwerte geringfügig verringert und durchlaufen ein lokales Minimum bei einer Konzentration von ca. 0,1 M.%_{BTO}, die in der Größenordnung jener der optimalen Dispergiemittelkonzentration von PMAA in den Suspensionen entspricht (s. S. 25). Oberhalb von 0,25 M.%_{BTO} PMAA ② lassen die Viskositätskurven im untersuchten Scherratenbereich keine Fließgrenzen mehr erkennen und die rheologischen Kennwerte fallen auf ein niedriges Niveau ab. Grünfolien aus Schlickern mit solch hohen Konzentrationen an PMAA sind jedoch extrem spröde, haben eine sehr geringe Festigkeit und weisen eine sehr raue und inhomogene Oberfläche auf, so dass entsprechende Schlicker nicht zum Foliengießen geeignet sind.

Auf der Basis der oben beschriebenen Ergebnisse, der Qualität der gegossenen Grünfolien und dem Vergleich mit der Optimumskonzentration von PMAA in Suspensionen kann daher trotz der hohen Strukturviskosität der Schlicker ein Wert von ca. 0,1 M.%_{BTO} PMAA als optimale Dispergiemittelkonzentration der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA festgelegt

* Das Plateau beruht auf dem Auftreten von Gleitfließeffekten (Wandgleiten). Hierbei gleitet auf Grund einer Materialfließgrenze ein Teil der Probe (Pfropfen) auf einer Fluidschicht an der Messbehälterwand oder im Inneren der Probe ab, ohne ausschließlich geschert zu werden. Nach Überschreiten des Plateaus – bei höheren Scherbelastungen – werden diese Gleiteffekte jedoch vom Scherfließen überragt und können vernachlässigt werden [Tsc93].

werden. Der Anstieg der rheologischen Kennwerte (ausgehend von 0 M.%_{BTO} PMAA) sowie deren hohes Niveau im Bereich des lokalen Minimums – dem Dispergiermittelloptimum der Additivkombination – von ca. 0,1 M.%_{BTO} PMAA sind dabei auf den Aufbau einer starken Wechselwirkungsstruktur zwischen den Schlickerkomponenten zurückzuführen, die in Abb. 4-11 schematisch skizziert ist.

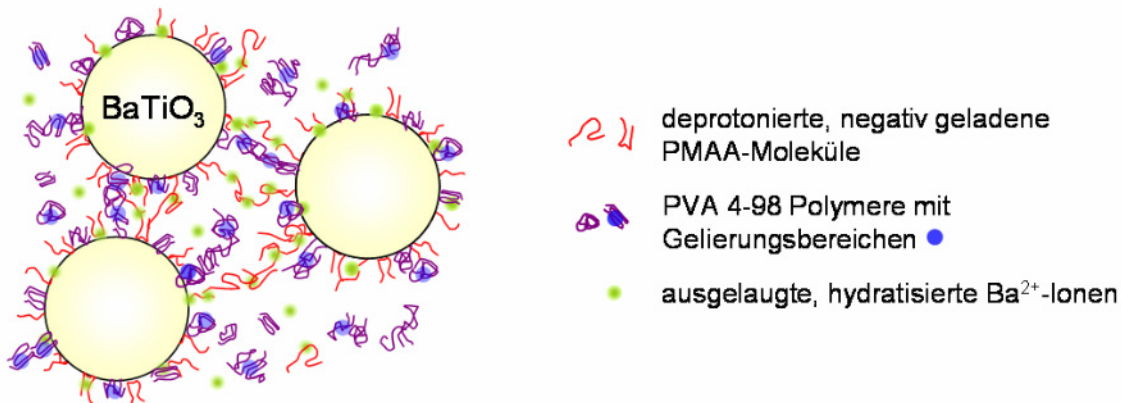


Abb. 4-11 Schematische Darstellung der abgeleiteten "inneren" Struktur von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA bei optimaler Dispergierung. Charakteristisch ist die starke interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur, die durch attraktive Wechselwirkungen zwischen adsorbierten PMAA-Molekülen und ausgelaugten Ba²⁺-Ionen aufgebaut wird, wobei nicht adsorbierte PMAA-Moleküle als Bindeglieder fungieren. Einen weiteren Beitrag zur "inneren" Struktur der Schlicker bilden die Gelierungsbereiche der adsorbierten und gelösten Moleküle des vollhydrolysierten Lösungsbinders PVA 4-98.

Bei der optimalen Dispergiermittelkonzentration von ca. 0,1 M.%_{BTO} PMAA sind sowohl Binder- als auch Dispergiermittelmoleküle auf den Pulveroberflächen adsorbiert (Co-Adsorption). Dadurch wird die für die Suspensionen typische, relativ oberflächennahe Adsorptionskonformation der PMAA-Moleküle ("Trains") verändert [Laa93, Pai03]. Die auf Grund der deprotonierten Säuregruppen negativ geladenen PMAAs weisen jetzt eine sehr offene Konformation mit weit von der Partikeloberfläche wegragenden "Tails und Loops" auf. Ausgelaugte, nicht readsorbierte Ba²⁺-Ionen können mit den negativ geladenen Säuregruppen dieser PMAA-Moleküle wechselwirken und als Bindeglied zwischen PMAA-Molekülen, die auf unterschiedlichen Pulverteilchen adsorbiert sind, sowie nicht adsorbierten PMAA-Molekülen fungieren und dadurch eine starke, interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur im Schlicker aufbauen. Ein zusätzlicher Beitrag zur Gesamtwechselwirkungsstruktur ("inneren" Struktur) des Schlickers wird durch den vollhydrolysierten PVA-Binder über die Gelierung der gelösten Bindermoleküle (Gelierungsbereiche) hervorgerufen (s. Abb. 2-8, S. 14). Da außerdem angenommen werden kann, dass auch die adsorbierten Bindermoleküle auf Grund der Co-Adsorption des Dispergiermittels ihre Konformation ändern und weiter in das Lösungsmittel hineinreichen und dadurch dort mit gelösten Bindermolekülen wechselwirken können, wird der Aufbau eines interpartikulären Netzwerkes über die Gelierung der adsorbierten und gelösten Bindermoleküle erleichtert, welches die Wechselwirkungsstruktur des Schlickers zusätzlich verstärkt.

Durch die "innere" Struktur kann der Schlicker einer äußeren Scherkraft einen hohen Widerstand entgegenbringen, was sich bei Viskositätsmessungen unter geringer Belastung (kleine Scherrate) in hohen Viskositäten und einer Fließgrenze zeigt. Mit steigender Belastung wird

die Struktur jedoch zunehmend zerstört, so dass die Viskosität der Schlicker verringert wird und sich ein strukturviskoser Viskositätsverlauf ergibt.

Bei PMAA-Konzentrationen im Bereich des ersten Maximums ❶ von 0,03 M.%_{BTO} (Abb. 4-10 rechts) tritt als weiterer, die "innere" Struktur verstärkender Effekt eine durch Bridging-Flokkulation hervorgerufene Agglomeration des Pulvers auf. Die negativ geladenen und somit lang gestreckten PMAA-Moleküle können wegen ihrer geringen Konzentration auf mehreren Pulverteilchenoberflächen adsorbieren und diese zu Flokkulaten bzw. Agglomeraten verknüpfen (Abb. 4-12). Die Flokkulate und Agglomerate werden zwar mit steigender Scherbelastung aufgebrochen, stellen dieser jedoch auch einen erhöhten Widerstand entgegen und immobilisieren einen Teil des Lösungsmittels, so dass die Viskosität des Schlickers im Bereich kleiner und mittlerer Scherraten (geringe Scherbelastung) und somit auch dessen Strukturviskosität zusätzlich erhöht ist [Ces88, Kha88].

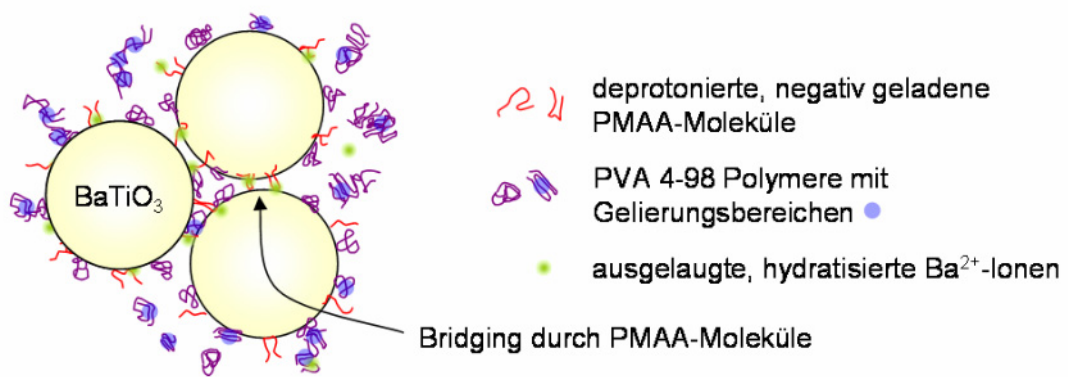


Abb. 4-12 Bridging-Flokkulation am Beispiel der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA. Auf Grund der geringen Konzentration an PMAA adsorbieren einzelne Dispergiermittelmoleküle gleichzeitig auf den Pulveroberflächen verschiedener BaTiO₃-Partikel, wodurch diese zu Flokkulaten bzw. Agglomeraten verknüpft werden.

Der Anstieg der rheologischen Kennwerte beim Übergang zum zweiten Maximum ❷ bei 0,25 M.%_{BTO} PMAA (Abb. 4-10 rechts) ist dagegen auf nicht adsorbierte Dispergiermittelmoleküle zurückzuführen, die einerseits durch ihren makromolekularen Aufbau die Viskosität der Fluidphase erhöhen und andererseits über ausgelaugte Ba²⁺-Ionen die Wechselwirkungsstruktur des Schlickers weiter verstärken. Die deutlich geringere Strukturviskosität der Schlicker mit PMAA-Konzentrationen oberhalb von 0,25 M.%_{BTO} beruht dann dagegen auf einer Schwächung der Wechselwirkungsstruktur. Wegen der hohen Konzentration an nicht adsorbierten Dispergiermittelmolekülen werden die ausgelaugten Ba²⁺-Ionen von diesen eingekapselt bzw. isoliert und können somit keine verknüpfende Wirkung zwischen den Partikeln ausüben [Ada99]. Folglich kann keine interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur ausgebildet werden (Abb. 4-13) und die rheologischen Kennwerte sind stark verringert. Gleichzeitig führt die große Konzentration an Polymethacrylatmolekülen zu einer Versprödung der organischen Binderphase, so dass die entsprechenden Grünfolien eine nur unzureichende Festigkeit aufweisen.

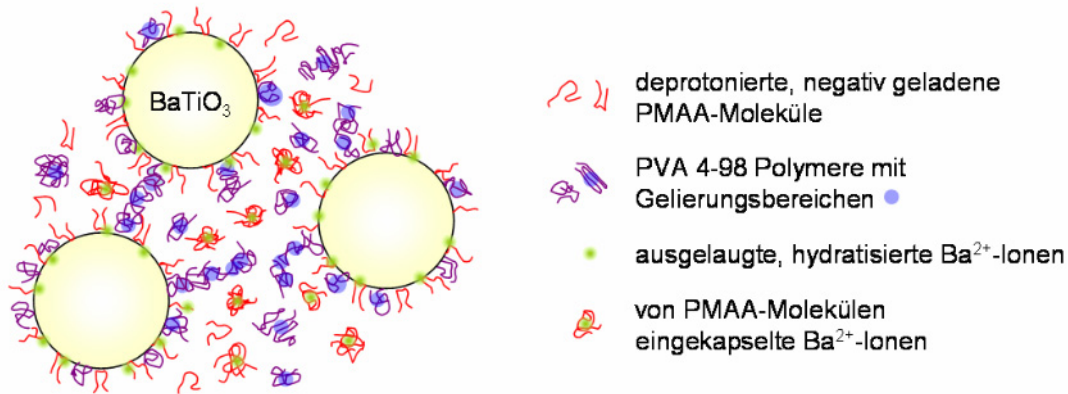


Abb. 4-13 Hohe Konzentrationen an nicht adsorbierten PMAA-Molekülen lagern sich auf Grund der elektrostatischen Anziehung um die ausgelaugten Ba²⁺-Ionen an, wodurch diese eingekapselt werden und nicht mehr für den Aufbau einer interpartikulären Wechselwirkungsstruktur im Schlicker zur Verfügung stehen.

Zusammenfassend ergibt sich somit, dass das elektrosterische Dispergiermittel PMAA auch in Kombination mit dem vollhydrolysierten Binder PVA 4-98 gut zur Deagglomeration des BaTiO₃-Pulvers geeignet ist und die Herstellung von dispergierten Foliengießschlickern dieser Additivkombination erlaubt. Als optimale Dispergiermittelkonzentration konnte ein Wert von ca. 0,1 M.%_{BTO} PMAA ermittelt werden, der gut mit dem bei den Suspensionen erhaltenen Wert übereinstimmt (s. S. 25). Trotz der guten Pulverdispergierung weisen die Schlicker im Vergleich zu den Suspensionen mit PMAA (ohne Binder PVA 4-98) jedoch stark veränderte Viskositätskurven mit ausgeprägter Strukturviskosität und einer Fließgrenze auf (vgl. Abb. 4-4, S. 62 und Abb. 4-10, S. 73). Als Ursache für dieses veränderte Fließverhalten sind allerdings keine Pulveragglomerate, sondern attraktive Wechselwirkungen zwischen adsorbierten und gelösten Dispergiermittelmolekülen sowie ausgelaugten Ba²⁺-Ionen zu sehen, die zum Aufbau einer weitreichenden interpartikulären Wechselwirkungsstruktur im Schlicker ("innere" Struktur) führen. Die Co-Adsorption von Binder- und Dispergiermittelmolekülen auf der Pulveroberfläche bedingt dabei eine Veränderung in der Konformation der adsorbierten Moleküle mit weit von der Partikeloberfläche weg reichenden "Tails" und "Loops", die den Aufbau der Wechselwirkungsstruktur ermöglichen. Außerdem trägt die Gelierung des vollhydrolysierten PVA 4-98 zur Wechselwirkungsstruktur des Schlickers bei. Diese kann aber nicht als primäre Ursache der Strukturviskosität angesehen werden.

4.3.2 Dispergierung von Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – PMAA

Die rheologischen Kennwerte (Abb. 4-14) von Schlickern der Additivkombination teilhydrolysiertes PVA 4-88 – elektrosterisches Polymethacrylat (PMAA) steigen mit zunehmender Dispergiermittelkonzentration für PMAA-Konzentrationen zwischen 0 und 0,25 M.%_{BTO} kontinuierlich an. Außerdem weisen die Viskositätskurven der entsprechenden Schlicker eine ausgeprägte Fließgrenze auf. Ab einer PMAA-Konzentration von 0,25 M.%_{BTO} liegt bei den Viskositätskurven keine Fließgrenze mehr vor und die rheologischen Kennwerte fallen, ähnlich wie bei Schlickern der Additivkombination vollhydrolysiertes PVA 4-98 – PMAA, auf ein niedriges Niveau ab (s. a. Abb. 4-10, S. 73). Grünfolien der Schlicker mit PMAA-Konzentrationen größer 0,25 M.%_{BTO} sind ebenso sehr spröde und makroskopisch inhomogen, so dass ein Einsatz dieser Schlicker trotz der niedrigen rheologischen Kennwerte beim Foliengießen

gießen nicht möglich ist. Erhöhte rheologische Kennwerte bei 0,03 M.%_{BTO} PMAA bzw. ein lokales Minimum der rheologischen Kennwerte im Bereich von 0,1 M.%_{BTO} PMAA wie bei der Additivkombination von PMAA mit dem vollhydrolysierten PVA 4-98 liegen dagegen nicht vor. Da die erhöhten rheologischen Kennwerte bei 0,03 M.%_{BTO} PMAA dort jedoch auf eine unzureichende Dispergierung des Pulvers und Bridging-Flokkulation (Abb. 4-12) zurückgeführt wurden, kann bei Schlickern mit dem teilhydrolysierten PVA 4-88 von einer verbesserten Dispergierung bei geringer Dosierung an PMAA ausgegangen werden. Anders als beim vollhydrolysierten PVA 4-98 führt somit die Co-Adsorption der Bindermoleküle des teilhydrolysierten PVA 4-88 auf den Pulveroberflächen, in Kombination mit den adsorbierten PMAA-Molekülen, zum Aufbau einer sterisch wirksamen Polymerschicht, die effektiv zur Dispergierung des Pulvers beiträgt, so dass eine Bridging-Flokkulation bei geringen PMAA-Konzentrationen verhindert wird.

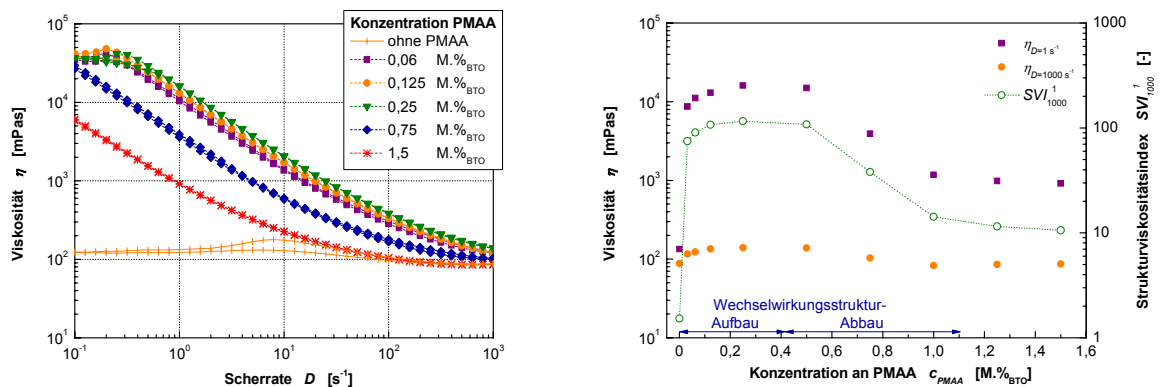


Abb. 4-14 Ausgewählte Viskositätskurven (links) und die Abhängigkeit der Strukturviskositätsindizes SVI und ihrer zu Grunde liegenden Viskositätswerte bei den Scherraten $D = 1$ und 1000 s^{-1} (rechts) von der Konzentration an elektrosterischem Dispergiermittel Polymethacrylat (PMAA) in Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – PMAA bei einem Binder- und BaTiO_3 -Gehalt von 7,5 M.%_{BTO} bzw. 20 Vol.%.
 Wechselsstruktur-Aufbau
 Wechselwirkungsstruktur-
 Abbau

Auf Grund der besseren Dispergierwirkung von PVA 4-88 gegenüber PVA 4-98 kann somit über dem gesamten Konzentrationsbereich an Dispergiermittel von einer guten Dispergierung des BaTiO_3 -Pulvers ausgegangen werden. Da jedoch wegen des dadurch auch fehlenden lokalen Minimums die optimale PMAA-Konzentration nicht eindeutig festgelegt werden kann, sind Schlicker mit der Additivkombination teilhydrolysiertes PVA 4-88 – elektrosterisches PMAA für die Schlickerentwicklung nicht weiter herangezogen worden.

Als Ursache des strukturviskosen Fließverhaltens der Schlicker ist wie beim Fall der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA eine starke Wechselwirkungsstruktur zu sehen. Da bei den hier diskutierten Schlickern die Suspension mit PVA 4-88 (ohne PMAA) eine gute Dispergierung mit nahezu Newton'schem Fließverhalten aufweist (s. a. Abb. 4-8 links, S. 67), muss die Wechselwirkungsstruktur bei den Schlickern (mit PMAA) primär durch die negativ geladenen Polymethacrylatmoleküle aufgebaut werden. Die PMAA-Moleküle können sich dabei auf Grund der co-adsorbierten Bindermoleküle nicht wie in den Suspensionen flach auf den Pulveroberflächen anlagern (s. Abb. 4-6 links, S. 65), sondern bilden "Tails und Loops" aus, die relativ weit von der Pulveroberfläche weg in das Lösungsmittel hineinreichen und über ausgelaugte Ba^{2+} -Ionen sowie nicht adsorbierte PMAA-Moleküle die BaTiO_3 -Partikel weitreichend miteinander verknüpfen. Dadurch wird ein interpartikuläres Netzwerk aufgebaut (Abb. 4-15), welches das strukturviskose Fließverhalten der Schlicker verursacht. Ein zusätzlicher

Beitrag durch die Gelierung des Binders liegt dagegen bei dem teilhydrolysierten Binder PVA 4-88 nicht vor, da bei diesem durch die erhöhte Konzentration an Acetatgruppen die notwendige Ausrichtung der Bindermoleküle und dadurch der Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Alkoholgruppen über sterische Effekte behindert wird [Eli81].

Durch die Co-Adsorption von Binder- und Dispergiermittelmolekülen und dem damit verbundenen Aufbau der Wechselwirkungsstruktur tritt somit im Fall dieser Additivkombination trotz Newton'schem Fließverhalten der jeweiligen Suspensionen (mit entweder nur PMAA, Abb. 4-4 links, S. 62 oder nur PVA 4-88, s. Abb. 4-8 links, S. 67 als organisches Additiv) ein unerwartetes strukturviskoses Fließverhalten bei den Schlickern auf, wodurch die Schwierigkeiten und die Komplexität bei der Entwicklung von Foliengießschlickern besonders deutlich werden.

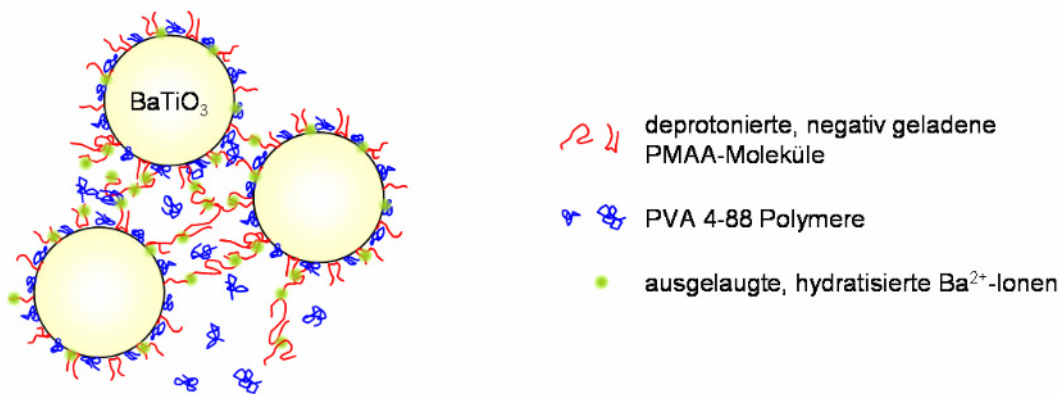


Abb. 4-15 Schematische Darstellung der abgeleiteten "inneren" Struktur von Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – PMAA. Charakteristisch ist die starke interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur, die durch attraktive Wechselwirkungen zwischen adsorbierten PMAA-Molekülen und ausgelaugten Ba^{2+} -Ionen aufgebaut wird, wobei nicht adsorbierte PMAA-Moleküle als Bindeglieder fungieren. Die adsorbierten Moleküle des Binders PVA 4-88 zeigen eine zusätzliche Dispergierwirkung, die insbesondere bei geringen Konzentrationen an PMAA eine Bridging-Flokkulation des Pulvers verhindert.

4.3.3 Dispergierung von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo

Die Abhängigkeit der aus den Viskositätskurven ermittelten rheologischen Kennwerte von der Konzentration an Dispergiermittel Copolymer in Schlickern der Additivkombination vollhydrolysiertes PVA 4-98 – sterisches Copolymer (CoPo) ist in Abb. 4-16 zusammengefasst. Die Abbildungen zeigen, dass die rheologischen Kennwerte bis zu einer Konzentration von 1 M.%_{BTO} Copolymer auf Grund von Bridging-Flokkulation zunächst ansteigen und bis zu einer Konzentration von 2 M.%_{BTO} auf Grund der Pulveragglomeration bzw. Flokkulation einen Bereich mit relativ hohen Kennwerten durchlaufen. Oberhalb von 2 M.%_{BTO} Copolymer fallen die rheologischen Kennwerte wieder ab und erreichen bei 4 M.%_{BTO} niedrige Werte, die für eine gute Dispergierung des $BaTiO_3$ -Pulvers im Schlicker sprechen.

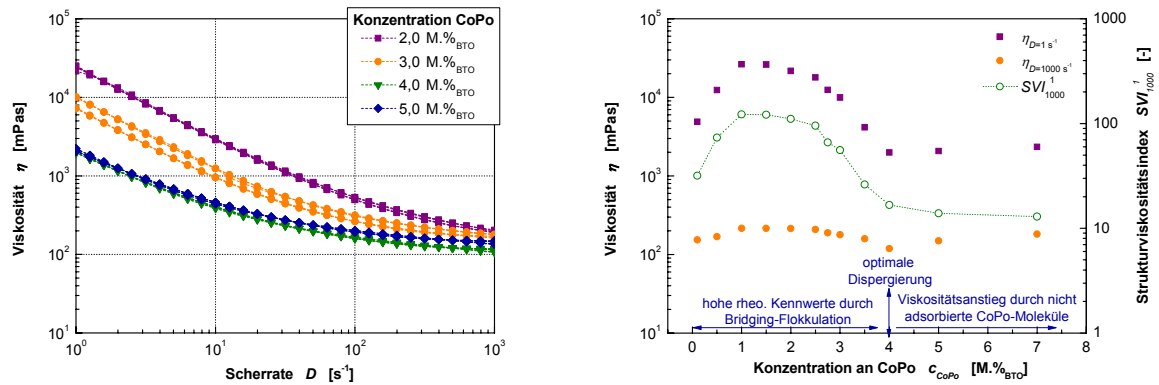


Abb. 4-16 Ausgewählte Viskositätskurven (links) und die Abhängigkeit der Strukturviskositätsindizes SVI und ihrer zu Grunde liegenden Viskositätswerte bei den Scherraten $D = 1$ und 1000 s^{-1} (rechts) von der Konzentration an sterischem Dispergiermittel Copolymer (CoPo) bei Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo bei einem Binder- und BaTiO_3 -Gehalt von 7,5 M.%_{BTO} bzw. 20 Vol.%.

Für Schlicker mit einem Dispergiermittelgehalt bis 3,5 M.%_{BTO} Copolymer weisen die Viskositätskurven außerdem meist Hystereseeffekte auf, wie sie typischerweise bei unzureichend dispergierten Schlickern auftreten [Kri98-2].

Da bei Konzentrationen größer 4 M.%_{BTO} Copolymer die rheologischen Kennwerte wieder ansteigen, liegt die optimale Dispergiermittelkonzentration in Schlickern mit der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo bei 4 M.%_{BTO} Copolymer. Anders als bei den Additivkombinationen der PVA-Binder mit PMAA als Dispergiermittel sind die Grünfolien dieser Schlicker trotz der hohen Dispergiermittelkonzentrationen sehr homogen und weisen gute mechanische Eigenschaften (Flexibilität und mechanische Festigkeit, s. a. Kap. 4.11, S. 128) auf.

Ein Vergleich der ermittelten Optimumskonzentration an Copolymer in Schlickern (4 M.%_{BTO}) und Suspensionen (3 M.%_{BTO}) zeigt (s. a. Abb. 4-5, S. 62), dass das Copolymer in den Schlickern durch die Co-Adsorption von Binder- und Dispergiermittelmolekülen auf der Pulveroberfläche in seiner Dispergierwirkung behindert wird. Auf Grund der konkurrierenden Anlagerungsvorgänge ist daher für die Adsorption einer ausreichenden Menge an Copolymer auf der Pulveroberfläche eine erhöhte Ausgangskonzentration im Lösungsmittel notwendig.

Die relativ hohen rheologischen Kennwerte bei Unterdosierung an Copolymer ($< 4 \text{ M.\%}_{\text{BTO}}$) sind auf den stark agglomerierenden Effekt der Copolymer-Moleküle (Bridging-Flokkulation) zurückzuführen. Die geringe Strukturviskosität bei optimaler Dispergierung (4 M.%_{BTO} CoPo) beruht dagegen primär auf Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des vollhydrolysierten Binders (Gelierung s. a. Abb. 2-8, S. 14). Nimmt man dabei an, dass durch die Co-Adsorption des Dispergiermittels die Konformation der adsorbierten Bindermoleküle insofern verändert wird, dass die Bindermoleküle weiter in das Lösungsmittel hineinreichen, so kann es auch zum Aufbau einer interpartikulären Wechselwirkungsstruktur über die Gelierung der Bindermoleküle kommen, die die Stärke der Wechselwirkungsstruktur und die Strukturviskosität erklärt. In geringem Maß können auch anziehende Kräfte zwischen den Dispergiermittelmolekülen und Ba^{2+} -Ionen die Wechselwirkungsstruktur verstärken. Eine ähnlich starke Wechselwirkungsstruktur wie bei Schlickern mit dem Dispergiermittel Polymethacrylat kann aber nicht festgestellt werden (s. a. Abb. 4-11, S. 74). Als Grund ist die deutlich geringere Ladungsdichte des sterischen Copolymeren zu sehen, ohne die eine starke interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur über Dispergiermittelmoleküle und Ba^{2+} -Ionen nicht ausgebildet

werden kann. Außerdem kann bei einem Block-Copolymer mit einem speziellen pigmentaffinen Ankerblock (Phosphorsäureestereinheit) zur Ankopplung an die Pulveroberfläche sowie spezifischen Einheiten, die die sterische Stabilisierung bewirken (Polyester- und Polyetherblock), angenommen werden, dass keine signifikante Veränderung in der Adsorptionskonformation durch die Co-Adsorption von Bindermolekülen auftritt. Die Adsorption der Copolymer-Moleküle erfolgt somit wie bei den Suspensionen und bewirkt eine gute sterische Dispergierung der BaTiO₃-Pulverteilchen, ohne eine starke interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur aufzubauen. Das aus den Ergebnissen abgeleitete Modell zum Aufbau der "inneren" Struktur des Schlickers ist in Abb. 4-17 skizziert.

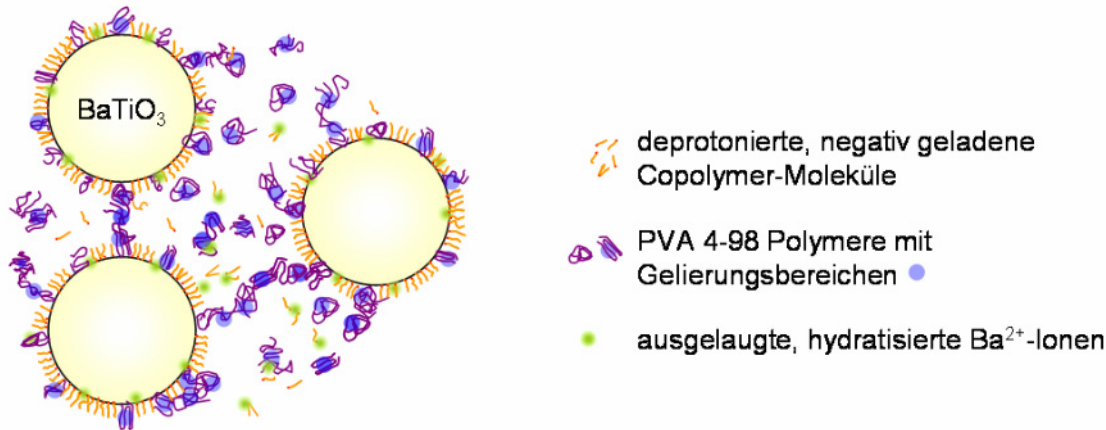


Abb. 4-17 Schematische Darstellung der abgeleiteten "inneren" Struktur von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo bei optimaler Dispergierung. Die primäre strukturbildende Komponente der Wechselwirkungsstruktur sind die Gelierungsbereiche des vollhydrolysierten Binders PVA 4-98, die bei adsorbierten Bindermolekülen auch zum Aufbau einer interpartikulären Struktur führen. Die interpartikulären Wechselwirkungen über adsorbierte Copolymer-Moleküle und ausgelaugte Ba²⁺-Ionen können dagegen als relativ schwach angesehen werden.

4.3.4 Dispergierung von Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo

Auch bei Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – Copolymer (CoPo) zeigen sich die guten Dispergiereigenschaften des Dispergiermittels Copolymer bei optimaler Dosierung.

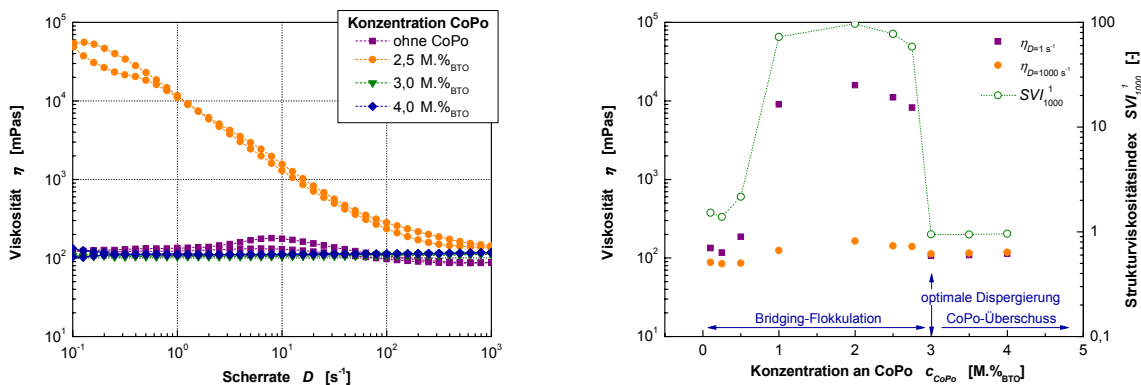


Abb. 4-18 Ausgewählte Viskositätskurven (links) und die Abhängigkeit der Strukturviskositätsindizes SVI_{1000} und ihrer zu Grunde liegenden Viskositätswerte bei den Scherraten $D = 1$ und 1000 s^{-1} (rechts) von der Konzentration an sterischem Dispergiermittel Copolymer (CoPo) bei Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo bei einem Binder- und BaTiO₃-Gehalt von 7,5 M.%_{BTO} bzw. 20 Vol.%.

Ohne Dispergiermittel liegt bei den Schlickern – wie in Kap. 4.2.2, S. 67 gezeigt – zunächst nahezu Newton'sches Fließverhalten vor. Die Viskositätskurven weisen wegen einer geringen Flokkulation des Pulvers jedoch Hystereseeffekte auf. Der Zusatz von Copolymer führt dann bis zu einer Konzentration von 2,75 M.%_{BTO} zu einer Pulveragglomeration durch Bridging-Flokkulation, so dass die Viskositätskurven einen stark strukturviskosen Verlauf (hohe rheologische Kennwerte der Schlicker) sowie eine Fließgrenze aufweisen. Ab einer Konzentration von 3 M.%_{BTO}, welche der optimalen Konzentration an Copolymer in Suspensionen entspricht, sind die Pulveroberflächen mit einer ausreichend guten sterischen Schutzschicht umhüllt. Die Fließkurven sind wieder Newtonsch (Indexwert $SVI \approx 1$) und weisen keine Hystereseeffekte mehr auf. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Pulver sehr gut dispergiert ist und keine Pulveragglomerate im Schlicker mehr vorliegen. Konzentrationen größer 3 M.%_{BTO} Copolymer führen zu einem geringen Anstieg im Viskositätsniveau der Schlicker, ohne das Newton'sche Fließverhalten zu verändern. Folglich kann dieser Viskositätsanstieg auf einen Viskositätsanstieg in der Fluidphase der Schlicker auf Grund von nicht adsorbierten Dispergiermittelmolekülen zurückgeführt werden. Die optimale Dispergiermittelkonzentration dieser Additivkombination beträgt somit 3 M.%_{BTO} Copolymer.

Hervorzuheben ist, dass die Viskositätskurven der Schlicker im Gegensatz zu denen der Suspensionen (Abb. 4-4 rechts, S. 62) bei optimaler Dispergierung mit Copolymer Newtonsch sind und keine Strukturviskosität aufweisen. Offensichtlich kommt es bei dieser Additivkombination durch die Co-Adsorption von Binder- und Dispergiermittelmolekülen zum Aufbau einer sehr dichten, sterisch wirksamen Polymerhülle auf den Pulveroberflächen, bei der sich die spezifischen Dispergiermechanismen der Polymere ergänzen und bei der auch die Ausbildung einer partikelübergreifenden Wechselwirkungsstruktur verhindert wird (Abb. 4-19).

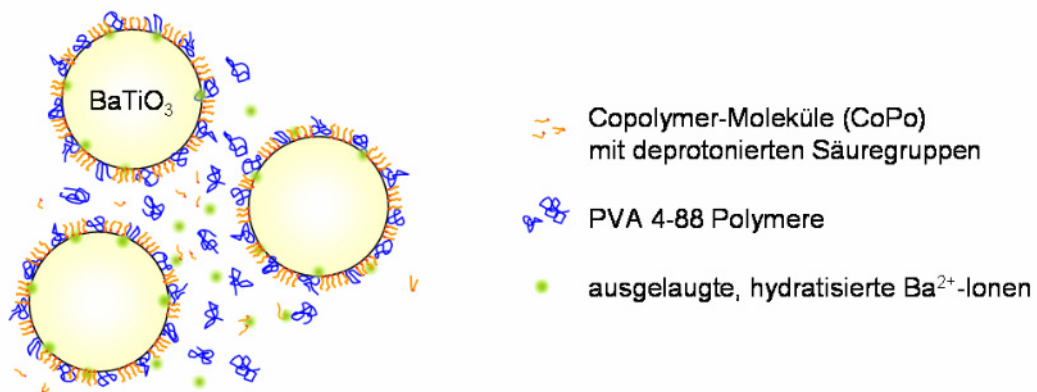


Abb. 4-19 Schematische Darstellung der abgeleiteten "inneren" Struktur von Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo bei optimaler Dispergierung. Charakteristisches Merkmal ist die effektive Polymer-schutzschicht aus adsorbierten Molekülen an Copolymer und PVA 4-88 auf den $BaTiO_3$ -Pulveroberflächen, die auf Grund der unterstützenden Dispergierwirkung der Additive einerseits eine sehr gute Dispergierung des $BaTiO_3$ -Pulvers gewährleistet und andererseits auch den Aufbau einer interpartikulären Wechselwirkungsstruktur verhindert. Strukturviskosität auf Grund von Gelierung liegt bei dem teilhydrolysierten PVA 4-88 ebenfalls nicht vor.

Die Auswirkungen der Co-Adsorption von Dispergiermittel- und Bindermolekülen auf das Fließverhalten der Schlicker entsprechen somit wie im Fall der Additivkombination PVA 4-88 – PMAA (s. Kap. 4.3.2, S. 76) nicht denen, die aus den Ergebnissen zur Dispergierung der

jeweiligen Suspensionen zunächst zu erwarten gewesen wären. Während im Fall der Additivkombination PVA 4-88 – PMAA sowohl die Suspensionen mit jeweils nur PMAA als auch nur PVA 4-88 bei optimaler Dispergierung nahezu Newtonsch sind und die Schlicker der Additivkombination dagegen eine ausgeprägte Strukturviskosität zeigen, liegt bei den Schlickern der hier betrachteten Additivkombination PVA 4-88 – CoPo Newton'sches Fließverhalten vor, obwohl die Suspensionen mit CoPo auch bei optimaler Dispergierung eine leichte Strukturviskosität aufweisen. Diese Ergebnisse verdeutlichen somit, wie entscheidend die Kombination der verwendeten Additive für das Fließverhalten der Schlicker und somit einen optimierten Foliengießprozess ist. Sie zeigen aber auch, dass eine nur auf die Untersuchung von Suspensionen beschränkte Additivcharakterisierung unzureichend für die Entwicklung von Foliengießschlickern ist.

4.3.5 Dispergierung von Schlickern mit dem Latex-Binder

Die Herstellung von Schlickern mit dem Latex-Dispersionsbinder war ohne den Zusatz von Dispergiermitteln auf Grund einer starken Pulveragglomeration nicht möglich. Auch Versuche mit dem Dispergiermittel Copolymer führten in einem breiten Konzentrationsbereich (0 bis 8 M.%_{BTO} CoPo) nur zu pastösen Massen, was den Einsatz der Additivkombination Latex – CoPo beim Foliengießen ausschließt und auf die destabilisierende Wirkung des Copolymeren auf die Dispergierung der Latex-Polymerpartikel zurückgeführt werden konnte.

Die Viskositätskurven und rheologischen Kennwerte von Schlickern mit der Additivkombination Latex-Binder – Polymethacrylat (PMAA) mit unterschiedlichen Konzentrationen an PMAA sind in Abb. 4-20 zusammengefasst.

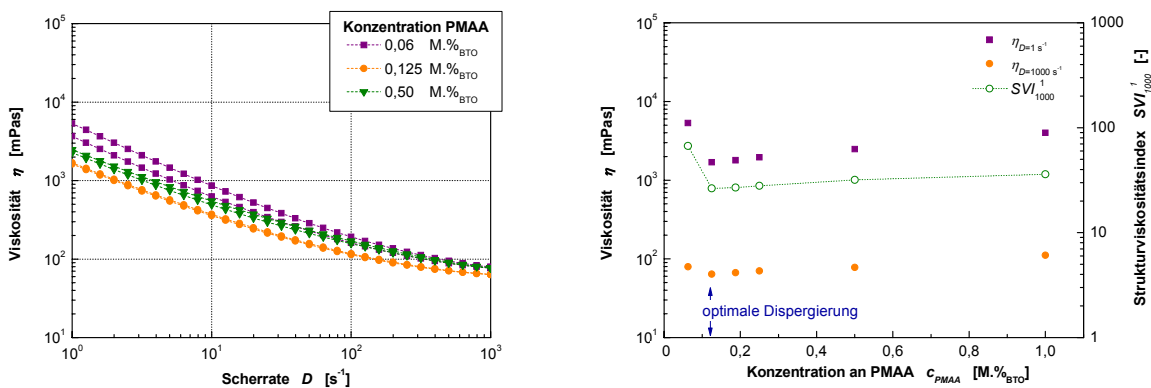


Abb. 4-20 Ausgewählte Viskositätskurven (links) und die Abhängigkeit der Strukturviskositätsindizes SVI und ihrer zu Grunde liegenden Viskositätswerte bei den Scherraten $D = 1$ und $1000 s^{-1}$ (rechts) von der Konzentration an elektrosterischem Dispergiermittel Polymethacrylat (PMAA) bei Schlickern der Additivkombination Latex – PMAA bei einem Binder- und $BaTiO_3$ -Gehalt von 10 M.%_{BTO} bzw. 35 Vol.%. Die im Vergleich zu den Schlickern mit PVA als Binder erhöhten Feststoff- und Bindergehalte wurden auf Grund der im Vergleich zu den PVA-Bindern niedrigeren Viskosität des Latex-Binders (s. a. Abb. 6-3, S. 141) sowie den Ergebnissen von Voruntersuchungen ausgewählt, die gezeigt haben, dass im Fall des Latex-Binders für eine entsprechend gute Grünfolienfestigkeit erhöhte Bindergehalte notwendig sind.

Das Minimum der rheologischen Kennwerte, und somit auch die optimale Dispergiermittelkonzentration der Additivkombination, liegt bei 0,125 M.%_{BTO} PMAA, was im Rahmen der gewählten Konzentrationsintervalle gut mit der Optimumskonzentration von PMAA in Sus-

pensionen (s. S. 71) übereinstimmt. Geringere Konzentrationen (Unterdosierung) bedingen dagegen hohe rheologische Kennwerte auf Grund der zu geringen Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln sowie Bridging-Flokkulation, während eine Überdosierung an PMAA die Viskosität der Schlicker auf Grund von nicht adsorbierten, in der Fluidphase vorliegenden Dispergiermittelpolymeren wieder ansteigen lässt. Die Strukturviskosität bei optimaler Dispergierung ist dagegen auf das strukturviskose Fließverhalten des Latex-Binders und den hohen Feststoffgehalt im Schlicker zurückzuführen [Kri98, Bit02], zu dem neben dem BaTiO₃-Pulver auch die Polymerteilchen des Binders dazu gerechnet werden müssen.

Die aus den Ergebnissen abgeleitete "innere" Struktur der Schlicker ist in Abb. 4-21 skizziert. Hierbei lagern sich die im Basischen deprotonierten und somit negativ geladenen PMAA-Moleküle – wie bei den Suspensionen – wegen der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Dispergiermittelmolekülen und der Segment-Segment-Abstoßung innerhalb der Moleküle in einer relativ flachen, gestreckten Konformation und in geringer Konzentration auf der Partikeloberfläche an. Eine durch die Co-Adsorption von Bindermolekülen erzwungene Konformationsveränderung, die zu weit in das Lösungsmittel hineinreichenden "Tails" und "Loops" führt, kann dagegen bei dem Dispersionsbinder nicht auftreten [Pag98]. Folglich ist auch der Aufbau einer interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur über adsorbierte Dispergiermittelmoleküle und ausgelaugte Ba²⁺-Ionen wie im Fall der Schlicker mit den co-adsorbierten PVA-Lösungsbindern nicht möglich und kann somit auch nicht als Ursache der Strukturviskosität angesehen werden.

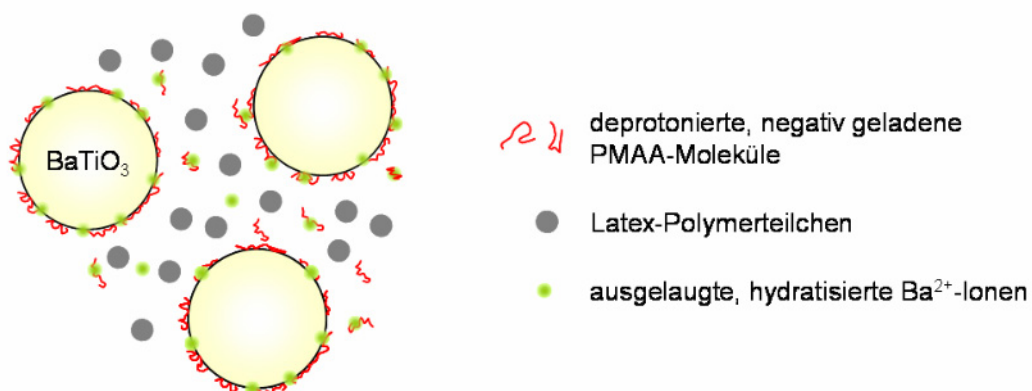


Abb. 4-21 Schematische Darstellung der abgeleiteten "inneren" Struktur von Schlickern der Additivkombination Latex – PMAA. BaTiO₃- sowie Latex-Partikel sind gut dispergiert. Ein Einfluss der Latexpartikel auf die Dispergierwirkung bzw. die Adsorption der PMAA-Polymere auf den BaTiO₃-Oberflächen liegt nicht vor.

4.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers in den Schlickern der verschiedenen Additivkombinationen

Die rheologischen Messungen an den Dispergiermittelkonzentrationsreihen der Schlicker der verschiedenen Additivkombinationen haben ergeben, dass sich sowohl Polymethacrylat (PMAA) als auch Copolymer (CoPo) zur Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers in Schlickern eignen. Dabei zeigte sich aber auch, dass nicht alle Kombinationen an Dispergiermittel und Bindersystem zum Foliengießen eingesetzt werden können. Die für die verwendbaren Additivkombinationen ermittelten Optimumskonzentrationen an Dispergiermittel ermöglichen je-

doch die Herstellung homogener, agglomeratfreier Schlicker mit niedrigen Viskositätsniveaus für maximale Feststoffgehalte und qualitativ hochwertige Grünfolien. Die Werte der Optimumskonzentrationen liegen für PMAA bzw. CoPo sowohl in den Schlickern der unterschiedlichen Additivkombinationen (Tab. 4-1) als auch in den entsprechenden Suspensionen (s. S. 71) in der jeweils gleichen Größenordnung. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Dispergierwirkung der Dispergiermittel durch den zusätzlichen Binder in den Schlickern bzw. durch dessen Co-Adsorption auf den Pulveroberflächen nicht signifikant beeinträchtigt wird.

Tab. 4-1 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Dispergierung des BaTiO₃-Pulvers in Schlickern mit unterschiedlichen Kombinationen an Binder und Dispergiermittel (Additivkombination).

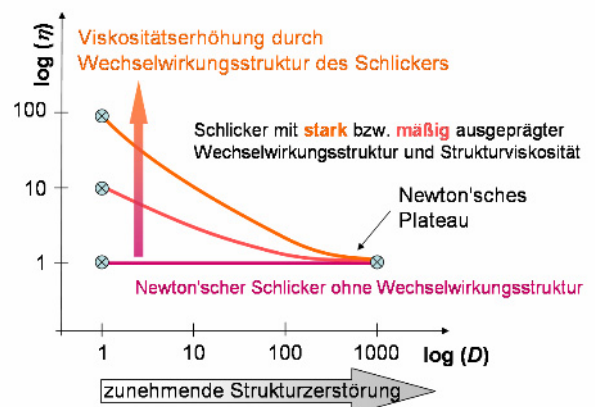
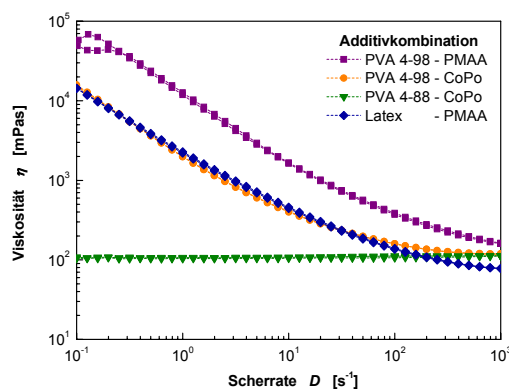
Additivkombination		optimale Dispergier- mittelkonzentration	rheologisches Fließverhalten
Binder	Dispergiermittel		
PVA 4-98	PMAA	0,1 M.% _{BTO}	hohe Strukturviskosität
PVA 4-98	CoPo	4 M.% _{BTO}	mittlere Strukturviskosität
PVA 4-88	CoPo	3 M.% _{BTO}	Newtonsch
Latex	PMAA	0,125 M.% _{BTO}	mittlere Strukturviskosität
PVA 4-88	PMAA	<i>nicht ermittelbar → Schlicker nicht weiter untersucht</i>	
Latex	CoPo	<i>Dispergierung nicht möglich → Schlicker nicht weiter untersucht</i>	

Die Viskositätskurven von Schlickern der unterschiedlichen Additivkombinationen weisen jedoch sehr spezifische Verläufe – von Newtonsch bis stark strukturviskos – auf (Abb. 4-22 links) und zeigen auch große Abweichungen gegenüber den Viskositätskurven der Suspensionen (s. a. Abb. 4-4, S. 62). Als Ursache konnten unterschiedliche "innere" Strukturen der Schlicker abgeleitet werden, die durch Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen organischen Additiven (Dispergiermittel und Bindersystem), dem BaTiO₃-Pulver und ausgelaugten Ba²⁺-Ionen aufgebaut werden. Wichtige Informationen über die Wechselwirkungen zwischen den Schlickeradditiven und über die dadurch aufgebauten "inneren" Strukturen sind durch die gezielte Variation der Dispergiermittelkonzentration und den Vergleich der Messergebnisse der unterschiedlichen Additivkombinationen gewonnen worden. Diese Informationen ermöglichten die Ableitung der dargestellten Modellvorstellungen bezüglich des Aufbaus der jeweiligen "inneren" Strukturen der Schlicker. Als mitentscheidend für den Aufbau der Wechselwirkungen ist dabei anzusehen, dass durch die Co-Adsorption von Dispergiermittel- und Bindermolekülen auf den Pulveroberflächen die Adsorptionskonformation der Moleküle verändert sein muss [Pai03]. Die Molekülsegmente reichen weiter in das Lösungsmittel hinein, so dass interpartikuläre Wechselwirkungen und Strukturen aufgebaut werden können. Eine abschließende Aufklärung und Beschreibung der Strukturen ist an Hand der rheologischen Messungen jedoch nicht möglich. Hierzu wären detaillierte Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten der Schlickeradditive auf den Pulveroberflächen sowie eine Bestimmung ihrer Konformation im adsorbierten Zustand über Raster-Kraft-Mikroskopie [Sin99] notwendig.

Der Einfluss dieser "inneren" Strukturen auf die Fließigenschaften der Schlicker soll dagegen im Folgenden kurz erläutert werden (Abb. 4-22 rechts):

Schlicker ohne ausgeprägte Wechselwirkungsstruktur zeigen zunächst ein scherratenunabhängiges, Newton'sches Fließverhalten. Die Höhe der Viskosität wird einerseits von der Viskosität der Fluidphase und somit der Zusammensetzung und Konzentration der darin gelösten bzw. dispergierten organischen Additive bestimmt. Andererseits liegt auch ein viskositätserhöhender Einfluss der Feststoffpartikel vor (s. Grundlagen S. 35), der mit steigendem Feststoffgehalt verstärkt das Viskositätsniveau beeinflusst. Bei hohen Feststoffgehalten (> 35 Vol.%) können daher auf Grund von Mehrteilcheneffekten auch bei Schlickern ohne Wechselwirkungsstruktur scherratenabhängige Fließcharakteristika auftreten (sowohl Strukturviskosität bei kleinen und mittleren Scherraten als auch Dilatanz bei hohen Scherraten), wie es am Beispiel der Schlicker mit dem Latex-Binder deutlich wird.

In Schlickern mit ausgeprägter Wechselwirkungsstruktur wird die Viskosität dagegen auch durch den zusätzlichen Widerstand der Struktur gegen die äußere Belastung (Scherbelastung) angehoben. Die Größe dieser Viskositätserhöhung wird dabei einerseits von der Stärke der Struktur bzw. der strukturbildenden Elemente (attraktive Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten, aber auch Pulver-Flokkulate bzw. Agglomerate) bestimmt. Andererseits hängt der viskositätserhöhende Beitrag auch von der Scherbelastung ab, da die Struktur in Abhängigkeit von der Größe der Scherbelastung zerstört wird. In den Viskositätskurven zeigt sich diese Strukturzerstörung in einer mit der Scherrate geringer werdenden Viskosität (Strukturviskosität bzw. scherverdünnendes Fließverhalten). Der mit steigender Scherbelastung zunehmende Strukturabbau bzw. Viskositätsabfall erfolgt dabei so lang, bis die Struktur vollständig zerstört ist und die Viskositätskurve in ein Newton'sches Plateau übergeht.



⊗ Viskositätswerte zur Berechnung der SVI: $SVI_{1000}^1 = \frac{\eta_{D=1s^{-1}}}{\eta_{D=1000s^{-1}}}$

Abb. 4-22 links: Vergleich der Viskositätskurven von Schlickern der verschiedenen Additivkombinationen bei jeweils optimaler Dispergiermittelkonzentration sowie einer Binderkonzentration von 7,5 M.%_{BTO} und einem BaTiO₃-Gehalt von 20 Vol.% (bzw. 35 Vol.% beim Schlicker mit Latex-Binder).

rechts: Schematische Darstellung des Einflusses einer "inneren" Wechselwirkungsstruktur auf das Fließverhalten von Schlickern und die Größe der Strukturviskosität bzw. des Strukturviskositätsindex SVI der Schlicker.

Da die Viskositätskurven der Messungen sowohl bei steigender als auch bei fallender Scherbelastung (Auf- und Abwärtsrampe) identisch sind, kann in Hinblick auf den Zustand der scherratenabhängigen Schlickerstruktur von Gleichgewichtszuständen zwischen strukturbildenden (Wechselwirkungskräfte) und strukturzerstörenden (Scherkräfte) Kräften aus-

gegangen werden. Folglich müssen auch die Strukturen auf reversible und zeitlich unabhängige Wechselwirkungen zurückgeführt werden und können nicht auf festen Agglomeraten oder stabilen Netzwerken mit chemischen Bindungen beruhen [Bar89, Pug94, Kri98-2, Kis99].

Als Maß für die Stärke der Wechselwirkungsstruktur kann das Verhältnis der Schlickerviskosität bei geringer Belastung $\eta_{D=1 \text{ 1/s}}$ (nahezu unzerstörte "Ruhestuktur" des Schlickers) zur Viskosität des Schlickers bei hoher Scherbelastung $\eta_{D=1000 \text{ 1/s}}$ (vollständige Zerstörung der Struktur) – ausgedrückt durch den Strukturviskositätsindex SVI – angesehen werden. Dieser weist bei ideal Newton'schen Schlickern wegen der identischen Viskositätswerte einen Wert von 1 auf und steigt mit der Stärke der "inneren" Struktur des Schlickers an, so dass hohe Strukturviskositätsindizes ein Kennzeichen für starke Wechselwirkungsstrukturen sind. Folglich kann für Schlicker der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA die stärkste Wechselwirkungsstruktur angenommen werden, während diese bei Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo deutlich verringert und im Fall der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo als minimal anzusehen ist. Im Fall der Schlicker der Additivkombination Latex-Binder – PMAA ist die Strukturviskosität dagegen primär auf den hohen Feststoffgehalt und das strukturviskose Fließverhalten des Latex-Binders [Kri98, Bit02] zurückzuführen, so dass die Wechselwirkungsstruktur an sich schwach ausgeprägt ist.

4.4 Einfluss der Binder- und Feststoffkonzentration auf das Fließverhalten der Schlicker

Mit Hilfe der Dispergiermittel-Konzentrationsreihen (s. Kap. 4.3, S. 71ff) konnten für die Schlicker der unterschiedlichen Additivkombinationen (Kombinationen von Dispergiermittel und Bindertyp) optimale Dispergiermittelkonzentrationsvorgaben für gut dispergierte Schlicker ohne Agglomerate ermittelt werden (s. a. Tab. 4-1, S. 84). Um die Schlicker erfolgreich beim Foliengießen einsetzen zu können, muss ihre Zusammensetzung aber auch an prozessbedingte Anforderungen angepasst sein. Im Mittelpunkt stehen dabei:

- Anforderungen an die Grünfolieneigenschaften (mechanische Eigenschaften, Porosität, Laminierbarkeit, etc.)
→ Anpassung des Bindergehaltes
- Anforderungen an das Fließverhalten der Schlicker in Bezug auf das vom Gießprozess benötigte Viskositätsniveau:
→ Anpassung des Feststoffgehaltes

Da die Schlicker auf Grund ihrer spezifischen "inneren" Strukturen sehr unterschiedliche Fließigenschaften aufweisen (Abb. 4-22 links, S. 85), können sich auch Veränderungen in der Schlickerzusammensetzung je nach Additivkombination unterschiedlich auswirken. Im Folgenden soll daher der Einfluss der Binderkonzentration* und des Feststoffgehaltes† auf die Fließigenschaften der Schlicker aller Additivkombinationen charakterisiert werden. Die daraus ermittelten Zusammenhänge bilden dann die Grundlage, um die Schlickerzusam-

* Angegeben in Masse% Polymer bezogen auf die Masse an BaTiO₃ im Schlicker: M.%_{BTO}

† Angegeben in Vol.% des BaTiO₃-Pulvers im Schlicker

mensetzung an vorgegebene Prozessanforderungen optimal anpassen und die gewünschten Grünfolien gießen zu können.

Im Weiteren kann über die Berechnung der relativen Viskositäten η_{rel} ein tieferes Verständnis für den Einfluss der einzelnen Schlickerkomponenten auf die gegenseitigen Wechselwirkungen und die daraus resultierende "innere" Struktur der Schlicker erhalten werden [Bra85, Mor86, Hel96].

4.4.1 Schlicker der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo

Die Viskositätskurven der Schlicker mit der Additivkombination teilhydrolysierter Lösungsbinde PVA 4-88 – sterisches Copolymer (Abb. 4-23 links) zeichnen sich unabhängig vom Bindergehalt bei optimaler Dispergierung (3 M.%_{BTO} CoPo) durch ein scherratenunabhängiges, Newton'sches Fließverhalten aus. Hinweise, die in Form von Strukturviskosität, Fließgrenzen oder Hystereseeffekten auf die Ausbildung einer Wechselwirkungsstruktur hindeuten würden, liegen nicht vor.

Mit steigender Binderkonzentration kommt es zu einer exponentiellen Erhöhung des Viskositätsniveaus der Schlicker (s. a. Abb. 4-33, S. 96). Da die berechneten Kurven der relativen Viskositäten η_{rel} nahezu identisch sind (Abb. 4-23 rechts), ist diese Viskositätserhöhung bei den jeweiligen Schlickern nur auf einen Anstieg in der Viskosität der fluiden Phase zurückzuführen, der wiederum auf dem makromolekularen Aufbau der im Wasser gelösten Bindermoleküle beruht.

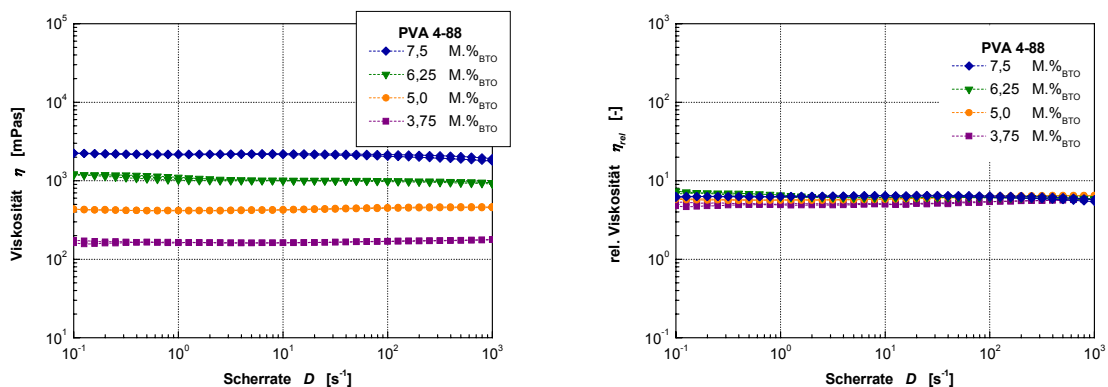


Abb. 4-23 Einfluss der Konzentration an Binder PVA 4-88 auf das Fließverhalten (links: Viskositätskurven) und die Kurven der relativen Viskosität η_{rel} (rechts) von Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo bei einem Feststoffgehalt von 30 Vol.% BaTiO₃ und optimaler Dispergierung mit 3 M.%_{BTO} CoPo.

Auch im Fall variabler Feststoffgehalte (BaTiO₃) bleibt das Fließverhalten der Schlicker Newtonsch (Abb. 4-24 links) und das Viskositätsniveau steigt mit zunehmendem Feststoffgehalt exponentiell an (s. a. Abb. 4-37, S. 101). Der Vergleich der Kurven der relativen Viskositäten η_{rel} zeigt, dass diese mit dem Feststoffgehalt im Niveau leicht erhöht werden, da mit dem Einbringen von Pulver in eine Flüssigkeit deren Scherwiderstand und folglich die Viskosität erhöht wird. Da der Feststoffgehalt jedoch keinen Einfluss auf den Verlauf der Viskositätskurven hat (Newtonsches Verhalten), können Veränderungen in der Art der Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten durch den Feststoffgehalt ausgeschlossen werden.

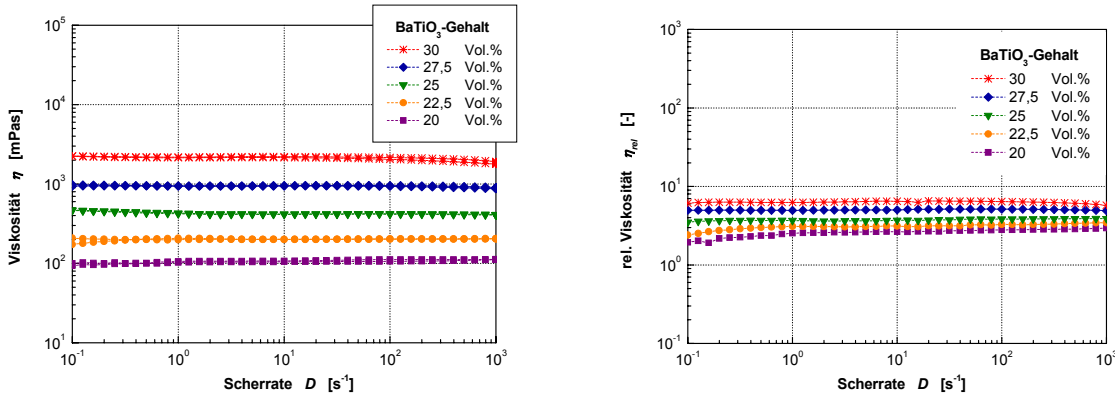


Abb. 4-24 Einfluss der Konzentration an BaTiO₃ (Feststoffgehalt im Schlicker) auf das Fließverhalten (links: Viskositätskurven) und die Kurven der relativen Viskosität η_{rel} (rechts) von Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo bei einem Bindergehalt von 7,5 M.%_{BTO} und optimaler Dispergierung mit 3 M.%_{BTO} CoPo.

Die aus den Viskositätskurven ermittelten Zusammenhänge zwischen Viskositätsniveau und Binder- bzw. Feststoffkonzentration des Schlickers lassen sich im Weiteren mathematisch beschreiben und miteinander kombinieren (s. Kap. 4.4.6, S. 96) und ermöglichen dadurch die optimale Anpassung der Schlickerzusammensetzung an die Anforderungen des Gießprozesses in Bezug auf die Grünfolieneigenschaften (Einstellung der Binderkonzentration) und das Viskositätsniveau (Anpassung des Feststoffgehaltes).

4.4.2 Schlicker der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo

Schlicker der Additivkombination vollhydrolysiertes Lösungsbinder PVA 4-98 mit sterischem Dispergiermittel Copolymer weisen unabhängig vom Binder- bzw. Feststoffgehalt trotz einer optimalen Dispergierung (4 M.%_{BTO} CoPo) scherratenabhängiges, strukturviskoses Fließverhalten auf (Abb. 4-25 links). Hystereseeffekte und Fließgrenzen sind im untersuchten Messbereich unabhängig von der Zusammensetzung des Schlickers nicht zu erkennen.

Als Ursache der Strukturviskosität ist die auf Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten beruhende "innere" Struktur im Schlicker (Wechselwirkungsstruktur) zu sehen (s. Abb. 4-17, S. 80). Diese setzt der Schereinwirkung einen zusätzlichen Widerstand entgegen, was sich in einer erhöhten Viskosität äußert. Da die Wechselwirkungsstruktur mit steigender Scherbelastung (Scherrate D) zunehmend zerstört wird, nimmt auch der Widerstand gegen die Scherbelastung ab und die Viskosität verringert sich. Sind alle strukturbildenden Wechselwirkungen aufgebrochen, geht der Verlauf der Viskositätskurve in ein Newton'sches, scherratenunabhängiges Fließverhalten über (Newton'sches Plateau).

Der Einfluss der Binderkonzentration bzw. die Möglichkeit, das Fließverhalten der Schlicker durch eine Variation des Feststoffgehaltes an spezifische Prozessanforderungen anzupassen, ist in den folgenden Abbildungen dargestellt.

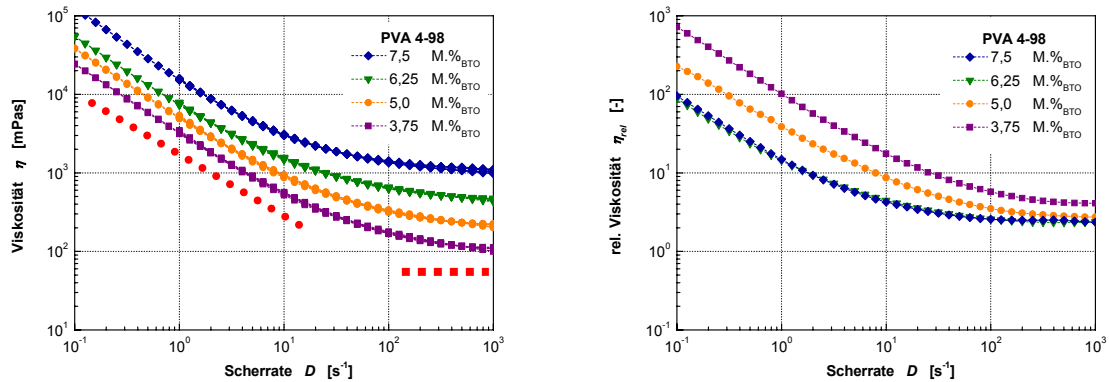


Abb. 4-25 Einfluss der Konzentration an Binder PVA 4-98 auf das Fließverhalten (links: Viskositätskurven) und die Kurven der relativen Viskosität η_{rel} (rechts) von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo bei einem Feststoffgehalt von 27,5 Vol.% BaTiO₃ und optimaler Dispergierung mit 4 M.%_{BTO} CoPo. Rot eingezeichnet sind die Scherratenbereiche, in denen die Schlicker eine ausgeprägte Strukturviskosität (●●●) sowie ein nahezu Newton'sches Plateau (■●■) aufweisen.

Die Ergebnisse des Bindereinflusses ergeben, dass mit steigendem Bindergehalt das Niveau der Viskositätskurven im Bereich hoher bis höchster Scherraten ($D = 100$ bis 1000 s^{-1}) exponentiell ansteigt (s. a. Abb. 4-33, S. 96). Parallel tritt auch eine Verringerung im Grad der Strukturviskosität der Schlicker (Strukturviskositätsindizes SVI s. a. Abb. 4-36, S. 99) auf, was insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Prozessstabilität von Bedeutung ist. Da Schwankungen in den Scherbedingungen (ungleichmäßige Ziehgeschwindigkeit oder Gießspalthöhen) zu zeitlich variablen Scherbedingungen führen können, wird je nach Grad der Strukturviskosität die Viskosität unterschiedlich stark verändert [Bit02-2]. Die Viskosität beeinflusst aber wiederum maßgeblich die Dicke und die Qualität der Grünfolie (s. Gl. 2-2, S. 9), wodurch es mit steigendem Strukturviskositätsindex zu starken Qualitätsschwankungen kommen kann, so dass eine stabilere Prozessführung notwendig wird.

Dass sich die Höhe der Binderkonzentration auch auf die Wechselwirkungsstruktur der Schlicker auswirkt, zeigt sich darin, dass mit steigender Binderkonzentration der Grad der Strukturviskosität und somit die Strukturviskositätsindizes SVI der Viskositätskurven verringert werden. Dieser Einfluss wird außerdem durch die Kurven der errechneten relativen Viskositäten η_{rel} bestätigt, die mit steigendem Bindergehalt bis zu einer Konzentration von 6,25 M.%_{BTO} vor allem im Bereich kleiner bis mittlerer Scherraten abfallen (Abb. 4-25 rechts). Der Binder hat ausgehend von kleinen Konzentrationen somit zunächst einen großen Einfluss auf die Wechselwirkungsstruktur der Schlicker, der bei höheren Konzentrationen aber geringer wird. Die Bindermoleküle lockern offensichtlich die interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur des Schlickers auf, indem sie – in die Struktur eingelagert – durch sterische Effekte die anziehenden Kräfte zwischen den auf den Pulverteilchen adsorbierten Polymeren schwächen. Die mögliche Widerstandskraft der Wechselwirkungsstruktur gegen eine äußere Scherkraft wird dadurch verringert, so dass auch die Viskosität des Schlickers im Vergleich zu der eines Schlickers mit stärkerer Wechselwirkungsstruktur (geringerer Binderkonzentration) reduziert ist. In den Viskositätskurven macht sich dieser Einfluss der Bindermoleküle vor allem im Bereich kleinster bis mittlerer Scherraten ($D < 10 \text{ s}^{-1}$) bemerkbar, da dort die Wechselwirkungsstruktur noch nicht durch die mechanische Scherbelastung zerstört ist. Im Bereich hoher und höchster Scherraten ($D > 100 \text{ s}^{-1}$) zeigt sich dagegen vor allem der Einfluss

der makromolekularen Bindermoleküle auf die Viskosität der Fluidphase, was zu einem exponentiellen Anstieg im Viskositätsniveau der Schlicker mit der Binderkonzentration führt.

Der Einfluss des Feststoffgehaltes (BaTiO_3) auf die Fließeigenschaften der Schlicker (Abb. 4-26 links) führt ebenfalls zu einer exponentiellen Abhängigkeit der Schlickerviskosität (s. a. Abb. 4-37, S. 101). Da die entsprechenden Kurven der relativen Viskositäten η_{rel} nahezu identisch sind (Abb. 4-26 rechts), ist der Anstieg der Schlickerviskosität allein auf den Viskositätsanstieg in der fluiden Phase zurückzuführen^{*}. Der nahezu parallele Verlauf der Viskositätskurven (s. a. Abb. 4-40, S. 107 $SVI \approx \text{const.}$) sowie der deckungsgleiche Verlauf der Kurven der relativen Viskositäten η_{rel} zeigen im Weiteren, dass der Feststoffgehalt keinen Einfluss auf die Art der Wechselwirkungsstruktur der Schlicker hat.

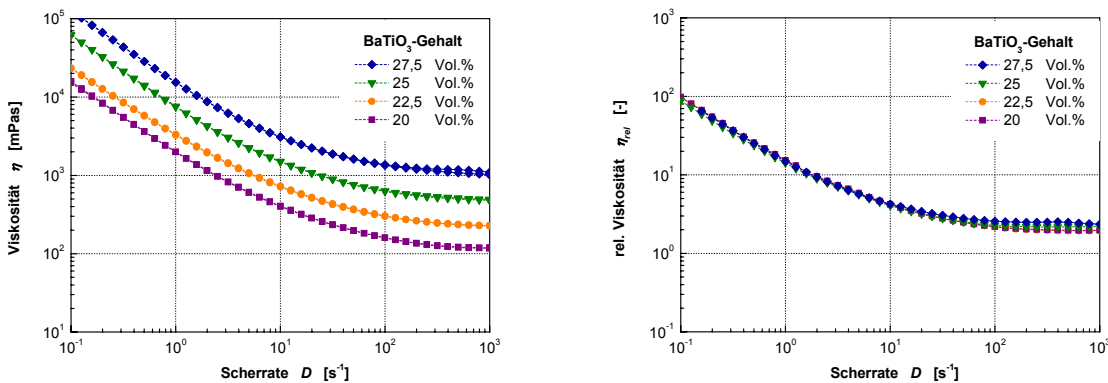


Abb. 4-26 Einfluss der Konzentration an BaTiO_3 (Feststoffgehalt im Schlicker) auf das Fließverhalten (links: Viskositätskurven) und die Kurven der relativen Viskosität η_{rel} (rechts) von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo bei einem Bindergehalt von 7,5 M.%_{BTO} und optimaler Dispergierung mit 4 M.%_{BTO} CoPo.

Im Rahmen der Schlickeroptimierung kann somit über die Abhängigkeiten der Schlickerviskosität vom Binder- und Feststoffgehalt die Viskosität für eine veränderte Schlickerzusammensetzung ermittelt werden. Die Konzentration des Binders bestimmt jedoch auch die Stärke der Wechselwirkungsstruktur des Schlickers, wodurch sowohl die Grünfolieneigenschaften als auch der Grad der Strukturviskosität der Schlicker und somit die Prozessstabilität beim Foliengießen beeinflusst werden.

4.4.3 Schlicker der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA

Die Viskositätskurven der Schlicker mit der Additivkombination vollhydrolysiertes Lösungsbinder PVA 4-98 mit elektrosterischem Dispergiermittel Polymethacrylat (optimale Konzentration von 0,1 M.%_{BTO} PMAA) weisen unabhängig vom Binder- bzw. Feststoffgehalt stark scherratenabhängige, strukturviskose Verläufe auf (Abb. 4-27 und Abb. 4-28: links). Zusätzlich liegt im Bereich kleiner Scherraten eine ausgeprägte Fließgrenze[†] vor. Der Viskositätsabfall im betrachteten Scherratenbereich umfasst nahezu drei Dekaden, was auf der sehr starken Wechselwirkungsstruktur der Schlicker beruht. Diese ist selbst bei sehr hohen

^{*} Der Bindergehalt ist immer auf den BaTiO_3 -Gehalt (M.%_{BTO}) bezogen, so dass mit zunehmendem Feststoffgehalt auch die absolute Menge an Binder im Schlicker ansteigt.

[†] Zum Zusammenhang zwischen Viskositätsplateau und Fließgrenze s. Fußnote S. 73.

Scherraten von $D = 1000 \text{ s}^{-1}$ noch nicht vollständig zerstört, so dass bei keinem der Schlicker ein Newton'sches Plateau erreicht wird.

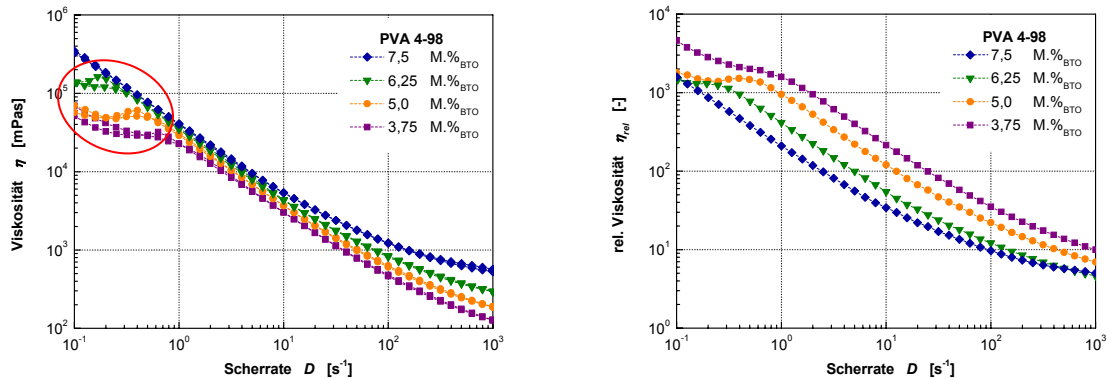


Abb. 4-27 Einfluss der Konzentration an Binder PVA 4-98 auf das Fließverhalten (links: Viskositätskurven) und die Kurven der relativen Viskosität η_{rel} (rechts) von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA bei einem Feststoffgehalt von 25 Vol.% BaTiO_3 und optimaler Dispergierung mit 0,1 M.% BaTiO_3 PMAA. Rot eingekreist \circ sind die für diese Schlicker typischen Viskositätsplateaus, wie sie beim Auftreten von Fließgrenzen vorliegen [Tsc93] (s. a. Fußnote S. 73).

Eine Erhöhung der Binderkonzentration (Abb. 4-27 links) führt im Bereich hoher bis höchster Scherraten ($D > 100 \text{ s}^{-1}$) zu einer starken Zunahme des Viskositätsniveaus, während im Bereich kleiner bis mittlerer Scherraten ($1 \text{ s}^{-1} < D < 10 \text{ s}^{-1}$) nur ein geringer Einfluss der Binderkonzentration auf das Viskositätsniveau vorliegt. Die Binderkonzentration bedingt somit eine deutliche Veränderung im Grad der Strukturviskosität der Schlicker, die auf einen starken Einfluss der Bindermoleküle auf die Wechselwirkungsstruktur hindeutet. Dieser Einfluss wird auch im Vergleich der Kurven der relativen Viskositäten η_{rel} deutlich, die mit steigendem Bindergehalt über dem gesamten Scherratenbereich zunehmend geringere Werte annehmen (Abb. 4-27 rechts). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungsstruktur der Schlicker mit steigender Binderkonzentration durch die Bindermoleküle – wie im Fall der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo – immer mehr aufgelockert wird. Dadurch wird vor allem die Viskosität im Bereich kleiner bis mittlerer Scherraten verringert, während sich der Effekt im Bereich hoher Scherraten auf Grund der zunehmenden mechanischen Zerstörung der Wechselwirkungsstruktur weniger bemerkbar macht. Hier tritt dagegen die mit der Binderkonzentration im Schlicker steigende Viskosität der fluiden Phase in den Vordergrund und führt zu einem starken Anstieg des Viskositätsniveaus.

Bei einer prozessbedingten Anpassung des Bindergehaltes in der Schlickerzusammensetzung ist daher zu beachten, dass diese zu sehr komplexen Veränderungen im rheologischen Fließverhalten der Schlicker führt und somit eine Optimierung der Fließeigenschaften der Schlicker erschwert ist. Außerdem kommt es durch eine Variation des Bindergehaltes zu starken Veränderungen in der Wechselwirkungsstruktur der Schlicker, wodurch auch die Eigenschaften der getrockneten Grünfolien beeinflusst werden können.

Die Auswirkungen einer Anpassung des Feststoffgehaltes auf das Viskositätsniveau und auf das Fließverhalten der Schlicker lassen sich dagegen sehr gut abschätzen (Abb. 4-28 links). Das Viskositätsniveau der entsprechenden Kurven ist exponentiell vom Feststoffgehalt abhängig, während der Grad der Strukturviskosität unverändert bleibt (s. a. Abb. 4-37, S. 101

und Abb. 4-40, S. 107). Von einem Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Art der Wechselwirkungsstruktur der Schlicker ist daher nicht auszugehen. Dies wird auch durch die berechneten Kurven der relativen Viskositäten η_{rel} bestätigt (Abb. 4-28 rechts), die unabhängig vom Feststoffgehalt nahezu identisch sind. Wie bei den Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA (s. Abb. 4-26 rechts, S. 90) zeigt sich in dem deckungsgleichen Verlauf der Kurven der relativen Viskositäten η_{rel} weiter, dass der Viskositätsanstieg der Schlicker primär auf die Veränderungen in der Viskosität der Fluidphasen zurückzuführen ist, da mit steigendem Feststoffgehalt auch der absolute Bindergehalt im Schlicker zunimmt (s. Fußnote S. 90).

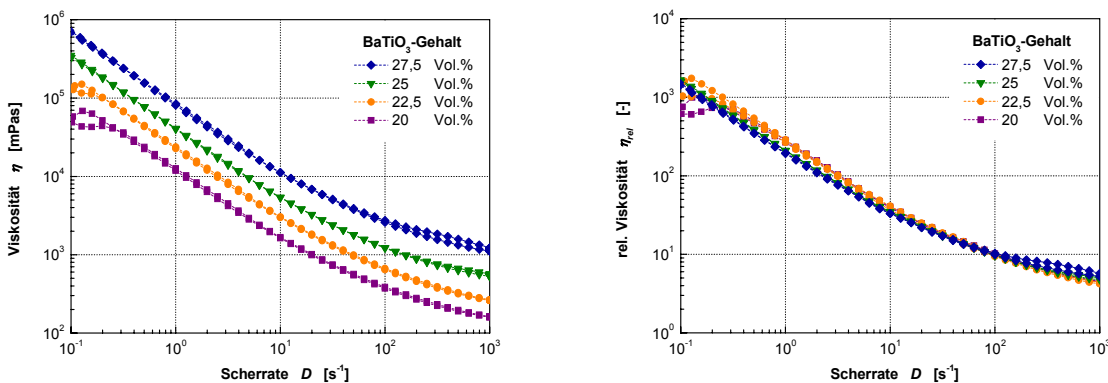


Abb. 4-28 Einfluss der Konzentration an BaTiO₃ (Feststoffgehalt im Schlicker) auf das Fließverhalten (links: Viskositätskurven) und die Kurven der relativen Viskosität η_{rel} (rechts) von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA bei einem Bindergehalt von 7,5 M.%_{BTO} und optimaler Dispergierung mit 0,1 M.%_{BTO} PMAA.

4.4.4 Schlicker der Additivkombination Latex – PMAA

Die Viskositätskurven der Schlicker mit der Additivkombination Dispersionsbinder Latex – elektrosterisches Dispergiermittel Polymethacrylat (Optimumskonzentration: 0,125 M.%_{BTO} PMAA) zeigen unabhängig vom Binder- und BaTiO₃-Gehalt strukturviskoses Fließverhalten (Abb. 4-29 und Abb. 4-30, links). Auffällig ist der extrem starke Anstieg im Viskositätsniveau bei steigender Binder- bzw. BaTiO₃-Konzentration. Im Bereich höherer Scherraten ($D > 100 \text{ s}^{-1}$) ist bei den Viskositätskurven ein Übergang in ein Newton'sches Plateau zu erkennen, der mit steigendem Binder- und BaTiO₃-Gehalt zu höheren Scherraten verschoben wird. Bei zwei Schlickern (rot gekennzeichnet: ○) liegt unter hohen Scherbeanspruchungen außerdem ausgeprägt dilatantes Verhalten vor.

Der Verlauf der Viskositätskurven ist dabei sowohl im Fall der Binderkonzentrationsreihe als auch bei variablem BaTiO₃-Gehalt im Bereich kleiner bis mittlerer Scherraten sehr ähnlich. Dagegen treten bei höheren Scherraten ($D > 100 \text{ s}^{-1}$) wegen des bei hohen Feststoffgehalten sehr komplexen Fließverhaltens des Latex-Binders mit sich verändernder Strukturviskosität (s. a. Abb. 6-2, S. 141) sowie sich überlagernden dilatanten Fließeffekten [Bar89, Wie99] verstärkt Abweichungen im Verlauf der Viskositätskurven auf.

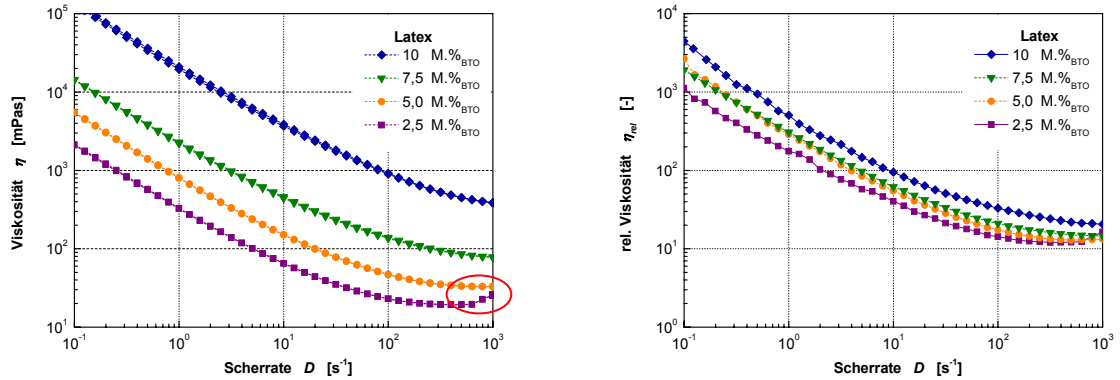


Abb. 4-29 Einfluss der Konzentration an Binder Latex auf das Fließverhalten (links: Viskositätskurven) und die Kurven der relativen Viskosität η_{rel} (rechts) von Schlickern der Additivkombination Latex – PMAA bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.% BaTiO₃ und optimaler Dispergierung mit 0,125 M.%_{BTO} PMAA. Rot gekennzeichnet \circ ist die in diesem Schlicker auftretende Dilatanz im Bereich hoher Scherraten.

Der Einfluss des Binder- und BaTiO₃-Gehaltes auf die Art der "inneren" Struktur der Schlicker kann jedoch als gering angesehen werden. Dies wird auch an Hand der berechneten Kurven der relativen Viskositäten η_{rel} deutlich, die nahezu parallel zueinander verlaufen (Abb. 4-29 rechts und Abb. 4-30 rechts). Das Niveau der Kurven der relativen Viskosität η_{rel} wird dabei sowohl mit dem Binder- als auch mit dem Feststoffgehalt erhöht. Dies entspricht im Fall des BaTiO₃-Gehaltes dem Verhalten der Additivkombination PVA 4-88 mit sterischem Copolymer (Abb. 4-24 rechts, S. 88) und beruht auf dem mit steigender Volumenkonzentration an BaTiO₃ zunehmenden Fließwiderstand des Schlickers. Bei den Schlickern mit Latex-Binder kommt es aber auch mit steigender Binderkonzentration zu einer Erhöhung der relativen Viskositäten η_{rel} , da es sich bei einem Latex-Binder um eine Dispersion von Partikeln handelt, die ebenfalls als Feststoff betrachtet werden müssen.

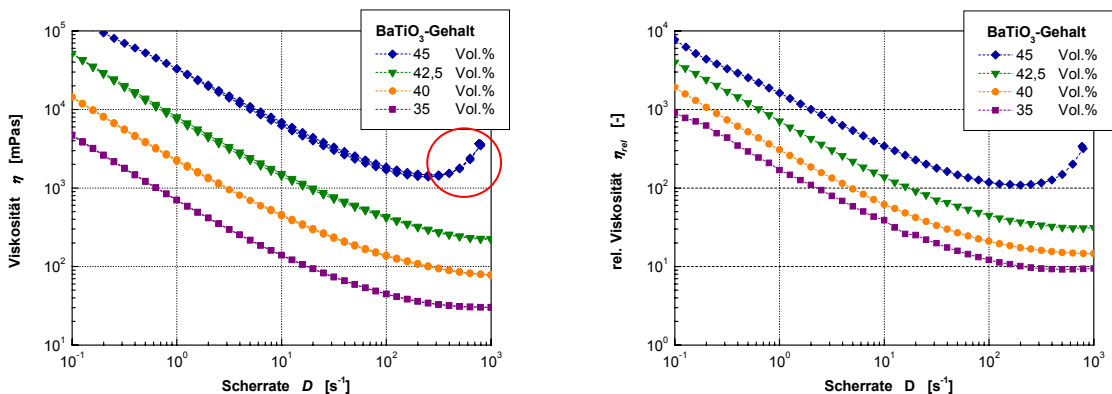


Abb. 4-30 Einfluss der Konzentration an BaTiO₃ auf das Fließverhalten (links: Viskositätskurven) und die Kurven der relativen Viskosität η_{rel} (rechts) von Schlickern der Additivkombination Latex – PMAA bei einem Bindergehalt von 7,5 M.%_{BTO} und 0,125 M.%_{BTO} PMAA. Rot gekennzeichnet \circ ist die in diesem Schlicker ausgeprägt auftretende Dilatanz im Bereich hoher Scherraten.

Die Möglichkeiten und Folgen einer Anpassung der Schlickerzusammensetzung in Hinblick auf die Optimierung der Fließigenschaften (BaTiO₃-Gehalt) und der Grünfoliencharakteristika (Bindergehalt) lassen sich somit prinzipiell gut ermitteln, da der Charakter der "inneren"

Struktur der Schlicker nicht beeinflusst wird. Allerdings können auf Grund der extrem großen Abhängigkeit des Viskositätsniveaus der Schlicker von der Binder- und BaTiO₃-Konzentration bei hoch konzentrierten Schlickern schon kleine Veränderungen in der Schlickerzusammensetzung zu einem stark veränderten Fließverhalten führen. Dies kann ebenso wie das dilatante Fließverhalten zu Problemen beim Gießprozess führen und die Herstellung homogener Grünfolien beeinträchtigen. Auch muss bei der Schlickerentwicklung und beim Foliengießen der Einfluss der Schlickerzusammensetzung auf das Fließverhalten der Schlicker bei hohen Scherraten in Bezug auf den Grad der Strukturviskosität und das Newtonsche Plateau berücksichtigt werden, um einen stabilen Gießprozess sowie homogene Grünfolien zu gewährleisten.

4.4.5 Der Einfluss des Molekulargewichts der PVA-Binder

Neben der Konzentration stellt bei Lösungsbindern auch das Molekulargewicht eine Möglichkeit dar, die Eigenschaften der Grünfolien gezielt einzustellen. Unter dem Gesichtspunkt der Schlickeroptimierung muss bekannt sein, wie sich eine Veränderung im Molekulargewicht der Binder auf das rheologische Fließverhalten der Schlicker auswirkt, da diese Viskositätsveränderung in Hinblick auf ein vorgegebenes, prozessbedingtes Viskositätsniveau durch eine zusätzliche Anpassung des Binder- oder Feststoffgehaltes ausgeglichen werden muss.

Die folgenden Abbildungen zeigen den Einfluss des Molekulargewichtes* der PVA-Binder an Schlickern mit einheitlichen Kombinationen an Hydrolysegrad und Dispergiermittel.

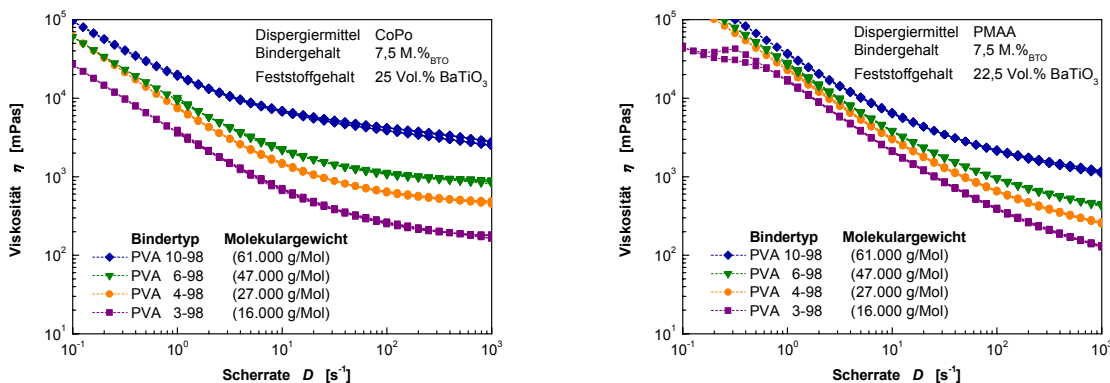


Abb. 4-31 Einfluss des Molekulargewichtes des vollhydrolysierten PVA-Binders auf das Fließverhalten (Viskositätskurven) von Schlickern mit: links) Dispergiermittel CoPo; rechts) Dispergiermittel PMAA.

Im Fall der vollhydrolysierten PVA-Binder (Abb. 4-31) ergibt sich für beide Additivkombinationen, dass das Niveau der Viskositätskurven mit dem Molekulargewicht des Binders ansteigt. Der Einsatz des Binders PVA 10-98 erscheint hierbei auf Grund des sehr hohen Viskositätsniveaus des Schlickers jedoch als nicht sinnvoll, da nur geringe Feststoffgehalte im Schlicker möglich wären. Die Möglichkeit, bei der Schlickerentwicklung zwischen den Bindern PVA 3-98, PVA 4-98 und PVA 6-98 auswählen zu können, erweitert das Anpassungs- und Optimierungspotenzial bei den Schlickerzusammensetzungen und den Grünfolieneigen-

* Die Kennzeichnung der PVA-Binder erfolgt gemäß der auf S. 42 gemachten Definition über die Viskosität einer 4%-igen Lösung. Da diese bei konstantem Hydrolysegrad mit dem Molekulargewicht ansteigt, entspricht eine erhöhte Kennziffer auch einem höheren Molekulargewicht des Binders.

schaften beträchtlich. Eine Variation des Molekulargewichtes des Binders verändert aber auch den Verlauf der Viskositätskurven. Mit steigendem Molekulargewicht kommt es dabei zu einer Verringerung im Grad der Strukturviskosität, was in Hinblick auf einen stabilen Gießprozess beachtet werden muss.

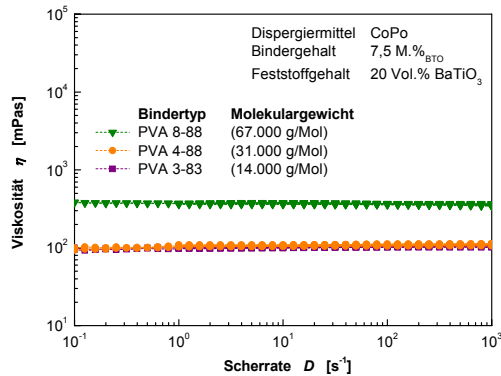


Abb. 4-32 Einfluss des Molekulargewichtes des teilhydrolysierten PVA-Binders auf das Fließverhalten (Viskositätskurven) von Schlickern mit Dispergiemittel CoPo.

Bei den teilhydrolysierten PVA-Bindern (Abb. 4-32) weisen die Viskositätskurven der Schlicker dagegen unabhängig vom Molekulargewicht alle Newton'sches Fließverhalten auf. Eine Variation des Molekulargewichtes im Rahmen der Schlickerentwicklung ist jedoch nur bedingt sinnvoll, da die Viskosität der Schlicker mit den Bindern PVA 3-83 und PVA 4-88 nahezu identisch ist. Im Fall von PVA 8-88 ist das Viskositätsniveau dagegen extrem hoch, was die Einstellung hoher Feststoffgehalte verhindert.

An Hand der oben dargestellten Ergebnisse zeigt sich somit, dass durch eine Veränderung des Molekulargewichtes des Binders die Schlickerviskosität gezielt beeinflusst werden kann. In wie weit eine Variation Vorteile bei der Herstellung von Grünfolien bringt, muss jedoch im Gesamtzusammenhang von geforderten Grünfolieneigenschaften, Schlickerviskosität sowie gewünschtem Feststoff- und Bindergehalt entschieden werden. Zurückzuführen sind die Veränderungen in der Schlickerviskosität primär auf den Einfluss der gelösten Bindermoleküle auf die Viskosität der fluiden Phase. Im Fall der vollhydrolysierten PVA-Binder ergaben sich jedoch auch Veränderungen im Fließverhalten der Schlicker, die auf einem Einfluss des Molekulargewichtes der PVA-Binder auf die jeweilige "innere" Struktur der Schlicker beruhen müssen.

4.4.6 Vergleichende Diskussion zum Einfluss der Binder- und Feststoffkonzentration auf das Fließverhalten der Schlicker

EINFLUSS DER BINDERKONZENTRATION AUF DAS FLIEßVERHALTEN DER SCHLICKER

Wie in den Grundlagen beschrieben, wird die Binderkonzentration in Foliengießschlickern primär von den Anforderungen der getrockneten Grünfolien (mechanische Eigenschaften, Porosität und Laminierbarkeit) vorgegeben. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen (Binderkonzentrationsreihen) zeigen jedoch, dass durch die Binderkonzentration auch die Viskositätskurven der Schlicker stark beeinflusst werden, was bei der Schlickerentwicklung berücksichtigt werden muss. Die Auswertung der Abhängigkeit der Schlickerviskosität η vom Bindergehalt c_{Binder} (Abb. 4-33) über Regressionsfunktionen (durchgeführt für eine Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$) ergibt für die unterschiedlichen Additivkombinationen mit PVA als Binder im untersuchten Konzentrationsbereich jeweils einen exponentiellen Zusammenhang der Form:

$$\eta = A \cdot \exp^{B \cdot c_{\text{Binder}}}$$

Gl. 4-3

Exponentialfunktion zur Regression der in den Binderkonzentrationsreihen ermittelten Viskositätswerte

Mit den daraus ermittelten Fit-Parametern A und B (Tab. 4-2) kann somit die Viskosität der Schlicker für veränderte Binderkonzentrationen berechnet bzw. bei semilogarithmischer Auftragung auch graphisch bestimmt werden, so dass die Regressionsgleichungen zur gezielten Schlickerentwicklung eingesetzt werden können.

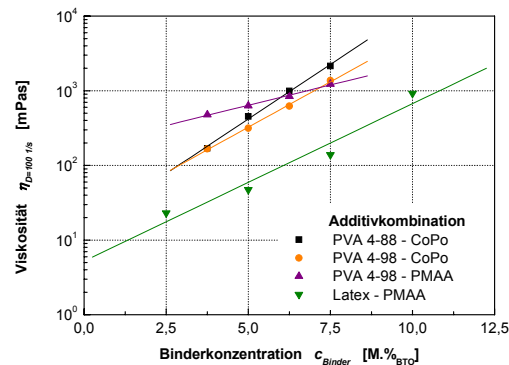


Abb. 4-33 Zusammenfassende Darstellung der aus den Binderkonzentrationsreihen der Additivkombinationen ermittelten Viskositätswerte $\eta_{D=100}$ bei einer Scherrate $D = 100 \text{ s}^{-1}$ sowie der gemäß Gl. 4-3 ermittelten Regressionskurven. Die Feststoffgehalte (BaTiO_3) der jeweiligen Additivkombinationen sowie die Fit-Parameter der dargestellten Regressionsfunktionen sind in Tab. 4-2 aufgeführt.

Tab. 4-2 Fit-Parameter A , B sowie Korrelationskoeffizient R^2 der Regressionsfunktion Gl. 4-3 für die Abhängigkeit der Viskositätswerte $\eta_{D=100} \text{ 1/s}$ von der Binderkonzentration c_{Binder} bei den Schlickern der angegebenen Additivkombinationen (s. a. Abb. 4-33).

Additivkombination	Vol.% BaTiO ₃	A	B	R^2
PVA 4-88 – CoPo	30	14,52	67,27	0,99
PVA 4-98 – CoPo	27,5	19,87	55,92	0,99
PVA 4-98 – PMAA	25	183,51	24,99	0,99
Latex – PMAA	40	5,22	48,57	0,95

Die Viskositätswerte bzw. -kurven der Schlicker können dabei in zweierlei Hinsicht durch die Konzentration des PVA-Binders beeinflusst werden.

Im Fall Newton'scher Schlicker wie bei den Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo (ohne Wechselwirkungsstruktur) verändert die Binderkonzentration nur das Niveau der Schlickerviskosität. Der Verlauf der Viskositätskurven, beschrieben durch die Strukturviskositätsindizes SVI , wird dagegen nicht beeinflusst (s. a. Abb. 4-23 links, S. 87 sowie Abb. 4-36 links, S. 99: $SVI \approx \text{const.}$). Gemäß den vom Bindergehalt nahezu unabhängigen Werten der relativen Viskosität η_{rel} (Abb. 4-36 rechts) können die Veränderungen im Viskositätsniveau der Schlicker allein auf den Einfluss der Binderpolymere auf die Viskosität der Fluidphase zurückgeführt werden. Da die Viskosität von Binderlösungen auf Grund der makromolekularen Struktur der Polymere allgemein eine exponentielle Abhängigkeit von der Polymerkonzentration gemäß Gl. 4-3 (mit $A = 1$) aufweist [Ono78], steigen auch die Schlickerviskositäten exponentiell mit der Binderkonzentration an.

Ein zweiter, zusätzlicher Einfluss der Binderkonzentration auf die Viskositätskurven der Schlicker wird bei den strukturviskosen Schlickern der beiden Additivkombinationen PVA 4-98 – Dispergiemittel (sowohl CoPo als auch PMAA) deutlich. Betrachtet man bei diesen die Abhängigkeit der Strukturviskositätsindizes SVI (Abb. 4-36 links) vom Bindergehalt bzw. den Verlauf der den SVI zu Grunde liegenden Viskositätskurven (s. a. Abb. 4-25, S. 89 und Abb. 4-27, S. 91: links), so zeigt sich, dass der durch die Bindermoleküle hervorgerufene Anstieg im Viskositätsniveau im Bereich hoher Scherraten ausgeprägter ist als bei mittleren und kleinen Scherraten. Die Steigung der Viskositätskurven ($\hat{=} SVI$) und somit der Grad der Strukturviskosität der Schlicker nehmen daher mit steigendem Bindergehalt ab. Außerdem lassen die mit zunehmender Binderkonzentration bei kleinen bis erhöhten Scherraten ($D < 100 \text{ s}^{-1}$) kleiner werdenden Werte der relativen Viskositäten η_{rel} (s. a. Abb. 4-25, S. 89 und Abb. 4-27, S. 91: rechts, sowie Abb. 4-36 rechts für eine Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$) erkennen, dass der viskositätserhöhende Beitrag der interpartikulären Wechselwirkungsstruktur abnimmt. Die in der Wechselwirkungsstruktur der Schlicker eingelagerten Bindermoleküle schwächen offensichtlich über sterische Effekte die strukturbildenden Elemente der Wechselwirkungsstruktur ("Spacer"-Funktion), so dass die Pulverteilchen weniger stark miteinander verbunden sind und leichter aneinander abgleiten können (s. Abb. 4-34).

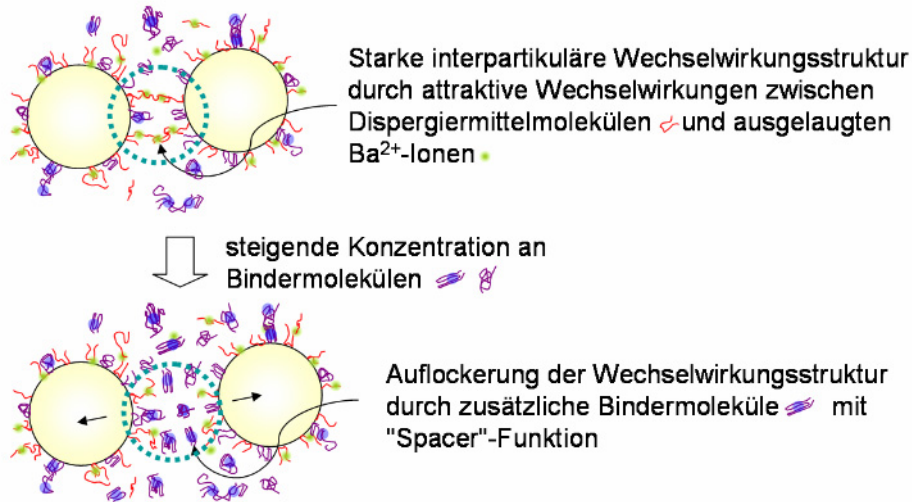


Abb. 4-34 Strukturschwächender Effekt einer Erhöhung der PVA-Binderkonzentration auf die Wechselwirkungsstruktur von Schlickern am Beispiel der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA. Prinzipiell können zusätzliche Bindermoleküle über sterische Effekte eine sowohl durch adsorbierte Dispergiermittelmoleküle als auch durch adsorbierte Binderpolymere aufgebaute interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur schwächen.

In den Viskositätskurven der Schlicker führt dieser strukturschwächende Effekt der Bindermoleküle zu einer Verringerung der Viskositätswerte (Widerstand gegen Verformung). Der viskositätssenkende Effekt wird dabei insbesondere im Bereich kleiner bis mittlerer Scherraten deutlich, da bei hohen Scherraten die Wechselwirkungsstruktur bereits durch die Scherbelastung zerstört ist.

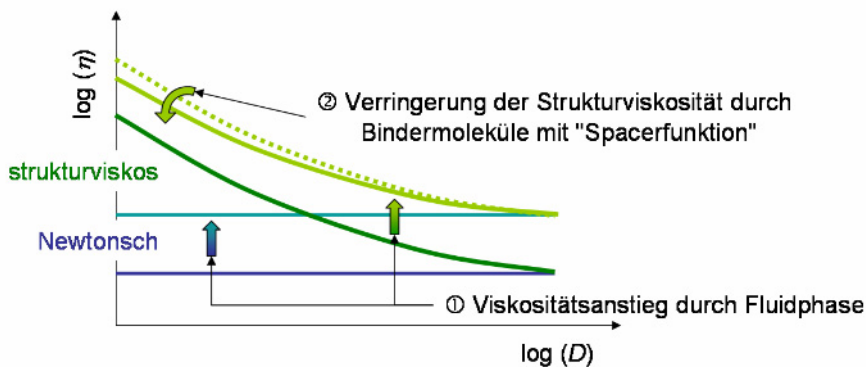


Abb. 4-35 Einfluss der Binderkonzentration auf den Verlauf und das Viskositätsniveau eines Newton'schen Schlickers (blauer und hellblauer Kurvenverlauf) sowie eines Schlickers mit Wechselwirkungsstruktur (grüner und hellgrüner Kurvenverlauf).

Mit steigender Binderkonzentration treten somit in den Viskositätskurven von Schlickern mit Wechselwirkungsstruktur zwei gegensätzliche Effekte auf (Abb. 4-35). Einerseits ① wird durch die nicht adsorbierten, makromolekularen Bindermoleküle die Viskosität der Fluidphase und darüber das Viskositätsniveau der Schlicker über dem ganzen Scherratenbereich erhöht. Andererseits ② kommt es durch die Bindermoleküle zu einer Verringerung des im Bereich kleiner und mittlerer Scherraten dominierenden, viskositätserhöhenden Beitrags der Wechselwirkungsstruktur ("Spacer"-Funktion). Zusammen ergibt sich für die Viskositätskur-

ven der in den Binderkonzentrationsreihen ermittelte Anstieg im Viskositätsniveau (Abb. 4-33) bei gleichzeitig geringer werdender Strukturviskosität (Verringerung der Strukturviskositätsindizes SVI mit dem Bindergehalt, Abb. 4-36 links).

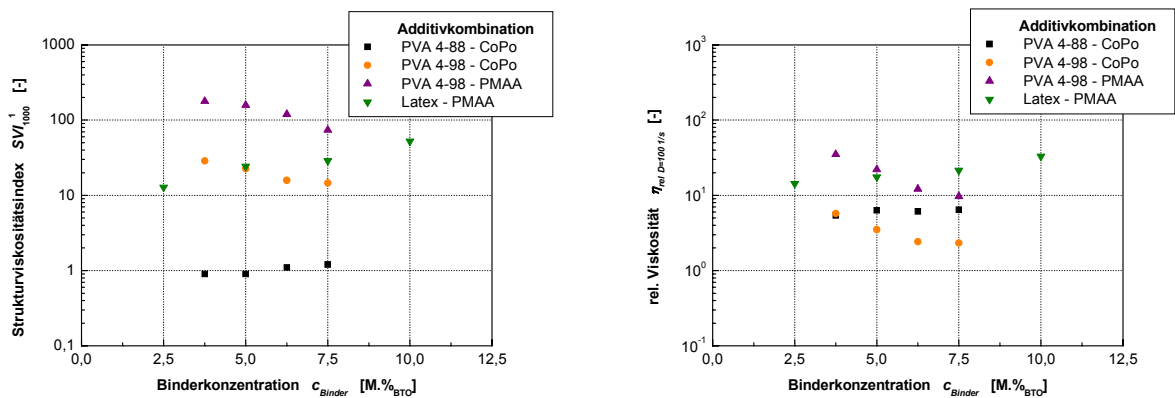


Abb. 4-36 Zusammenfassende Darstellung der aus den Binderkonzentrationsreihen der Additivkombinationen ermittelten Strukturviskositätsindizes SVI (links) und der bei einer Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$ vorliegenden Werte der relativen Viskositäten $\eta_{\text{rel } D=100 \text{ 1/s}}$ (rechts).

Basierend auf diesen Erläuterungen lassen sich die Unterschiede in der Abhängigkeit der Schlickerviskosität von der Binderkonzentration (unterschiedliche Parameter der Regressionsfunktionen, Tab. 4-2) bei den drei Additivkombinationen mit PVA-Binder primär auf die unterschiedlich stark ausgeprägten Wechselwirkungsstrukturen und den jeweiligen strukturschwächenden Einfluss der Bindermoleküle ("Spacer"-Funktion) zurückführen. Der bei einer erhöhten Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$ ermittelte Viskositätsanstieg der Schlicker mit der Binderkonzentration ist dabei umso stärker, je schwächer die Wechselwirkungsstruktur des Schlickers ausgeprägt ist (geringerer strukturschwächender und damit viskositätssenkender Einfluss der Bindermoleküle). Dagegen ist der Einfluss der Binderkonzentration auf die Strukturviskositätsindizes SVI umso größer, je stärker die Wechselwirkungsstruktur ist. Daraus folgt, dass bei der Additivkombination ohne Wechselwirkungsstruktur PVA 4-88 – CoPo die stärkste Viskositätszunahme mit dem Bindergehalt vorliegt und die Strukturviskositätsindizes unabhängig vom Bindergehalt sind. Für die Additivkombination PVA 4-98 – PMAA, welche die ausgeprägteste Wechselwirkungsstruktur aufweist, ergeben sich dagegen die stärkste Verringerung in den Strukturviskositätsindizes und der geringste Anstieg der Schlickerviskosität mit dem Bindergehalt.

Die Viskosität der Schlicker mit dem Latex-Binder zeigt im Gegensatz zur Viskosität der Schlicker mit PVA-Binder Abweichungen von einer exponentiellen Abhängigkeit von der Binderkonzentration (vergleiche Abb. 4-33, S. 96 und Tab. 4-2, S. 97). Außerdem steigen bei den Schlickern dieser Additivkombination die Werte der relativen Viskosität η_{rel} mit dem Bindergehalt an (Abb. 4-36 rechts). Grund für diese abweichenden Zusammenhänge sind die Unterschiede in der physikalischen Struktur der Binder. Während es sich bei den PVA-Bindern um Lösungsbinder (im Lösungsmittel Wasser gelöste Polymere) handelt, stellt der Latex-Binder eine Dispersion von Polymerpartikeln in Wasser dar. Bei Schlickern mit Latex-Binder müssen die Polymerteilchen des Latex-Binders daher als zusätzlicher Feststoff angesehen werden, so dass die Schlicker als Suspensionen aus dem Feststoffsystem Latex-Polymer plus BaTiO_3 -Partikel und der Fluidphase Wasser zu betrachten sind. Die Abhängig-

keit der Schlickerviskosität vom Bindergehalt lässt sich somit auf eine Abhängigkeit vom Feststoffgehalt zurückführen, die mittels der in den Grundlagen (Tab. 2-2, S. 37) dargestellten Funktionen über die relative Viskosität η_{rel} beschrieben werden kann. Die Werte dieser relativen Viskositäten η_{rel+} (s. Abb. 4-38, S. 102) errechnen sich hierbei aus den experimentell ermittelten Schlickerviskositäten und der Viskosität der Fluidphase Wasser (der Einfluss des Dispergiermittels soll auf Grund der geringen Konzentrationen vernachlässigt werden), während bei den in Abb. 4-36 dargestellten relativen Viskositäten η_{rel} die verdünnte Latexdispersion als Fluidphase zu Grunde liegt. Eine gute Anpassung der Abhängigkeit der Werte der relativen Viskosität η_{rel+} vom Feststoffgehalt (das "+" kennzeichnet, dass Latexpolymer plus BaTiO₃ als Feststoff betrachtet werden) konnte hierbei mit Hilfe der oft für Suspensionen verwendeten [Ber96, Kis99] modifizierten Krieger-Dougherty-Gleichung erhalten werden (s. Abb. 4-38 rechts, Tab. 4-4, S. 102f). Da die bei der Berechnung der relativen Viskositäten η_{rel+} zu Grunde liegende Fluidphase Wasser ist und dessen Viskosität bei den verwendeten Messbedingungen (Raumtemperatur) mit hinreichender Genauigkeit gleich 1 mPas [Ree95] gesetzt werden kann, kann aus den Werten der relativen Viskositäten η_{rel+} gemäß Gl. 2-20 (s. S. 37) die Schlickerviskosität leicht berechnet werden. Mit der modifizierten Krieger-Dougherty-Gleichung und der Betrachtung des Latexpolymers als Feststoff ist somit ein geeigneter funktioneller Zusammenhang zur Berechnung der Viskosität eines latexhaltigen Schlickers bei verändertem Bindergehalt ermittelt worden, der bei der Schlickerentwicklung eingesetzt werden kann.

Die sich durch die Betrachtung der Latex-Polymerpartikel als Feststoff ergebenden sehr hohen Gesamtfeststoffgehalte in den Schlickern (> 40 Vol.%) begründen zudem die Dilatanzeffekte in den Viskositätskurven, die insbesondere bei gut dispergierten Suspensionen mit hohen Feststoffgehalten auftreten [Bar89, Pug94, Kis99]. Außerdem kann durch diese Betrachtungsweise der mit erhöhten Bindergehalten auftretende Anstieg der nur auf den BaTiO₃-Gehalt bezogenen Werte der relativen Viskosität η_{rel} (s. Abb. 4-36 rechts) erklärt werden: In der reinen Fluidphase (verdünnter Latex-Binder) führt auf Grund der relativ geringen Feststoffkonzentration (nur Polymerpartikel) eine Erhöhung der Binderkonzentration (Latex-Partikel) gemäß dem Verlauf der Feststoffabhängigkeit der Viskosität (s. a. Abb. 2-18, S. 36) nur zu einem kleinen Anstieg in der Fluidviskosität. Der Viskositätsanstieg im Schlicker ist dagegen wegen des durch den zusätzlichen BaTiO₃-Gehalt höheren Ausgangsfeststoffgehaltes (BaTiO₃ plus Latex-Partikel) deutlich stärker ausgeprägt, so dass sich bei der Berechnung der relativen Viskosität η_{rel} gemäß Gl. 2-20 (s. S. 37) mit dem Bindergehalt auch ansteigende Werte für die relative Viskosität η_{rel} ergeben. Des Weiteren zeigt der reine Latex-Binder bei erhöhten Scherraten mit zunehmender Feststoffkonzentration (hier Latexpartikel plus BaTiO₃) ein verstärkt komplexes Fließverhalten, mit Veränderungen in der Strukturviskosität (Scherorientierung, Partikeldeformation, s. a. Abb. 2-17, S. 33 und Abb. 6-2, S. 141) sowie sich überlagernden Dilatanzeffekten [Bar89, Wie99], so dass die Schlicker mit steigendem Feststoffgehalt erst bei höheren Scherraten ein Newton'sches Plateau erreichen und es zu dem ermittelten Anstieg der Strukturviskositätsindizes SVI (Abb. 4-36 links) kommt, während der Verlauf der Viskositätskurven im Bereich kleiner bis mittlerer Scherraten ($D < 100 \text{ s}^{-1}$) sehr ähnlich ist (s. a. Abb. 4-29, S. 93).

Müssen nun im Rahmen der Schlickerentwicklung die Bindergehalte von bekannten Schlickern in Hinblick auf veränderte Anforderungen an die Grünfolieneigenschaften angepasst

werden, so ermöglichen die für die einzelnen Additivkombinationen ermittelten funktionellen Zusammenhänge, die Viskosität der neuen Schlickerzusammensetzung abzuschätzen. Um die Schlicker weiter unter den gegebenen Gießbedingungen (Scherbedingungen im Gießspalt und dort benötigte Schlickerviskosität η) einsetzen zu können, ist diese Viskositätsveränderung jedoch durch eine zusätzliche Anpassung des Feststoffgehaltes auszugleichen.

EINFLUSS DES FESTSTOFFGEHALTES AUF DAS FLIEßVERHALTEN DER SCHLICKER

Die aus den BaTiO_3 -Konzentrationsreihen ermittelte Abhängigkeit der Schlickerviskosität η vom Feststoffgehalt c_{BaTiO_3} ist in Abb. 4-37 für eine Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$ für die Schlicker der einzelnen Additivkombinationen gegenübergestellt.

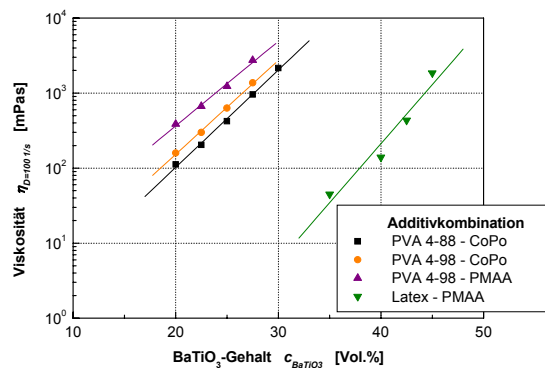


Abb. 4-37 Zusammenfassende Darstellung der aus den Feststoffkonzentrationsreihen der Additivkombinationen ermittelten Viskositätswerte $\eta_{D=100 \text{ 1/s}}$ bei einer Scherrate $D = 100 \text{ s}^{-1}$ sowie der gemäß Gl. 4-4 ermittelten Regressionskurven. Die Fit-Parameter der dargestellten Regressionsfunktionen sind in Tab. 4-3 aufgeführt. Der Bindergehalt der jeweiligen Additivkombinationen betrug 7,5 M.%_{BTO}.

Bei den Schlickern der drei Additivkombinationen mit PVA als Binder lässt sich die Abhängigkeit der Viskositätswerte vom BaTiO_3 -Gehalt – wie bei der Abhängigkeit vom Bindergehalt – jeweils über einen exponentiellen Zusammenhang der Form:

$$\eta = A \cdot \exp^{B \cdot c_{\text{BaTiO}_3}}$$

Gl. 4-4

Exponentialfunktion zur Regression der in den BaTiO_3 -Konzentrationsreihen ermittelten Viskositätswerte

fitten. Mittels der erhaltenen Fit-Parameter (Tab. 4-3) steht somit für den betrachteten Konzentrationsbereich ein einfacher funktioneller Zusammenhang zur Abschätzung der Schlickerviskosität bzw. der für eine prozessbedingte Schlickerviskosität optimalen Feststoffkonzentration zur Verfügung, der bei der Schlickerentwicklung eingesetzt werden kann.

* MAN BEACHT: In den in dieser Arbeit betrachteten Schlickerzusammensetzungen wird der Binder- und Dispergiertmittelgehalt immer auf die Menge an BaTiO_3 bezogen (M.%_{BTO}). Mit dem Feststoffgehalt steigt somit auch die absolute Menge an Organik im Schlicker an, während das Verhältnis an BaTiO_3 zur Organik konstant bleibt. Eine Anpassung des Feststoffgehaltes entspricht damit immer einer Verdünnung bzw. Eindickung des Schlickers über den Lösungsmittelgehalt.

Tab. 4-3 Fit-Parameter A , B sowie Korrelationskoeffizient R^2 der Regressionsfunktion Gl. 4-4 für die Abhängigkeit der Viskositätswerte $\eta_{D=100} \text{ 1/s}$ vom BaTiO_3 -Gehalt c_{BaTiO_3} bei den Schlickern der verschiedenen Additivkombinationen (s. Abb. 4-37).

Additivkombination	A	B	R^2
PVA 4-88 – CoPo	0,26	29,87	0,99
PVA 4-98 – CoPo	0,48	28,83	0,99
PVA 4-98 – PMAA	2,04	25,93	0,99
Latex – PMAA	0,01	36,22	0,94

Da jedoch bei der Variation des Feststoffgehaltes mit dem BaTiO_3 auch die absolute Menge an Organik im Schlicker ansteigt (s. Fußnote S. 90), beruht die Veränderung in der Schlickerviskosität sowohl auf dem Einfluss der Organikkonzentration als auch auf dem Einfluss des BaTiO_3 -Gehaltes. Um den Beitrag des BaTiO_3 -Gehaltes auf die Viskositätserhöhung der Schlicker getrennt diskutieren zu können, müssen daher die Werte der relativen Viskosität η_{rel} der Schlicker (Abb. 4-38 links) betrachtet werden (s. a. Kap. 2.6.2, S. 35).

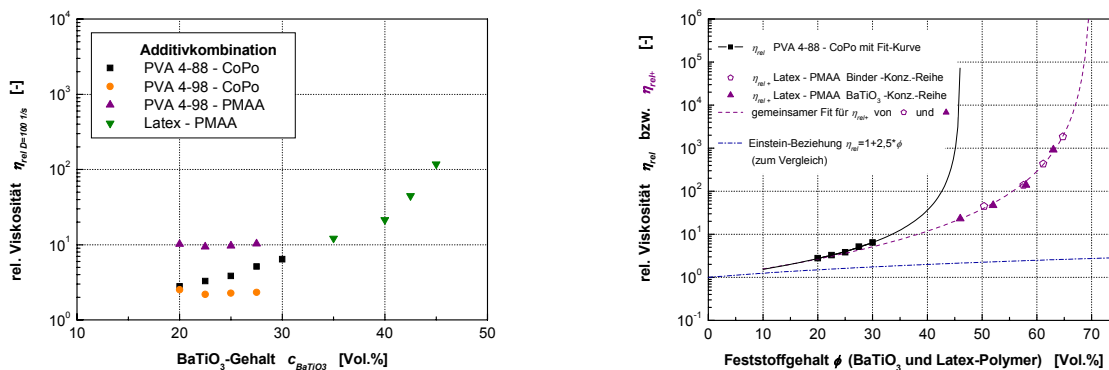


Abb. 4-38 links: Zusammenfassende Darstellung der aus den BaTiO_3 -Feststoffkonzentrationsreihen der Additivkombinationen ermittelten Werte der relativen Viskositäten $\eta_{rel, D=100} \text{ 1/s}$ bei einer Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$. Der Bindergehalt betrug bei allen Additivkombinationen 7,5 M.-%_{BTO}.

rechts: Fit der Abhängigkeit der Werte der relativen Viskositäten η_{rel} und η_{rel+} vom Feststoffgehalt mittels modifizierter Krieger-Dougherty-Gleichung (Gl. 2-23, s. a. unten) für die Schlicker der Additivkombinationen PVA 4-88 – CoPo und Latex – PMAA bei einer Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$. Zum Feststoffgehalt wurde bei den Schlickern mit Latex-Binder neben dem BaTiO_3 auch der Gehalt an Latex-Polymerpartikeln gerechnet (η_{rel+}).

Hierbei zeigt sich im Fall der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo, dass die Werte der relativen Viskosität η_{rel} mit dem Feststoffgehalt überproportional ansteigen. Als Ursache dieses überproportionalen Anstiegs sind die mit steigendem Feststoffgehalt zunehmend auftretenden Mehrteilcheneffekte zu sehen, die zu einer verstärkten Energiedissipation beim Scherfließen führen. Die relativ kleinen Feststoffkonzentrationen haben jedoch nur einen geringen viskositätserhöhenden Einfluss, so dass die Viskositätserhöhung bei diesen Schlickern primär auf den Viskositätsanstieg in der Fluidphase zurückzuführen ist. Eine gute Regression der Abhängigkeit der Werte der relativen Viskosität η_{rel} vom Feststoffgehalt kann mit der modifizierten Krieger-Dougherty-Gleichung erhalten werden (s. Tab. 4-4):

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-m}$$

Gl. 2-23b (s. a. S. 37)

Modifizierte Krieger-Dougherty-Gleichung zur Regression der Abhängigkeit der relativen Viskosität $\eta_{rel D=100 \text{ 1/s}}$ vom Feststoffgehalt.

Bezeichnungen s. Tab. 4-4.

Tab. 4-4 Fit-Parameter m und ϕ_{max} (max. Feststoffgehalt einer Suspension, bei der noch Fließen möglich ist) sowie Korrelationskoeffizient R^2 der Anpassungsfunktion Gl. 2-23b für die Abhängigkeit der Werte der relativen Viskosität $\eta_{rel D=100 \text{ 1/s}}$ vom Feststoffgehalt ϕ bei den Schlickern der Additivkombinationen PVA 4-88 – CoPo und Latex – PMAA.

Additivkombination	Feststoff	ϕ_{max}	m	R^2
Latex – PMAA	BaTiO ₃ + Latex-Polymer	0,70	2,92	0,99
PVA 4-88 – CoPo	BaTiO ₃	0,46	1,77	0,99

Der bei der Regression ermittelte Wert für die maximale Feststoffkonzentration ϕ_{max} von 46 Vol.% liegt dabei deutlich unter dem der Zufallspackungsdichte eines Pulvers mit monomodaler bzw. log-normaler Teilchenverteilung (s. a. Tab. 4-5) und ist auch kleiner als die maximale BaTiO₃-Konzentration, die bei Vorversuchen* an Suspension mit dem Dispergiermittel Copolymer erreicht wurde. Als eine mögliche Ursache für die Ermittlung dieses zu geringen Wertes für ϕ_{max} kann ein gegenüber dem Pulver-Feststoffgehalt ϕ erhöhter effektiver Feststoffgehalt ϕ_{eff} angesehen werden, der durch die auf der Pulveroberfläche adsorbierten Dispergiermittelmoleküle hervorgerufen wird [Kha88, Pug94, Ber96]. Die über den in Gl. 4-5 dargestellten Zusammenhang zwischen Pulver-Feststoffgehalt und effektivem Feststoffgehalt ϕ bzw. ϕ_{eff} ermittelbare Adsorbatschichtdicke Δ müsste jedoch bei einem mittleren BaTiO₃-Teilchenradius r von 500 nm ($d_{50} \approx 1 \mu\text{m}$) und für die in Tab. 4-5 exemplarisch angegebenen Feststoffgehalte verschiedener Pulverpackungsanordnungen deutlich über 20 nm betragen. Dies würde zwar die gute Dispergierung dieser Schlicker (Newton'sches Fließverhalten) bestätigen, aber bei Polymerknäueldurchmessern von ≈ 8 nm für PVA 4-88 (s. S. 68) auch eine starke Streckung der adsorbierten Polymere erfordern.

Gl. 4-5

Einfluss einer adsorbierten Polymerschicht der Dicke Δ auf den effektiven Feststoffgehalt ϕ_{eff} von Teilchen mit dem Radius r und dem Pulver-Feststoffgehalt ϕ (s. a. Abb. 4-39 links, S. 106).

$$\phi_{eff} = \phi \cdot \left(1 + \frac{\Delta}{r}\right)^3$$

* Der maximale Feststoffgehalt in den untersuchten Suspensionen betrug 50 Vol.% BaTiO₃ bei einer Viskosität $\eta_{D=100} = 642$ mPas. Das eingesetzte Dispergiermittel war CoPo mit einer Konzentration von 3 M.%_{BTO}.

Tab. 4-5 Berechnete effektive maximale Feststoffgehalte $\phi_{max\ eff}$ für Schlicker der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo unter der Annahme verschiedener Adsorbatschichtdicken Δ gemäß Gl. 4-5 mit $\phi = \phi_{max} = 0,46$ und $r = 500$ nm. Zum Vergleich (rechte Spalte) sind typische bzw. theoretische Packungsdichten von Pulverteilchenanordnungen angegeben [Bar89, Ree95].

angenommene Adsorbatschichtdicke [nm]	berechneter effektiver Feststoffgehalt $\phi_{max\ eff}$	entsprechende Packungsanordnung (Teilchengrößenverteilung)
0	0,46	- Regression
8	0,48	- sinnvolle Annahmen in Bezug auf Adsorbatschichtdicke
15	0,50	
22	0,52	- einfach kubisch (monomodal)
57	0,64	- dichteste Zufallspackung (monomodal)
61	0,65	- dichteste Zufallspackung (log-normal)
86	0,74	- kubisch dichtest (monomodal)

Neben der adsorbierten Polymerschicht müssen daher weitere Einflussfaktoren vorliegen, die hohe Feststoffgehalte des BaTiO₃-Pulvers in diesen Schlickern verhindern bzw. zu Fehlern bei den Berechnungen über die modifizierte Krieger-Dougherty-Gleichung führen, wobei als wichtigste die Morphologie der Partikel, deren Polydispersität sowie abstoßende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu nennen sind [Bar89, Ber96].

Im Fall der Schlicker mit dem vollhydrolysierten Binder PVA 4-98 liegt dagegen bei beiden Dispergiermitteln (CoPo bzw. PMAA) trotz ähnlicher Feststoffgehalte wie bei den Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo keine Abhängigkeit der berechneten Werte der relativen Viskosität η_{rel} vom Feststoffgehalt vor (Abb. 4-38 links). Entsprechend der in den Grundlagen (s. Kap. 2.6.2, S. 35) dargestellten Zusammenhänge muss jedoch in Suspensionen und Schlickern mit gut dispergierten Pulverteilchen bei zunehmendem Feststoffgehalt ein Anstieg in der relativen Viskosität η_{rel} auftreten. Folglich werden bei der Berechnung der relativen Viskosität η_{rel} über Gl. 2-20 zu geringe Werte erhalten. Demnach muss der effektive Viskositätsbeitrag der Fluidphase im Schlicker gegenüber der gemessenen und bei der Berechnung verwendeten Viskosität der reinen Fluidphase η_{Fluid} reduziert sein. Da dieser Effekt nur bei dem gelierenden, vollhydrolysierten PVA 4-98 auftritt, ist offensichtlich im Schlicker die Gelierung des vollhydrolysierten Binders PVA 4-98 durch das BaTiO₃-Pulver über sterische Effekte erschwert, so dass auch der viskositätserhöhende Beitrag der Gelierung im Schlicker im Gegensatz zur reinen Fluidphase (unbehinderte Gelierung) verringert ist. Dass der ausbleibende Anstieg der relativen Viskosität η_{rel} nicht auf eine Verbesserung der Pulverdispergierung (Deagglomeration des Pulvers über Verringerung der Partikel-Partikel-Wechselwirkung) zurückzuführen ist, kann hierbei zum einen wegen der jeweils eingesetzten Optimumskonzentration an Dispergiermittel angenommen werden. Zum anderen liegen bei den Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo sehr geringe relative Viskositätswerte η_{rel} vor, die sogar kleiner sind als bei den Newton'schen und damit gut dispergierten Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo. Außerdem würde eine Verbesserung der Pulverdispergierung durch eine Erhöhung des Feststoffgehaltes im Widerspruch zu den aus der Literatur bekannten Erfahrungswerten stehen und kann daher ausgeschlossen werden.

Die deutlich erhöhten Werte der relativen Viskosität η_{rel} im Fall der Schlicker mit der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA zeigen dagegen (Abb. 4-38 links), dass neben dem Einfluss der Fluidphase und der Feststoffkonzentration eine weitere, die Viskosität der Schlicker

erhöhende "Komponente" vorliegt. Da die BaTiO₃-Partikel selbst gut dispergiert sind, muss diese "Komponente" auf einer "inneren" Struktur aus attraktiven Kräften zwischen den Schlickerkomponenten beruhen, wodurch die Existenz der in Kap. 4.3.1 (Abb. 4-11, S. 74) vorgeschlagenen starken Wechselwirkungsstruktur bestätigt wird.

Insgesamt ist somit im untersuchten Konzentrationsbereich und bei den vorliegenden Bindergehalten der Einfluss des BaTiO₃-Gehaltes auf das Viskositätsniveau der Schlicker mit PVA-Bindern als gering anzusehen. Die Veränderungen in den Viskositätskurven bei den Feststoffkonzentrationsreihen (s. a. Kap. 4.4, S. 86ff) sind primär auf den Einfluss der vom Feststoffgehalt abhängigen Organikkonzentration und die dadurch bedingten Viskositätsveränderungen in der Fluidphase zurückzuführen. Die zum Teil großen Unterschiede in den Viskositätskurven bei den Schlickern der verschiedenen Additivkombinationen (bei gleichem PVA- und BaTiO₃-Gehalt) basieren dagegen auf den unterschiedlich stark ausgeprägten Wechselwirkungsstrukturen der Schlicker. Diese "inneren" Strukturen beeinflussen insbesondere bei kleinen bis mittleren Scherraten maßgeblich die Viskosität der Schlicker und bestimmen somit auch den für eine vorgegebene Prozessviskosität notwendigen bzw. unter dem Gesichtspunkt der Feststoffmaximierung möglichen Feststoffgehalt bei der Schlickerentwicklung.

Im Fall der Schlicker mit Latex-Binder zeigt sich erneut, dass die Abhängigkeit der Viskositätswerte vom BaTiO₃-Gehalt (Abb. 4-37, S. 101) – wie bei der Abhängigkeit vom Bindergehalt – nur unzureichend (Tab. 4-3, S. 102; schlechter Korrelationskoeffizient R^2) durch eine entsprechende Exponentialfunktion (Gl. 4-4) angepasst werden kann. Trägt man dagegen die Werte der relativen Viskosität η_{rel+} (η_{Fluid} von Wasser = 1 mPas) in Abhängigkeit vom Gesamtfeststoffgehalt auf (BaTiO₃ + Latex-Polymerpartikel), so liegen diese auf einer Kurve, die mit der der Binderkonzentrationsreihe übereinstimmt (Abb. 4-38, S. 102). Eine Regression mittels modifizierter Krieger-Dougherty-Gleichung ergibt daher eine sehr gute Anpassungsfunktion, die bei der Schlickerentwicklung eingesetzt werden kann.

Der aus der Regression ermittelte maximale Feststoffgehalt ϕ_{max} (Tab. 4-4, S. 103) ist mit 70 Vol.% relativ hoch und zeigt, dass die Feststoffpartikel eine hohe Packungsdichte im Schlicker annehmen können. Zurückgeführt werden kann dieser hohe Wert, der deutlich über dem bei den Schlickern der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo ermittelten Wert von 46 Vol.% liegt, auf die sehr unterschiedlichen Teilchengrößen von BaTiO₃- und Latex-Partikeln (BaTiO₃: $d_{50} \approx 1 \mu\text{m}$; Latex: $d_{50} \approx 170 \text{ nm}$) und die damit "quasi"-bimodale Teilchengrößenverteilung des Feststoffsystems, bei der sich die kleineren Latex-Partikel in die Zwischel zwischen den größeren BaTiO₃-Partikeln einlagern können (Abb. 4-39 rechts) [Ree95]. Zwar beträgt der anteilige Volumenanteil der BaTiO₃-Partikel in den Schlickern mit Latex-Binder bei dem ermittelten maximalen Gesamtfeststoffgehalt von $\phi_{max} = 70 \text{ Vol.}\%$ auch nur ca. 50 Vol.% (49 Vol.% bei 7,5 M.%_{BTO} Latex), ein direkter Vergleich der beiden Werte der BaTiO₃-Gehalte bzw. daraus weiterführende Aussagen über das generelle Packungsvermögen der BaTiO₃-Partikel in Schlickern sind jedoch nicht möglich. Da sich nämlich die aus der Berechnung der relativen Viskosität ergebenden Regressionsparameter immer auf das Gesamtfeststoffsystem beziehen, kann der Einfluss der Latex-Partikel auf das Packungsverhalten der BaTiO₃-Partikel nicht vernachlässigt werden. Aber auch eine Gleichsetzung von

BaTiO₃- und Latex-Partikeln zur Festlegung des maximalen Feststoffgehaltes einer Komponente ist nicht möglich, da die Art der Partikelgrößenverteilung und die Partikelmorphologie einen entscheidenden Einfluss auf die maximale Packungsdichte eines Pulvers haben (s. a. Tab. 4-5). Unabhängig davon zeigt der hohe Wert der maximalen Feststoffkonzentration, dass die Feststoffpartikel (BaTiO₃ und Latex) in den Schlickern mit Latex-Binder eine hohe Packungsdichte einnehmen können. Die Schlicker haben daher im Vergleich zu Schlickern, bei denen die Feststoffteilchen nur eine geringere Packungsdichte annehmen können, bei gleichen Feststoffgehalten eine niedrigere Viskosität. Dadurch kann für gleiche Viskositätswerte der Lösungsmittelanteil in den Schlickern geringer gehalten werden, so dass die Trocknungszeiten beim Foliengießen deutlich verkürzt sind.

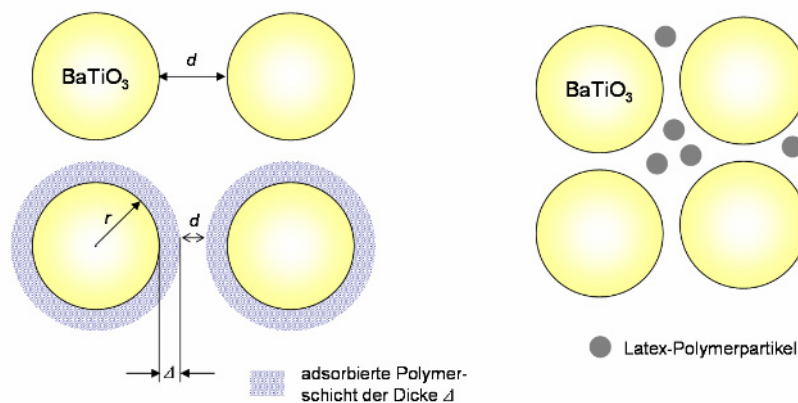


Abb. 4-39 links: Schematische Darstellung des Einflusses einer adsorbierten Polymerschicht auf das Volumen von Teilchen, deren Teilchenabstand d und somit den effektiven Feststoffgehalt der Pulverteilchen.

rechts: Schematische Darstellung von erhöhten Packungsdichten bei bimodalen Teilchengrößenverteilungen, bei denen sich die kleineren Teilchen (Latex-Polymerpartikel) in die Zwicker der größeren Teilchen (BaTiO₃) einlagern können.

Neben dem Einfluss des Feststoffgehaltes auf das Viskositätsniveau ist für die Schlickerentwicklung auch dessen Einfluss auf das Fließverhalten der Schlicker (Grad der Strukturviskosität) und die "innere" Struktur der Schlicker von Bedeutung. Gemäß den in Abb. 4-40 dargestellten, vom Feststoffgehalt unabhängigen Strukturviskositätsindizes SVI und der deckungsgleichen bzw. nur um einen konstanten Faktor erhöhten Kurvenverläufe der relativen Viskositäten η_{rel} (Abb. 4-24, Abb. 4-26, Abb. 4-28 und Abb. 4-30: alle rechts) wird das Fließverhalten der Schlicker mit PVA-Binder nicht vom Feststoffgehalt beeinflusst. Es kann somit auch davon ausgegangen werden, dass der prinzipielle Aufbau der jeweiligen "inneren" Struktur der Schlicker durch den Feststoffgehalt bzw. die Menge an Lösungsmittel Wasser (s. Fußnote S. 101) nicht signifikant verändert wird.

Der Anstieg der Strukturviskositätsindizes SVI bei den Schlickern mit Latex-Binder (Abb. 4-40) ist dabei auf das oben beschriebene, bei den hohen Feststoffgehalten zunehmend komplexe Fließverhalten des Latex-Binders und die sich überlagernden Dilatanzeffekte bei erhöhten Scherraten zurückzuführen.

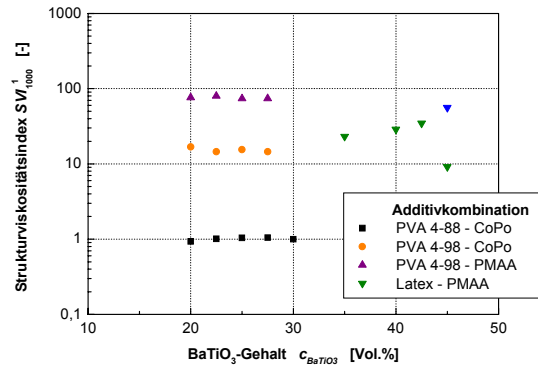


Abb. 4-40 Zusammenfassende Darstellung der aus den BaTiO₃-Feststoffkonzentrationsreihen der Additivkombinationen ermittelten Strukturviskositätsindizes SVI. Der im Fall des Schlickers Latex – PMAA zusätzlich dargestellte Wert bei 45 Vol.% BaTiO₃ (▼) wurde durch Vernachlässigung der bei diesem Schlicker extrem stark auftretenden Dilatanzeffekte bestimmt.

4.5 Visko-elastische Eigenschaften der Schlicker

Die vorhergehenden Ergebnisse haben gezeigt, dass Schlicker auf Grund von attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten Wechselwirkungsstrukturen aufweisen können. Amplitudensweeps dienen der Analyse dieser Wechselwirkungsstrukturen und geben wichtige Informationen über:

- die viskosen und elastischen Anteile des Deformationsverhaltens der Strukturen und Schlicker in Form der komplexen Module Speichermodul G' und Verlustmodul G''
- die Stärke der Wechselwirkungsstrukturkräfte
- die Grenze des linear visko-elastischen Bereichs (LVE-Bereich) und die daraus ableitbare Fließgrenze τ_c des Schlickers

Im Rahmen des Foliengießens bestimmen die Wechselwirkungsstrukturen vor allem das Verhalten der Schlicker bei kleinen Scherbelastungen. Dazu gehören insbesondere:

- die Formstabilität des Schlickers im direkten Anschluss an den Gießvorgang bzw. während des Trocknens, um der Gefahr des Dewettings entgegen zu wirken.
- das Fließvermögen des Schlickers, um bei speziellen Gießverfahren wie dem Gießen mit Spiralrakeln einen ebenen Film durch Verfließen ausbilden, bzw. um strukturierte Substrate auffüllen zu können.
- die Sedimentationsstabilität des Schlickers bei der Lagerung und beim Gießvorgang im Gießschuhreservoir, um einer Phasentrennung und Feststoffsedimentation vorzubeugen.

In wie weit die Wechselwirkungsstrukturkräfte und das visko-elastische Deformationsverhalten der Schlicker durch die Kombination der Prozessadditive (Kombination aus Binder und Dispergiermittel) beeinflusst werden, ist in Abb. 4-41 dargestellt. Abb. 4-42 skizziert im Weiteren die Wechselwirkungsstrukturen, wie sie unter verschiedenen Scherbelastungen während der Amplitudensweeps vorliegen.

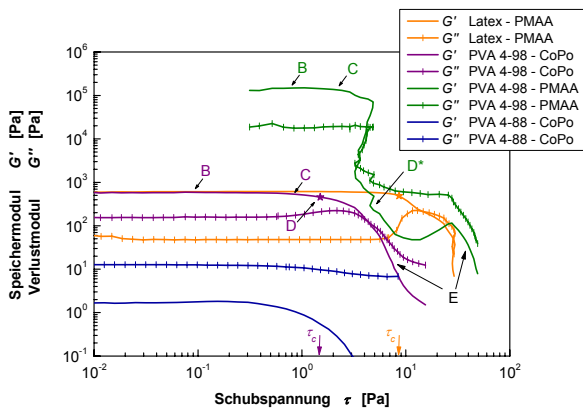


Abb. 4-41 Visko-elastische Eigenschaften (Amplitudensweeps) der Schlicker mit unterschiedlichen Additivkombinationen bei einem Bindergehalt von 6,25 M.%_{BTO} und an das Gießfenster angepassten BaTiO₃-Feststoffgehalten (s. a. Tab. 3-2, S. 53 sowie Abb. 4-46, S. 118) zur Beschreibung der "inneren" Struktur der Schlicker. Die Auswirkung der Scherbelastungen auf die Wechselwirkungsstrukturen sind für die mit Buchstaben gekennzeichneten Scherbelastungen in Abb. 4-42 dargestellt.

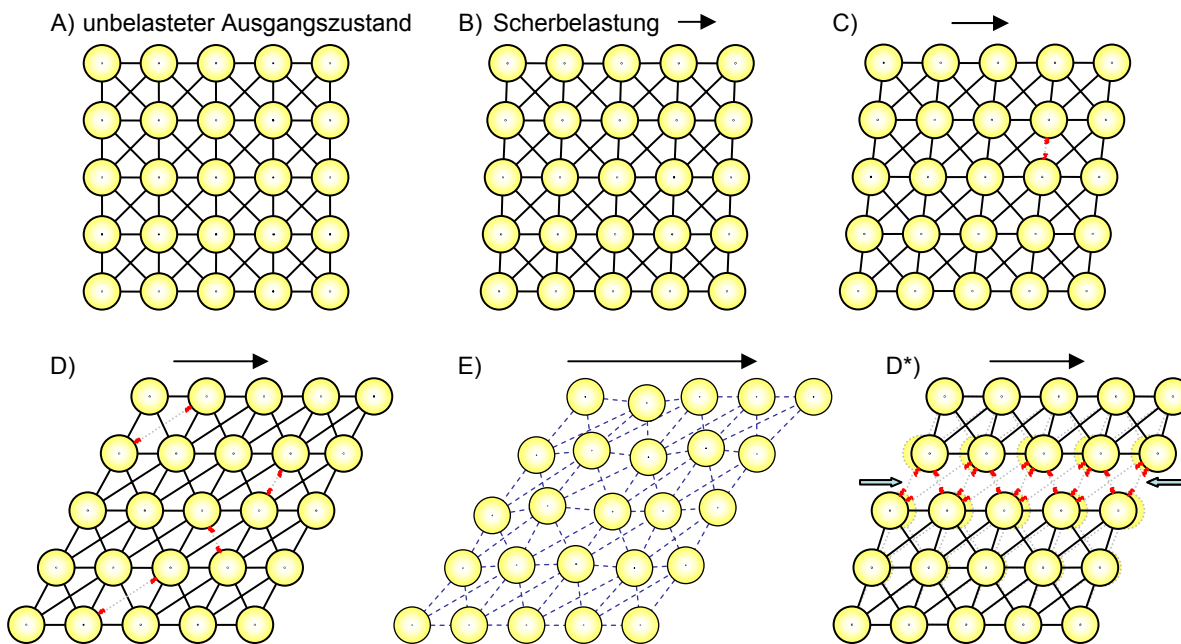


Abb. 4-42 Schematische, stark vereinfachte Darstellung der Auswirkung von äußeren Scherbelastungen auf die Wechselwirkungsstruktur der Schlicker, wie sie beim Amplitudensweep für (von links nach rechts) ansteigende Auslenkungsamplituden bzw. Schubspannungen auftreten (Erläuterungen s. Text). Die bei den dargestellten Deformationszuständen der Wechselwirkungsstrukturen vorliegenden Scherbelastungen während der Amplitudensweeps sind in Abb. 4-41 mit dem jeweils entsprechenden Buchstaben gekennzeichnet.

Aus darstellerischen Gründen wurden in den Abbildungen folgende Vereinfachungen vorgenommen: Die Verbindungslinien zwischen den kugelförmig dargestellten BaTiO₃-Teilchen symbolisieren die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen. Auf Unterschiede in der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Wechselwirkungsstrukturen der Schlicker, aber auch auf die irreversiblen (viskosen) Anteile der Verformung wird grafisch nicht eingegangen. Im Fall der Schlicker mit Latex-Binder können die zwischen den BaTiO₃-Partikeln vorliegenden Latex-Teilchen als kraftübertragende Komponenten betrachtet werden, die zur Verbindungslinie abstrahiert worden sind. Auf das Verhalten der Schlicker der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo wird nicht eingegangen, da diese keine Wechselwirkungsstruktur aufweisen (s. a. Kap. 4.3.4, S. 80ff). Die in den einzelnen Abbildungen dargestellten Scher-Auslenkungen sind zur Verdeutlichung der Effekte gegenüber den entsprechenden, tatsächlich während der Messung auftretenden Scheramplituden stark vergrößert gezeichnet. Die geordnete Darstellung der Struktureinheiten in Abbildung A, B, C, D sowie D* soll nur das Vorliegen fester diskreter Wechselwirkungskräfte ("Bindungen") zwischen den einzelnen Einheiten verdeutlichen, nicht aber die tatsächliche Anordnung der Partikel im Schlicker beschreiben. Die in (E) durch (---) gekennzeichneten Verbindungslinien beschreiben dagegen die auf Grund einer überkritischen Scherbelastung vorliegenden, sich kontinuierlich verändernden, nicht diskreten Wechselwirkungsbeziehungen zwischen verschiedenen Teilchen.

Die Schlicker der verschiedenen Additivzusammensetzungen zeigen hierbei ein sehr unterschiedliches visko-elastisches Deformationsverhalten. Ein ähnlicher Verlauf der komplexen Module in Abhängigkeit von der oszillierenden Scherbelastung tritt nur bei den Schlickern der Additivkombinationen PVA 4-98 – CoPo sowie Latex – PMAA auf. Im linear-visko-elastischen (LVE)-Bereich der Messungen (kleine Scherbelastungen) überwiegt bei den Schlickern dieser beiden Additivkombinationen der Speichermodul G' den Verlustmodul G'' um ca. eine Dekade, was auf eine Schlickerstruktur mit vorwiegend elastischem Charakter hinweist. Ab einer kritischen Schubspannung* ($\star \approx 1,5$ Pa bei PVA 4-98 – CoPo bzw. $\star \approx 8,6$ Pa bei Latex – PMAA), die als Fließgrenze τ_c der Schlicker bezeichnet werden kann [Mez02], beginnen Speicher- und Verlustmodul verstärkt abzufallen, der linear-visko-elastische Bereich wird verlassen und schließlich übersteigt der Verlustmodul den Speichermodul. Vor diesem Abfallen durchläuft der Verlustmodul ein lokales Maximum. Dieser Effekt ist typisch für disperse Systeme und zeigt, dass vor dem Beginn des Zusammenbrechens der Schlickerstruktur ein erhöhter Anteil an Deformationsenergie in Form einer Strukturzerstörungsarbeit verbraucht wird (der Verlustmodul entspricht dem Anteil der dissipierten Deformationsenergie) [Bit02-2, Mez02]. Die im Vergleich zum PVA-haltigen Schlicker verringerten Verlustmodule im latexhaltigen Schlicker deuten dabei auf dessen steifere Schlickerstruktur hin, die auch erst bei höheren Schubspannungswerten irreversibel zerstört wird.

Im Fall des Schlickers mit PVA-Binder (**Additivkombination PVA 4-98 – CoPo**) lässt sich dabei das elastisch dominierte visko-elastische Deformationsverhalten auf eine interpartikuläre, elastisch verformbare Wechselwirkungsstruktur zurückführen. Als primäres strukturbildendes Element der Wechselwirkungsstruktur ist, wie die vorhergehenden Ergebnisse gezeigt haben (s. a. Kap. 4.3.3, S. 78ff), die Gelierung des vollhydrolysierten Binders PVA 4-98 zu sehen. Aber auch die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Dispergiermittelmolekülen (Copolymer) und ausgelaugten Ba^{2+} -Ionen verstärken die Struktur und somit den elastischen Anteil des Deformationsverhaltens. Der viskose Anteil des Deformationsverhaltens beruht dagegen darauf, dass Schlicker keine Festkörper sind und somit unter Scherbelastung immer auch viskoses Fließen zeigen. Kleine, unterkritische Scherbelastungen ($\tau \ll \tau_c$) führen nun zunächst zu einer reversiblen Scherverformung und elastischen Dehnung des interpartikulären Netzwerkes ohne dieses zu zerstören (B). Bei Wegnahme der Belastung würde daher – auf Grund der durch die gedehnten "Bindungen" aufgebauten Rückstellkraft – der in (A) dargestellte Ausgangszustand wieder eingenommen werden. Mit zunehmender Scherbeanspruchung ($\tau < \tau_c$) kommt es dann zunächst lokal zu einer ersten überkritischen Belastung einzelner strukturbildender Elemente der Wechselwirkungsstruktur, so dass diese "Bindungen" aufbrechen (durch $\rightsquigarrow \rightsquigarrow$ gekennzeichnet), ohne jedoch dadurch die Gesamtstruktur signifikant zu beeinflussen (C). Wird schließlich eine für die Wechselwirkungsstruktur kritische Belastung (Fließgrenze τ_c , \star) überschritten, so tritt ein zunehmend verstärktes Aufbrechen der strukturbildenden Elemente der Wechselwirkungsstruktur ein (D) und die elastische Verformbarkeit der Struktur geht verloren (verstärkter Abfall des Speichermoduls G' und Verlassen des LVE-Bereichs). Bei einer noch weiter erhöhten Scherbelastung ($\tau > \tau_c$) sind letztlich so viele "Bindungen" aufgebrochen, dass die viskosen Fließeigenschaften des Schli-

* Die kritische Schubspannung (Fließgrenze τ_c) ist in dieser Arbeit als die Schubspannung definiert, bei der der Speichermodul ausgehend von seinem Plateauwert im LVE-Bereich (bestimmt aus seinem gemittelten Wert im Schubspannungsbereich von 0,05 bis 0,5 Pa) um 20% abgefallen ist.

ckers gegenüber den elastischen überwiegen (der Verlustmodul G'' liegt über dem Speichermodul G'). Bei dieser überkritischen Belastung (E) liegen somit praktisch keine diskreten "Bindungen" zwischen den Teilchen mehr vor. Vielmehr werden durch die Scherung Wechselwirkungsbeziehungen zwischen Partikeln kontinuierlich aufgebrochen und mit anderen Partikeln neu gebildet (nun durch ---- gekennzeichnet), wobei sich ein von der Scherbelastung abhängiger Gleichgewichtszustand einstellt.

Im Fall des Schlickers mit dem Latex-Binder (**Additivkombination Latex – PMAA**) ist das visko-elastische Verhalten dagegen vor allem auf die elastische Verformbarkeit der Polymerpartikel ($MFT = 0\text{ °C}$) und den hohen Feststoffgehalt (BaTiO_3 -Pulver und Polymerpartikel) im Schlicker zurückzuführen (s. a. Kap. 4.3.5, S. 82ff). Bei einer geringen äußeren Belastung ($\tau < \tau_c$) werden die BaTiO_3 - und Latex-Partikel zunächst meist nur geringfügig gegeneinander verschoben und die Latexpartikel zusätzlich elastisch verformt. Ein globales Aneinanderabgleiten der Teilchen ist hierbei durch sterische Effekte (hoher Feststoffgehalt) erschwert. Erst bei größeren Scherbelastungen ($\tau > \tau_c$) werden die Partikel irreversibel aus ihrer "Ruhelage" gehoben und zueinander verschoben, so dass dann eine vorwiegend bleibende Verformung und somit viskoses Fließen auftritt.

Der bei unterkritischen Belastungen ($\tau < \tau_c$) vorwiegend elastische Charakter der beiden Additivsysteme PVA 4-98 – CoPo und Latex – PMAA sowie die vorliegenden Fließgrenzen im Bereich von $\tau_c = 1 - 10\text{ Pa}$ entsprechen dabei den Anforderungen des Foliengießens nach dem Doctor-Blade-Prozess. Einerseits kann durch die Viskoelastizität ein starkes Dewetting sowie eine Phasentrennung im Schlickerreservoir des Gießschuhs vermieden werden. Andererseits ist die Fließgrenze klein genug, um beim Folienbildungsprozess im Spalt des Gießschuhs nicht zu einem inhomogenen Abscheren des Schlickers mit daraus folgender Schlierenbildung zu führen [Kri98, Sve00, Bit02-2].

Der Amplitudensweep des Schlickers mit der **Additivkombination PVA 4-98 – PMAA** zeigt im Gegensatz zu jenen der anderen Schlickersysteme einen Verlauf mit zwei ausgeprägten Plateaus. Ausgehend von einem elastisch dominierten Verhalten ($G' > G''$) mit sehr hohen Modulen im Schubspannungsbereich bis wenige Pascal ($\tau < 4\text{ Pa}$) erfolgt zunächst ein Abfall der Module um mehr als zwei Dekaden (1. Modulabfall). Die im Vergleich zu den Schlickern der anderen Additivkombinationen sehr hohen Module bei kleiner Belastung charakterisieren hierbei die große Stärke der primär über attraktive Wechselwirkungen zwischen PMAA-Molekülen und ausgelaugten Ba^{2+} -Ionen aufgebauten interpartikulären Wechselwirkungsstruktur des Schlickers (s. a. Kap. 4.3.1, S. 72ff). Der bei entsprechend kleinen Deformationsamplituden vorliegende 1. Abfall des Speichermoduls zeigt dagegen die relativ geringe Dehnbarkeit der strukturbildenden Elemente.

Bis zum Erreichen des 1. Modulabfalls werden dabei auf Grund der kleinen und somit unterkritischen Scherbelastungen wie bei den Schlickern der anderen Additivkombinationen zunächst nur einzelne strukturbildende Elemente aufgebrochen (C). Das Aufbrechen weiterer "Bindungen" erfolgt dann allerdings nicht homogen über die gesamte Wechselwirkungsstruktur verteilt (entspräche D). Vielmehr werden durch den Wegfall einzelner "Bindungen" benachbarte "Bindungen" ebenfalls überkritisch gedehnt, so dass auch diese der Belastung nicht mehr standhalten können und es mit steigender Scherdeformation zu einer fortschreitenden "Kettenreaktion" und letztlich zur Ausbildung einer makroskopischen Trennschicht (\Rightarrow) kommt (D*). Das Schlickervolumen wird während des Modulabfalls somit zunehmend

in zwei über diese Trennschicht miteinander verbundene Teilvolumina mit jeweils unverändert starken Wechselwirkungsstrukturen geteilt, wobei der mit wachsender Trennschicht geringer werdende Scherwiderstand der Schlickerstruktur als Ursache für die während des Modulabfalls – trotz zunehmender Scheramplitude – abnehmende Schubspannung angesehen werden kann. Da der Großteil der "Bindungen" in den jeweiligen Scherebenen dieser Teilvolumina jedoch noch nicht aufgebrochen ist und auch über die Trennschicht in geringem Maße Kräfte übertragen werden können, findet in den jeweiligen Teilvolumina eine elastische Verformung statt. Die Belastung und Auslenkung der einzelnen "Scherebenen" ist aber gegenüber jener, wie sie ohne Trennebene vorliegen würde (in Abb. 4-42 D* semi-transparent und gepunktet hinterlegt), verringert. Außerdem weist das Deformationsverhalten einen verstärkt viskosen Charakter auf ($G'' > G'$), da die Trennschicht den Charakter einer Fluidschicht besitzt. Die Module durchlaufen daher im weiteren Messverlauf ein zweites Plateau mit verringerten Modulwerten, bei dem der Verlustmodul den Speichermodul übersteigt. Die weitere, irreversible Zerstörung der Wechselwirkungsstruktur in den Teilvolumina beginnt dann bei Scherspannungen größer 30 Pa und wird durch den zweiten Abfall der Module gekennzeichnet.

Zu erkennen ist die Ausbildung der oben erläuterten Trennschicht während des Foliengießprozesses z.B. an einem pfpfenartigen Abscheren von Teilvolumina beim Umfüllen der Schlicker. Außerdem kann sie zu einem inhomogenen Abscheren des Schlickers im Gießspalt und dadurch zur Bildung von Schlieren und Dickenschwankungen in den Grünfolien führen. Die der Trennschicht zu Grunde liegende, starke Wechselwirkungsstruktur des Schlickers ergibt jedoch auch eine hohe Formstabilität der frisch gegossenen Folie, die einerseits einem Dewetting entgegenwirkt und andererseits das Gießen dicker Folien ermöglicht.

Bezüglich der Festlegung der Fließgrenze kommen somit zwei Schubspannungen in Frage. Da im Fall der zuvor beschriebenen Schlicker die Fließgrenze mit dem globalen Aufbrechen von Wechselwirkungsbindungen begründet wurde, ist dabei die Schubspannung beim 2. Abfall der Module bei ≈ 30 Pa als tatsächliche Fließgrenze des Schlickers zu betrachten. Aus dem Blickwinkel des Foliengießens ist jedoch auch die Schubspannung, die zum 1. Modulabfall bei ≈ 4 Pa führt, von großer Bedeutung, da die Ausbildung der Trennebene während des Foliengießprozesses nicht als kontinuierlich und homogen ablaufender Vorgang anzusehen ist, der somit auch zu Inhomogenitäten während des Abscherens im Gießspalt führen kann. Dies ist insbesondere dann problematisch, wenn in abgetrennten Teilvolumina die eigentliche Fließgrenze nicht mehr überschritten wird und es somit beim Gießen der Grünfolie zu lokal variierenden Strukturab- und Strukturaufbauprozessen und Fließvorgängen kommt.

Amplitudensweeps der Newton'schen Schlicker mit der **Additivkombination PVA 4-88 – CoPo** sind dagegen durch sehr niedrige Module und ein vorwiegend viskoses Verhalten gekennzeichnet ($G'' > G'$). Eine interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur liegt im Schlicker nicht vor (s. a. Kap. 4.3.4, S. 80ff), so dass die gut dispergierten Teilchen einfach aneinander vorbeigleiten können und auch keine Fließgrenze ausgebildet wird. Die Schlicker sind daher für Gießprozesse prädestiniert, in denen ein hohes Fließvermögen erfordert wird (Gießen mit Spiralrakeln), sie neigen aber zum Dewetting auf schlecht benetzten Substratmaterialien.

4.6 Ermittlung von Substratmaterialien für das Foliengießen der Schlicker

Beim Gießen keramischer Folien wird der gießfähige, viskose Schlicker auf eine feste Oberfläche, das Gießsubstrat, aufgebracht, getrocknet und anschließend zur weiteren Bearbeitung wieder vom Substrat gelöst. Auf Grund der hohen Oberflächenspannung von Wasser kann es beim Foliengießen wässriger Schlicker zu erheblichen Benetzungsproblemen kommen, die bei den Grünfolien zu Dewettingfehlern, Entmischungen oder Randaufwölbungen führen [Lut98, Mis00, Lut01]. Neben dem Wasser nehmen aber auch die eingesetzten organischen Additive Einfluss auf das Benetzungsverhalten. Eine wichtige Aufgabe des Processings besteht somit darin, geeignete Substrate zu finden, auf denen sich niedrige BENETZUNGSWINKEL einstellen, so dass die Benetzungsprobleme und die darauf zurückzuführenden Fehler und Inhomogenitäten in den Grünfolien vermieden werden. Ist dies nicht möglich, so kann versucht werden, den Grad des Dewettings durch die Einstellung einer hohen Fließgrenze und Viskosität des Schlickers, welche einem Zusammenziehen der Schlicker entgegenwirken, zu minimieren. Industriell werden außerdem zusätzliche Additive (Benetzungsmittel) eingesetzt, die sich jedoch auch negativ auf das Fließverhalten der Schlicker und die Grünfolieneigenschaften auswirken können [Lut01].

Die Beurteilung des Benetzungsverhaltens der Schlicker auf verschiedenen Substratmaterialien erfolgte an Hand der an den Fluidphasen* der Schlicker mittels Goniometrie ermittelten Benetzungsrandwinkel θ . Eine Einstufung des Benetzungsverhaltens in benetzend ($\theta < 90^\circ$) und nicht benetzend ($\theta > 90^\circ$), wie sie aus Lehrbüchern bekannt ist [Ree95], hat sich beim Foliengießen als nicht geeignet erwiesen. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wurde daher folgende angepasste Einteilung der Benetzungsrandwinkel θ verwendet:

- $\theta < 50^\circ$ vernachlässigbare Benetzungsprobleme
- $50^\circ < \theta < 60^\circ$ Übergangsbereich; Grad des Dewettings ist stark von den rheologischen Eigenschaften des Schlickers abhängig
- $60^\circ < \theta$ starkes Dewetting

Abb. 4-43 zeigt die ermittelten Benetzungsrandwinkel θ der Fluidphasen von Schlickern der angegebenen Additivkombinationen mit 6,25 M.%_{BTO} Binder (genaue Zusammensetzung der zu Grunde liegenden Schlicker s. Tab. 3-2, S. 53) und von Wasser auf den Substraten Stahlblech, Floatglas, Poly-Methyl-Methacrylat (PMMA) und Poly-Propylen (PP).

Neben der Frage der Benetzung spielt bei der Auswahl geeigneter Substratmaterialien aber auch die ABLÖSBARKEIT DER GETROCKNETEN GRÜNFOLIEN vom Substrat eine entscheidende Rolle. Sie wird sowohl von der chemischen Zusammensetzung der Additive als auch von deren Konzentration bestimmt. Qualitative Ergebnisse bzgl. des Ablöseverhaltens der aus den oben genannten Schlickern gegossenen Grünfolien von den untersuchten Substraten sind in Tab. 4-6 zusammengefasst.

* Zusammensetzung der entsprechenden Schlicker, aber ohne das Pulver.

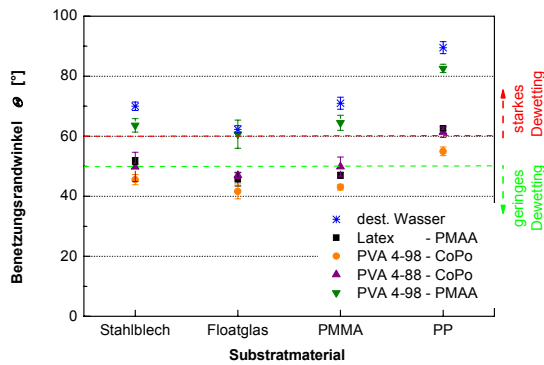


Abb. 4-43 Benetzungsrandwinkel θ der Fluidphasen von Schlickern der verschiedenen Additivkombinationen (6,25 M.%_{BTO} Binder, genaue Zusammensetzung der entsprechenden Schlicker s. Tab. 3-2, S. 53) und Wasser zur Beurteilung des Benetzungsverhaltens der Schlicker beim Foliengießen und möglicher Dewetting-Probleme auf den angegebenen Substratmaterialien.

Tab. 4-6 Ablösbarkeit der getrockneten Grünfolien von Schlickern der verschiedenen Additivkombinationen mit 6,25 M.%_{BTO} Binder (genaue Zusammensetzung der Schlicker s. Tab. 3-2, S. 53) von den angegebenen Substratmaterialien.

	PVA 4-98 PMAA	PVA 4-98 CoPo	PVA 4-88 CoPo	Latex PMAA	Legende
Stahlblech	--	--	--	--	++ kaum Adhäsion → sehr gut ablösbar
Floatglas	o	++	++	--	+ leichte Adhäsion → gut ablösbar
PMMA	++	++	++	--	o mittlere Adhäsion → noch gut ablösbar
PP	--	o	o	-	- starke Adhäsion → schwer ablösbar
					-- nicht ohne Zerstörung ablösbar

Die Kombination der Ergebnisse von Benetzung und Ablösbarkeit ergibt, dass auf Floatglas für alle Schlickersysteme die geringsten Benetzungsrandwinkel vorliegen, so dass sich dieses am besten zum Gießen der Grünfolien eignen würde. Die Ergebnisse des Ablöseverhaltens erlauben dessen Verwendung jedoch nur für Schlicker mit dem Dispergiermittel Copolymer. Der Einsatz des relativ gut benetzten Stahlbleches ist auf Grund der hohen Adhäsion der getrockneten Grünfolien bei keinem der Schlicker möglich. Da im Fall der Schlicker mit dem Latex-Binder auf Grund der Ablöseprobleme auch das Substrat PMMA nicht eingesetzt werden kann, muss dort trotz der hohen Benetzungsrandwinkel und den damit verbundenen Dewetting-Problemen Poly-Propylen verwendet werden. Aber auch hier besteht wegen der starken Adhäsion der getrockneten Grünfolie auf dem Substrat die Gefahr der Beschädigung der Grünfolien beim Ablösevorgang. Bei Schlickern mit der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA kann dagegen auf das Substrat PMMA ausgewichen werden. Die Benetzungsprobleme bzw. der Grad des Dewetting können wie bei Schlickern mit dem Latex-Binder durch die Einstellung eines erhöhten Viskositätsniveaus der Schlicker verringert werden.

Zusammenfassend zeigen sich somit folgende Kombinationen von Additivkombinationen des Schlickers und Gießsubstrat als am besten geeignet für das Foliengießen:

Additivkombination der Schlicker	empfohlenes Substratmaterial
• vollhydrolysiertes PVA 4-98 mit CoPo	→ Floatglas
• vollhydrolysiertes PVA 4-98 mit PMAA	→ PMMA
• teilhydrolysiertes PVA 4-98 mit CoPo	→ Floatglas
• Latex mit PMAA	→ Poly-Propylen (PP)

Hervorzuheben sind dabei die benetzend wirkenden Eigenschaften des Dispergiermittels Copolymer, welches im Gegensatz zu den anderen Additiven die Dewetting-Probleme stark vermindert.

4.7 Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen zur Grünfolienherstellung

Ziel des Foliengießprozesses ist die Herstellung von Grünfolien mit definierten, reproduzierbaren Eigenschaften. Je nach Anwendungszweck und weiteren Verarbeitungsschritten (Laminieren, Metallisieren, Vereinzeln, etc.) müssen die Grünfolien verschiedene Anforderungen bezüglich Porosität und Gründichte, mechanischer Eigenschaften sowie Laminier- und Beschichtbarkeit erfüllen. Als grundlegende Voraussetzungen sind außerdem eine hohe Homogenität der Grünfolien sowie gut deagglomerierte Pulverteilchen zu sehen.

Ein gut funktionierender Foliengießprozess setzt somit gut dispergierte, homogene Schlicker voraus, die in ihrer Zusammensetzung sowohl in Hinblick auf die Anforderungen des Gießverfahrens als auch jene der Grünfolien bzw. Grünfolienbearbeitung optimiert sind. Die Kombination der im Rahmen der Schlickerentwicklung ermittelten Ergebnisse (Dispergiermittel-, Binder- und BaTiO₃-Konzentrationsreihen, s. Kap. 4.3 und 4.4) ermöglicht hierbei die Anpassung der Schlickerzusammensetzungen an die Anforderungen des Gießverfahrens in Bezug auf:

1. allgemeines Fließverhalten ↔ Kombination der organischen Additive
2. Pulverdispergierung ↔ Dispergiermittelkonzentration
3. Viskositätsniveau ↔ Feststoff- und Binderkonzentration

Um bei der Schlickerentwicklung auch in Hinblick auf die Anforderungen der Grünfolien eine gezielte Auswahl der organischen Additive und der Binderkonzentration treffen zu können, soll im Folgenden der Einfluss der organischen Prozessadditive auf die Grünfolieneigenschaften ermittelt werden.

Für die Grünfoliencharakterisierung wurden daher Schlicker der vier Additivkombinationen mit einem Bindergehalt von 6,25 M.%_{BTO} ausgewählt. Zur Untersuchung des Einflusses der Binderkonzentration auf die Grünfolieneigenschaften sind im Weiteren Schlicker der beiden Additivkombinationen PVA 4-98 – CoPo sowie Latex – PMAA herangezogen worden, da diese das für das in dieser Arbeit eingesetzte Gießverfahren mittels Spaltrakel bevorzugte, leicht strukturviskose Fließverhalten mit erhöhten Viskositäten bei kleinen Scherraten sowie einem niedrigviskosen Newton'schen Plateau bei den erhöhten Scherraten im Gießspalt aufweisen.

Bei der für die Entwicklung der Schlickerzusammensetzungen (Anpassung des Feststoffgehaltes) notwendigen Festlegung des einzustellenden Viskositätsniveaus hat sich gezeigt, dass die Vorgabe eines einzelnen Richtwertes (optimales Scherrate-Viskosität-Wertepaar), der einzig auf der Kombination von "Scherbedingungen im Gießspalt" und dafür "optimalem Viskositätswert" beruht, nicht zweckmäßig ist. Zwar sollten die Schlicker bei den ausgewählten Ziehparametern* und der nach Gl. 4-6 abschätzbaren [Sve00, Bit02] im Spalt vorliegenden Scherrate von $D \approx 417 \text{ s}^{-1}$ erfahrungsgemäß eine Viskosität $< 1,5 \text{ Pas}$ aufweisen;

Gl. 4-6

Abschätzung der Scherbedingungen (Scherrate D) in einem Gießspalt der Höhe h bei einer Ziehgeschwindigkeit v [Sve00, Bit02]

$$D = \frac{v}{h}$$

* Spalthöhe $h = 60 \text{ }\mu\text{m}$, Ziehgeschwindigkeit $v = 1,5 \text{ m/min} = 25 \text{ mm/s}$

doch sind für die Herstellung homogener Grünfolien nicht nur die Scherbedingungen im Gießspalt, sondern z.B. auch jene im Gießschuh- bzw. Rakel-Reservoir entscheidend, da diese das Nachfließen des Schlickers in den Gießspalt bestimmen und darüber die Grünfolienqualität beeinflussen*. Die Qualität der Grünfolien wird aber auch vom Fließverhalten des Schlickers im direkten Anschluss an den Ziehvorgang beeinflusst, wo sehr geringe Scherkräfte auf den frisch vergossenen Schlicker einwirken (s. a. Abb. 2-13, S. 28 und Abb. 2-14, S. 29). So ist z.B. durch erhöhte Viskositäten bei kleinen Scherraten die Gefahr eines Dewettings bei Benetzungsproblemen des Schlickers auf dem Gießsubstrat verringert, während für Spezialgießverfahren wie dem Gießen mit Spiralarakeln ein hohes Fließvermögen bei kleinen Scherraten notwendig ist. Im Weiteren muss der Schlicker aber auch den Anforderungen des Herstellungsprozesses (Rühren, Mahlen, etc.) genügen, da nur dann eine homogene Durchmischung der Schlickerkomponenten sowie eine gute Deagglomeration des Pulvers möglich ist.

Um das Fließverhalten der oben ausgewählten Schlicker, trotz dieser komplexen Anforderungen, an den eingesetzten Foliengießprozess anpassen zu können, wurde zunächst eine Korrelation der Viskositätskurven der Schlicker der Binder- und Feststoffkonzentrationsreihen (s. Kap. 4.4, S. 86ff) mit deren Eignung zum Foliengießen bezüglich Problemen bei der Schlickerherstellung (Einrühren des Pulvers, Homogenisierbarkeit, Entschäumen, Filtern, etc.), des Gießverhaltens dieser Schlicker bei den oben genannten Gießbedingungen (Auslaufen aus dem Spalt, Rollen während des Ziehvorgangs, Dewetting auf den Substratmaterialien, etc.) und der Qualität der gegossenen Grünfolien (Schlieren, makroskopische Agglomerate, etc.) vorgenommen. An Hand der ermittelten Zusammenhänge konnte dann für die oben beschriebenen Prozessbedingungen das in Abb. 4-44 dargestellte **Gießfenster** (gekennzeichnet durch den rot unterlegten Scherraten-Viskositäts-Bereich zwischen den roten Begrenzungslinien) abgeleitet werden.

Schlicker, deren Viskositätskurven innerhalb dieses Scherraten-Viskositäts-Bereichs verlaufen und somit den Anforderungen des Gießfensters genügen, weisen im Bereich kleiner bis mittlerer Scherraten ($D < 10 \text{ s}^{-1}$) eine ausreichend hohe Viskosität auf, um sowohl ein Dewetting als auch ein Verlaufen des Schlickers auf dem Gießsubstrat bzw. ein unbeabsichtigtes und unkontrolliertes Auslaufen des Schlickers aus dem Spaltrakel zu verhindern. Gleichzeitig ist ihre Viskosität im Bereich mittlerer bis hoher Scherraten ($D = 5 \text{ bis } 500 \text{ s}^{-1}$) ausreichend gering, so dass im Gießspalt eine homogene Grünfolie ausgebildet werden kann und es nicht zur Schlierenbildung oder zu einem Filmabriss kommt. Außerdem wird durch diese ausreichend geringe Viskosität eine gute Durchmischung der Schlickerkomponenten bei der Herstellung ($D = 10 \text{ bis } 1000 \text{ s}^{-1}$) ermöglicht und dadurch die Homogenität der Schlicker gewährleistet.

Der dargestellte Scherraten-Viskositäts-Bereich des Gießfensters kann jedoch nur als erster Anhaltspunkt für die Schlickerentwicklung angesehen werden. Da jede Additivkombination spezifische Gießeigenschaften (Neigung zum Dewetting s. a. Kap. 4.6, S. 112ff, Grad der Strukturviskosität, Dilatanzeffekte, etc.) aufweist, muss letztlich auch für jede Additivkombi-

* Bei einer maximalen Anfangsfüllhöhe des Schlickers (5mm) nimmt die Scherrate im verwendeten Rakelreservoir zunächst einen Wert von $D = 5 \text{ s}^{-1}$ an, steigt dann mit fortschreitendem Ziehprozess und sinkender Füllstandshöhe jedoch allmählich an.

nation innerhalb des Gießfensters eine weiterführende Optimierung des Fließverhaltens und somit eine Anpassung der Schlickerzusammensetzung an die Prozessbedingungen erfolgen.

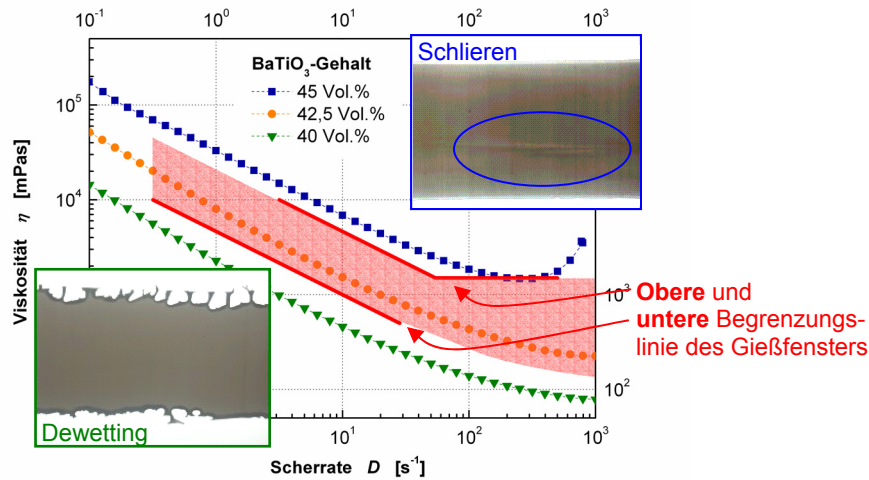


Abb. 4-44 Darstellung des im Text erläuterten Prozess-Gießfensters (rot unterlegter Bereich, im Weiteren durch die beiden roten Begrenzungslinien gekennzeichnet). Schlicker, deren Viskositätskurven innerhalb dieses begrenzten Scherraten-Viskositäts-Bereichs verlaufen (Kurve ●), weisen prinzipiell gute Fließeigenschaften sowohl in Bezug auf das Viskositätsniveau (durch Feststoffgehalt eingestellt) als auch den Grad der Strukturviskosität (primär durch Additivkombination vorgegeben) auf. Ihr Fließverhalten entspricht den Anforderungen des in dieser Arbeit eingesetzten Foliengießprozesses (Spaltrakel) und ermöglicht die Herstellung homogener Grünfolien. Das Gießen von Schlickern mit zu hohem (Kurve ■) oder zu geringem (Kurve ▼) Feststoffgehalt kann dagegen auf Grund des zu viskosen bzw. zu fluiden Fließverhaltens zu inhomogenen Grünfolien mit typischen Gießfehlern wie Schlieren und Agglomeraten bzw. Rand-Dewetting bei Benetzungsproblemen des Schlickers auf dem Gießsubstrat (s. Fotos) führen.

Die Viskositätskurven der dementsprechend für das Foliengießen entwickelten Schlicker der Additivkombinationen PVA 4-98 – CoPo und Latex – PMAA mit unterschiedlichen Bindergehalten und an das Gießfenster angepassten Feststoffgehalten sind in Abb. 4-45 dargestellt; Abb. 4-46 zeigt dann die Viskositätskurven der Schlicker der unterschiedlichen Additivkombinationen. Der Bindergehalt beträgt dort jeweils 6,25 M.%_{BTO}, wobei die Feststoffgehalte zur Anpassung der Viskositätsniveaus je nach Additivkombination bzw. deren "innerer" Struktur unterschiedlich hoch eingestellt werden mussten (Zusammensetzungen aller Schlicker s. Tab. 3-2, S. 53).

Die Viskositätskurven der Schlicker der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo (Abb. 4-45 links) verlaufen unabhängig vom Bindergehalt zentral innerhalb des Gießfensters und weisen auf Grund der angepassten Feststoffgehalte eine gute Übereinstimmung in den Viskositätsniveaus auf. Die Schlicker ließen sich gut herstellen und zu homogenen Grünfolien vergießen. Außerdem wird in den Viskositätskurven der Einfluss des Bindergehaltes auf den Grad der Strukturviskosität deutlich, da diese mit steigendem Bindergehalt einen zunehmend flacheren Verlauf aufweisen (s. a. Kap. 4.4.6, S. 96ff). Probleme mit Dewetting sind auf Grund des guten Benetzungsverhaltens der Additivkombination auf Glas nicht aufgetreten.

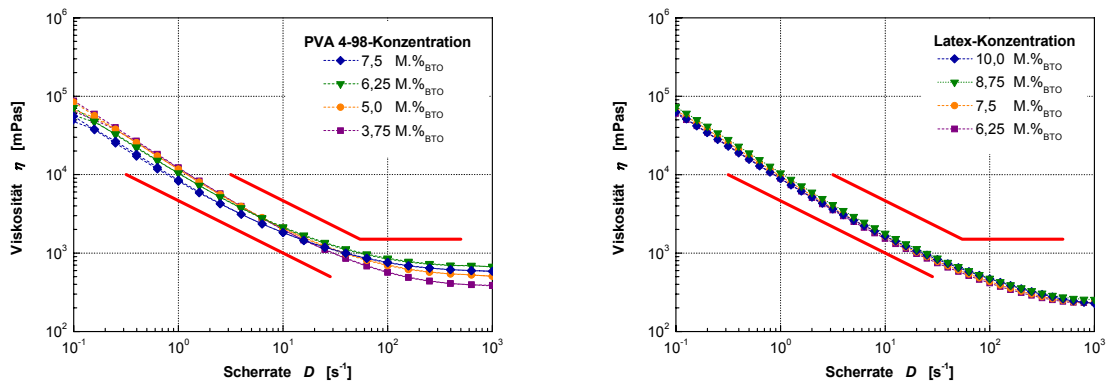


Abb. 4-45 Viskositätskurven von Schlickern der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo (links) sowie Latex – PMAA (rechts) mit verschiedenen Bindergehalten und an das Gießfenster (rote Linien) angepassten Feststoffgehalten. Die entsprechenden Schlicker konnten im Weiteren zu homogenen Grünfolien vergossen werden, die im Rahmen der Grünfoliencharakterisierung eingesetzt worden sind (genaue Zusammensetzung der Schlicker s. Tab. 3-2, S. 53).

Auch bei den Schlickern der Additivkombination Latex – PMAA (Abb. 4-45 rechts) liegen die Viskositätskurven innerhalb des Gießfensters. Das Viskositätsniveau der Schlicker ist dabei trotz der erhöhten Problematik mit Dewetting auf den Poly-Propylen-Substraten relativ niedrig eingestellt worden, um Dilatanzprobleme, die bei zu hohen Feststoffgehalten auftreten können, zu vermeiden. Die Viskositätswerte waren dennoch hoch genug, so dass es auch zu keiner signifikanten Beeinträchtigung in der Folienqualität durch Dewetting kam und somit die entwickelten Schlickerzusammensetzungen bei den ausgewählten Prozessbedingungen gut für das Gießen mittels Spaltrakel geeignet waren.

Bei der Entwicklung der Schlickerzusammensetzung für die Additivkombinationen PVA 4-98 – PMAA ist dagegen auf Grund der relativ geringen Feststoffgehalte dieser Schlicker und der großen Tendenz der Schlicker zum Dewetting auf PMMA-Substraten ein hohes Viskositätsniveau eingestellt worden, so dass die Viskositätskurve (Abb. 4-46) im Bereich kleiner bis mittlerer Scherbedingungen an der oberen Grenze des Gießfensters verläuft. Im Bereich hoher Scherraten, wie sie bei der Ausbildung der Folie im Gießspalt vorliegen, ist die Viskosität auf Grund der starken Strukturviskosität der Schlicker dagegen gering genug, so dass homogene Grünfolien ohne Schlieren hergestellt werden konnten.

Im Fall des Schlickers mit der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo, der sich wegen seines Newton'schen Fließverhaltens prinzipiell nur bedingt zum Gießen mittels Spaltrakel bzw. Doctor-Blade eignet, ist ebenfalls ein relativ hohes Viskositätsniveau (s. Abb. 4-46) eingestellt worden. Dadurch wurde dem Problem des unkontrollierten Ausfließens des Schlickers aus dem Spalt des Rakels bestmöglich entgegengewirkt. Auf Grund des guten Benetzungsverhaltens dieser Schlicker auf dem Substratmaterial Glas ist es überdies trotz der sehr niedrigen Viskositätswerte bei kleinen Scherraten nicht zu Dewetting-Problemen gekommen.

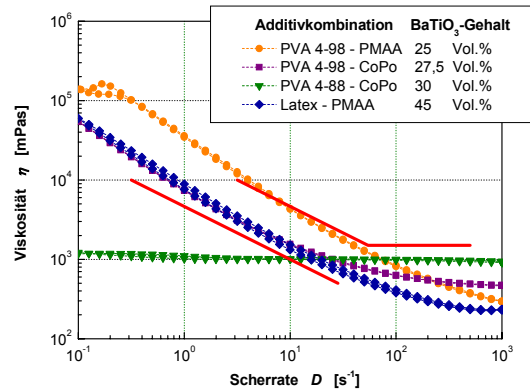


Abb. 4-46 Viskositätskurven von Schlickern der vier verschiedenen Additivkombinationen mit einem Bindergehalt von 6,25 M.%_{BTO} und an das Prozessfenster (rote Linien) angepassten Feststoffgehalten (Erläuterungen s. Text).

Unter Beachtung der spezifischen Schlickereigenschaften konnten somit auf der Grundlage des Gießfensters mit den dargestellten Schlickern für jede Additivkombination geeignete Zusammensetzungen ermittelt werden, die den Anforderungen des eingesetzten Gießverfahrens – mittels Spaltrakel auf den empfohlenen Substratmaterialien (s. Kap. 4.6, S. 112ff) – genügen und die die Herstellung optisch homogener Grünfolien ohne Risse bzw. verstärktes Dewetting oder makroskopische Agglomerate und Inhomogenitäten wie Binderklumpen ermöglichten. Auf die Eigenschaften der daraus gegossenen Grünfolien soll nun im Folgenden eingegangen werden.

4.8 Mikrostrukturelle Charakteristika der Grünfolien

Die Betrachtung der getrockneten Grünfolien mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermöglichte deren detailliertere Beurteilung in Hinblick auf Homogenität, Qualität und mikrostrukturelle Eigenschaften. Hieraus ergaben sich einerseits wichtige Aussagen über die Qualität und Eignung der Schlicker zum Foliengießen, andererseits aber auch Hinweise auf die Einsatzmöglichkeiten der Grünfolien in Monolayer- bzw. Multilayer-Anwendungen.

Entscheidend sind hierfür Informationen über:

- die Packungsstruktur und den Agglomerationsgrad des keramischen Pulvers in der Grünfolie
- die Verteilung der organischen Additive in der Grünfolie
- die Homogenität der Grünfolie

Die im Folgenden dargestellten Abbildungen (Abb. 4-48 bis Abb. 4-51) zeigen REM-Aufnahmen der Oberseite (Atmosphärenseite) von Grünfolien der vier Additivkombinationen mit 6,25 M.%_{BTO} Binder in zwei Vergrößerungen (Überblick und Detailansicht). Der Vergleich lässt in der Mikrostruktur der Grünfolien zum Teil sehr große Unterschiede, aber auch Gemeinsamkeiten erkennen. Außerdem sind in den REM-Aufnahmen in Abb. 4-47 am Beispiel der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo die für die Grünfolien aller Additivkombinationen typischen Unterschiede in der Binderverteilung zwischen Oberseite und Substratseite der Grünfolien dargestellt.

Typische Charakteristika der Grünfolien aller Additivkombinationen sind hierbei:

- Die Pulverteilchen liegen nicht als Agglomerate sondern als vereinzelte Primärteilchen vor, so dass in allen Schlickersystemen eine gute Dispergierung bestätigt werden kann.
- Die Substratseiten der Grünfolien zeigen eine erhöhte Konzentration an getrockneten organischen Additiven (Filmbildung), was auf eine Migration der Polymere während des Trocknungsprozesses und auf eine relativ gute Benetzung der Substratmaterialien durch die organischen Additive zurückzuführen ist (s. a. Abb. 4-47). Auf den Grünfolienoberseiten (Atmosphäreenseite) kann die organische Phase dagegen weder auf den BaTiO₃-Partikeloberflächen noch in den Partikelzwischenräumen in größeren Anteilen identifiziert werden. Die Organik liegt somit primär auf den Folienunterseiten, im Inneren der Grünfolien sowie als dünner Film auf und zwischen den Pulverteilchen vor und gewährleistet dadurch den Zusammenhalt der einzelnen BaTiO₃-Partikel sowie die mechanischen Eigenschaften der Grünfolien (s. a. Kap. 4.11, S. 128).

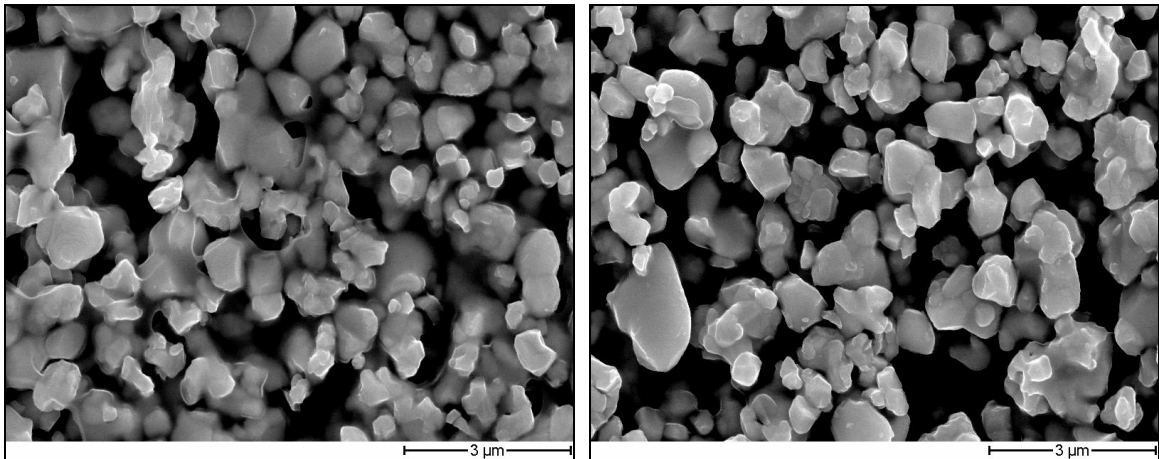


Abb. 4-47 REM-Aufnahmen zur Darstellung der für die Grünfolien aller Additivkombinationen typischen Unterschiede in der Binderverteilung zwischen Substratseite (links) und Oberseite (rechts) am Beispiel der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo mit 6,25 M.%_{BTO} Binder.

Zunächst zeigen beide Seiten nicht agglomerierte BaTiO₃-Pulverteilchen. Die Partikel sind jedoch auf der Substratseite in einen Film getrockneter organischer Additive eingebettet. Auf der Oberseite der Grünfolie ist die Organik dagegen nicht als diskrete Phase zu erkennen. Sie liegt wohl als dünner Film auf den Pulveroberflächen und an den Partikelkontaktflächen vor und gewährleistet dadurch den Zusammenhalt der Pulverteilchen.

Eine entsprechende Verteilung der organischen Additive wurde auch in anderen Arbeiten [Bee95, Jea01, Bit02-3] beschrieben. Ebenso sind jedoch gegensätzliche Ergebnisse bekannt, bei denen es zu einer Segregation der Organik auf der Folienoberseite gekommen ist [Zha92, Roo99]. Genauere Ursachen für diese widersprüchlichen Ergebnisse wurden jedoch nicht erläutert, die Unterschiede müssen aber auf die spezifischen Schlickerzusammensetzungen, die darin eingesetzten organischen Additive und deren Migrationsvermögen sowie die Trocknungsbedingungen und die unterschiedlichen Grünfoliendicken zurückgeführt werden. Da eine inhomogene Organikverteilung zu einem ungleichmäßigen Laminieren und der Gefahr der Rissbildung beim Entbindern führen kann, sollte sie beim Foliengießen weitestgehend vermieden werden [Roo88, Böh92, Bee95, Hel96, Jea01, Mis02]. Dies kann bei einem vorgegebenen Schlickersystem durch optimierte, an die spezifische Schlickerzusammensetzung und den Foliengießprozess angepasste Trocknungsbedingungen erreicht wer-

den [Luk89, Sch90, Zha92, Bee95, Zha96, Bri98]. Eine solche Optimierung der Trocknungsprozesse ist im Rahmen dieser Arbeit allerdings wegen der verschiedenen Additivkombinationen der entwickelten Schlickerzusammensetzungen und der damit für jeden Schlicker neu zu optimierenden Trocknungsbedingungen nicht durchgeführt worden.

- In den lateralen Dimensionen weisen die Grünfolien eine große Homogenität auf, woraus zu schließen ist, dass auch die verwendeten Schlicker in sich homogen sein müssen.

Neben diesen prinzipiellen Gemeinsamkeiten weisen die Grünfolien jedoch spezifische, von der Additivkombination des Schlickers abhängige Charakteristika in der Mikrostruktur auf, so dass über die Auswahl von Binder und Dispergiermittel das generelle Eigenschaftsprofil der Grünfolien gezielt auf die Prozessanforderungen eingestellt werden kann.

Spezifisch für Grünfolien der **Additivkombination PVA 4-98 – CoPo** (Abb. 4-48) sind:

- eine von vielen großen Hohlräumen (Trocknungskanäle) gekennzeichnete Mikrostruktur
- eine geringe Packungsdichte der BaTiO₃-Partikel in der Grünfolie
- eine hohe Rauigkeit der Folienoberseite

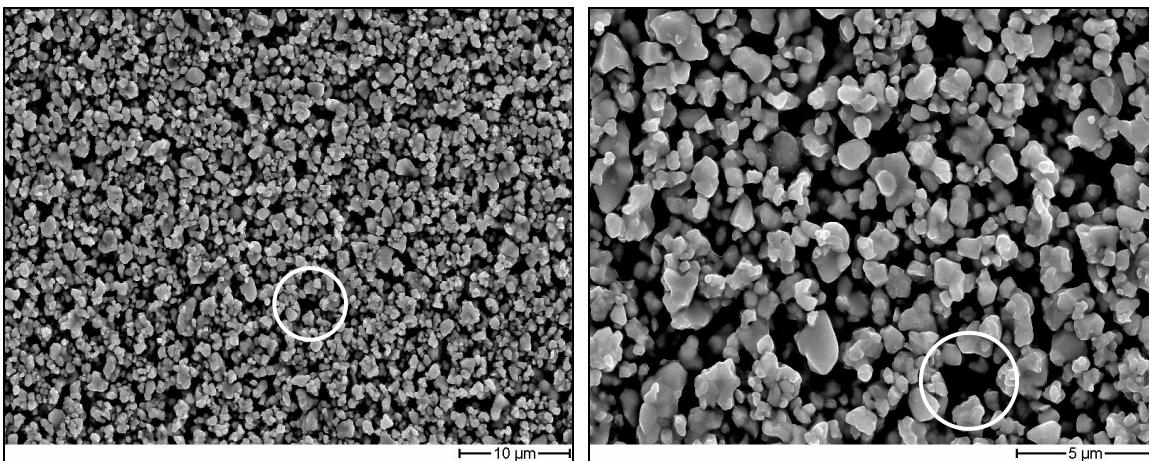



Abb. 4-48 Charakterisierung der Mikrostruktur von Grünfolien der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo mittels REM-Aufnahmen (links: Übersicht, rechts: Detailsicht) der Folienoberseite (Atmosphärenseite). Generell sind die Grünfolien durch eine relativ offene Mikrostruktur gekennzeichnet, bei der zum Teil große Abstände zwischen den einzelnen Pulverteilchen vorliegen (geringe Pulverpackungsdichte). Markiert ist außerdem ein für Grünfolien dieser Additivkombination typischer Trocknungskanal ().

Als Ursache dieser mikrostrukturellen Charakteristika ist eine Behinderung der Pulverteilchenumlagerung beim Trocknungsprozess zu sehen, die auf die relativ starre Wechselwirkungsstruktur des Schlickers zurückzuführen ist (s. Kap. 4.3.3, S. 78). Diese verhindert ein Abgleiten der Teilchen und somit eine Verdichtung der Grünfolie beim Trocknen, so dass eine raue Oberfläche sowie große Trocknungskanäle nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleiben.

Die Grünfolien sind auf Grund der offenen Packungsstruktur insbesondere für Multilayer-Anwendungen geeignet, bei denen die Möglichkeit zur Verdichtung der Grünfolien während des Laminierens gegeben sein muss [Hel96]. Durch den Laminierprozess werden im Weite-

ren auch die Packungsdichte und deren Homogenität erhöht, so dass ein ungleichmäßiges Sintern verhindert werden kann.

Kennzeichen der Grünfolien der **Additivkombination PVA 4-88 – CoPo** (Abb. 4-49), deren Schlicker sich durch Newton'sches Fließverhalten ohne ausgeprägte Wechselwirkungsstruktur auszeichnen (s. Kap. 4.3.4, S. 80), sind dagegen:

- eine homogene Verteilung der BaTiO₃-Partikel mit hoher Packungsdichte
- eine geringe Anzahl an größeren Trocknungskanälen
- eine ebene, glatte Oberfläche

Auf Grund der geringen Wechselwirkungskräfte können die Pulverteilchen hier beim Trocknungsvorgang leicht aneinander vorbei gleiten und eine dichte Packungsstruktur ohne große Trocknungskanäle einnehmen. Gleichzeitig wird dadurch auch die Rauigkeit auf der Oberseite der Folien verringert.

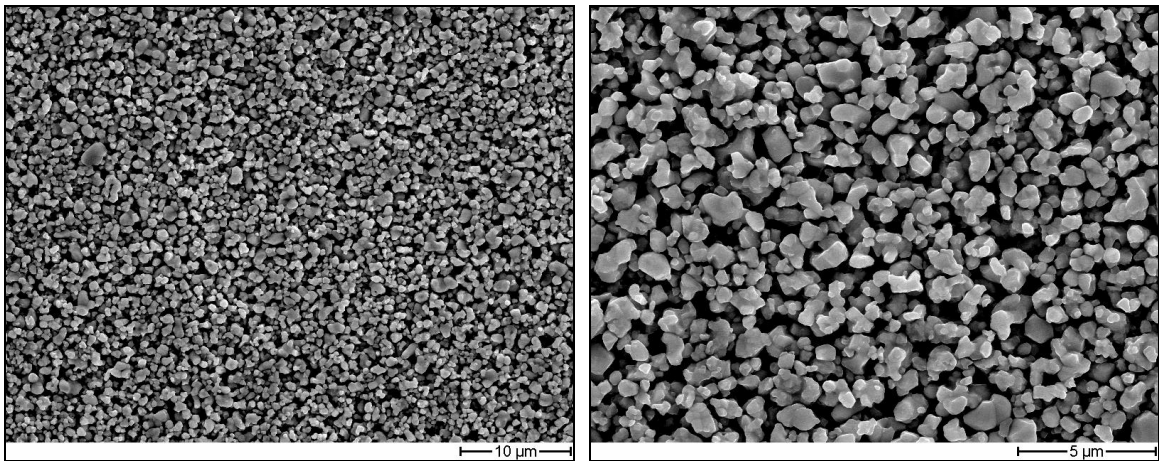


Abb. 4-49 REM-Aufnahmen (links: Übersicht, rechts: Detailansicht) der Folienoberseite (Atmosphärenseite) von Grünfolien der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo. Charakteristisch für Grünfolien dieser Additivkombination ist eine hohe und homogene Packungsdichte der Pulverteilchen. Die Anzahl größerer Trocknungskanäle ist relativ gering.

Die glatte Oberfläche sowie die hohe Packungsdichte der Pulverteilchen prädestiniert Grünfolien dieser Additivkombination für Monolayer-Anwendungen (z.B. Substrate), die vor dem Sintern keinen weiteren Verdichtungsprozess (z.B. Laminieren) durchlaufen und somit in Hinblick auf die Qualität der gesinterten Folie bereits eine hohe Oberflächengüte sowie eine möglichst hohe Pulverpackungsdichte für eine geringe Sinterschwindung aufweisen sollten. Im Weiteren eignen sie sich für Verarbeitungsprozesse, in denen eine gleichmäßige Beschichtung auf die Grünfolien aufgebracht werden muss, diese aber nicht zu tief in die Grünfolie eindringen darf (z.B. Elektrodenmaterial bei Kondensatoren, das zu Durchschlägen führen würde) [Mis00].

In den REM-Aufnahmen der Folienoberseite der **Additivkombination PVA 4-98 – PMAA** (Abb. 4-50) sieht man in der Grünfolie ebenfalls die Folgen der starken Wechselwirkungsstruktur des Schlickers (s. Kap. 4.3.1, S. 72):

- eine von vielen Trocknungskanälen durchzogene Anordnung der BaTiO₃-Partikel
- eine geringe Packungsdichte der Pulverteilchen
- eine raue Oberflächenmorphologie der Atmosphärenseite der Grünfolien

Eine signifikante Verschlechterung in der Packungsdichte im Vergleich zur Additivkombination vollhydrolysiertes PVA 4-98 – CoPo, die auf Grund der noch stärker ausgeprägten Wechselwirkungsstruktur im Schlicker zu erwarten gewesen wäre, kann dagegen in diesen Aufnahmen nicht festgestellt werden. Offensichtlich ist die Teilchenumlagerung durch die Gelierung des vollhydrolysierten Binders PVA 4-98 so stark eingeschränkt, dass eine hohe Verdichtung bei der Trocknung nicht möglich ist. Die geringe Packungsdichte der Grünfolien ermöglicht wiederum deren weitere Verdichtung bei Laminierprozessen, so dass die Grünfolien dieser Additivkombination unter diesem Gesichtspunkt gut zum Aufbau von Vielschichtstrukturen geeignet sind.

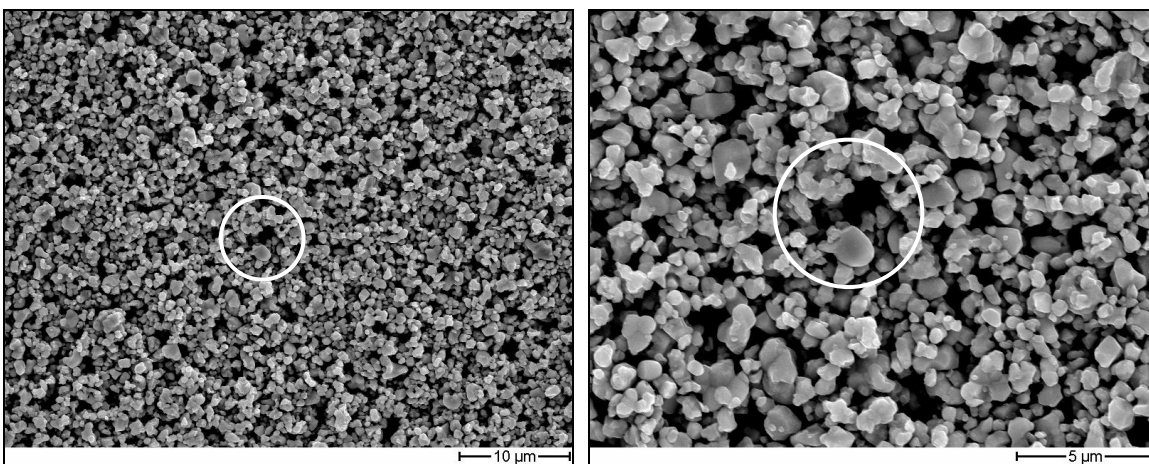



Abb. 4-50 Charakterisierung der Mikrostruktur von Grünfolien der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA mittels REM-Aufnahmen (links: Übersicht, rechts: Detailansicht) der Folienoberseite (Atmosphärenseite). Typisches Kennzeichen dieser Grünfolien ist eine von großen Trocknungskanälen () durchzogene Mikrostruktur mit einer relativ geringen Packungsdichte der Pulverteilchen sowie eine damit verbundene raue Oberfläche der Grünfolien.

Die REM-Aufnahmen (Abb. 4-51) der Oberseite von Grünfolien mit der Additivkombination **Latex-Binder – PMAA** zeigen:

- eine homogene Verteilung der BaTiO₃-Partikel mit hoher Packungsdichte
- eine geringe Anzahl an größeren Trocknungskanälen
- eine ebene, glatte Oberfläche

Die hohe Packungsdichte wird hierbei schon durch den hohen Feststoffanteil (45 Vol.%) im Schlicker vorgegeben, so dass eine weitere Verdichtung und Teilchenumlagerung beim Trocknen nicht notwendig ist. Im Weiteren können die feinen Latexpartikel ($d_{50} < 0,2 \mu\text{m}$) der Bewegung beim Abgleiten und Verdichten kaum entgegenwirken, so dass auch hier keine

Behinderung vorliegt, so lange die Polymerteilchen nicht zu einem elastischen Film koalesziert sind.

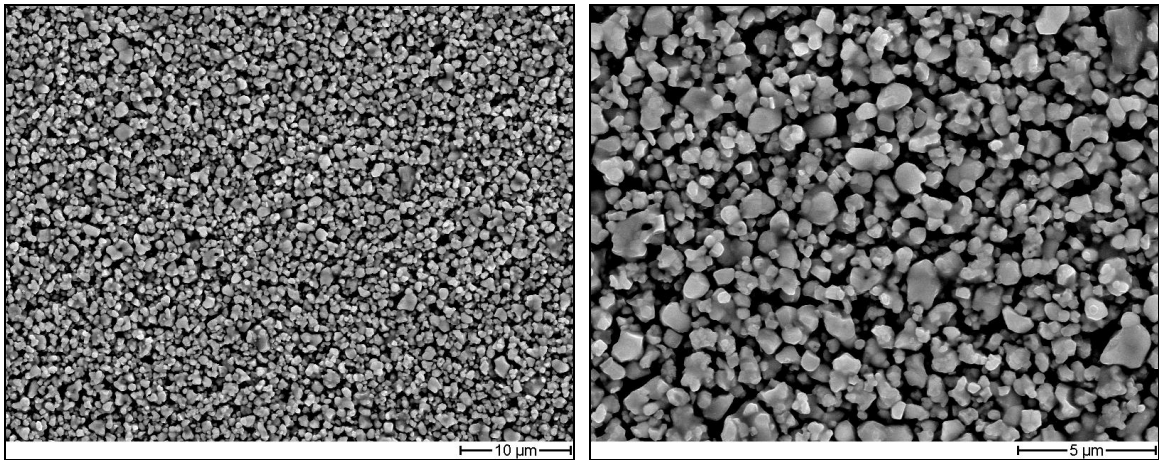


Abb. 4-51 Typische REM-Aufnahmen zur Charakterisierung der Mikrostruktur von Grünfolien der Additivkombination Latex – PMAA. Links: Übersicht, rechts: Detailansicht der Folienoberseite (Atmosphärenseite). Grünfolien dieser Additivkombination weisen generell eine hohe und homogene Pulverpackungsdichte sowie eine ebene Oberflächenmorphologie auf. Größere Trocknungskanäle liegen kaum vor.

4.9 Porosität und Dichte der Grünfolien

Porosität V_{Poro} und Gründichte* $\rho_{Grün}$ sind typische Kenngrößen von Grünfolien zur Beurteilung ihrer Homogenität sowie ihrer Einsatz- und Verarbeitungsmöglichkeiten. Die ihnen zu Grunde liegenden mikrostrukturellen Merkmale sind:

- die Packungsstruktur des keramischen Pulvers (Pulverpackungsdichte)
- der Gehalt sowie die Verteilung der organischen Additive

Die Gründichte ist im Weiteren von der Skelettdichte ρ_{Skel} der Grünfolie abhängig. Diese wird wiederum von den jeweiligen Anteilen an anorganischem Pulver und organischen Prozessadditiven (Binder, Plastifizierer und Dispergiemittel) sowie deren jeweiligen Dichten bestimmt, so dass der absolute Wert der Gründichte stark von der Grünfolienzusammensetzung beeinflusst wird.

Bezüglich der Einsatzmöglichkeiten sind hohe und homogene Pulverpackungsdichten (55 - 65%) insbesondere bei Grünfolien für Monolayer-Anwendungen, für verschiedene Beschichtungsverfahren sowie generell nach dem Entbindern für einen schnellen und fehlerfreien Sintervorgang von Bedeutung [Ric92, Ree95, Mis00]. Der Organikgehalt sollte unter Berücksichtigung der Anforderungen an die mechanischen und gegebenenfalls die Beschichtungseigenschaften der Grünfolien in Hinblick auf einen schnellen und fehlerfreien Binderausbrand so gering wie möglich gehalten werden. Grünfolien mit verringerten Packungsdichten werden dagegen – auf Grund der Möglichkeit zur Nachverdichtung beim Laminieren – für Multilayer-Systeme sowie für Spezialanwendungen mit definierten Porositäten

* Als Gründichte $\rho_{Grün}$ wird der Quotient aus geometrischem Volumen (Grünfolie inklusive Porenvolumen) und Masse der Grünfolie bezeichnet, wohingegen für die Skelettdichte ρ_{Skel} nur das Skelettvolumen (Grünfolien ohne Porenvolumen) betrachtet wird.

angestrebt [Hel96]. Für die Grünfolien, die zum Aufbau der Multilayer-Systeme dienen, werden bezüglich Organikgehalt $V_{Organik}$, Feststoffgehalt V_{Pulver} (entspricht Pulverpackungsdichte) und Porosität V_{Poro} folgende Bereiche als Richtwerte angesehen:

$$40 \text{ Vol.}\% < V_{Pulver} < 55 \text{ Vol.}\%$$

$$20 \text{ Vol.}\% < V_{Organik} < 40 \text{ Vol.}\%$$

$$10 \text{ Vol.}\% < V_{Poro} < 35 \text{ Vol.}\%$$

$$\text{mit } V_{Pulver} + V_{Organik} + V_{Poro} = 100 \text{ Vol.}\%$$

da diese beim Laminieren eine homogene Verdichtung sowie eine Interpenetration und ein Verschmelzen der Grünfolien an den Grenzflächen erlauben [Hel96].

Der Vergleich der in dieser Arbeit mit den unterschiedlichen Additivkombinationen hergestellten Grünfolien bei einem einheitlichen Bindergehalt von 6,25 M.%_{BTO} (Abb. 4-52) ergibt bezüglich Grün- und Skelettdichte $\rho_{Grün}$ bzw. ρ_{Skel} sowie Porosität V_{Poro} und Pulverpackungsdichte folgende Charakteristika:

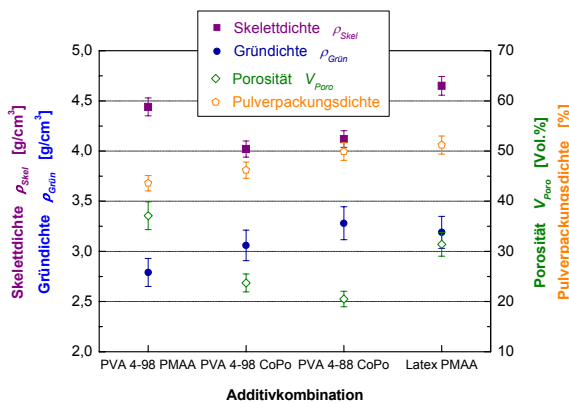


Abb. 4-52 Einfluss der in den Schlickern eingesetzten Additivkombination auf die Skelettdichte ρ_{Skel} , die Gründichte (geometrische Dichte) $\rho_{Grün}$, die Porosität V_{Poro} und die Pulverpackungsdichte der Grünfolien bei einem Bindergehalt von 6,25 M.%_{BTO}.

Grünfolien mit dem vollhydrolysierten Lösungsbinder PVA 4-98 und dem elektrosterischen Dispergiermittel PMAA besitzen eine sehr offene Mikrostruktur mit hoher Porosität und geringer Pulverpackungsdichte, was auch den Ergebnissen der REM-Aufnahmen (Abb. 4-50) entspricht. Primäre Ursache ist die starke Wechselwirkungsstruktur der Schlicker, die eine gute Verdichtung der Teilchen beim Trocknen durch Umlagerungs- und Abgleitprozesse verhindert. Zusätzlich wird die Porosität durch den, im Vergleich zu den Grünfolien der anderen Additivkombinationen mit PVA-Binder, deutlich geringeren Gehalt an Dispergiermittel (0,1 M.%_{BTO} PMAA im Vergleich zu 3 bzw. 4 M.%_{BTO} CoPo, s. a. Tab. 3-2, S. 53) erhöht. Die relativ kleinen Organikgehalte führen somit auch zu einer zusätzlichen Absenkung der Gründichte, während die Skelettdichte einen erhöhten Wert annimmt.

Die Kombination des vollhydrolysierten Lösungsbinders PVA 4-98 mit dem sterischen Dispergiermittel CoPo ergibt dagegen Grünfolien mit einer deutlich geringeren Porosität und einer erhöhten Gründichte. Dies ist zum einen auf die erhöhte und somit verbesserte Pulverpackungsdichte der Teilchen zurückzuführen. Offensichtlich erlaubt die schwächer ausgeprägte Wechselwirkungsstruktur ein besseres Abgleiten der Pulverteilchen beim Trocknen, so dass die Partikel im Inneren der Folien eine höhere Packungsdichte einnehmen können. Zum anderen enthält die Grünfolie aber wegen der höheren Konzentration an Dispergiermittel auch eine größere Menge an organischen Prozessadditiven, die sich in den Zwickeln zwi-

schen den Pulverteilchen ablagern, wodurch die Porosität der Grünfolie zusätzlich verringert und die Gründichte – im Gegensatz zur Skelettdichte – erhöht wird.

Die Grünfolie mit dem teilhydrolysierten Binder PVA 4-88 und dem sterischen Dispergiermittel CoPo weist eine relativ hohe Pulverpackungsdichte auf und hat im Vergleich zu den Grünfolien der anderen Additivkombinationen die größte Gründichte sowie die geringste Porosität. Auf Grund der fehlenden Wechselwirkungsstruktur im Schlicker können die Partikel beim Trocknen gut aneinander abgleiten und eine Anordnung mit relativ hoher Packungsdichte annehmen, die sich auch in den REM-Aufnahmen zeigte (Abb. 4-49). Durch den erhöhten Gehalt an Organik, die sich in den Zwickeln zwischen den Partikeln anlagert, liegt zudem eine geringe Porosität vor, wodurch zusätzlich die Gründichte erhöht wird. Die gegenüber der Grünfolie der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo erhöhte Skelettdichte ist wiederum auf den geringeren Anteil an Dispergiermittel (3 im Vergleich zu 4 M.%_{BTO} CoPo) zurückzuführen. In Bezug auf die jeweiligen Gründichten hat der geringere Anteil an Dispergiermittel im Vergleich zum Effekt der erhöhten Pulverpackungsdichte einen untergeordneten Einfluss, so dass die Grünfolie der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo trotz des geringeren Organikgehaltes eine höhere Gründichte aufweist.

Die Grünfolie mit dem Latex-Binder zeigt ebenfalls eine relativ hohe Pulverpackungs- und Gründichte. Aber auch die Porosität ist auf Grund der im Vergleich zu den PVA-haltigen Grünfolien geringeren Organikkonzentration sehr hoch (die Grünfolien mit PVA-Binder enthalten zusätzlich einen Plastifizierer, was auch in den erhöhten Skelettdichten deutlich wird). Der sehr geringe Organikgehalt führt hierbei dazu, dass trotz der höheren Pulverpackungsdichte die Gründichte im Vergleich zu jener der Grünfolie mit der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo verringert ist, während die Skelettdichte einen deutlich höheren Wert annimmt. Der trotzdem relativ hohe Wert der Gründichte beruht somit auf der – auch in den REM-Aufnahmen (Abb. 4-51) erkennbaren – hohen Packungsdichte der BaTiO₃-Teilchen in den Grünfolien, die wiederum auf den hohen Feststoffgehalt der Schlicker zurückgeführt werden kann.

Dass die Porosität und die Gründichte der Grünfolien im Weiteren durch die Variation der Binderkonzentration an spezifische Prozessanforderungen angepasst werden können, soll im Folgenden an Hand der Grünfolien mit den Additivkombinationen PVA 4-98 – CoPo (Abb. 4-53 links) sowie Latex – PMAA (Abb. 4-53 rechts) beschrieben werden.

In beiden Fällen wird durch die Erhöhung des Bindergehaltes eine kontinuierliche Abnahme der Porosität erreicht. Der mit steigendem Bindergehalt zunehmende Anteil an Organik muss sich daher zum Teil in den Poren der Grünfolien ablagern und diese zunehmend auffüllen. Würde sich das Polymer hierbei allerdings nur in den Poren ablagern, so müsste es mit abnehmender Porosität auch zu einem Anstieg in der geometrischen Gründichte kommen, während die Pulverpackungsdichte konstant bleiben würde. Da aber die Pulverpackungsdichten geringfügig abnehmen und die Gründichte im Fall der Additivkombination PVA 4-98 – CoPo nahezu konstant bleibt beziehungsweise bei den Grünfolien der Additivkombination Latex – PMAA mit steigendem Bindegehalt sogar abnimmt, kann sich das Polymer beim Trocknen nicht nur in den Zwickeln zwischen den Partikeln angesammelt haben. Es muss sich somit während des Trocknungsvorgangs auch an den Partikelkontaktstellen angereichert haben, wodurch es zu einer Zunahme der mittleren Pulverteilchenabstände mit der Folge verringerter Pulverpackungsdichten gekommen ist.

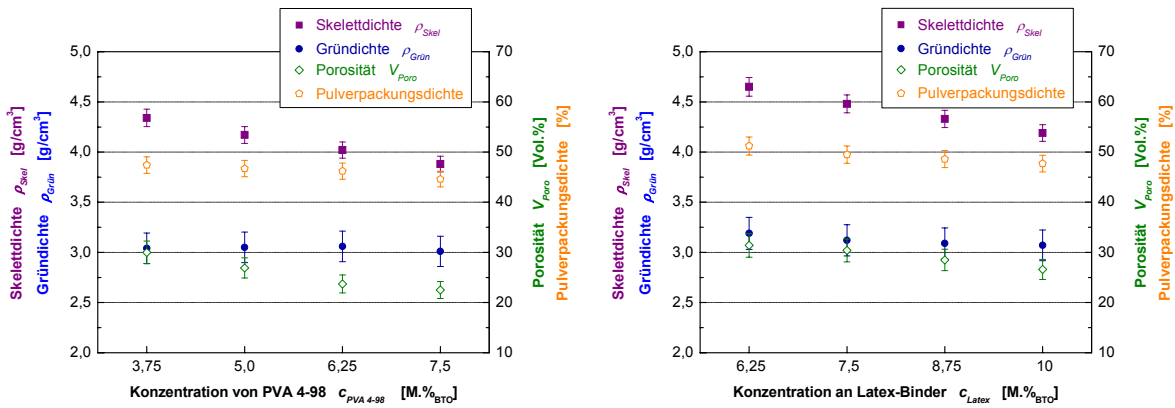


Abb. 4-53 Einfluss der Binderkonzentration auf die Skelettdichte ρ_{Skel} sowie die Gründichte (geometrische Dichte) $\rho_{Grün}$, die Porosität V_{Poro} und die Pulverpackungsdichte von Grünfolien der Additivkombinationen PVA 4-98 – CoPo (links) und Latex – PMAA (rechts).

Die Auswahl der Additivkombination erlaubt somit auf Grund der unterschiedlichen Wechselwirkungsstrukturen in den Schlickern zunächst eine Vorgabe in Bezug auf Porosität, Pulverpackungsdichte und Gründichte der Grünfolien. Die Volumenanteile von Pulver, Organik und Porosität liegen dabei grundsätzlich im Bereich typischer Werte für Grünfolien in Monolayer- und Multilayer-Anwendungen und können im Weiteren durch die Variation des Bindergehaltes gezielt entsprechend der Anforderungen des Verarbeitungsprozesses optimiert werden [Ree95, Hel96]. Auf Grund der relativ geringen Packungsdichte sind dabei die Additivkombinationen mit dem Binder PVA 4-98 prinzipiell besser für Multilayer-Strukturen geeignet, da hier die Möglichkeit einer Nachverdichtung durch den beim Laminieren auftretenden Druck gegeben ist. Für Grünfolien in Monolayer-Anwendungen (z.B. Substrate) sowie für bestimmte Beschichtungsvorgänge ist dagegen der Einsatz der anderen Grünfolien mit erhöhter Packungsdichte besser. Hier liegt bereits im Grünzustand eine gute Oberflächenqualität vor und es tritt eine vergleichsweise geringe Schwindung beim Sintern auf. Außerdem ist bei zu beschichtenden Grünfolien die Gefahr, dass Beschichtungsmaterial zu weit in die Grünfolie eindringt und wie z.B. bei Vielschichtkondensatoren die Gefahr von Durchschlägen erhöht, verringert. Die Porosität kann dabei wiederum gezielt durch den Bindergehalt eingestellt werden, so dass das Beschichtungsmaterial einerseits nicht zu tief in die Grünfolie eindringen kann, es andererseits jedoch über die durch die Poren hervorgerufenen Kapillarkräfte ausreichend fest an die Grünfolie "angesaugt" wird. Um für den Einsatz der Grünfolien in Monolayer-Anwendungen eine möglichst hohe Pulverpackungsdichte zu erreichen, kann diese zunächst in geringem Maße durch eine Verringerung der Organikgehalte erhöht werden. Für deutliche Steigerungen müssten dann jedoch zusätzlich veränderte Trocknungsbedingungen mit längeren Zeiten für die Ableit- und Verdichtungsvorgänge bzw. ein, dem Laminieren entsprechendes, von Bigger vorgeschlagenes "post-casting-pressing" durchgeführt werden [Big79].

Bezüglich der Skelettdichten zeigte sich im Weiteren, dass die über He-Pyknometrie ermittelten Werte der Grünfolien ρ_{Skel} für die Grünfolien mit PVA-Binder geringfügig (Abweichung < 3%) oberhalb der "theoretischen" Skelettdichten ρ_{Skel}^{theo} (nicht dargestellt) liegen, während bei den Grünfolien mit Latex-Binder nahezu Übereinstimmung (Abweichung < 0,5%) vorliegt. Die "theoretischen" Skelettdichten wurden hierbei aus den Volumenanteilen der entspre-

chenden Schlickerzusammensetzungen sowie den jeweiligen über He-Pyknometrie ermittelten Gründichten der reinen Organikphasen (getrocknete Filme) und des BaTiO₃-Pulvers (5,85 g/cm³) berechnet. Im Fall der Organikfilme mit PVA-Binder betragen diese je nach Verhältnis von Binder zu Dispergiermittel zwischen 1,10 und 1,21 g/cm³ (reines PVA 4-98 hatte einen Wert von 1,32 g/cm³), während die Werte für die Organikfilme mit Latex sowie das reine Latexpolymer zwischen 1,08 und 1,10 g/cm³ (reiner Latexfilm) lagen. Die relativ gute Übereinstimmung zwischen ρ_{Skel} und ρ_{Skel}^{theo} bestätigt somit auch die hohe Homogenität der Schicker und der gegossenen Grünfolien. Die geringfügigen Unterschiede sind dabei primär auf ein – durch die Porosität und die dadurch erhöhte spezifische Oberfläche der Grünfolie bedingtes – Abdampfen der flüchtigeren Dispergiermittel- und Plastifizierermoleküle bzw. auf einen erhöhten Anteil an Feuchtigkeit in den reinen Organikfilmen zurückzuführen.

4.10 Laminieren der Grünfolien

Der Aufbau von keramischen Vielschichtstrukturen erfolgt in vielen Fällen durch Laminieren von Grünfolien unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei müssen die einzelnen Grünfolien homogen miteinander verbunden werden, was durch eine lokale Interpenetration der Oberflächen der Grünfolien über ein Abgleiten und Umorientieren der Partikel und der Verschmelzung der Binderfilme erfolgt. Eine offene Packungsdichte der Grünfolien, die ein Abgleiten der Pulverteilchen ermöglicht, sowie erhöhte Bindergehalte sind daher für einen erfolgreichen Laminierprozess von Vorteil [Hel96, Roo98-2].

Entscheidend für ein erfolgreiches Laminieren sind:

- thermomechanische Eigenschaften der organischen Additive
- Laminierbedingungen: Temperatur, Druck und Dauer
- Konzentration der organischen Additive
- Packungsdichte und Porosität der Grünfolien

15-minütige Laminierversuche bei 5 MPa Druck und einer Temperatur von 60 °C ergaben für die PVA-haltigen Grünfolien mit 6,25 M.%_{BTO} Binder noch keine ausreichende Verbindung der einzelnen Grünfolien, so dass die Lamine schon bei der Entnahme aus der Presse delaminierten (Abb. 4-54 links). Die Binderpolymere waren noch nicht genügend erweicht, um eine bleibende Verbindung zwischen den Grünfolien herstellen zu können.

Bei Grünfolien mit dem Latex-Binder waren auf Grund seiner niedrigen *MFT* von 0 °C diese Bedingungen zur Lamination der einzelnen Grünfolien ausreichend. Die Pulverteilchen konnten aneinander abgleiten und sich umorientieren, so dass die Grünfoliengrenzflächen interpenetriert und die Latexfilme miteinander verschmolzen sind. Es wurden gut zusammenhaltende, feste Lamine erhalten, die auch in den REM-Aufnahmen von Bruchflächen keine Anzeichen von Delamination erkennen ließen (Abb. 4-54 rechts).

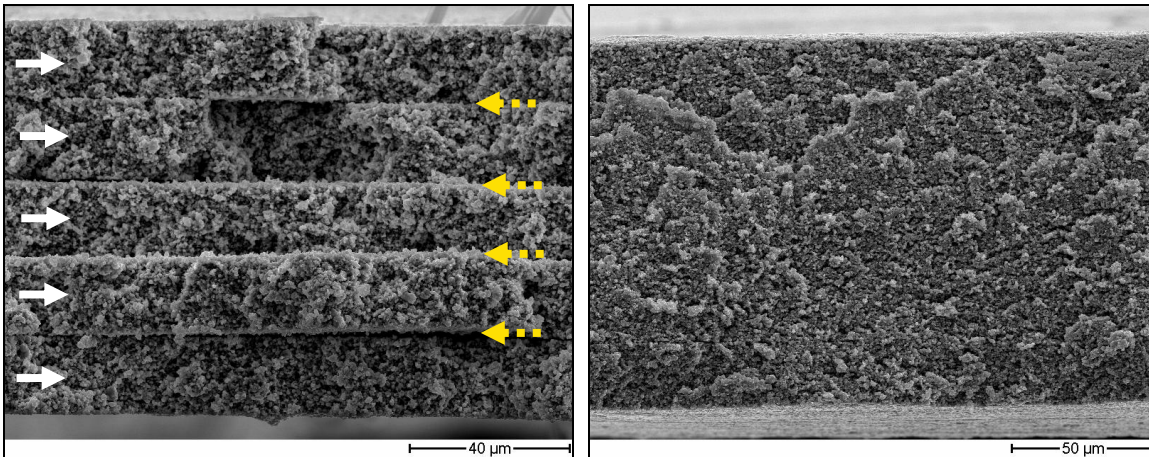




Abb. 4-54 REM-Aufnahmen von Laminaten im Querschnitt (Bruchfläche) als Beispiel für die Laminierbarkeit der verschiedenen Grünfolien. Laminierbedingungen: 5 Einzelfolien, laminiert bei 60 °C, 5 MPa, 15 min. **links:** Risskanten und Stufen (Marker ) zwischen den nur schlecht miteinander verbundenen Einzelgrünfolien (Marker ) eines Laminats der Additivkombination PVA 4-98 (6,25 M.%_{BTO}) – CoPo. **rechts:** homogenes, fehlerloses Laminat von Grünfolien der Additivkombination Latex (6,25 M.%_{BTO}) – PMAA, bei dem die einzelnen Grünfolien des Laminats gut miteinander verbunden und optisch nicht mehr zu unterscheiden sind.

Laminierversuche mit einer auf 120 °C erhöhten Temperatur ergaben auch bei Grünfolien mit PVA-Binder Laminats ohne erkennbare Laminierstufen in den REM-Aufnahmen. Vereinzelt traten jedoch Laminierfehler in Form von lokalen Delaminationen auf, die auf die inhomogene Verteilung des Binders zurückzuführen sind.

Ein Einfluss der Mikrostruktur und der Packungsdichte auf das Laminierverhalten der Grünfolien konnte im Rahmen dieser Versuche nicht ermittelt werden. Ausschlaggebend waren vielmehr die thermomechanischen Eigenschaften des Bindersystems.

Zusammenfassen lässt sich für diese Laminierversuche:

- Unter den gegebenen Laminierbedingungen (Temperatur: 120 °C, Druck: 5 MPa, Dauer: 15 min) können Grünfolien aller Additivkombinationen laminiert werden.
- Das Laminiervermögen der Grünfolien mit Latex-Binder ist im Vergleich zu dem der Grünfolien mit den PVA-Bindern als deutlich besser anzusehen.
- Signifikante Unterschiede zwischen den Grünfolien mit PVA-Binder oder ein Einfluss der mikrostrukturellen Eigenschaften der Grünfolien konnten in diesen Versuchsreihen nicht festgestellt werden.

4.11 Mechanische Festigkeit und Flexibilität der Grünfolien

Eine ausreichend hohe Festigkeit und Flexibilität der Grünfolien ist ausschlaggebend für deren Handhabbarkeit während der weiteren Prozessschritte und gewährleistet eine geringe Ausschussquote durch Beschädigung [Roo88, Mis00].

Die Diagramme in Abb. 4-55 zeigen charakteristische Spannungs-Dehnungs-Kurven sowie die wichtigsten MECHANISCHEN KENNWERTE (Bruchspannung σ_{max} = max. Zugfestigkeit und Bruchdehnung ε_{max}) von Grünfolien der unterschiedlichen Additivkombinationen bei einem Bindergehalt von 6,25 M.%_{BTO}.

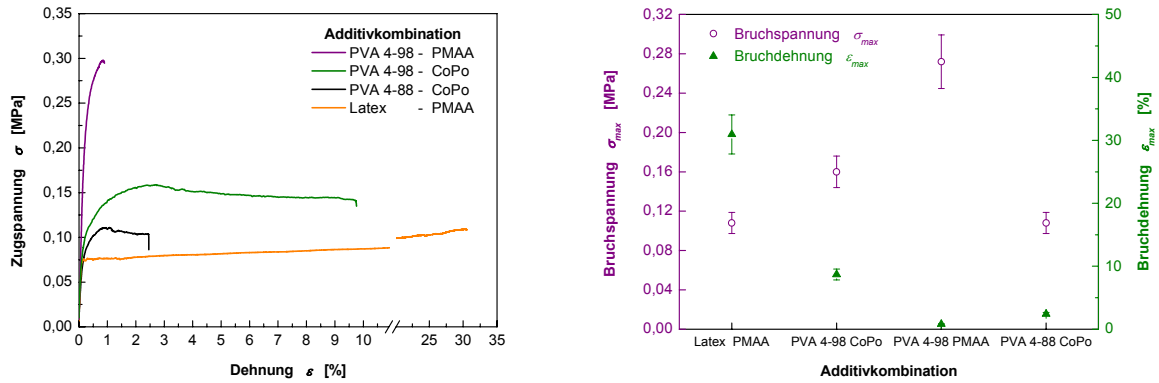


Abb. 4-55 links: typische Spannungs-Dehnungs-Kurven; **rechts:** charakteristische mechanische Kennwerte (Bruchspannung σ_{max} und Bruchdehnung ϵ_{max}) von Grünfolien der unterschiedlichen Additivkombinationen bei 6,25 M.%_{BTO} Binder.

Beim Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven wird deutlich, dass die unterschiedlichen Additivkombinationen einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Grünfolien haben und gezielt zur Einstellung der Grünfolieneigenschaften ausgewählt werden können.

Typische Kennzeichen von Grünfolien der Additivkombinationen sind:

- eine extrem hohe plastische Verformbarkeit der Grünfolien mit dem Latex-Binder.
- ein nahezu sprödes Bruchverhalten mit hohen Bruchspannungen im Fall der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA.
- eine relativ hohe plastische Verformbarkeit der beiden PVA-haltigen Grünfolien mit dem Dispergiermittel CoPo, so dass diesem eine hohe plastifizierende Wirkung zugesprochen werden kann.
- erhöhte Bruchspannungen beider Grünfolientypen mit vollhydrolysiertem PVA 4-98 im Vergleich zur Grünfolie der Additivkombination PVA 4-88 – CoPo.

Mit Ausnahme der Additivkombination vollhydrolysiertes PVA 4-98 – PMAA beginnen die Grünfolien, sich außerdem oberhalb eines Zugspannungswertes von ca. 0,075 MPa (Dehngrenze) sehr stark plastisch zu verformen, bis es bei erhöhten Dehnungen zum Versagen der Grünfolien kommt. Durch diese geringe Dehngrenze wird einerseits die Gefahr einer vollständigen Zerstörung (z.B. Ein- oder Abreißen) der Grünfolien bei unsachgemäßem Handling verringert. Andererseits kann es schon bei geringen Spannungsüberhöhungen zu bleibenden Verformungen mit lokalen Veränderungen in der Dicke oder dem Querschnitt der Grünfolien kommen, was bei präzisen Prozessabläufen zu kritischen Fehlern führt [Gar74].

Je nach den Anforderungen an die Grünfolien (Bruchspannung, Formstabilität) müssen daher unterschiedliche Kriterien bei der Auswahl der optimalen Additivkombination herangezogen werden. An Hand von Abb. 4-56 zeigt sich jedoch, dass die Bruchspannung und Verformbarkeit der Grünfolien auch durch eine Veränderung der Binderkonzentration angepasst werden können.

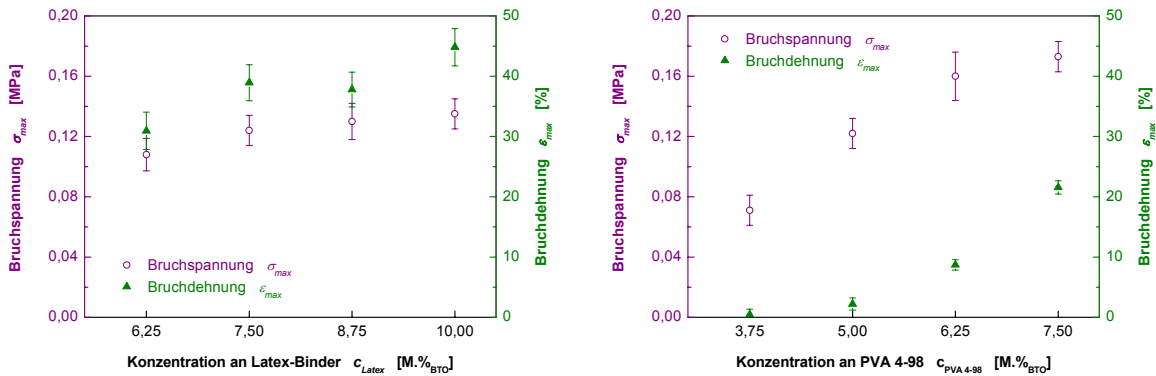


Abb. 4-56 Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte (Bruchspannung σ_{max} und Bruchdehnung ϵ_{max}) vom Bindergehalt bei Grünfolien der Additivkombinationen Latex – PMAA (links) und PVA 4-98 – CoPo (rechts).

Im Fall der Grünfolien mit dem Latex-Binder (Abb. 4-56 links) ergibt sich mit steigendem Bindergehalt nur eine geringe Erhöhung von Bruchdehnung und Bruchspannung, während die Dehngrenze nahezu konstant bleibt (nicht dargestellt). Der Latexfilm in der Grünfolie kann sich offensichtlich oberhalb der Dehngrenze plastisch verformen, bis eine kritische Dehnung erreicht wird und die Grünfolie reißt. Die maximale Zugfestigkeit ist daher primär von der möglichen Bruchdehnung des Polymers abhängig, die mit steigendem Bindergehalt leicht zunimmt. Eine Verringerung des Bindergehaltes unter 6,25 M.%_{BTO} ist nicht möglich, da entsprechende Grünfolien auf Grund der großen Adhäsion auf Poly-Propylen nicht vom Substrat abgelöst werden können.

Im Fall des vollhydrolysierten Lösungsbinders PVA 4-98 mit dem Dispergiermittel Copolymer (Abb. 4-56 rechts) konnten wegen der geringen Adhäsion der getrockneten Grünfolien auf dem Substrat Floatglas auch Grünfolien mit deutlich geringeren Bindergehalten untersucht werden. Bei den Ergebnissen zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Bruchspannungen vom Bindergehalt, die primär auf die mit steigendem Bindergehalt reduzierte Porosität und die damit vergrößerte effektive Spannungsfläche zurückzuführen ist. Gleichzeitig steht bei erhöhtem Bindergehalt auch eine größere Menge an Polymer zur plastischen Verformung zur Verfügung, so dass die Bruchdehnung stark ansteigt und die Grünfolien unempfindlicher gegen auftretende Kräfte bei der Weiterverarbeitung werden.

In Bezug auf die FLEXIBILITÄT der Grünfolien zeigte sich im Weiteren, dass alle Grünfolien, die nach dem Trocknen ohne Beschädigung vom Substrat abgelöst werden konnten, auch ausreichend flexibel waren, um über einen Messingstab mit einem Durchmesser von 1 mm gebogen werden zu können. Eine ausreichende Handhabbarkeit der Grünfolien für deren Weiterbearbeitung ist somit bei allen Additivkombinationen gewährleistet. Generell waren dabei die Grünfolien mit der Additivkombination PVA 4-98 – PMAA im Vergleich zu den PVA-haltigen Grünfolien mit Copolymer als Dispergiermittel bei gleichem Bindergehalt deutlich spröder und neigten bei unsachgemäßem Handling und Querkräften zum Einreißen. Dem Dispergiermittel Copolymer kann daher eine stark plastifizierende Wirkung zugesprochen werden, während der Einfluss des Polymethacrylats – wie schon bei den Dispergiermittelkonzentrationsreihen (s. a. Kap. 4.3.1, S. 72 sowie Kap. 4.3.2, S. 76) bei sehr hohen PMAA-Gehalten deutlich wurde – versprödet wirkt. Im Fall der Grünfolien mit Latex-Binder ge-

währleistete dessen niedrige *MFT* von 0 °C eine sehr gute Flexibilität der Grünfolien, die auch durch das Dispergiermittel Polymethacrylat nicht beeinträchtigt wird.

4.12 Übergreifende Diskussion der Grünfolieneigenschaften

Grundlegend haben die Ergebnisse der Grünfoliencharakterisierung gezeigt, dass mit den bei der Schlickerentwicklung ermittelten Schlickerzusammensetzungen homogene und qualitativ hochwertige Grünfolien hergestellt und reproduzierbar vergossen werden können. Die getrockneten Grünfolien weisen weder Löcher, Risse, Schlieren noch makroskopische Inhomogenitäten (Binderklumpen, Pulveragglomerate etc.) auf und zeigen auch auf mikroskopischer Ebene eine hohe Homogenität und bestätigen damit die gute Pulverdispergierung. Auch verstärkte Probleme mit Dewetting, die insbesondere bei den Schlickern der Additivkombinationen Latex – PMAA auf Poly-Propylen bzw. PVA 4-98 – PMAA auf PMMA hätten auftreten können, konnten durch die Einstellung einer ausreichend hohen Schlickerviskosität vermieden werden. Im Weiteren waren die Grünfolien nach dem Trocknen ohne Beschädigung von den Substraten ablösbar und zeigten ausreichend gute mechanische Eigenschaften für die anschließende Handhabung bei der Grünfoliencharakterisierung.

Die Ergebnisse bestätigten somit einerseits die Qualität und Verwendbarkeit der ausgewählten Schlickerzusammensetzungen, zeigten aber andererseits auch, dass sich je nach eingesetzter Additivkombination (Binder und Dispergiermittel) Grünfolien mit spezifischen Charakteristika ausbilden. Daher kann bei der Schlickerentwicklung zunächst das prinzipielle Eigenschaftsprofil der Grünfolien durch die Auswahl der Additivkombination eingestellt werden, während die Optimierung der Grünfolieneigenschaften bezüglich spezieller Anforderungen der Weiterverarbeitung (Laminieren, Metallisieren oder Vereinzeln) über die Anpassung der Binderkonzentration erfolgt. Zurückführen lässt sich der Einfluss der Additivkombination sowohl auf die spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Additive, als auch auf die von der Additivkombination abhängige "innere" Struktur der Schlicker, die auch die Fließeigenschaften der Schlicker bestimmt. Der Einfluss der spezifischen Additivcharakteristika zeigt sich bei den betrachteten Grünfolien insbesondere in deren mechanischen Eigenschaften sowie deren Laminierbarkeit.

Im Fall der Schlicker mit Latex-Binder wird hierbei durch die niedrige *MFT* des Latex-Binders ein hochflexibler und fester Polymerfilm ausgebildet, der die BaTiO₃-Partikel miteinander vernetzt und dadurch den Grünfolien eine extreme plastische Verformbarkeit verleiht. Gleichzeitig ermöglicht die niedrige *MFT* auch eine gute Laminierbarkeit der Grünfolien, so dass diese hervorragend zur Herstellung von mehrlagigen Laminatstrukturen eingesetzt werden können. An Hand der Schlicker mit PVA als Binder wurde deutlich, dass auch das in der Additivkombination eingesetzte Dispergiermittel einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Grünfolien hat. Dem Dispergiermittel Copolymer kann hierbei neben einer guten Dispergiereigenschaft auch eine starke plastifizierende Wirkung zugeschrieben werden. Diese ist, wie weitergehende Untersuchungen zeigten, so wirksam, dass der Einsatz eines zusätzlichen Plastifizierers unnötig wird, was wiederum die Herstellung der Schlicker stark vereinfacht. Grünfolien mit dem Dispergiermittel Polymethacrylat weisen dagegen kaum Flexibilität auf, sind relativ spröde und zeigen nur eine geringe plastische Verformbarkeit. Da auch bei den Grünfolien der Dispergiermittelreihen mit zunehmender PMAA-Konzentration eine Versprödung auftrat, muss dem Dispergiermittel PMAA somit

eher eine versprödende Wirkung zugeschrieben werden. Diese wird insbesondere bei einer Überdosierung (s. a. Kap. 4.3.1, S. 72 sowie Kap. 4.3.2, S. 76) und der damit verbundenen Einlagerung der nicht auf den BaTiO₃-Oberflächen adsorbierten PMAA-Moleküle im getrockneten Organikfilm eigenschaftsbestimmend. Die exakte Dosierung des Dispergiermittels ist daher nicht nur unter dem Gesichtspunkt der Pulverdispergierung bzw. der Pulveragglomeration bei Unterdosierung als mitentscheidend für die Qualität der Grünfolien zu sehen und muss somit eine zentrale Stellung bei der Schlickerentwicklung einnehmen. In Bezug auf den Einfluss des Hydrolysegrades der PVA-Binder zeigte sich, dass die Grünfolien mit dem vollhydrolysierten Binder PVA 4-98 unabhängig vom kombinierten Dispergiermittel trotz der deutlich inhomogener erscheinenden Mikrostruktur eine höhere Bruchspannung aufweisen als die Grünfolien mit dem teilhydrolysierten PVA 4-88. Den Gelierungsbereichen kann somit eine festigkeitssteigernde Wirkung zugeschrieben werden, wie sie auch bei anderen Untersuchungen angenommen wird [Bas98, Fen00].

Die Unterschiede der Grünfolien in den mikrostrukturellen Eigenschaften (Teilchenpackungsdichte, Binderverteilung, Oberflächenrauigkeit, etc.) sowie die davon abhängige Porosität und Gründichte können dagegen mit der jeweiligen, von der Additivkombination bestimmten, "inneren" Struktur der Schlicker und somit deren rheologischen Eigenschaften (Viskositätskurven: Abb. 4-46, S. 118 und Amplitudensweeps: Abb. 4-41, S. 108) korreliert werden.

In den Schlickern mit dem vollhydrolysierten Binder PVA 4-98 und dem Dispergiermittel PMAA sind durch die geringen Feststoffgehalte bzw. hohen Lösungsmittelkonzentrationen die Pulverpackungsdichten im Schlicker (s. a. Tab. 3-2, S. 53) und somit die auftretenden Kapillar- und Verdichtungskräfte bei der Trocknung relativ gering. Gleichzeitig weisen die Schlicker im Bereich kleiner Scherraten die höchsten Viskositäten und gemäß den Amplitudensweeps die stärkste Wechselwirkungsstruktur auf. Die Pulverteilchen sind somit relativ fest miteinander verbunden und können bei der Trocknung kaum aneinander abgleiten, so dass insgesamt die gegossenen Grünfolien nur geringfügig verdichtet werden. Dementsprechend liegen nach dem Trocknungsprozess Grünfolien mit einer offenen Pulverpackungsstruktur, geringer geometrischer Dichte und hoher Porosität vor. Als mitentscheidend für die geringe Verdichtung beim Trocknen muss jedoch auch die Gelierung des vollhydrolysierten PVA 4-98 angesehen werden, die mit dem Lösungsmittelverlust zunimmt und das Umlagerungsvermögen der Pulverteilchen weiter beeinträchtigt [Bee95].

In Schlickern der Additivkombination vollhydrolysierter PVA 4-98 – CoPo ist gemäß den bei den Amplitudensweeps verringerten Modulen die Wechselwirkungsstruktur und somit die Verknüpfung der BaTiO₃-Pulverteilchen deutlich schwächer ausgeprägt. Folglich sind auch die Viskositätswerte im Bereich kleiner Scherraten verringert. Da außerdem wegen des verringerten Wassergehaltes die Pulverpackungsdichte im Schlicker und damit die Wirkung der Kapillarkräfte beim Trocknen des vergossenen Schlickers erhöht ist, ist eine Umlagerung der Pulverteilchen in dichter gepackte Anordnungen insgesamt erleichtert. Zusätzlich liegt auf Grund der erhöhten Dispergiermittelkonzentration eine größere Menge an getrockneter Organik vor, so dass sich in den Grünfolien signifikant höhere Gründichten mit verringerten Porositäten ergeben. Wie oben erwähnt, wirkt jedoch die mit Lösungsmittelverlust zunehmende Gelierung des vollhydrolysierten Binders PVA 4-98 der Verdichtung und Teilchenum-

lagerung entgegen, was als Ursache für die relativ offene und unebene Oberfläche der Grünfolien anzusehen ist.

Die Newton'schen Schlicker der Additivkombination teilhydrolysierter PVA 4-88 – CoPo ergeben Grünfolien mit dichter Packungsstruktur, geringer Porosität und hohen Gründichten. Auf Grund der fehlenden Wechselwirkungsstruktur und des primär viskosen Charakters ($G' < G''$) ist das Abgleiten und die Umlagerung der BaTiO₃-Teilchen während des Trocknungsprozesses in Anordnungen mit hoher Packungsdichte erleichtert. Dies führt zu Grünfolien mit glatten Oberflächen, bei denen die Pulverteilchen homogen verteilt sind und eine hohe Packungsdichte aufweisen.

Die hohe Gründichte der Grünfolien mit dem Latex-Binder ist dagegen primär auf den hohen Feststoffgehalt der Schlicker zurückzuführen, der eine weitere, starke Verdichtung durch Teilchenumlagerung beim Trocknen nicht erforderlich macht [Kri98]. Da auch das viskoelastische Verhalten der Schlicker nicht auf einer ausgeprägten Wechselwirkungsstruktur beruht und die Viskositäten im Bereich kleiner Scherraten nicht zu hoch sind, ist ein Aneinanderabgleiten der Teilchen und somit eine Verdichtung der Grünfolie wenig behindert. Die hohen Porositäten der Grünfolien sind dabei auf den geringeren Anteil an anorganischer Phase (kein Plastifizierer und geringe Mengen an Dispergiermittel) zurückzuführen.

5 Zusammenfassung

Foliengießen kann als das wichtigste keramische Nassformgebungsverfahren zur Produktion planarer Komponenten wie Substratmaterialien und daraus aufgebauter Mehrschichtstrukturen sowie von Vielschichtkondensatoren angesehen werden. Auf Grund von Problemen bei der Herstellung homogener Schlicker und Grünfolien werden in der industriellen Fertigung vorwiegend organische Lösungsmittel eingesetzt. Immer strengere Richtlinien in Hinblick auf ökologische Vorlagen führen jedoch zu einem steigenden wirtschaftlichen Interesse, auf wässrige Foliengießschlicker überzugehen.

Durch eine konsequente Schlickerentwicklung mit der gezielten Auswahl und Kombination der organischen Prozessadditive Dispergiermittel und Binder (Additivkombination des Schlickers) sowie deren systematischer Variation über Konzentrationsreihen bezüglich Dispergiermittel-, Binder- und Feststoffgehalt sind in dieser Arbeit die grundlegenden sowie technologisch wichtigen Zusammenhänge zwischen Schlickerzusammensetzung, Fließverhalten der Schlicker und Grünfolieneigenschaften untersucht worden. Die ermittelten Ergebnisse ermöglichen einerseits, homogene, gut dispergierte Schlicker herzustellen und deren Zusammensetzung gezielt an die Anforderungen eines Gießprozesses und spezifischer Grünfolieneigenschaften anzupassen. Andererseits konnten über den Vergleich der Konzentrationsreihenergebnisse neben dem Einfluss der Einzelkomponenten auch spezifische Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Schlickerkomponenten sowie deren Einfluss auf das Fließverhalten der Schlicker und die Grünfolieneigenschaften abgeleitet werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen sind Modellvorstellungen für die durch die Wechselwirkungen aufgebauten "inneren" Strukturen der Schlicker entwickelt worden, über die eine Korrelation von Schlickerzusammensetzung (Auswahl, Konzentration und Kombination der Prozessadditive), Fließverhalten der Schlicker und mikrostrukturellen Grünfolieneigenschaften möglich war. Diese Modellvorstellungen vermitteln somit ein grundlegendes Verständnis für die Zusammenhänge beim wässrigen Foliengießen und helfen, die Probleme und Anforderungen eines Foliengießprozesses zielgerichtet lösen bzw. erfüllen zu können.

Da sich bei den Untersuchungen insbesondere gezeigt hat, dass das Fließverhalten der Schlicker und die mikrostrukturellen Grünfoliencharakteristika von der Kombination der organischen Additive und deren Wechselwirkungen beeinflusst werden, sind gezielt folgende Dispergiermittel und Binder mit stark unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgewählt worden:

Dispergiermittel

- sterisches Block-Copolymer
CoPo
- elektrosterisches Polymethacrylat
PMAA

Binder

- teilhydrolysiertes PVA-Lösungsbinder
PVA 4-88
- vollhydrolysiertes PVA-Lösungsbinder
PVA 4-98
- Styrol-Acrylat-Dispersionsbinder
Latex

Als keramisches Pulver wurde BaTiO_3 verwendet, das als Basismaterial in dem wichtigen und lukrativen Industriezweig der keramischen Vielschichtkondensatoren eingesetzt wird.

Die Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten systematischen Schlickerentwicklung war eine homogene Dispergierung des BaTiO_3 -Pulvers im Lösungsmittel Wasser. Auslaugungsversuche haben gezeigt, dass sich das BaTiO_3 -Pulver in Wasser nicht inert verhält. Durch eine selektive Auslaugungsreaktion sowie durch die Zersetzung von BaCO_3 -Verunreinigungen kommt es zur Freisetzung von Ba^{2+} -Ionen und zu einem Anstieg des pH-Wertes ins Basische ($\text{pH} > 10$). Die Readsorption der Ba^{2+} -Ionen auf den Partikeloberflächen führt beim BaTiO_3 -Pulver zu einer für Oxide ungewöhnlichen pH-Abhängigkeit des ζ -Potenzials mit positiven Potenzialwerten im Basischen. Die geringe Höhe des Oberflächenpotenzials in Kombination mit der durch die gelösten Ba^{2+} -Ionen hohen Ionenstärke des Lösungsmittels ist jedoch nicht ausreichend, um eine rein elektrostatische Dispergierung des BaTiO_3 -Pulvers im Wasser zu gewährleisten.

Eine gute Pulverdeagglomeration ist dagegen durch den Einsatz der beiden oben genannten Dispergiermittel PMAA und CoPo erzielt worden. Während das Polymethacrylat PMAA elektrosterisch wirksam ist, ermöglicht das Block-Copolymer CoPo über eine Phosphorsäureestereinheit (Ankerblock) sowie einen Polyester- und einen hydrophilen Polyetherblock (Stabilisatorblöcke) eine vorwiegend sterische Dispergierung der Pulverteilchen. Die vorliegenden Mechanismen der Pulverdispergierung sowie die jeweils optimale Dispergiermittelkonzentration konnten hierbei über die Kombination von rheologischen Messungen und ζ -Potenzial-pH-Wert-Profilen ermittelt werden. Versuche mit PVA-Lösungsbindern, eine rein sterische Dispergierung zu erzielen, waren dagegen trotz der Adsorption der Binderpolymere auf den Pulveroberflächen bei erhöhten Feststoffgehalten nicht erfolgreich.

Ausgehend von diesen grundlegenden Ergebnissen zur Dispergierbarkeit des BaTiO_3 -Pulvers sind mit den beiden Dispergiermitteln (PMAA und CoPo) sowie den beiden Lösungsbindern (PVA 4-88 und PVA 4-98) und dem Dispersionsbinder (Latex) Schlicker mit verschiedenen Additivkombinationen aus Dispergiermittel und Binder hergestellt worden. Dispergiermittelkonzentrationsreihen bei diesen Schlickern haben einerseits ergeben, dass sich sowohl das Polymethacrylat (PMAA) als auch das Block-Copolymer (CoPo) zur Dispergierung des BaTiO_3 -Pulvers in Schlickern eignen, dass aber andererseits nicht alle Additivkombinationen zum Foliengießen eingesetzt werden können. Die für die verwendbaren Additivkombinationen (s. u.) ermittelten Optimumskonzentrationen an Dispergiermittel gewährleisten jedoch die Herstellung homogener, agglomeratfreier Schlicker mit niedrigen Viskositätsniveaus für maximale Feststoffgehalte und qualitativ hochwertige Grünfolien. Die Werte der Optimumskonzentrationen liegen dabei für PMAA bzw. CoPo sowohl in den Schlickern der unterschiedlichen Additivkombinationen als auch in den entsprechenden Suspensionen in der jeweils gleichen Größenordnung. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Dispergierwirkung der Dispergiermittel durch den zusätzlichen Binder in den Schlickern bzw. durch dessen Co-Adsorption auf den Pulveroberflächen nicht signifikant beeinträchtigt wird.

Es zeigte sich aber auch, dass durch die Kombination der verschiedenen Additive Schlicker mit sehr unterschiedlichen Fließigenschaften (von Newtonsch bis stark strukturviskos) hergestellt werden können, so dass mit den entwickelten Zusammensetzungen wässrige Schlicker sowohl für das Foliengießverfahren mit Doctor-Blade als auch für Spezialverfahren mit

Spiralkrakeln zur Verfügung stehen. Als Ursache der sehr unterschiedlichen Fließeigenschaften konnten charakteristische "innere" Strukturen der Schlicker abgeleitet werden, die durch spezifische Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten (BaTiO_3 -Teilchen, co-adsorbierte sowie gelöste Binder- und Dispergiermittelmoleküle, ausgelaugte Ba^{2+} -Ionen) aufgebaut werden. Je nach Stärke der interpartikulären Wechselwirkungsstruktur kommt es bei den Fließeigenschaften der Schlicker zu einem Anstieg der Viskosität im Bereich kleiner bis mittlerer Scherraten, da die Struktur der äußeren Scherbelastung einen erhöhten Widerstand entgegen bringt. Im Bereich hoher Scherbelastung, wo die strukturbildenden Elemente weitestgehend durch die mechanische Scherung aufgebrochen sind, wird die Viskosität der Schlicker dagegen primär durch die Viskosität der Fluidphase und die Höhe des Feststoffgehaltes bestimmt. Der Aufbau einer Wechselwirkungsstruktur führt somit zu einem strukturviskosen Fließverhalten, das mit der Stärke der strukturbildenden Elemente zunimmt.

Neben der optimalen Dispergierung der Pulverteilchen und der Festlegung des generellen Fließverhaltens der Schlicker über die Additivkombination muss im Rahmen einer Schlickerentwicklung auch einerseits der Bindergehalt an die Anforderungen der Grünfolieneigenschaften sowie andererseits das Viskositätsniveau der Schlicker über den Feststoffgehalt an die vom Gießprozess vorgegebenen Ziehbedingungen angepasst werden. Die Auswertung der Binderkonzentrationsreihen hat dabei gezeigt, dass der Bindergehalt auch einen signifikanten Einfluss auf das Fließverhalten und das Viskositätsniveau der Schlicker hat. Der Einfluss der Binderkonzentration konnte hierbei für die Schlicker mit PVA-Binder im Bereich hoher Scherraten über eine für gelöste Binder charakteristische exponentielle Abhängigkeit beschrieben werden. Im Fall der Schlicker mit dem Latex-Dispersionsbinder zeigte sich dagegen, dass die Polymerteilchen als zusätzlicher Feststoff betrachtet werden müssen. Eine funktionelle Beschreibung des Bindereinflusses auf die Schlickerviskosität konnte somit über die relative Viskosität mittels modifizierter Krieger-Dougherty-Gleichung erfolgen. Neben dem Einfluss auf das Viskositätsniveau liegt bei Schlickern mit Wechselwirkungsstruktur aber auch ein signifikanter Einfluss der Binderkonzentration auf die Strukturviskosität der Schlicker vor. Da sich die zusätzlichen Bindermoleküle in die Struktur einlagern, führen sie über sterische Effekte zu einer Schwächung der interpartikulären Wechselwirkungen. Die dadurch geschwächte Struktur kann einer Scherbelastung einen geringeren Widerstand entgegen bringen, so dass der im Bereich kleiner Scherbelastungen viskositätserhöhend wirkende Beitrag der Struktur verringert ist.

Die im Weiteren zur Anpassung des Viskositätsniveaus an die Anforderungen des Gießprozesses ermittelten Feststoffkonzentrationsreihen ergaben bei den Schlickern mit PVA-Binder, dass es wie bei den Binderkonzentrationsreihen im betrachteten Konzentrationsbereich mit steigendem Feststoffgehalt zu einem exponentiellen Anstieg im Viskositätsniveau der Schlicker kommt. Die Strukturviskosität der Schlicker wird dagegen nicht vom Feststoffgehalt beeinflusst, so dass Veränderungen im prinzipiellen Aufbau der "inneren" Struktur der Schlicker ausgeschlossen werden können. Als primäre Ursache der Viskositätserhöhung konnte über die Berechnung der relativen Viskositäten die mit dem Feststoffgehalt ansteigende absolute Konzentration an Binder im Schlicker identifiziert werden, während der Einfluss der Konzentration an BaTiO_3 -Partikeln (Feststoffgehalt) auf die Schlickerviskosität im betrachteten Konzentrationsbereich selbst relativ gering ist. Im Fall der Schlicker mit dem

Latex-Dispersionsbinder zeigte sich dagegen wiederum eine funktionelle Beschreibung über die modifizierte Krieger-Dougherty-Gleichung als sehr gut geeignet, um die Viskosität der Schlicker in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt zu beschreiben.

Die in den Konzentrationsreihen ermittelten funktionellen Zusammenhänge zwischen Binder- bzw. Feststoffgehalt und Viskositätsniveau der Schlicker ermöglichen somit eine einfache Anpassung der Schlickerzusammensetzung an die Anforderungen des Gießprozesses. Als Basis für die Auswahl der Additivkombination und der Binderkonzentration können hierbei die im Rahmen der Grünfoliencharakterisierung ermittelten Ergebnisse herangezogen werden. Dabei ergab sich prinzipiell, dass mikrostrukturelle Eigenschaften wie Porosität, Gründichte und Oberflächenrauigkeit der Grünfolien primär von den Wechselwirkungen zwischen den Schlickerkomponenten und somit von der "inneren" Struktur der Schlicker abhängen und folglich auch mit den rheologischen Fließeigenschaften korreliert werden können, während die mechanischen Kennwerte sowie die Laminierbarkeit der Grünfolien vom Einfluss der spezifischen Komponenteneigenschaften bestimmt werden. Neben der grundlegenden Vorgabe des Eigenschaftsprofils der Grünfolien durch die Kombination der Prozessadditive kann jedoch eine Optimierung der Grünfolieneigenschaften über die Einstellung der Binderkonzentration erfolgen.

Konkret lassen sich die ermittelten Erkenntnisse bezüglich "innerer" Struktur und Fließverhalten der Schlicker sowie Grünfoliencharakteristika an Hand der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Schlickerzusammensetzungen wie folgt zusammenfassen:

ADDITIVKOMBINATION VOLLHYDROLYSIERTER LÖSUNGSBINDER PVA 4-98 – STERISCHES COPO

Auf Grund der Co-Adsorption von Dispergiermittel- und Bindermolekülen auf den Partikeloberflächen liegt bei den Schlickern dieser Additivkombination eine interpartikuläre, "innere" Struktur vor, die primär auf die Gelierung des vollhydrolysierten Binders zurückgeführt werden konnte. Das Fließverhalten der Schlicker ist daher leicht strukturviskos, wie es insbesondere für Gießverfahren mit Doctor-Blade bzw. Spaltrakeln gewünscht wird. Da die "innere" Struktur auch einem Abgleiten der Pulverteilchen in dichtere Packungsanordnungen während des Trocknungsprozesses entgegenwirkt, weisen die Grünfolien eine relativ geringe Pulverpackungsdichte auf, wie sie z.B. beim Laminieren von Grünfolien benötigt wird. Durch das auch plastifizierend wirkende Dispergiermittel CoPo zeigen die Grünfolien außerdem eine hohe Flexibilität sowie eine gute mechanische Verformbarkeit.

ADDITIVKOMBINATION TEILHYDROLYSIERTER LÖSUNGSBINDER PVA 4-88 – STERISCHES COPO

In diesen Schlickern wird durch die Co-Adsorption von Dispergiermittel- und Bindermolekülen auf den Pulveroberflächen eine sterisch sehr wirksame Polymerschicht aufgebaut, die sowohl die Agglomeration des Pulvers als auch den Aufbau einer Wechselwirkungsstruktur verhindert. Da der teilhydrolysierte Binder nicht geliert, zeigen die Schlicker Newton'sches Fließverhalten. Sie sind daher insbesondere für Spezialgießverfahren geeignet, bei denen ein hohes Fließvermögen zur Ausbildung ebener Grünfolien notwendig ist (z. B. Gießen mit Spiralrakeln). Durch das Newton'sche Fließverhalten ist aber auch eine einfachere Homogenisierung der Schlicker während der Herstellung möglich, so dass im Vergleich zu den anderen Schlickern mit PVA-Binder die höchsten Feststoffgehalte eingestellt werden können. Da

ohne Wechselwirkungsstruktur beim Trocknungsvorgang keine Behinderung der Partikel beim Abgleiten vorliegt, weisen die Grünfolien eine hohe Pulverpackungsdichte sowie eine ebene Oberflächenmorphologie auf, was insbesondere bei Grünfolien für Monolayer-Anwendungen (z.B. Substraten) sowie für Beschichtungsverfahren von Vorteil ist.

ADDITIVKOMBINATION VOLLHYDROLYSIERTER LÖSUNGSBINDER PVA 4-98 – ELEKTROSTERISCHES PMAA

Schlicker dieser Additivkombination zeigen das Fließverhalten mit der stärksten Strukturviskosität, das selbst bei höchsten Scherraten noch eine große Scherratenabhängigkeit aufweist. Ursache ist eine starke interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur, die primär auf attraktive Wechselwirkungen zwischen adsorbierten sowie gelösten deprotonierten PMAA-Molekülen und ausgelaugten Ba^{2+} -Ionen zurückgeführt werden konnte. Zusätzlich trägt die Gelierung des vollhydrolysierten PVA-Binders über adsorbierte sowie gelöste Bindermoleküle zum Aufbau des interpartikulären Netzwerkes bei. Auf Grund der ausgeprägten Wechselwirkungsstruktur eignen sich diese Schlicker insbesondere zur Herstellung dicker Folien, da es während des Trocknens nicht zu einem Verfließen des Schlickers an den Folienrändern kommen kann. Die hohen Viskositätswerte bei mittleren Scherraten erlauben jedoch nur geringe Feststoffgehalte, was lange Trocknungszeiten und somit erhöhte Kosten verursacht. Da die Wechselwirkungsstruktur auch die Verdichtung der Grünfolien beim Trocknen stark behindert, sind die mikrostrukturellen Grünfolieneigenschaften durch eine geringe Gründichte und eine hohe Porosität gekennzeichnet. Sie sind daher prinzipiell wiederum für Laminierprozesse geeignet, bei denen für ein fehlerfreies Verbinden der einzelnen Grünfolien die Möglichkeit zur Nachverdichtung gewährleistet sein muss. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften ergaben sich relativ hohe Bruchspannungen bei einer allerdings geringen plastischen Verformbarkeit und Flexibilität, wobei dem Dispergiermittel PMAA eine versprödende Wirkung zugesprochen werden muss.

ADDITIVKOMBINATION DISPERSIONSBINDER LATEX – ELEKTROSTERISCHES PMAA

Die Viskositätskurven der Schlicker mit dem Latex-Binder zeigen eine mittlere Strukturviskosität, so dass sie gut für Gießverfahren mit Doctor-Blade bzw. Spaltrakeln geeignet sind. Da die Polymerpartikel des Dispersionsbinders nicht auf den $BaTiO_3$ -Partikeln adsorbieren können, beruht die Strukturviskosität nicht auf dem Aufbau einer interpartikulären Wechselwirkungsstruktur. Das scherratenabhängige Fließverhalten ist vielmehr auf das strukturviskose Fließverhalten des Latex-Binders und die sehr hohen Feststoffgehalte in den Schlickern zurückzuführen. Diese betragen – unter der Betrachtung der Polymerpartikel als zusätzlichen Feststoff – etwa 60 Vol.% (bei 40 - 45 Vol.% $BaTiO_3$) und sind somit mehr als doppelt so hoch wie bei den Schlickern mit PVA-Binder. Dies verringert die Trocknungszeiten und -kosten, kann aber auch zu Problemen beim Foliengießen führen, wenn es bei den hohen Scherraten im Gießspalt zu dilatantem Fließverhalten kommt. Positiv hervorzuheben sind die hohen Pulverpackungsdichten sowie die ebene Oberflächenmorphologie der Grünfolien, wodurch sie für Monolayer-Anwendungen gut geeignet sind. Zurückzuführen sind diese mikrostrukturellen Charakteristika darauf, dass bereits im Schlicker eine hohe Packungsdichte der Feststoffteilchen vorliegt und auch die Verdichtung der Grünfolie beim Trocknen nicht durch eine interpartikuläre Wechselwirkungsstruktur behindert wird. Weitere positive Merkmale der Grünfolien sind ihre sehr guten Laminieigenschaften sowie eine extrem große

plastische Verformbarkeit und Flexibilität, so dass die Grünfolien auch in Laminierprozessen für Multilayer-Anwendungen eingesetzt werden können.

Wie somit gezeigt wurde, stehen mit den in dieser Arbeit entwickelten Zusammensetzungen verschiedene wässrige Foliengießschlicker für unterschiedlichste Gießprozesse (Doctor-Blade, Spiralraket) und Grünfolieneigenschaften zur Verfügung. Die ermittelten Zusammenhänge zwischen Viskositätsniveau und Binder- bzw. Feststoffgehalt ermöglichen, die Zusammensetzungen der Schlicker optimal und gezielt an die Anforderungen des Gießverfahrens und der Grünfolien anzupassen. Die über die Korrelation zwischen Schlickerzusammensetzung, Fließverhalten der Schlicker und Grünfolieneigenschaften abgeleiteten Schlickerstrukturen vermitteln hierbei ein grundlegendes Verständnis für die Einflüsse und Wechselwirkungen der Schlickerkomponenten. Dadurch können spezifische Probleme und Anforderungen eines Foliengießprozesses besser verstanden und somit gezielter gelöst bzw. erfüllt werden. Die dieser Arbeit zu Grunde liegende Vorgehensweise sowie die gewonnenen Erkenntnisse können im Weiteren als Grundlage für die Entwicklung von wässrigen Foliengießschlickern mit anderen keramischen Pulvern herangezogen werden. Die Einsatzmöglichkeiten wässriger Schlicker sind somit deutlich verbessert, so dass auch auf industrieller Ebene der Wechsel zum wässrigen Foliengießen erleichtert ist.

6 Anhang

6.1 Verwendete Rohstoffe*

KERAMISCHES PULVER

BaTiO₃ Barium Titanate Code 219-6, Ferro Electronic Materials, Penn Yan, NY, USA

DISPERGIERMITTEL

PMAA Darvan C[®], R.T. Vanderbilt Co. Inc., Norwalk, CT, USA
eine 25%ige wässrige Lösung eines Ammoniumsalzes einer Polymethacrylsäure

Copolymer Disperbyk[®]-180, BYK-Chemie GmbH, Wesel, D
ein Alkylammoniumsalz eines Copolymeren mit sauren Gruppen

VOLLHYDROLYSIERTE LÖSUNGSBINDER

Kuraray Specialities Europe, Frankfurt a. M., D

PVA 3-98 Mowiol 3-98, Polymerisationsgrad 360, Hydrolysegrad 98%

PVA 4-98 Mowiol 4-98, Polymerisationsgrad 600, Hydrolysegrad 98%

PVA 6-98 Mowiol 6-98, Polymerisationsgrad 1000, Hydrolysegrad 98%

PVA 10-98 Mowiol 10-98, Polymerisationsgrad 1400, Hydrolysegrad 98%

TEILHYDROLYSIERTE LÖSUNGSBINDER

Kuraray Specialities Europe, Frankfurt a. M., D

PVA 3-83 Mowiol 3-83, Polymerisationsgrad 270, Hydrolysegrad 83%

PVA 4-88 Mowiol 4-88, Polymerisationsgrad 630, Hydrolysegrad 88%

PVA 8-88 Mowiol 8-88, Polymerisationsgrad 1400, Hydrolysegrad 88%

PLASTIFIZIERER DER LÖSUNGSBINDER

PEG 400 Polyethylenglykol, Molekulargewicht: $M_w \approx 400$ g/Mol
Sigma Aldrich, Schnelldorf, D

STYROL-ACRYLAT LATEX-DISPERSIONSBINDER

Clariant, Frankfurt a. M., D

DM 611, Mindestfilmbildetemperatur: 17 °C

DM 760, Mindestfilmbildetemperatur: 1 °C

Latex DM 765, Mindestfilmbildetemperatur: 0 °C

ACRYLAT LATEX-DISPERSIONSBINDER

Clariant, Frankfurt a. M., D

DM 772, Mindestfilmbildetemperatur: 12 °C

DM 7760, Mindestfilmbildetemperatur: 40 °C

DM 799, Mindestfilmbildetemperatur: 90 °C

PLASTIFIZIERER FÜR DIE LATEX-DISPERSIONSBINDER MIT EINER MFT > 0 °C. DIESE WURDEN JEDOCH NUR IN VORVERSUCHEN HERANGEZOGEN, DA ES BEI DER PLASTIFIZIERUNG IN DEN SCHLICKERN ZUR BILDUNG VON POLYMERAGGLOMERATEN GEKOMMEN IST (S. S. 42).

Staub & Co. Chemiehandelsgesellschaft mbH, Nürnberg, D

Buthylglykol, Siedepunkt: 168 °C, Löslichkeit in Wasser: vollständig mischbar

Propylenglykol, Siedepunkt: 185 °C, Löslichkeit in Wasser: vollständig mischbar

Hexylenglykol, Siedepunkt: 198 °C, Löslichkeit in Wasser: vollständig mischbar

Buthyldiglykol, Siedepunkt: 228 °C, Löslichkeit in Wasser: vollständig mischbar

Buthyldiglykolacetat, Siedepunkt: 240 °C, Löslichkeit in Wasser: 65 g/l

Eastman Chemical B.V., Köln

Texanol[®], Siedepunkt: 255 °C, Löslichkeit in Wasser: unlöslich

Velsicol Chemical Cooperation, Rosemont, Ill. USA

Benzoflex[®] 2088, Gefrierpunkt: 16 °C, Löslichkeit in Wasser: < 0,01%

* Beschreibung und Kenndaten gemäß Herstellerangaben

6.2 Ausgewählte Zusatz-Messdaten

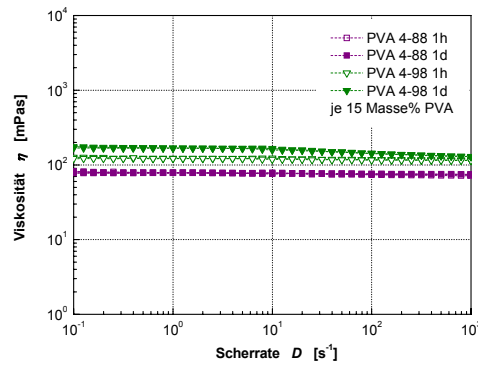


Abb. 6-1 Beispielhafte Darstellung von Viskositätskurven der Lösungsbinder teilhydrolysierter PVA 4-88 und vollhydrolysierter PVA 4-98 jeweils 1 Stunde nach Herstellung der Lösungen sowie nach einem Tag Rühren. Der Anstieg im Viskositätsniveau sowie das Auftreten von Strukturviskosität bei PVA 4-98 sind auf dessen zeitabhängige Gelierung zurückzuführen.

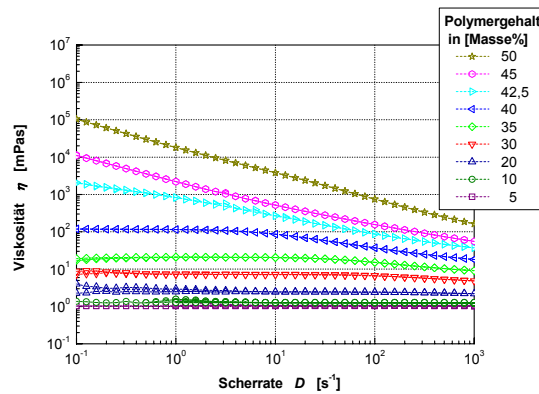


Abb. 6-2 Beispielhafte Darstellung von Viskositätskurven des Dispersionsbinders Latex bei verschiedenen Polymergehalten. Zu erkennen ist der mit steigendem Polymergehalt zunehmend komplexe Verlauf der Viskositätskurven. Ausgehend von Newton'schem Fließverhalten (< 10 Masse% Polymer) gehen die Kurven über ein Fließverhalten mit einem 1. Newton'schen Plateau und Strukturviskosität bei erhöhten Scherraten (20 - 40 Masse% Polymer) zu einem rein strukturviskosen Fließverhalten (> 40 Masse% Polymer) über.

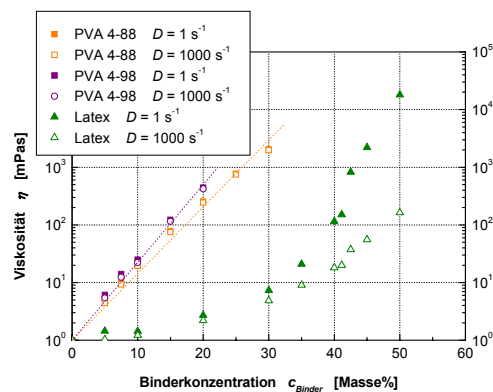


Abb. 6-3 Viskositätswerte der Lösungsbinder (frisch hergestellt) PVA 4-88 und PVA 4-98 sowie des Latex-Binders in Abhängigkeit vom Bindergehalt bei Scherraten von $D = 1$ und 1000 s^{-1} . Zu erkennen ist einerseits das signifikant höhere Viskositätsniveau der PVA-Binder, die im Gegensatz zum Latex-Binder über dem gesamten Konzentrationsbereich keine Strukturviskosität zeigen. Die Herstellung homogener Binderlösungen mit mehr als 20 bzw. 30 Masse% PVA 4-98 bzw. PVA 4-88 war hierbei nicht möglich.

6.3 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung / Symbol	Beschreibung
A, B	Fit-Parameter von Exponentialfunktionen zur Anpassung von Viskositätswerten Gl. 4-3/4
A_{EI}	Elektrodenfläche eines Kondensators
α	Faktor, der die Trocknungsschwindigkeit von gegossenen Grünfolien beschreibt
α_F	Aufweitungsfaktor für ein gelöstes Polymerknäuel, der nicht ideale Bedingungen im Lösungsmittel (Theta-Zustand) berücksichtigt
A_{HK}	Hamaker-Konstante
$BaTiO_3$	Bariumtitanat
BTO	Bariumtitanat
C	Kapazität eines Kondensators
CoPo	Abkürzung für das Dispergiermittel Copolymer
c_X	Konzentration eines Stoffes X
d	Abstand; auch Abstand zwischen zwei Partikeln
D	Schergeschwindigkeit bzw. Scherrate bei rheologischen Viskositätsmessungen
d_{50}	mittlerer Partikeldurchmesser
D_F	Dicke einer getrockneten Grünfolie
d_L	Dicke einer dielektrischen Einzelschicht eines Vielschichtkondensators
ΔP	hydrostatischer Druck auf Grund der Füllstandshöhe des Schlickers im Reservoir
e_{el}	Elementarladung
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ϵ_{DK}	Permittivität (Dielektrizitätskonstante)
ϵ_r	Permittivitätszahl
ϵ	mechanische Dehnung
ϵ_{max}	Bruchdehnung von Grünfolien
ϕ	Feststoffkonzentration
ϕ_{max}	maximale bzw. kritische Feststoffkonzentration einer Suspension, bei der noch Fließen möglich ist
γ	Amplitude bei rheologischen Oszillationsmessungen (Amplitudensweeps)
G'	Speichermodul (repräsentiert das elastische Verhalten einer visko-elastischen Substanz)
G''	Verlustmodul (repräsentiert das viskose Verhalten einer visko-elastischen Substanz)
γ_{GF}	Grenzflächenenergie
h	Höhe des Gießspaltes eines Rakels oder Gießschuhs
$\eta, \eta(D)$	Viskosität (in Abhängigkeit von der Scherrate D) einer Substanz, gemäß Gl. 2-15
η_{Fluid}	Viskosität einer Fluidphase (Matrixflüssigkeit)
η_{rel}	relative Viskosität einer Substanz, gemäß Gl. 2-20
I	Ionenstärke eines Lösungsmittels
IEP	Isoelektrischer Punkt eines Pulvers
k_B	Boltzmann-Konstante
$1/\kappa = d_{DH}$	Debye-Hückel-Länge (Maß für die Größe der elektrischen Doppelschicht)
l	effektive Kettenlänge eines Monomers
L	Breite des Gießspaltes eines Rakels oder Gießschuhs
LVE	linear visko-elastischer Bereich einer visko-elastischen Substanz
m	ein Fit-Parameter der Krieger-Dougherty-Gleichung Gl. 2-23
M.% _{BTO}	Massenanteil einer Komponente in Prozent, bezogen auf die Masse an BaTiO ₃ (abgekürzt durch BTO)
Masse%	Massenanteil einer Komponente in Prozent, bezogen auf die Masse des Gesamtsystems
MFT	Mindestfilmbildetemperatur eines Latex-Binders
Mol%	molarer Anteil einer Komponente in Prozent, bezogen auf das Gesamtsystem
M_W	Molekulargewicht eines Polymers
M_{W0}	Molekulargewicht eines Polymer-Monomers
ν	Frequenz bei rheologischen Oszillationsmessungen (Amplitudensweeps)
n_i	Konzentration der Ionensorte i

n_L	Schichtenanzahl eines Vielschichtkondensators
n_M	Polymerisationsgrad eines Polymers (Anzahl der Monomereinheiten)
PEG	Abkürzung für Polyethylenglykol (eingesetzt als Plastifizierer für die PVA-Binder)
PMAA	Abkürzung für das Dispergiermittel Polymethacrylat
PMMA	Poly-Methyl-Methacrylat (ein Substratmaterial für das Foliengießen)
PP	Poly-Propylen (ein Substratmaterial für das Foliengießen)
PVA X-Y	Abkürzung für Polyvinylalkohol mit der Viskositätskennzahl X (Viskosität einer 4%-igen wässrigen Lösung in mPas) und dem Hydrolysegrad Y
$\langle \bar{s}^2 \rangle^{1/2}$ bzw. R_G	Gyrationsradius eines gelösten Polymerknäuels ("Radius" eines Polymerknäuels)
$SVI_{D_1, D_2}^{D_1}$ kurz SVI	Strukturviskositätsindex bezogen auf die Scherraten D_1, D_2 mit $D_1 < D_2$ gemäß Gl. 2-18
θ	Benetzungswinkel einer Flüssigkeit auf einem Substratmaterial
r	Radius eines Partikels
R^2	Korrelationskoeffizient von Fit-Funktionen
$\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$	mittlerer Fadenendenabstand eines gelösten Polymerknäuels ("Durchmesser" des Polymerknäuels)
R_F	Flory-Radius eines gelösten Polymerknäuels
$\rho_{Grün}$	geometrische Gründichte von Grünfolien
σ	mechanische Zugspannung
σ_{max}	Bruchspannung (maximale Zugfestigkeit)
T	Temperatur
τ	Schubspannung bei rheologischen Viskositätsmessungen
τ_c	Fließgrenze einer Substanz
U_{eDS}	Potenzial, hervorgerufen durch eine elektrische Doppelschicht
U_{Ges}	Gesamtwechselwirkungspotenzial zwischen zwei Partikeln gemäß DLVO-Theorie
U_{vdW}	van der Waals-Potenzial eines Partikels
v	Ziehgeschwindigkeit beim Foliengießen
Vol. %	Volumenanteil einer Komponente in Prozent, bezogen auf das Volumen des Gesamtsystems
V_{Poro}	Porosität einer Grünfolie in Vol. %
Ψ	Oberflächenpotenzial
Ψ_0	Oberflächenpotenzial eines Partikels
Z_i	Wertigkeit der Ionensorte i
ζ -Potenzial	gemessenes Oberflächenpotenzial eines Partikels (gemessen in der Scherebene)

6.4 Literaturverzeichnis

- [ABC90] H. Heuschkel, G. Heuschkel, K. Muche, "ABC Keramik, 2. Auflage". Dt. Verlag für Grundstoffind., Leipzig, 1990.
- [Abi97] H.-P. Abicht, D. Voeltzke, A. Roeder, R. Schneider, J. Woltersdorf, "The Influence of the Milling Liquid on the Properties of Barium Titanate Powders and Ceramics". J. Mat. Chem., 7 (3), 487-92, 1997.
- [Ada99] J.-H. Adair, H.G. Krarup, "The Role of Solution Chemistry in Understanding Colloidal Stability of Ceramic Suspensions". Adv. Process Meas. Ceram. Ind. (1999), Editors: A. Jillavenkatesa, G.Y. Onoda, Publisher: American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 205-21, 1999.
- [And88] D.A. Anderson, J.H. Adair, D. Miller, J.V. Biggers, T.R. ShROUT, "Surface Chemistry Effects on Ceramic Processing of BaTiO₃ Powder". Ceram. Trans. Vol. 1, Ceramic Powder Science II, B, 485-92, 1988.
- [Bar89] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, "An Introduction to Rheology". Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1989.
- [Bas98] S.T.L. Bassner, E.H. Klingenberg, "Using Poly(Vinyl Alcohol) as a Binder". Am. Ceram. Soc. Bull., 77 [6] 71-75, 1998.
- [Bee95] G.P. v.d. Beek, U. Gontermann-Gehl, E. Krafczyk, "Binder Distribution in Green Ceramic Foils". J. Eur. Ceram. Soc., 15, 741-58, 1995.
- [Ber96] L. Bergström, "Rheological Properties of Concentrated, Nonaqueous Silicon Nitride Suspensions". J. Am. Ceram. Soc., 79 [12] 3033-40, 1996.
- [Ber97] L. Bergström, "Hamaker Constants of Inorganic Materials". Adv. in Colloid Interfaces Sci., 70, 125-69, 1997.
- [Big79] J.V. Biggers, T.R. ShROUT, W.A. Schulze, "Densification of PZT Cast Tape by Pressing" Am. Ceram. Soc. Bull., 58 [5] 516-21, 1979.
- [Bit02] B. Bitterlich, J. Heinrich, "Aqueous Tape Casting of Silicon Nitride". J. Eur. Ceram. Soc., 22, 2427-34, 2002.
- [Bit02-2] B. Bitterlich, C. Lutz, A. Roosen, "Rheological Characterization of Water-Based Slurries for the Tape Casting Process". Ceram. Int., 28, 675-83, 2002.
- [Bit02-3] B. Bitterlich, "Laminieren von Siliziumnitrid-Grünfolien mit Hilfe präkeramischer Polymere." Dissertation, Universität Clausthal (TU), VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2002.
- [Bla87] D.C. Blackley, "Latices". In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, 2nd Ed., H.F. Mark, M.N. Bikales, G.C. Overberger, G. Menges (Editors), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.
- [Bla97] M.C. Blanco-López, B. Rand, F.L. Riley, "The Effect of pH on BaTiO₃ Aqueous Suspensions". Key Eng. Mater., 132-136, pp. 305-08, 1997.
- [Bla98] M.C. Blanco-López, G. Fourlaris, F.L. Riley, "Interaction of Barium Titanate Powders with an Aqueous Suspending Medium". J. Eur. Ceram. Soc., 18, 2183-92, 1998.
- [Bla99] M.C. Blanco-López, G. Fourlaris, B. Rand, F.L. Riley, "Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification". J. Am. Ceram. Soc., 82 [7] 1777-86, 1999.
- [Bla00] M.C. Blanco-López, B. Rand, F.L. Riley, "Polymeric Stabilization of Aqueous Suspensions of Barium Titanate - Part I: Effect of pH". J. Eur. Ceram. Soc., 20, 1579-86, 2000.
- [Bla00-2] M.C. Blanco-López, B. Rand, F.L. Riley, "Polymeric Stabilization of Aqueous Suspensions of Barium Titanate - Part II: Effect of Polyelectrolyte Concentration". J. Eur. Ceram. Soc., 20, 1587-94, 2000.
- [Bla00-3] M.C. Blanco-López, F.L. Riley, "The Isoelectric Point of BaTiO₃". J. Eur. Ceram. Soc., 107-18, 2000.
- [Blu85] J.B. Blum, W.R. Cannon, "Tape Casting of BaTiO₃". Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 40, 77-82, 1985.
- [Böh92] J. Böhnlein-Mauß, W. Sigmund, G. Wegner, H. Meyer, F. Heßel, K. Seitz, A. Roosen, "The Function of Polymers in the Tape Casting of Alumina". Advanced Materials 4, 73-81, 1992.
- [Bra85] L. Braun, J.R. Morris Jr., W.R. Cannon, "Viscosity of Tape-Casting Slips". Am. Ceram. Soc. Bull., 64 [5] 727-29, 1985.

- [Bri98] B.J. Briscoe, G. Lo Biundo, N. Özkan, "Drying Kinetics of Water-Based Ceramic Suspensions for Tape Casting". *Ceram. Int.*, Vol. 24, 347-57, 1998.
- [Byk00] Merkblatt für das Dispergiermittel Disperbyk®-180, BYK-Chemie GmbH, Wesel, 2000.
- [Byk02] Byk Gardner Katalog Instrumente 2001, "glanz farbe, physikalische testgeräte". Geretsried, 2001.
- [Bzd80] J.A. Bzdawka, D.H. Haworth, "The Dispersibility of Barium Titanium Oxide in Water and Methylisobutylketone". *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1 [3] 323-40, 1980.
- [Can89] W.R. Cannon, R. Becker, K.R. Mikeska, "Interactions Among Organic Additives Used for Tape Casting". In: *Advances in Ceramics*, 26, 525-41, 1989.
- [Ces88] J. Cesarano III, I.A. Aksay, "Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte". *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [4] 250-55, 1988.
- [Ces88-2] J. Cesarano III, I.A. Aksay, "Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions with Polyelectrolytes". *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [12] 1062-67, 1988.
- [Cha13] D.L. Chapman, "A Contribution to the Theory of Electrocapillarity". *Phil. Mag.*, 25, 475-81, 1913.
- [Cha93] T. Chartier, A. Bruneau, "Aqueous Tape Casting of Alumina Substrates". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 12, 243-47, 1993.
- [Cha94] T. Chartier, "Tape Casting". *The Encyclopedia of Advanced Materials Vol. 4*, Editors: D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemings, S. Mahajan, R.W. Cahn, 1994.
- [Che92] Z.-C. Chen, T.A. Ring, J. Lemaître, "Stabilization and Processing of Aqueous BaTiO₃ Suspensions with Polyacrylic Acid". *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [12] 3201-08, 1992.
- [Chi02] C.-W. Chiang, J.-H. Jean, "Effects of Barium Dissolution on Dispersing Aqueous Barium Titanate Suspensions". *Mater. Chem. and Phys.*, 80, 647-55, 2003.
- [Cho96] R.E. Chodelka, PhD Thesis, University of Florida, Gainesville, 1996.
- [Cop03] Persönliche Mitteilungen von Dr. P. Coppens, Vishay Vitramon GmbH, Backnang, Juli, 2003.
- [Deb20] P. Debeye, "van der Waals' Cohesive Forces". *Phys. Z.*, 21, 178ff, 1920.
- [Deb23] P. Debeye, E. Hückel, "Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen". *Phys Z.* 69, 185ff, 1923.
- [Der41] B.V. Derjaguin, L. Landau, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids". *Acta Physicochim. URSS*, 14, 633-63, (Elsevier, Amsterdam, 1948), 1941.
- [Des95] M. Descamps, G. Ringuet, D. Leger, B. Thierry, "Tape-casting: Relationship Between Organic Constituents and the Physical and Mechanical Properties of Tapes". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 357-62, 1995.
- [DIN1342-1,2,3] "DIN1342 Teil 1-3 Viskosität: (1) Rheologische Begriffe, 1983 (2) Newtonsche Flüssigkeiten, 1986 (3) Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten". 1999.
- [Dix83] T. Dixon, "Multilayer Ceramics: the Key to High Density Interconnections?". *Electronic Package & Production*, 76-82, 1983.
- [Dor98] F. Doreau, G. Tari, C. Pagnoux, T. Chartier, J.M.F. Ferreira, "Processing of Aqueous Tape-casting of Alumina with Acrylic Emulsion Binders". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 311-21, 1998.
- [Ead94] T.J. Eade, I.A. Rahman, M.C. Blanco-López, L.S. Tovey, F.L. Riley, "Aqueous Processing of Barium Titanate Powders". *British Ceramic Proceedings*, No. 52, ed. W.E. Lee & A. Bell, The Institute of Materials, London, 233-42, 1994.
- [Ein06] A. Einstein, "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen". *Ann. Phys. (Leipzig)* 19, 289-92, 1906.
- [Eli81] H.-G. Elias, "Makromoleküle: Struktur - Eigenschaften - Synthese - Stoffe - Technologie". Hüthig und Wepf, Heidelberg, 1981.
- [EMH91] S.J. Schneider, "Engineered Materials Handbook Vol. 4: Ceramics and Glasses". ASM International, 1991.
- [EPByk] EP 0417490, "Phosphorsäureester, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Dispergiermittel". Europäische Patentschrift, Patentinhaber: Byk-Chemie GmbH, D-46463 Wesel, Erfinder: K. Haubennestel, W. Pritschins, 1996.
- [Fen00] J.-H. Feng, F. Dogan, "Aqueous Processing and Mechanical Properties of PLZT Green Tapes". *Mat. Sci. Eng.*, A283, 56-64, 2000.

- [Fin73] C.A. Finch, "*Polyvinyl Alcohol. Properties and Applications*". John Wiley & Sons Ltd., London, 1973.
- [Fin92] C.A. Finch, "*Application of Polyvinyl Alcohol as a Binder*". In: Polyvinyl Alcohol, edited by C.A. Finch, 596-619, 1992.
- [Fio86] C. Fiori, G. De Portu, "*Tape Casting: A Technique for Preparing and Studying New Materials*". Br. Ceram. Proc., Vol. 38, Novel Ceramic Fabrication Processes and Applications. Editor: R.W. Davidge, The Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent, U.K., 1986.
- [Flo53] P.J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*". Cornell University Press Ltd., London, Eighth printing 1971, 1953.
- [Flo69] P.J. Flory, "*Statistical Mechanics of Chain Molecules*". John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
- [Foi83] A. Foissy, A. El Attar, J.M. Lamarche, "*Adsorption of Polyacrylic Acid on Titanium Dioxide*". J. Colloid and Interface Sci., 96, 275-87, 1983.
- [Fue88] D.W. Fuerstenau, R. Herrera-Urbina, J.S. Hanson, "*Adsorption of Processing Additives and the Dispersion of Ceramic Powders*". Ceram Trans. Vol. 1, Ceramic Powder Science II, A, 333-51, 1988.
- [Gal97] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, P. Pinasco, "*PZT-Based Suspensions for Tape Casting*". J. Eur. Ceram. Soc., 17, 367-71, 1997.
- [Gar74] R.A. Gardner, R.W. Nufer, "*Properties of Multilayer Ceramic Green Sheets*". Solid State Technology, 38-43, 1974.
- [Geh98] L. Gehm, "*Rheologie Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*". Vincentz Verlag, Hannover, 1998.
- [Gei93] P. Geittner, H.J. Hagemann, W. Mayr, J.F.A. Opitz, B. Schmidl, J. Warnier, "*Folientechnologie für zukünftige keramische Vielschichtkondensatoren*". Ber. Dt. Keram. Ges. / Ceram. Forum Int. - CFI, Vol. 8, No.5, 5-15, 1993.
- [Goo75] J.W. Goodwin, "*The Rheology of Dispersions*". In: Colloid Science. Vol. 2, Chapter 7, 246-93, Chem. Soc., Burlington House, London, Editor: D.H. Everett, 1975.
- [Goo90] J.W. Goodwin, "*Rheology of Ceramic Materials*". Am. Ceram. Soc. Bull., 69 [10] 1694-98, 1990.
- [Gou10] G.J. Gouy, "*About the Electric Charge on the Surface of an Electrolyte*". J. Physics A, Vol. 9, 457-68, 1910.
- [Gur87] N.R. Gurak, P.L. Josty, R.J. Thompson, "*Properties and Uses of Synthetic Emulsion Polymers as Binders in Advanced Ceramic Processing*". Am. Ceram. Soc. Bull., 66 [10] 1495-97, 1987.
- [Hel96] H. Hellebrand, "*Tape Casting*". Materials Science and Technology, Part 1, Processing of Ceramics Vol. 17A, Editors: R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 190-260, 1996.
- [Hen89] D. Hennings, "*Ferroelektrische Keramiken für piezoelektrische Bauelemente und Kondensatoren*". Handbuch der Keramik, Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Br., 1989; Beilage zur Keramischen Zeitschrift 41 [1] 1-4, 1989.
- [Her28] W.H. Herschel, R. Bulkley, "*Measurement of Consistency as Applied to Rubberbenzene Solutions*". Proc. ASTM, Kolloid Z., 20, 621-33, 1928.
- [Her95] C. Hérard, A. Faivre, J. Lemaitre, "*Surface Decontamination Treatment of Undoped BaTiO₃. Part I: Powder and Green Properties*". J. Eur. Ceram. Soc., 15, 135-43, 1995.
- [Her95-2] C. Hérard, A. Faivre, J. Lemaitre, "*Surface Decontamination Treatment of Undoped BaTiO₃. Part II: Influence on Sintering*". J. Eur. Ceram. Soc., 15, 145-53, 1995.
- [Hid95] P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler, "*Competitive Adsorption of Citric Acid and Poly(vinyl alcohol) onto Alumina and Its Influence on the Binder Migration during Drying*". J. Am. Ceram. Soc., 78 [7] 1775-80, 1995.
- [Hot95] D. Hotza, P. Greil, "*Review: Aqueous Tape Casting of Ceramic Powders*". Mat. Sci. Eng., A202, 206-17, 1995.
- [How47] G.N. Howatt, R.G. Breckenridge, J.M. Brownlow, "*Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors*". J. Am. Ceram. Soc., 30 [8] 237-42, 1947.
- [How52] G.N. Howatt, "*Method of Producing High-Dielectric High-Insulation Ceramic Plates*". U.S. Pat. No. 2 582 993, 1952.

- [Hu03] Y. Hu, S. Gong, D. Zhou, "Stability of $BaTiO_3$ Aqueous Suspensions with PVA-b-COOH". Mat. Sci. Eng., B99, 520-22, 2003.
- [Hui89] A. Hui, D. Bloomfield, A. Bell, "Water Based Binder Systems for Tape-Casting of MLC Dielectrics". Proc. 3rd European Capacitor and Resistor Technology Symposium, 78-85, 1989.
- [Isr92] J. Israelachvili, "Intermolecular & Surface Forces, 2nd Edition". Academic Press Inc. Ltd., London, 1992.
- [Ito87] H.U. Itoh, M.V. Parish, H.K. Bowen, "Particle Packing of $BaTiO_3$ Powders in Aqueous Solutions". Mat. Sci. Eng., 96, 303-10, 1987.
- [Jaf71] B. Jaffe, W.R. Cook, "Piezoelectric Ceramics". Academic Press Inc. Ltd., London, 1971.
- [Jea98] J.-H. Jean, H.-R. Wang, "Dispersion of Aqueous Barium Titanate Suspensions with Ammonium Salt of Poly(methacrylic acid)". J. Am. Ceram. Soc., 81 [6] 1589-99, 1998.
- [Jea98-2] J.-H. Jean, H.-R. Wang, "Stabilization of Aqueous $BaTiO_3$ Suspensions with Ammonium Salt of Poly(acrylic acid) at Various pH Values". J. Mat. Res, 13 (8), 2245-50, 1998.
- [Jea01] J.-H. Jean, H.-R. Wang, "Organic Distributions in Dried Alumina Green Tape". J. Am. Ceram. Soc., 84 [2] 267-72, 2001.
- [Jun86] J. Jung, "Charakterisierung verarbeitungstechnischer Eigenschaften bindemittelhaltiger Al_2O_3 -Gießschlicker für das Foliengießen". Dissertation an der Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar, 1986.
- [Kar88] A. Karas, T. Kumagai, W.R. Cannon, "Casting Behavior and Tensile Strength of Cast $BaTiO_3$ Tapes as the Organic Composition is Varied". Adv. Ceram. Mater., 3 [4] 374-77, 1988.
- [Kee21] W.M. Keesom, Phys. Z., 22, 129ff, 1921.
- [Kha88] C.S. Khadiikar, M.D. Sacks, "Effect of Poly(Vinyl Alcohol) on the Properties of Model Silica Suspensions". Ceram Trans. Vol. 1, Ceramic Powder Science II, A, Editors: G.L. Messing, E.R. Fuller, H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1988.
- [Kil88] E. Killmann, H. Maier, J.A. Baker, "Hydrodynamic Layer Thickness of Various Adsorbed Polymers on Pricipitated Silica and Polysterene Latex". Colloids and Surfaces, 31, 51-71, 1988.
- [Kis99] E. Kissa, "Dispersions: Characterization, Testing and Measurement". Marcel Dekker, Inc., New York, 1999.
- [Kri59] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, "A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres". Trans. Soc. Rheol. 3, 137ff, 1959.
- [Kri97] A. Kristoffersson, E. Carlström, "Tape Casting of Alumina in Water with an Acrylic Latex Binder". J. Eur. Ceram. Soc., 17, 289-97, 1997.
- [Kri98] A. Kristoffersson, E. Roncari, C. Galassi, "Comparison of Different Binders for Water-Based Tape Casting of Alumina". J. Eur. Ceram. Soc., 18, 2123-31, 1998.
- [Kri98-2] A. Kristoffersson, R. Lapasin, C. Galassi, "Study of Interactions between Polyelectrolyte Dispersants, Alumina and Latex Binders by Rheological Characterisation". J. Eur. Ceram. Soc., 18, 2133-40, 1998.
- [Laa93] A.W.M. de Laat, G.L.T. van den Heuvel, "Competitive and Displacement Adsorption of Polyvinyl Alcohol and the Ammonium Salt of Polyacrylic Acid on $BaTiO_3$ ". Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 70, 179-87, 1993.
- [Laa93-2] A.W.M. de Laat, W.P.T. Derks, "Colloidal Stabilization of $BaTiO_3$ with Polyvinyl Alcohol in Water". Colloids Surf., 71 (2) 147-53, 1993.
- [Lam98] S. Lampenscharf, W. Pompe, "Mechanical Behaviour of Granular Ceramic Films During Drying". Z. Metallkd., 89 (2), 96-105, 1998.
- [Läu02] J. Läger, K. Wollny, S. Huck, "Direct Strain Oscillation: A New Oscillation Method Enabling Measurements at Very Small Deflection Angles and Torques". Rheol Acta 41, 356-61, 2002.
- [Lee97] D. Lee, R.A. Condrate Sr., "The Effect of Protective Organic Thin Film Coatings on $BaTiO_3$ Powders with Respect to Aqueous Processing". Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 458, 385-88, 1997.
- [Lee98] C.C. Lee, P. Lin, "Aqueous Tape Casting of Microwave Ceramic $BaO * La_2O_3 * 4.7 TiO_2$ ". J. Mat. Sci.: Mater. Elect., 9 (6), 409-17, 1998.

- [Lew93] J.A. Lewis, A.L. Ogden, D. Schroeder, K.J. Duchow, "*The Effect of Polymers on Ceramic Suspension Rheology and Green Component Properties*". Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 289, 117-22, 1993.
- [Lon30] F. London, Phys. Chem. 11, 222ff, 1930.
- [Luk89] S.J. Lukasiewicz, "*Spray-Drying Ceramic Powders*". J. Am. Ceram. Soc., 72 [4] 617-24, 1989.
- [Lut98] C. Lutz, A. Roosen, "*Wetting Behaviour of Tape Casting Slurries on Tape Carriers*". Ceramic Transactions Vol. 83, Editors: G.L. Messing, F.F. Lange, S. Hirando, Am. Ceram. Soc., 163-70, 1998.
- [Lut99] C. Lutz, A. Roosen, D. Simwonis, H.P. Buchkremer, D. Stöver, "*Tape Casting of a Porous Anode Substrate for the SOFC*". Pres. in Proc. and Charact. of Electrochem. Mat. and Devices, Annual Meeting of the Americ. Ceram. Soc., Indianapolis, USA, 143-52, 1999.
- [Lut01] C. Lutz, "*Analyse und Optimierung entscheidender Prozessparameter beim Foliengießen von porösen und dichten Substraten für den Einsatz in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle*". Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Shaker Verlag, Aachen, 2001.
- [Mac84] R.J. Mackinnon, J.B. Blum, "*Particle Size Distribution Effects on Tape Casting Barium Titanate*". Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics, Editors: J.A. Mangels and G.L. Messing, American Ceramic Society, Columbus, OH, 150-57, 1984.
- [Mah96] G.H. Maher, "*Multilayer Ceramic Capacitors for the Next Century*". In: Ceramic Transactions, Vol. 70, Ceramic Manufacturing Practices and Technologies, Editors: B. Hiremath, T. Gupta, K.M. Nair, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 91-105, 1996.
- [Mez02] T. Mezger, "*Das Rheologie-Handbuch*". Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
- [Mik84] K. Mikeska, W.R. Cannon, "*Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate*". Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics, Edited by J.A. Mangels and G.L. Messing, American Ceramic Society, Columbus, OH, 164-83, 1984.
- [Mis78] R.E. Mistler, D.J. Shanefield, R.B. Runk, "*Tape Casting of Ceramics*". In: Ceramic Processing Before Firing, Editors: G. Onoda Unior, L.L. Hench, John Wiley & Sons Inc., NY, 35-39, 1978.
- [Mis90] R.E. Mistler, "*Tape Casting: The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronics Industry*". Am. Ceram. Soc. Bull., 69 [6] 1022-26, 1990.
- [Mis98] R.E. Mistler, "*Tape Casting: Past, Present, Potential*". Am. Ceram. Soc. Bull., 77 [10] 82-86, 1998.
- [Mis00] R.E. Mistler, E.R. Twiname, "*Tape Casting: Theory and Practice*". The American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.
- [Miz84] S. Mizuta, M. Parish, H.K. Bowen, "*Dispersion of BaTiO₃ Powders (Part I)*". Ceram. Int., Vol. 10, n. 2, 43-84, 1984.
- [Miz84-2] S. Mizuta, M. Parish, H.K. Bowen, "*Dispersion of BaTiO₃ Powders (Part II)*". Ceram. Int., Vol. 10, n. 3, 83-86, 1984.
- [Moo51] M. Mooney, "*The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles*". J. Colloid. Sci., 6, 162-70, 1951.
- [Mor86] J.R. Morris Jr., W.R. Cannon, "*Rheology and Component Interactions in Tape Casting Slurries*". Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 60, 135-42, 1986.
- [Mor92] R. Moreno, "*The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology Part I - Solvents and Dispersants*". Am. Ceram. Soc. Bull., 71 [10] 1521-31, 1992.
- [Mor92-2] R. Moreno, "*The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology Part II - Binders and Plasticizers*". Am. Ceram. Soc. Bull., 71 [11] 1647-57, 1992.
- [Muk01] A. Mukherjee, B. Maiti, A. Das Sharma, R.N. Basu, H.S. Maiti, "*Correlation Between Slurry Rheology, Green Density and Sintered Density of Tape Cast Yttria Stabilised Zirconia*". Ceram. Int., 27, 731-39, 2001.
- [Mül96] R.H. Müller, "*Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*". Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Band 37, Stuttgart, 1996.

- [Nag92] K. Nagata, "Rheology and Aqueous Tape Casting of Acrylic Ester-Acrylic Acid Copolymer Dispersed Alumina". Ceramic Powder Science IV, Editors: S. Hirano, G.L. Messing and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 335-40, 1992.
- [Nag92-2] K. Nagata, "Rheological Behavior of Suspension and Properties of Green Sheet". J. Ceram. Soc. Jpn., 100, 1271-75, 1992.
- [Nag93] K. Nagata, "Effect of Functionalities of Binders on Rheological Behavior of Alumina Suspensions and Properties of Green Sheets". J. Ceram. Soc. Jpn., 101, 845-49, 1993.
- [Nah90] P. Nahass, W.E. Rhine, R.L. Prober, H.K. Bowen, W.L. Robbins, "A Comparison of Aqueous and Non-Aqueous Slurries for Tape-Casting and Dimensional Stability in Green Tapes". Ceram. Trans., 15, 355-64, 1990.
- [Nap83] D.H. Napper, "Polymeric Stabilization of Coloidal Dispersions". Academic Press Inc. Ltd., London, 1983.
- [Neu00] A. Neubrand, R. Lindner, P. Hoffmann, "Room-Temperature Solubility Behavior of Barium Titanate in Aqueous Media". J. Am. Ceram. Soc., 83 [4] 1-5, 2000.
- [NeuTBP] A. Neubrand, R. Lindner, P. Hoffmann, "Effects of Slip Composition on the Sintering Behaviour and Microstructural Evolution of Barium Titanate Ceramics". t.b.pub. JACS.
- [Oka92] T. Okaya, "General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to Its Applications". In: Polyvinyl Alcohol, Editor: C.A. Finch, 1-27, 1992.
- [Ono76] G.Y. Onoda, "Theoretical Strength of Dried Green Bodies with Organic Binders". J. Am. Ceram. Soc., 59 [5] 236-39, 1976.
- [Ono78] G.Y. Onoda, "The Rheology of Organic Binder Solutions". Ceramic Processing before Firing, Editors: G.Y. Onoda, L.L. Hench, J. Wiley & Sons, NY, 235-51, 1978.
- [Opi92] J. Opitz, U. Gontermann-Gehl, "Untersuchungen zur Porenstruktur dünner keramischer Folien mit dem COULTER Porometer II". Sprechsaal (Philips), Vol. 125, No. 10, 682-87, 1992.
- [Ost25] W. Ostwald, "About the Rate Function of the Viscosity of Dispersed Systems". Kolloid-Z, 36, 99-117, 1925.
- [Pag98] C. Pagnoux, T. Chartier, M. de F. Granja, J.M. Ferreira, J.F. Baumard, "Aqueous Suspensions for Tape-Casting Based on Acrylic Binders". J. Eur. Ceram. Soc., 18, 241-47, 1998.
- [Pah91] M. Pahl, W. Gleissle, H.-W. Laun, "Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere". VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, 1991.
- [Pai97] U. Paik, "Aqueous Processing of Barium Titanate Powders". J. Korean Phys. Soc., 1998, 32 (Suppl., Proceedings of the 9th International Meeting on Ferroelectricity, 1997, Pt. 3), 1224-26, 1997.
- [Pai98] U. Paik, V.A. Hackley, S.-C. Choi, Y.-G. Jung, "The Effect of Electrostatic Repulsive Forces on the Stability of BaTiO₃ Particles Suspended in Non-aqueous Media". Colloids Surf. A, 135 (1-3), 77-88, 1998.
- [Pai99] U. Paik, V.A. Hackley, H.-W. Lee, "Dispersant - Binder Interactions in Aqueous Silicon Nitride Suspensions". J. Am. Ceram. Soc., 82 [4] 833-40, 1999.
- [Pai00] U. Paik, V.A. Hackley, "Influence of Solids Concentration on the Isoelectric Point of Aqueous Barium Titanate". J. Am. Ceram. Soc., 84 [10] 2381-84, 2000.
- [Pai02] U. Paik, J.-G. Yeo, M.-H. Lee, V.A. Hackley, Y.-G. Jung, "Dissolution and Reprecipitation of Barium at the Particulate BaTiO₃-aqueous Solution Interface". Mater. Res. Bull., 37, 1623-31, 2002.
- [Pai03] U. Paik, V.A. Hackley, J. Lee, S. Lee, "Effect of Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl alcohol) on the Solubility of Colloidal BaTiO₃ in an Aqueous Medium". J. Mater. Res., Vol. 18, No. 5, 1266-74, 2003.
- [Pug94] R.J. Pugh, L. Bergström, "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing". surfactant science series, Vol. 51, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
- [Ree95] J.S. Reed, "Principles of Ceramics Processing, 2nd Edition". John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- [Ric92] D.W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering, 2nd Edition". Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- [Roo88] A. Roosen, "Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders". Ceram Trans. Vol. 1, Ceramic Powder Science II, B, 657-92, 1988.

- [Roo91] A. Roosen, "Organische Additive in der keramischen Fertigung". *cfi/Ber. DKG* 68, 10/11, 519-27, 1991.
- [Roo98] A. Roosen, "Foliengießen: Verfahren zur Herstellung planarer und dreidimensionaler keramischer Strukturen". Sonderdruck aus *Keramiker Jahrbuch* 1998, 1-12, 1998.
- [Roo98-2] A. Roosen, "Laminieren von keramischen Grünfolien: Grenzen und Möglichkeiten bestehender und neuer Verfahren". In: *Werkstoffwoche '98*, Vol. 7, J. Heinrich, G. Ziegler, W. Hermel, H. Riedel (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 113-18, 1999.
- [Roo99] A. Roosen, "Tape Casting of Ceramic Green Tapes for Multilayer Device Processing". *Ceram. Trans.*, 97, 103-21, 1999.
- [Roo00] A. Roosen, "Low-Temperature / Low-Pressure Lamination of Green Ceramic Tapes". *Adv. Eng. Mater.*, 2, 6, 374-76, 2000.
- [Roo01] A. Roosen, M. Wagner, T. Rabe, W. Schiller, "Charakterisierung keramischer Grünfolien und Lamine". *Fortschrittsberichte der DKF (Symposium Grünkörpercharakterisierung)*, Bd. 16, H. 2, 2001.
- [Ryu93] B.-H. Ryu, M. Takahashi, S. Suzuki, "Rheological Characteristics of Aqueous Alumina Slurry for Tape Casting". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101, 626-31, 1993.
- [Sac86] M.D. Sacks, "Rheological Science in Ceramic Processing". In: *Science of Ceramic Chemical Processing*, Editors: L.L. Hench, B.R. Ulrich, Wiley, New York, 522-38, 1986.
- [San02] I.M.G. dos Santos, A.G. de Souza, F.R. Sensato, E.R. Leite, J.A. Varela, "Rheological Properties of Tin Oxide Suspensions". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 1297-06, 2002.
- [Sch90] G.W. Scherer, "Theory of Drying". *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [1] 3-14, 1990.
- [Sch95] G. Schramm, "Einführung in Rheologie und Rheometrie". Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe, 1995.
- [Sch01] M. Schwartz, R. Baumstark, "Waterbased Acrylates for Decorative Coatings". Editors: Dr. U. Zorll, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 2001.
- [Sea82] J.K. Sears, J.R. Darby, "Technology of Plastisizers". John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
- [Sha75] D.J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry". Butterworths, London, 1975.
- [Sha87] D.J. Shanefield, "Competing Adsorptions in Tape Casting". *Advances in Ceramics* Vol. 19, 155-56, 1987.
- [Sha92] D.J. Shaw, "Rheology". In: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th edition, 244-61, Editor: Shaw, D.J., Butterworth-Heinemann, 1992.
- [Sha96] D.J. Shanefield, "Organic Additives and Ceramic Processing, 2nd Edition". Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [Sin96] J. Sindel, W. Sigmund, B. Baretzky, F. Aldinger, "Interactions between Binders and Powder Particles in Aqueous Barium Titanate Slips". *Werkst.-Verfahrenstech., Symp. 6, Werkstoffwoche '96 (1997)*, Meeting Date 1996, 617-22, Editor: G. Ziegler, Publisher: DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, Germany, 617-622, 1996.
- [Sin99] J. Sindel, "Direkte Bestimmung von zwischenpartikulären Kräften in wäßrigen Bariumtitanatsuspensionen". Dissertation am Institut für Nichtmetallische Anorganische Materialien, Universität Stuttgart, 1999.
- [Ste24] O. Stern, "Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht". *Z. Elektrochem.*, 30, 508ff, 1924.
- [Ste96] J.F. Steffe, "Introduction to Rheology". *Rheological Methods in Food Processing Engineering*, (Freeman Press, 2nd printing), 1-49, 1996.
- [Stu86] M.A.C. Stuart, "Experimental Aspects of Polymer Adsorption at Solid-Solution Interfaces". *Advances in Colloid and Interface Science*, 24, 143-239, 1986.
- [Sun00] B.R. Sundlof, C.R. Perry, W.M. Carty, E.H. Klingenberg, L.A. Schultz, "Additive Interactions in Ceramic Processing". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 79 [10] 67-72, 2000.
- [Sve00] M. Svec, A. Roosen, M. Schmidt, H. Münstedt, T. Betz, "Rheology and Fluid Mechanics of Tape Casting Slurries". *Materials Week Proceedings* 2000, 1-9, 2000.
- [Tad78] T.F. Tadros, "Adsorption of Polyvinyl Alcohol on Silica at Various pH Values and Its Effect on the Flocculation of the Dispersion". *J. Colloid and Interface Sci.* 64 [1] 36-47, 1978.

- [Tor84] E.S. Tormey, R.L. Pober, H.K. Bowen, P.D. Calvert, "Tape Casting - Future Development". In: Advances in Ceramics, Vol. 9, "Forming of Ceramics", Editors: J.A. Mangles and G.L. Messing, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH, 140-49, 1984.
- [Tsc93] H.-D. Tscheuschner, "Rheologische Eigenschaften von Schokoladenmasse und deren prozeßrelevante Bedeutung". ZSW, 3, 136-47, 1993.
- [Tse02] W.J. Tseng, S.-Y. Li, "Rheology of Colloidal BaTiO₃ Suspension with Ammonium Polyacrylate as a Dispersant". Mat. Sci. Eng., A333, 314-19, 2002.
- [Uey87] T. Ueyama, N. Kaneko, "Effect of Agglomerated Particles on Properties of Ceramic Green Sheets". High Tech Ceramics, Editor: P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, 1451-58, 1987.
- [Ush91] N. Ushifusa, M.J. Cima, "Aqueous Processing of Mullite-Containing Green Sheets". J. Am. Ceram. Soc., 74 [10] 2443-47, 1991.
- [vdW99] J.D. Van der Waals, "Over de continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand". Dissertation, Universität Leiden - deutsche  bersetzung: Leipzig, 1899.
- [Ven99] S. Venigalla, D.J. Clancy, D.V. Miller, J.A. Kerchner, S.A. Costantino, "Hydrothermal BaTiO₃-Based Aqueous Slurries". Am. Ceram. Soc. Bull., 78 [10] 51-54, 1999.
- [Ven00] S. Venigalla, "Advanced Materials and Powders". Am. Ceram. Soc. Bull., 79 [6] 45-56, 2000.
- [Ver48] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, "Theory of Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1948.
- [Wae23] A. De Waele, "Viscometry and Plastometry". J. Oil Color Chem. Assoc., 6, 33-69, 1923.
- [Wan02] X. Wang, B.I. Lee, L. Mann, "Dispersion of Barium Titanate with Polyaspartic Acid in Aqueous Media". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 202, 71-80, 2002.
- [Wie99] H. Wiese, "Eigenschaften von Polymerdispersionen und Me methoden". Wässrige Polymerdispersionen, Hrsg.: D. Distler, Wiley-VCH, Weinheim, 31-66, 1999.
- [Wil76] J.C. Williams, "Doctor-Blade Process". Treatise on Materials Science and Technology, Editor: F.F.Y. Wang, Academic Press, NY, 173-98, 1976.
- [Zha92] Y. Zhang, M. Kawasaki, K. Ando, Z. Kato, N. Uchida, K. Uematsu, "Surface Segregation of PVA during Drying of a PVA-Water-Al₂O₃ Slurry". J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Edn., 100, 1055-58, 1992.
- [Zha96] Y. Zhang, T. Suga, M. Kawasaki, X.-X. Tang, N. Uchida, K. Uematsu, "Effect of Poly(vinyl alcohol) Adsorption on Binder Segregation during Drying". J. Am. Ceram. Soc., 79 [2] 435-40, 1996.
- [Zha00] J.-X. Zhang, D.-L. Jiang, S.-H. Tan, L.-H. Gui, M.-L. Ruan, "Aqueous Processing of Titanium Carbide Green Sheets". J. Am. Ceram. Soc., 84 [11] 2537-41, 2001.
- [Zup98] A. Zupancic, R. Lapasin, A. Kristofferson, "Influence of Particle Concentration on Rheological Properties of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions". J. Eur. Ceram. Soc., 18, 467-77, 1998.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Holger Friedrich
geboren am 16. November 1973 in Regensburg
Nationalität deutsch
Familienstand ledig



Ausbildung

09/1980 - 07/1984 Grundschule Großberg
09/1984 - 07/1993 Gymnasium Neutraubling; Abschluss: allg. Hochschulreife (Abitur)
10/1993 - 06/1999 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; Abschluss: Dipl.-Ing. Univ.
Hauptfach: Glas und Keramik
Nebenfächer: Werkstoffe und Technologie der Metalle
Mineralogie
Studienarbeit: A Study of Nitrogen Containing Glasses of the Composition $\text{Ca}_{0.1}\text{Na}_{0.7}\text{P}_{1.1}\text{N}_x\text{O}_{3.2-1.5x}$
Diplomarbeit: Herstellung 2-dimensionaler Keramiken durch Reaktionspyrolyse von Polymer/Füllstoff getränktem Papier
08/1996 - 05/1997 Auslandsstudium: N.Y. State College of Ceramics at Alfred University, USA
seit 10/2002 Promotionsstudium der Chemie an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Berufstätigkeit

seit 09/1999 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC in Würzburg, Kompetenzfeld: Disperse Systeme

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation "Wässriges Foliengießen von BaTiO₃: Untersuchungen zur Entwicklung von Schlickerzusammensetzungen mit optimierten rheologischen Eigenschaften" selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 10. Mai 2004

.....

(Holger Friedrich)