

Peter Schaaf (Hrsg.)

**Thüringer Werkstofftag 2013 -
Werkstoffe-Wissenschaft-Wirtschaft**

Werkstofftechnik Aktuell

Schriftenreihe aus dem Fakultätsübergreifenden Institut für
Werkstofftechnik (IWT) an der TU Ilmenau

Herausgegeben von Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Peter Schaaf
und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein

Band 9

Die vorliegende Schriftenreihe "Werkstofftechnik Aktuell" berichtet über aktuelle Forschungsergebnisse aus dem Institut für Werkstofftechnik (IWT) der TU Ilmenau. Die ausgewählten Texte spiegeln die breit gefächerten materialwissenschaftlichen und werkstofftechnischen Themen, die am IWT bearbeitet werden, wieder. Für weitere Informationen und Rückfragen können Sie sich gerne an das Institut (www.tu-ilmenau.de/wt) wenden oder das Institut persönlich besuchen. Über Ihre Anregungen, konstruktive Kritik und Ihre Kontaktaufnahme würden wir uns sehr freuen. Das IWT steht wissenschaftlichen Zusammenarbeiten stets aufgeschlossen gegenüber.

Thüringer Werkstofftag 2013

Werkstoffe-Wissenschaft-Wirtschaft

Technische Universität Ilmenau,
21. März 2013

Herausgegeben von
Peter Schaaf



Universitätsverlag Ilmenau
2013

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag

Herstellung und Auslieferung

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

www.mv-verlag.de

ISSN 1868-6532 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-86360-080-8 (Druckausgabe)

URN urn:nbn:de:gbv:ilm1-2013100105

Coverbild: © Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, TU Ilmenau, 2013

Gold-Nickel Nanopartikel die durch Entnetzung von

Doppellagen entstanden sind.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort <i>P. Schaaf</i>	9
Leitfähigkeitsaktivierung von Polymerverbunden mit Kohlenstoffnanoröhren mittels Laser <i>A. Barz, J. Bliedtner, M. I. Möhwald, P. Pötschke, B. Krause, M. Liebscher, M. Schilling</i>	11
Lokal Studieren – Global Lernen: Integriertes Internationales Masterstudium „Werkstoffwissenschaft/ Ingeniería y Ciencias de los Materiales“ der TU Ilmenau und PUCP Lima <i>B. Halbedel, R. Grieseler, F. de Zela</i>	17
Nutzung von Lorentzkräften in der Glasschmelztechnik <i>B. Halbedel, J. O. Torres, U. Lüdtkke, S. Soubeih</i>	25
Einsatz von Thermo-Optischen Messverfahren für die Materialcharakterisierung, die Prozessoptimierung und die Werkstoffprüfung <i>A. Diegeler, T.E.M. Staab, F. Raether</i>	33
Analyse des thermisch induzierten Glaskantenbruchs <i>M. Pankratz, J. Hildebrand</i>	41
Filigrane Gebäudehüllen aus gebogenen tragenden Glaselementen mit integrierten organischen PV-Modulen <i>J. Hildebrand, M. Pankratz</i>	47
Hydrothermal synthesis of calcium-deficient hydroxyapatite whiskers and their thermal transformation to polycrystalline β -tricalcium phosphate short fibers <i>K. Zorn, D. Mitró, E. Vorndran, U. Gbureck, F. A. Müller</i>	53
Korrosionsschutz durch Laserauftragsschweißen von Duplexstahl <i>A. Karl, A. Dwars, A. Emmel</i>	55
Sensorschichten – Ergebnisse methodischer Werkstoffuntersuchungen <i>L. Spieß, D. Rossberg, M. Predanoci, I. Hotovy</i>	61
Erzeugung einzigartiger Materialstrukturen durch die Pulsationsreaktor Technologie <i>L. Leidolph</i>	67
Synthese neuartiger Glaspulver mittels Plasmaflammsphärodisierung – technologischer Stand und Resultate <i>J. Dellith, H. Baierl, St. Grimm, H. Bartelt, W. Weißenburg, B. Siudzinski, H. Marsch</i>	73
Magnetic Fe_xO_y and Fe_xO_y - SiO_2 Nanoparticles for Biomedical Applications Prepared by CO_2 Laser Vaporization <i>Chr. Stötzel, H.-D. Kurland, J. Grabow, F. A. Müller</i>	79
Ice-templating of resorbable β -TCP scaffolds with an interconnected and aligned porosity <i>S. Flauder, U. Gbureck, F. A. Müller</i>	81

Metallisierte Kohlenstofffasern für funktionelle CFK-Bauteile <i>F. Böttger-Hiller, M. Nier, T. Böttger, D. Nickel, D. Nestler, B. Wielage, Th. Lampke</i>	83
Vorbehandlung von Magnesiumoberflächen <i>M. Ramm, G. Matthes, O. Beier, A. Pfuch, K. Horn, J. Schmidt</i>	89
Energieertragssteigerung einer doppel-schaligen Fassade mittels Optimierung der Glaskonstruktion <i>M. Rückwardt, E. Rädlein</i>	95
Verspannungsanalyse mit Raman-Spektroskopie an MEMS aus Gruppe III-Nitriden <i>J. Pezoldt, B. Hähnlein, M. Stubenrauch, K. Tonisch, R. Grieseler, L. Vanco, P. Schaaf</i>	101
FTIR-Ellipsometrie an Mischkristallen von Gruppe III-Nitriden <i>J. Pezoldt, K. Tonisch</i>	107
Bioaktive Glasfasern zur anisotropen Verstärkung von Kompositen zur Verwendung als Implantate <i>D. Groh, F. Döhler, D. S. Brauer</i>	115
Einfluss intermetallischer Phasen auf die Langzeitstabilität von Kupfer-Aluminium-Kontakten <i>J. P. Bergmann, F. Petzoldt, S. Schneider</i>	121
Perspektiven und Zukunftspotenziale der Fest-Phasen-Fügeverfahren <i>J. P. Bergmann</i>	127
Integration keramischer Funktionswerkstoffe in LTCC-Multilayer-Module <i>J. Töpfer, T. Reimann, S. Bierlich, R. Löhnert, S. Barth, B. Capraro, H. Bartsch, J. Müller</i>	133
Reaktive Entwärmungsmittel für Hochleistungschips <i>P. Nowakowski, J. Leuthäuser</i>	139
Extra-Large-Mode-Area- (XLMA) Faserlaser <i>A. Langner, M. Such, G. Schötz, F. Just, M. Leich, S. Grimm, J. Dellith, M. Jäger, K. Schuster, H. Zimer, M. Kozak, B. Wedel, G. Rehmann, Ch. Bachert, V. Krause</i>	145
Untersuchungen zur Herstellung von mikrostrukturierten Laserfasern über Multifilament-Glaspreformen <i>D. Brand, J. Bierlich, S. Grimm, J. Kobelke, K. Schuster, M. Leich, J. Töpfer</i>	151
Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) als alternatives Herstellungsverfahren einer Rückseitenmetallisierung für kristalline Silizium-Solarzellen <i>K. Katkhouda, L. Bornschein, R. Koseva, T. Geppert, A. Grohe, P. Schaaf</i>	157
Laserauftragschweißen von metallischen Gradientenmaterialien für den Werkzeug- und Formenbau <i>M. Franz, J. Bliedtner, C. Haupt, K. Hecht</i>	163

Glasschäden durch Freilandbewitterung: Was haben historische Fenstergläser und Photovoltaikmodule gemeinsam? <i>S. Nieland, P. Schinköthe, T. Hannappel, E. Rädlein</i>	169
Abstracts	
Thüringer Landesgraduiertenschule für Photovoltaik (PhotoGrad): Glas als erste Grenzfläche in photovoltaischen Systemen <i>S. Urban, E. Rädlein</i>	175
Functionalization of Bacterial Nanocellulose <i>F. Wesarg, S. Berndt, D. Kralisch, F. A. Müller</i>	177
Anisotrope hierarchisch strukturierte poröse Glasmaterialien (ANIMON) <i>S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein</i>	179
Optical constants n and k of various technical and optical glasses at $\lambda = 10.59 \mu\text{m}$ <i>S. Gräf, G. Staupendahl, P. Gerling, F. A. Müller</i>	181
Polymer abgeleitete keramische Membranen zur Gastrennung <i>Y. Jüttke, H. Richter, I. Voigt</i>	183
Flexible Dünnschicht-Solarzellen aus amorphem Silizium auf textilem Glasfasergewebe <i>J. Plentz, G. Andrä, F. Kemper, R. Eberhardt</i>	185
Dichte sauerstoffpermeable Membranen auf hochporösen keramischen Trägerrohren <i>L. Kiesel, U. Pippardt, R. Kircheisen, R. Kriegel, I. Voigt</i>	187
CNT-Wachstum auf asymmetrischen keramischen ZrO_2 und Al_2O_3 Trägern <i>A. Simon, M. Schulz, H. Richter, I. Voigt</i>	189
Untersuchung zum Fluoreinbau in dotierte Quarzgläser über die Gasphasendotierung von porösen Vorstufen <i>A. Kalide, St. Grimm, J. Töpfer, H. Bartelt</i>	191
Größenabhängiges Phasenumwandlungsverhalten von nanoskaligen Materialien <i>C. Worsch, G. Günter, O. Guillon</i>	193
Neue Baustoffe für eine bessere Welt <i>K. A. Bode, G. Plötner, A. Dimmig-Osburg</i>	195
Synthese und Charakterisierung von Natriumaluminat-Keramiken für Hochtemperaturbatterien <i>M. Grund, M. Schulz, U. Sydow, M. Stelter</i>	197
New method of glass viscosity measurement with fiber force Bragg-sensor <i>Z. Pan, J. Kobelke, H.-J. Pißler, T. Habisreuther, J. Bierlich, D. Litzkendorf, St. Grimm, K. Schuster, A. Kriltz, W. Seeber</i>	199
Formation of alloy nanoparticles via solid-state dewetting of metallic bilayer thin films <i>A. Herz, D. Wang, P. Schaaf</i>	201

Herstellung einer mikrofluidischen Messküvette für hohe Drücke <i>S. Günschmann, H. Mannebach, J. Steffensky, M. Fischer, J. Müller</i>	203
Nanoporous Silicon Nanostructures as An-ode Materials for Lithium Ion Batteries <i>S. Ivanov, C. Vlaic, S. Du, D. Wang, P. Schaaf, A. Bund</i>	205
Die Herstellung hafter Metallschichten auf PMMA-Oberflächen <i>T. Stauden, M. Himmerlich, A. Grewe, S. Krischok</i>	207
Ermittlung mechanischer Eigenschaften neuer Materialien mittels freistehender Balkenstrukturen <i>R. Grieseler, M. Stubenrauch, S. Michael, J. Klaus, K. Tonisch, J. Pezoldt, P. Schaaf</i>	209
Electrochemical performance of Nanoporous Silicon Nanopillars as Anodes for Li-Ion Batteries <i>C. Vlaic, S. Ivanov, Y. Yan, D. Wang, P. Schaaf, A. Bund</i>	211
Laserbasiertes Fügen von Thermoplasten mit metallischen Werkstoffen: Aktueller Forschungsstand <i>J. P. Bergmann, M. Stambke, K. Schrickler</i>	213
3D-Nanoanalyse-Cross-Beam-System – FIB Auriga 60 <i>H. Romanus, M. Hopfeld, D. Roßberg, A. Albrecht, P. Schaaf</i>	215
Schnelle thermische Prozesse in der Synthese von nanolaminaren $M_{n+1}AX_n$ -Phasen <i>M. Hopfeld, R. Grieseler, M. Wilke, T. Kups, P. Schaaf</i>	217
Quantifizierung des Austenit Phasengehaltes im Duplexstahl mit Hilfe des Ultraschallreflexionsverfahrens <i>S. Morgenbrodt, P. Schaaf</i>	219
Selektive Vorderseitenmetallisierung von Silizium-Solarzellen <i>M. Fritz, M. Leimbach, U. Schmidt, A. Bund, H. Kühnlein</i>	221
Multispektrales CVD-ZnS <i>T. Zscheckel, T. Ziermann, A. Gebhardt, C. Rüssel</i>	223
Lithium-Carbon alloys – phase stability and microstructure <i>M. Drüe, M. Seyring, A. Kozlov, R. Schmid-Fetzer, X. Song, M. Rettenmayr</i>	225

Thüringer Werkstofftag 2013

Werkstoffe – Wissenschaft - Wirtschaft

Peter Schaaf

TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, Gustav-Kirchhoff-Straße 5, 98693 Ilmenau, Germany

„WWW: Werkstoffe – Wissenschaft – Wirtschaft“, das war das Motto des 11. Thüringer Werkstofftages, welcher am 21. März 2013 mit dem Gastgeber Institut für Werkstofftechnik an der Technischen Universität Ilmenau stattfand.

Das traditionelle und jährlich stattfindende Forum lädt Wissenschaftler/-innen aus universitären und außeruniversitären Forschungs- und Entwicklungseinrichtungen, Praktiker/-innen aus der Industrie sowie interessierte Studierende zum Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der Werkstoffe ein. Ziel des Werkstofftages war unter anderem der Start eines „Werkstoff-Roadmap-Prozesses“, der alle für Thüringen relevanten Materialgruppen einbezieht. Die Basis dafür liefern die Ergebnisse aktueller Potenzialstudien, die auf dem Werkstofftag 2013 präsentiert wurden.

Das Programm beinhaltete hochrangige Überblicksvorträge, Kurzbeiträge und Poster in deren Rahmen aktuelle Entwicklungen, Forschungsergebnisse und Anwendungen auf dem Gebiet der Werkstoffe, der Materialwissenschaft und der Werkstofftechnik präsentiert und diskutiert werden.

Dieser gedruckte „Thüringer Werkstofftag 2013“ enthält die eingereichten Beiträge und Zusammenfassungen mit den jeweiligen Ansprechpartnern und Adressen und soll damit als Thüringer Nachschlagewerk im Bereich der Werkstoffe eine Kontaktaufnahme und

Kooperationsanbahnung auch über den Werkstofftag hinaus ermöglichen. Über viele neue innovative Thüringer Forschungs- und Entwicklungsprojekte würden wir uns sehr freuen.

Wir bedanken uns bei allen Autoren, Unterstützern und Sponsoren, insbesondere dem Thüringer Ministerium für Wirtschaft, Arbeit und Technologie (TMWAT), sowie der LEG Thüringen, die diesen Werkstofftag erst ermöglicht haben.

Univ.-Prof. Dr. Peter Schaaf

Direktor des Instituts für Werkstofftechnik der TU Ilmenau.

Leitfähigkeitsaktivierung von Polymerverbunden mit Kohlenstoffnanoröhren mittels Laser

Andrea Barz¹, Jens Bliedner¹, Michael Möhwald¹, Petra Pötschke², Beate Krause², Marco Liebscher², Martin Schilling³

¹ Ernst-Abbe-Fachhochschule Jena, Carl-Zeiss-Promenade 2, 07745 Jena

² Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Straße 6, 01069 Dresden

³ 3D-Schilling Prototypen GmbH, Mühlenweg 8, 99706 Sondershausen/Oberspier

Abstract

Spritzgegossene Probekörper aus elektrisch nicht leitfähigen Polymerblends wurden partiell mit Laserstrahlung behandelt. Die Polymerblends bestehen aus einer Polypropylen (PP) - Matrix und einer dispergierten Polycarbonat (PC)-Phase gefüllt mit Kohlenstoffnanoröhren, den sogenannten Carbon Nanotubes (CNTs). Die laseraktivierten Strukturen weisen eine elektrische Leitfähigkeit auf. In Abhängigkeit der Materialzusammensetzung und der Laserparameter wurden unterschiedliche elektrische Widerstände bis minimal 2 k Ω -je cm Strukturlänge ermittelt.

1 EINLEITUNG

Im Rahmen eines Forschungsprojektes sollen Verarbeitungs- und Bearbeitungstechnologien zur Leitfähigkeitsaktivierung von Kunststoffformteilen aus CNT -haltigen Polymerblends entwickelt werden. Im Fokus steht dabei die orts aufgelöste Modifikation der elektrischen Leitfähigkeit des ansonsten nicht leitfähigen Kunststoffes. Das Prinzip beruht auf mehrphasigen Polymerblends mit Matrix-disperser Phase - Strukturen, in denen die CNTs in der dispersen Phase (Depots) lokalisiert sind und durch eine orts aufgelöste Aktivierung so an

die Oberfläche gelangen, dass sie einen leitfähigen Bereich - eine Leiterbahn - bilden.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die Untersuchungen erfolgten an Polymerblends, die aus einer Polypropylen (PP)-Matrixphase und einer dispergierten Polycarbonat (PC)-Phase, gefüllt mit Carbon Nanotubes (CNT), aufgebaut sind. Als CNT-Material wurden Multiwall Carbon Nanotubes verwendet. Die Blendvarianten und Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 1: Zusammensetzung der Polymerblends

Probe	Gehalt [Ma%]		
	PP	PC	CNT
PC17	80	17	3
PC22	75	22	3
PC27	70	27	3
PC37	60	37	3
PC47	50	47	3

Aus den Polymerblends wurden mittels Spritzgussplatten mit den Abmessungen (60 x 60 x 2,6)mm³ gefertigt. An diesen Proben erfolgten 2D-Strukturierungsversuche mittels Laser-

strahlung. Es wurden 11 Linienstrukturen mit einer Länge von 50 mm und einem Abstand von 5 mm, die senkrecht oder parallel zur Spritzgussrichtung (Fließrichtung) angeordnet waren, auf die Platten appliziert (Bild 1). Für die Laseraktivierung kam ein 30 W Lasersystem (CO₂-Laser; Wellenlänge 10,6 µm) in Verbindung mit einer 3D-Scaneinheit zum Einsatz. Zur Strukturierung wurden zwei Parametersätze (PS) mit unterschiedlicher Laserleistung und Scangeschwindigkeit verwendet. Während PS 1 eine mittlere Leistung (45 %) und eine Scangeschwindigkeit von 10 mm·s⁻¹ aufweist, erfolgte für PS 2 eine Reduzierung der Leistung auf 10 % und eine Minimierung der Scangeschwindigkeit auf 2 mm·s⁻¹. Es wurde defokussiert mit einem Strahldurchmesser von 1,6 mm gearbeitet.



Bild 1: Linienanordnung

Die Morphologieuntersuchungen der Polymerblends erfolgten mittels Lichtmikroskopie (Olympus BH-2; Dünnschnitte, Dicke 5 μm), sowie Raster- (Zeiss Neon40 EsB) und Transmissions- (Zeiss Libra200). Geometrie und Abmessungen der mittels Laser erzeugten Linien wurden mit dem Lichtmikroskop Keyence VHX-2000 bestimmt. Der elektrische Widerstand dieser Leiterbahnen wurde mit der Vier-Punkt-Methode über eine Länge von 22,8 mm gemessen.

3 ERGEBNISSE

Die Morphologieuntersuchungen der Spritzgussproben, beispielhaft dargestellt an der Probe PC22, zeigen für alle Blendvarianten eine

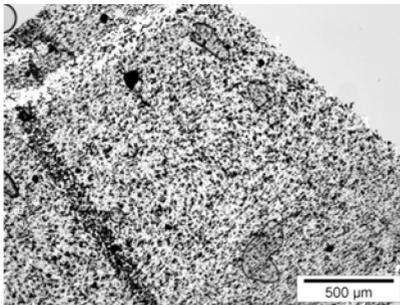


Bild 2: Lichtmikroskopisches Bild, Dünnschnitt an Probe PC22

homogen verteilte disperse Phase (dunkle Bereiche) im Matrixpolymer (helle Bereiche) (Bild 2). In der TEM-Aufnahme (Bild 3) ist zu erkennen, dass die disperse Phase die PC-Phase ist, in welcher die CNTs selektiv lokalisiert sind. Mit steigendem PC-Gehalt erhöht sich die mittlere Größe der PC-CNT-Phasen.

Die partielle Laserbehandlung der Platten führt zum Schmelzen und/ oder Sublimieren des Polymermaterials und im Ergebnis zu linienförmigen Vertiefungen (Spuren, Bild1). Die Linien weisen eine V-förmige Geometrie mit unterschiedlich steilen Flanken auf. Die Linientiefe und -breite variiert in Abhängigkeit der Laserparameter

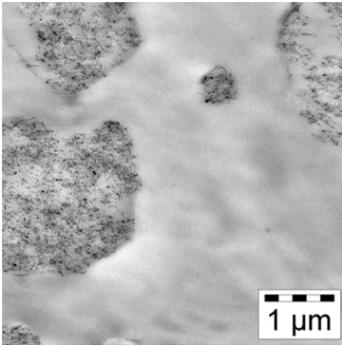


Bild 3: TEM-Bild Probe PC22

und Materialzusammensetzung. Für den Parametersatz 1 wurden Spurtiefen von 80 µm bis 230 µm (Bild 4) ermittelt. Wird die Laserleistung und Scangeschwindigkeit reduziert (PS 2), führt dies zu größeren Linientiefen, die zwischen 180 µm und 370 µm liegen. In beiden Fällen verringert sich die Tiefe der Spur mit zunehmendem Anteil an PC-CNT-Phase. Die Linienbreite liegt für PS 1 im Bereich von 2070 µm - 2350 µm

und für PS 2 bei 1750 µm – 2000 µm (Bild 5). Eine Abhängigkeit der Spurbreite von der Materialzusammensetzung kann nicht eindeutig festgestellt werden.

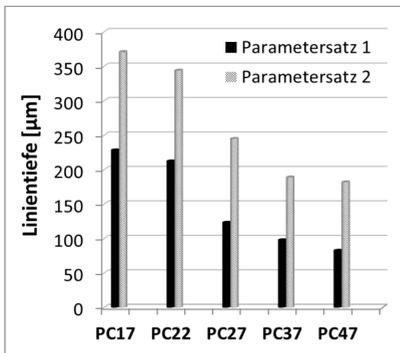


Bild 4: Tiefe der laseraktivierten Linien

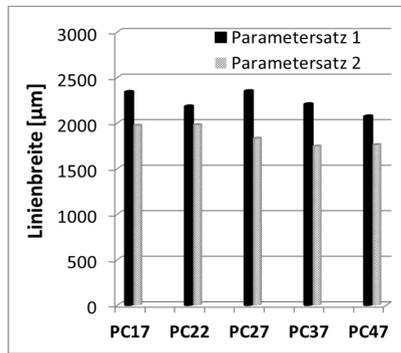


Bild 5: Breite der laseraktivierten Linien

Eine Laserbehandlung mit den genannten Parametern führt in jedem Fall zu einer elektrischen Leitfähigkeit in den aktivierten Bereichen. Die elektrische Leitfähigkeit ist abhängig von den Laserparametern und der Materialzusammensetzung sowie von der Position der Linien auf der Spritzgussplatte. Bild 6 und 7 zeigen die ermittelten Wider-

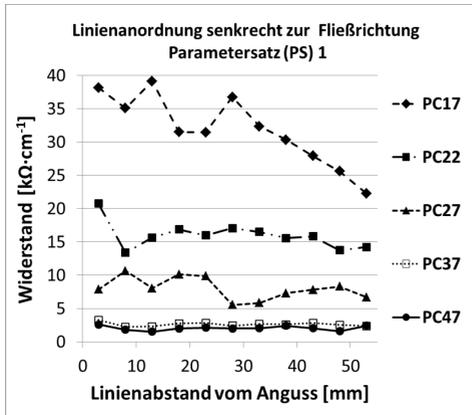


Bild 6: Linienwiderstand für PS1

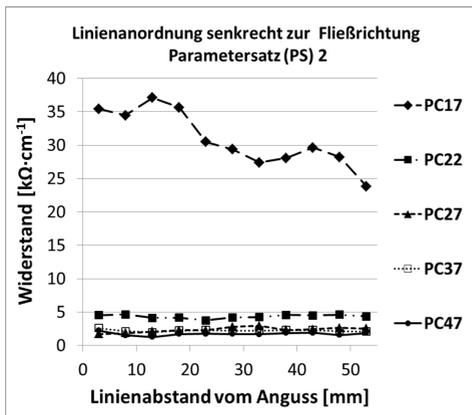


Bild 7: Linienwiderstand für PS2

was auf Inhomogenitäten (Verteilungsfuktuationen) der PC-CNT-Phase in der Probe schließen lässt.

standswerte in den laseraktivierten Linien, die senkrecht zur Fließrichtung ausgerichtet sind. Für beide Parametersätze liegt der Widerstand im Bereich von ca. 2 – 40 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$. Der Widerstand sinkt mit steigendem Anteil an PC-CNT-Phase. Im Vergleich zum PS 1 weisen die mit dem PS 2 erzeugten Linien prinzipiell geringere Widerstandswerte auf. Während die Widerstandsverringerung beim Übergang von PS 1 zu PS 2 für die Proben PC17, PC37 und PC47 nur gering ist, zeigen PC22 und PC27 eine deutliche Absenkung des Widerstandes bei Verwendung von PS 2. Für Probe PC17 wird eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Linienposition beobachtet,

4 DISKUSSION

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Änderungen der Linientiefen und -breiten in Abhängigkeit der Laserparameter auf einer unterschiedlichen Wärmeleitung in der Wechselwirkungszone von Laserstrahlung und Polymerblend beruhen. Die eingebrachte Streckenenergie ist für beide Parametersätze annähernd gleich. Während im Fall von PS1 die Strahlung in kurzer Zeit in das Material eingekoppelt und die thermische Energie nur in oberflächennahe Bereiche geleitet wird, ist die Depositionszeit der Laserstrahlung für PS2 10-mal länger und die Wärmeleitung erfolgt bis in tiefere Materialbereiche. Die Reduktion der Linientiefe mit steigendem Gehalt an PC-CNT-Phase resultiert aus der höheren Schmelz- und Zersetzungstemperatur von PC im Vergleich zu PP, die bei gleichem Energieeintrag bei höheren PC-Anteilen zu einem geringeren aufschmelzenden Anteil führt. Erhöht sich der Anteil der PC-CNT-Phase, verringert sich die Distanz zwischen den Phasendomänen und begünstigt die Ausbildung einer „Leitbahn“ unter Einwirkung der Laserstrahlung, was zu niedrigeren Widerstandswerten führt. Je enger die Phasendomänen beieinanderliegen, umso geringer scheint der Einfluss der unterschiedlichen Laserparameter für die Leitfähigkeitsaktivierung zu sein.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die partielle Laserbehandlung elektrisch nicht leitender CNT-haltiger PP/PC-Polymerblendplatten führt zu einer orts aufgelösten Aktivierung des Materials und zur elektrischen Leitfähigkeit. Diese ist abhängig von den Laserparametern, der Blendzusammensetzung und der Position auf der Probe (Entfernung vom Anguss).

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung des Projektes (Förderkennzeichen: 03X0206).

Lokal Studieren – Global Lernen Integriertes Internationales Masterstudium „Werkstoffwissenschaft/ Ingeniería y Ciencias de los Materiales“ der TU Ilmenau und PUCP Lima

Bernd Halbedel¹, Rolf Grieseler¹, Francisco de Zela²

¹ Institut für Werkstofftechnik, Technische Universität Ilmenau, Gustav-Kirchhoff-Straße 6, 98693 Ilmenau, bernd.halbedel@tu-ilmenau.de

² Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, Lima 32, Peru, fdezela@pucp.edu.pe

ABSTRACT

Das Integrierte Internationale Masterstudium „Werkstoffwissenschaft/ Ingeniería y Ciencias de los Materiales“ (IISD-WSW) ermöglicht Studierenden der TU Ilmenau und der Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) einen Doppelabschluss. Es dauert 4 Semester, wovon 1 bis 2 Semester jeweils an der Partneruniversität absolviert werden. Hier erhalten die Studierenden durch Nutzung der vorhandenen Lehrinhalte der nationalen Masterstudiengänge eine breite und fundierte werkstoffliche Ausbildung. Zudem ermöglicht dieses Studienangebot durch den Auslandsaufenthalt eine Spanisch- bzw. Deutschausbildung und den Ausbau interkultureller und sozialer Kompetenzen.

1 EINLEITUNG

Doppelstudiengänge sind ein wichtiges Mittel, um an Universitäten die Internationalisierung voranzutreiben. Durch die Schaffung derartiger Studienangebote erfolgt eine weitere Profilierung des Lehrangebots. Der damit verbundene Austausch von Studenten und Hoch-

schullehrern in der globalen universitären Ausbildungslandschaft stärkt die Internationalisierungsstrategien und stellt damit einen effektiven Beitrag zur Gewinnung von Studieninteressierten aus dem In- und Ausland dar.

Die TU Ilmenau und die Partneruniversität PUCP sind deshalb bestrebt, die an beiden Einrichtungen vorhandenen ingenieurtechnischen Masterstudienangebote „Werkstoffwissenschaft“, „Maschinenbau“, „Mechatronik“ und „Technische Kybernetik und Systemtheorie“ durch die Einrichtung entsprechender Integrierter Internationaler Masterstudien mit Doppelabschluss zu erweitern. Dazu wurde auf Rektorenebene ein Kooperationsvertrag abgeschlossen [1]. Zur finanziellen Ausstattung der Studienangebote mit Stipendien und Reisemitteln wird das vom BMBF mit 3 Mill. €/a geförderte DAAD-Doppelabschlussprogramm genutzt [2]. Im Hochschuljahr 2012/13 wurden 112 Projekte mit durchschnittlich 31 000 €/a gefördert. Eins davon ist der deutsch-peruanische Masterstudiengang „Werkstoffwissenschaft“ (IISD-WSW, Projekt: 5558 1393, Förderzeitraum: 01.09.2012 – 31.08.2014), der im Folgenden vorgestellt wird.

2 GRUNDKONZEPT DES IISD-WSW

2.1 BASIS UND ZIELE

Basis für das Integrierte Internationale Masterstudium „*Werkstoffwissenschaft/ Ingeniería y Ciencias de los Materiales*“ sind die an den Partnereinrichtungen vorhandenen, aber mit unterschiedlichen Schwerpunkten ausgestatteten ingenieurtechnischen Studiengänge:

- a) TU Ilmenau: konsekutiver Bachelor-/Masterverbundstudiengang mit der Friedrich Schiller Universität Jena in Werkstoffwissenschaft,
- b) PUCP: Masterprogramm in „Ingeniería y Ciencias de los Materiales“.

Die universitäre Ilmenauer Werkstoffausbildung wird als eigenständiger Studiengang seit 1997 durchgeführt, ist technologisch orientiert und hat entsprechend der Ausrichtung der TU Ilmenau ihren Schwerpunkt in der Mikro- und Nanotechnik.



BILD 1: Ansichten von der Pontificia Universidad Católica del Perú (*links*) und der Technischen Universität Ilmenau (*rechts*),

Quellen: <http://www.pucp.edu.pe>; <http://www.tu-ilmenau.de>

Das Masterprogramm "Ingeniería y Ciencias de los Materiales" an der PUCP hat aufgrund der wirtschaftlichen Erfordernisse seinen Schwerpunkt in der Oberflächentechnik. Die Korrosion von Werkstoffen sowie der Korrosionsschutz mit konventionellen und innovativen technologischen Verfahren sind besondere Highlights der peruanischen Werkstoffausbildung. Des Weiteren wurde mit Unterstützung durch die DFG, den DAAD, dem ZAE-Bayern u.a. das Forschungs- und Lehrangebot auf dem Gebiet der Polymerchemie sowie der Halbleiterphysik beträchtlich erweitert.

Ziele des Aufbaus und der Etablierung des IISD-WSW sind, diese unterschiedlichen Schwerpunktsetzungen der Partnereinrichtungen in der Werkstoffausbildung als Erweiterung der eigenen Studienangebote zu nutzen und international die Attraktivität der Bildungseinrichtungen zu steigern. Weiterhin soll durch die Einbeziehung der

regulären Lehrangebote eine Mehrbelastung des Lehrpersonals vermieden werden.

2.2 KONZEPT UND STUDIENPLÄNE

Das Konzept des IISD-WSW ist ein viersemestriger transnationaler Studiengang mit nicht identischen Curricula und 1 bis 2, aber versetzten Auslandssemestern, sodass sich Studiengruppen bilden können (s. Bild 2).

Studierende der Technischen Universität Ilmenau		Studierende der Pontificia Universidad Católica del Perú	
WS	1. Semester an der TU Ilmenau + naturwissenschaftliche Grundlagen + Konstruktions-/ Funktionswerkstoffe + Werkstoffe/ Technologien für μ -/ n-Technik + Werkstoffe und Werkstoffdesign + <i>Sprachausbildung</i>	1. Semester an der PUCP + Grundlagen der Werkstoffwissenschaften - Chemie - Festkörperphysik - Fertigungstechnik + <i>Sprachausbildung</i> (Level: B2)	ciclo 1
SS	2. Semester an der TU Ilmenau + Werkstoffanalyse und -versagen + Werkstofftechnische Wahlfächer aus Werkstoffe ET, MB, Oberflächentechnik + Projektarbeit mit Kolloquium + <i>Sprachausbildung</i> (Level: B2)	2. Semester an der TU Ilmenau + Werkstoffanalyse und -versagen + Werkstofftechnische Wahlfächer aus Werkstoffe ET, MB, Oberflächentechnik + Projektarbeit mit Kolloquium + <i>Sprachausbildung</i>	SS
ciclo 3	3. Semester an der PUCP + Verbundwerkstoffe + Korrosion und Korrosionsschutz + Thesisseminar + Masterarbeit + <i>Sprachausbildung</i>	3. Semester an der TU Ilmenau oder PUCP + Werkstofftechn. WF + Verbundwerkstoffe + Hauptseminar + Korrosion + Industrieseminar + Thesisseminar + Masterarbeit + <i>Sprachausbildung</i>	SS/ ciclo 4
ciclo 4/ SS	4. Semester an der PUCP oder TU Ilmenau + Werkstofftechnische Wahlfächer PUCP: Korrosion, Polymere, FK-Physik TU Ilmenau: Werkstoffe ET, MB, OFT + Masterarbeit + <i>Sprachausbildung</i> (Level: C1/C2)	4. Semester an der PUCP + Werkstofftechnische Wahlfächer Korrosion, Polymere, Festkörperphysik + Masterarbeit + <i>Sprachausbildung</i> (Level: C1/C2)	ciclo 4
Master of Science/ Magister Werkstoffwissenschaft/ Ingeniería y Ciencias de los Materiales			

BILD 2: Studienpläne des ISD-WSW für Studierende der TU Ilmenau (links) und der PUCP (rechts)

Die Bewertung von Studien- und Prüfungsleistungen erfolgt nach den an beiden Universitäten gültigen Studien- und Prüfungsordnungen. Abweichungen davon sind in einer beidseitig unterzeichneten Ergänzungsvereinbarung geregelt. Die im jeweiligen Gastland von

den ausländischen Studierenden zu erbringenden Studien- und Prüfungsleistungen werden nach Vorlage der entsprechenden Bescheinigungen vom jeweiligen Prüfungsamt der Heimatuniversität vorbehaltlos anerkannt. Der Credit-Transfer erfolgt nach ECTS¹. Die Masterarbeiten werden gemeinsam konzipiert, betreut und bewertet.

Für die Dauer des Aufenthaltes der Studierenden an der jeweiligen Gastuniversität werden für die Inanspruchnahme von Lehrveranstaltungen und Prüfungen keine Gebühren erhoben.

Die Bezeichnung für den akademischen Abschluss an der PUCP ist "Magister" im Studiengang „Ingeniería y Ciencias de los Materiales“ und an der TU Ilmenau "Master of Science" im Studiengang „Werkstoffwissenschaft“, das in der Ausgabe von 2 Urkunden und Zeugnissen dokumentiert wird. Auf den Urkunden und Zeugnissen wird aber vermerkt, dass die Ausbildung gemeinsam mit der Pontificia Universidad Catolica Peru bzw. der Technischen Universität Ilmenau erfolgte und die deutschen bzw. peruanischen Dokumente zusammen eine Urkunde/ Zeugnis darstellen.

2.3 ANFORDERUNGEN AN DIE STUDIERENDEN

Die Studierenden werden nach einer schriftlichen Bewerbung zum IISD-Studium in einem zweistufigen Verfahren zugelassen.

Vor Antritt des IISD sind, wie in den nationalen Studienordnungen gefordert, ein erfolgreich abgeschlossenes ingenieur- oder naturwissenschaftliches Bachelorstudium und zusätzlich der Sprachkundigen-Nachweis von mind. Level A2 für die Lehrsprache der Partneruniversität erforderlich. Zu den Bewerbungsunterlagen gehören:

- + eine kurze Begründung zur Wahl dieser Studienform,
- + Aussagen zum Stand der Sprachausbildung und

¹ ECTS: European Credit Transfer System

- + die Darlegung der geplanten Aktivitäten zur Erreichung des Levels B2 bis zum Antritt des Auslandssemesters

Die 2. Zulassungsüberprüfung erfolgt vor Antritt des/ der Auslandssemester durch den zuständigen Prüfungsausschuss der Heimatuni.

Studierende der PUCP müssen einen erfolgreichen Abschluss des 1. Fachsemesters mit 30 LP² und einer durchschnittlichen Punktezahl von ≥ 14 sowie die Sprachkundigen-Stufe B2 in Deutsch nachweisen.

Studierende der TU Ilmenau müssen das 2. Fachsemester mit insgesamt 60 LP und einer durchschnittlichen Benotung von $\leq 2,0$ abschließen sowie die Sprachkundigen-Stufe B2 in Spanisch erreichen.

Neben den fachlichen Leistungen werden die sozialen und kulturellen Kompetenzen (Integrationsfähigkeit, Teamfähigkeit etc.) der potentiellen Kandidaten in die Entscheidungsfindung einbezogen.

2.4 VORBEREITUNG/ BEGLEITUNG DER STUDIERENDEN

Für die Ausbildungskooperation ist an der TU Ilmenau und PUCP jeweils ein Koordinator zuständig und für jedes IISD-Projekt ein Projektleiter. Diese sind feststehende Ansprechpartner für alle Fragen zum IISD-Studium. Unterstützt werden sie von Tutoren, die die sprachliche Ausbildung und kulturelle Integration der IISD-Studierenden begleiten, sowie vom Akademischen Auslandsamt/Akademischen Service Center der TU Ilmenau bzw. der Escuela de Posgrado der PUCP in administrativen Dingen.

Regelmäßig finden Informations-/ Werbeveranstaltungen zum IISD unter Einbeziehung der Gastdozenten, Austauschstudenten und IISD-Absolventen statt und es sind jederzeit persönliche Gespräche möglich. Für die Vorbereitung des Auslandsaufenthaltes stehen den

² LP: Leistungspunkt (=Credit Point)

peruanischen und deutschen IISD-Studierenden To-Do Listen zur Verfügung.

3 STAND UND HERAUSFORDERUNGEN FÜR DIE ZUKUNFT

Durch die oben dargestellte und praktizierte Vorbereitung und Begleitung der IISD-Studierenden – insbesondere durch persönlichen Dialoge - konnten bisher Startschwierigkeiten vermieden und ein curriculumsgemäßer Verlauf des IISD-WSW Studiums gesichert werden, sodass alle immatrikulierten IISD-WSW Studierenden das Double Degree Studium entweder bereits erfolgreich und fristgemäß abgeschlossen (Anzahl: 3) haben [4, 5] oder noch planmäßig studieren (Anzahl: 5).

Die gegenwärtigen und zukünftigen Aktivitäten konzentrieren sich auf die Etablierung des IISD-WSW Studienganges an den Universitäten. Dazu müssen

- a) die Akkreditierung vorbereitet werden,
- b) sich im Hochschuljahr 2014/15 die Zahl der IISD-Studierenden auf mindestens 5 erhöhen und bei Beibehaltung der zahlenmäßigen Gleichwertigkeit des Austausches verstetigen sowie
- c) die Übernahme der Finanzierung von Stipendien und Reisekosten abgesichert werden.

Gerade für die Realisierung des letzten Punktes werden Beiträge aus der Industrie erwartet.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Doppelabschlüsse bieten Studierenden den Vorteil, Auslandserfahrung ohne Zeitverlust sammeln zu können. Probleme bei der Anerkennung von Leistungen fallen weg. Für die Absolventen erhöhen sich die Chancen auf dem Arbeitsmarkt [6] und Hochschulen erhalten Zugang zu hochqualifizierten Studierenden aus dem Ausland.

Deshalb ist für die TU Ilmenau und Pontifica Universidad Católica del Perú die Fortführung gemeinsamer Masterstudiengänge ein strategisch bedeutsamer Baustein für den Ausbau der partnerschaftlichen Zusammenarbeit. Beiderseitig ist die Übernahme des hier entstandenen "Peruanischen Modells" für die Einrichtung weiterer Integrierter Internationaler Masterstudiengänge mit Doppelabschluss vorgesehen.

„Doppelabschlüsse sind so etwas wie der Königsweg unter den Möglichkeiten der Internationalisierung“, betonte bereits 2008 Christiane Schmeken, damalige Leiterin des DAAD-Referats „Internationalisierung von Studium und Lehre“. Zudem zählt Peru zu der Gruppe der sieben führenden Volkswirtschaften Lateinamerikas, auf die etwa 90 Prozent der regionalen Wertschöpfung entfallen [7].

Danksagung

Wir danken der DAAD für die bisherige finanzielle Förderung und Prof. em. Dr. C. Schmidt sowie den beteiligten Hochschullehrern und Tutoren der TU Ilmenau und der PUCP für die Unterstützung bei der Durchführung des IISD-Projektes.

Literatur

- [1] Agreement on the co-operation between the Ilmenau University of Technology, Germany and the Pontifica Universidad Católica del Perú. 23.11.2011/ 15.12.2011
- [2] Programmausschreibung: „Integrierte internationale Studiengänge mit Doppelabschluss“ (2012/2013), www.daad.de/doppelabschluss
- [3] Ergänzungsvereinbarung zum Kooperationsvertrag vom 21. Oktober 1997. 17.12.2009/ 29.01.2010
- [4] P. Herr. Transnationale Doppelabschlüsse am Beispiel von Peru, Teil 1: Zwei in einem: Ilmenau trifft Lima. UNI 01, S. 28-29, 2011, Teil 2: Ein Mehrwert für die Studierenden. UNI 03, S. 30, 2011
- [5] Werkstoffwissenschaft international studieren. ZVOreport, Ausgabe 1, S. 20, Januar 2013.
- [6] Praktikum in der Ferne wird von Unternehmen honoriert. VDI nachrichten, Düsseldorf, 13.01.2012
- [7] H. Sangmeister. Der Wirtschaftsraum Lateinamerika – weiter auf Wachstumskurs. GIGA, Nr. 1, 2012.

Nutzung von Lorentzkräften in der Glasschmelztechnik

Bernd Halbedel¹, Jose Oskar Torres¹, Ulrich Lüdtkke², Sinan Soubeih²

¹ TU Ilmenau, Fakultät MB, Fachgebiet Anorganisch - Nichtmetallische Werkstoffe, bernd.halbedel@tu-ilmenau.de

² TU Ilmenau, Fakultät EI, Fachgebiet Elektrothermische Energieumwandlung, ulrich.luedtke@tu-ilmenau.de

Abstract

In diesen Beitrag werden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Nutzung von Lorentzkräften in der Glasschmelztechnik, die am Fachgebiet Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe in Kooperation mit dem Fachgebiet Elektrothermische Energieumwandlung der TU Ilmenau bearbeitet werden, vorgestellt. Die universitären Forschungsaktivitäten zeigen, dass Lorentzkraftdichten, die aus der vektoriellen Verknüpfung von frequenz- und phasengleichen Stromdichten und Magnetfeldern entstehen, eine mit Rührern vergleichbare Homogenisierung in Kanälen erzeugen und die Strömung der Wanne vorteilhaft beeinflussen können. Die dafür notwendigen Magnetsysteme sind einfache Spulen (eisenfrei, wassergekühlt), die nahe genug an der Schmelze adaptierbar und elektrisch mit vorhandenen oder zusätzlich geeignet angeordneten Elektrodensystemen verschaltbar sind. Die Ergebnisse wurden mit physikalischen Modellen, Experimenten an einer Kleinschmelzanlage oder Vergleichsrechnungen verifiziert.

1 EINLEITUNG

Die Effizienz der Herstellung und die Qualität von Glasprodukten sind entscheidend von den Strömungsverhältnissen in der Glasschmelze abhängig. Gegenwärtig werden Strömungen in Glas-

schmelzen vorrangig durch thermische Konvektion, welche aus Dichteunterschieden infolge von Temperaturgradienten und der Wirkung der Schwerkraft resultiert, oder mit Rührern erzeugt. Mit solchen erzwungenen Strömungen ist jedoch keine hinreichende Beeinflussung der Schmelze möglich - insbesondere ist die thermische und chemische Homogenisierung an lange Prozesszeiten gebunden oder die Einengung der Verweilzeitverteilung limitiert. Die elektromagnetische (EM) Strömungsbeeinflussung bietet hier potentielle Lösungsansätze, da Glasschmelzen im Gegensatz zu Gläsern ausreichend elektrisch leitfähig sind [1]. Trotzdem galten EM Beeinflussungen von Glasschmelzströmungen bislang als ein weitgehend ungelöstes Problem der Magnetofluidynamik, wobei sogar die Wirksamkeit der Lorentzkraft in Glasschmelzen grundsätzlich in Frage gestellt wurde [2]. Im vorliegenden Beitrag werden Lösungsansätze zur EM Strömungsbeeinflussung in Feedern [3-5] von Glasschmelzwannen und in der Wanne [6] selbst vorgestellt.

2 LORENTZKRÄFTE IN GLASSCHMELZEN

In Glasschmelzen die über Elektroden eingeprägte Stromdichteverteilungen \mathbf{j} nicht nur zur direkten elektrischen Beheizung der Schmelze zu nutzen, sondern die Stromdichte mit einem außerhalb der Glasschmelze erzeugten Magnetfeld \mathbf{B} zu kreuzen, führt zur Generierung einer Volumenkraft, der Lorentzkraftdichte \mathbf{f}_L , mit

$$\mathbf{f}_L = \frac{\mathbf{F}_L}{V} = \mathbf{j} \times \mathbf{B}, \quad (1)$$

wobei \mathbf{F}_L die Lorentzkraft und V das elektromagnetisch aktivierte Schmelzvolumen beschreiben. In ionenleitfähigen Fluiden muss allerdings die Stromdichte eine Wechselgröße sein, das heißt es gilt

$$\mathbf{j} = \hat{\mathbf{j}} \cdot \cos(\omega_j t + \varphi_j) \quad (2)$$

mit ω_j = Kreisfrequenz und φ_j = Phasenwinkel der Stromdichte \mathbf{j} .

Unter dieser Bedingung wird in der Glasschmelze eine zeitlich konstante Lorentzkraftdichte nur dann entstehen, wenn auch das Magnetfeld eine Wechselgröße gemäß Gl.(3)

$$\mathbf{B} = \hat{\mathbf{B}} \cdot \cos(\omega_B t + \varphi_B) \quad (3)$$

ist und die gleiche Frequenz und Phase aufweist. Für die dann bei $\omega_B = \omega_j = \omega$ und $\varphi_B = \varphi_j = 0$ entstehende Lorentzkraftdichte gilt

$$\mathbf{f}_L = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{B}} [1 + \cos(2\omega t)]. \quad (4)$$

Sie kann eine Glasschmelzströmung berührungslos und über die Größe von \mathbf{j} und \mathbf{B} sowie deren Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ zueinander kontrolliert beeinflussen [3].

3 LÖSUNGSANSÄTZE

3.1 EM-MODUL FÜR RÜHRZELLE EINER SPEZIALSCHMELZANLAGE

Bild 1, *links* zeigt ein an der Rührzelle einer Kleinschmelzanlage zusätzlich adaptiertes elektromagnetisches Modul, bestehend aus einem *Zwei-Elektroden- und Magnetsystem*, das in der ausfließenden Glasschmelze (ca. 1,4 mm/s) senkrecht zu ihrer Fließrichtung eine tangentiale Lorentzkraftdichteverteilung generiert, die wie ein Rührer eine ebenfalls tangentiale Strömungskomponente anregt [3].

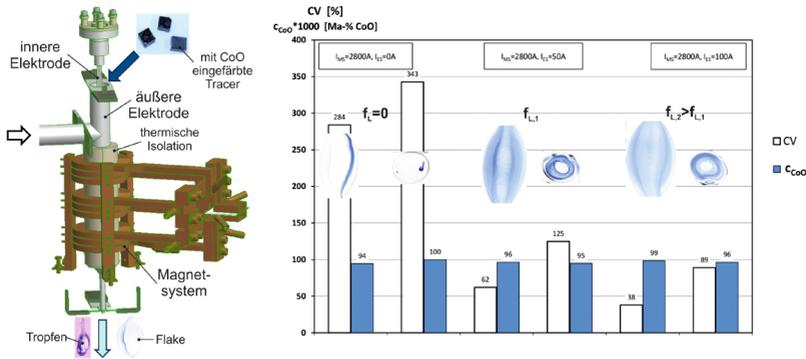


Bild 1: *links* - Praktische Ausführung und Anordnung des Magnetsystems und der Elektroden am Auslauf des Spezialschmelzers zur elektromagnetischen Erzeugung einer tangentialen Geschwindigkeitskomponente in der unter Schwerkraft ausfließenden Glasschmelze (20 g/min). *rechts* - Experimenteller Nachweis der Homogenisierungswirkung unterschiedlich großer Lorentzkraftdichten f_L mit den relativen Standardabweichungen CoV der Konzentrationsverteilungen C_{CoO} von CoO in den querschnittenen und gequenchten Glaspfropfen (Flake) am Kanalausstritt, die aus der Zugabe von mit CoO eingefärbten Tracern resultieren

Die Auslegung und Optimierung des elektromagnetischen Moduls erfolgte mit numerischen Simulationsmodellen auf Basis von ANSYS und ANSYS CFX unter Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften [4]. Die Ergebnisse zeigen, dass wassergekühlte Magnetsysteme an realen Glasschmelzanlagen nahe an dem Schmelzkanal adaptierbar sind und mit den damit machbaren moderaten magnetischen Flussdichten von etwa 100 mT und Stromdichten von maximal 1 A/cm² in einer Kalk-Natron-Glasschmelze hinreichend große Lorentzkraftdichten (um 1000 N/m³) generierbar sind, sodass sich spiralförmige Strömungslinien ergeben. Diese strecken in der Glasschmelze vorhandene Inhomogenitäten und begünstigen deren radiale Vermischung durch Diffusion [5]. Zur Verbesserung der Quervermischung sind in Rührzellen für laminar strömende, viskose Fluide zusätzlich radiale und/ oder axiale Lorentzkraftdichtekomponenten erforderlich.

3.2 VERBESSERTES EM-MODUL FÜR RÜHRZELLEN

Systematische numerische Untersuchungen [5] zeigen, dass mit einer *Drei-Elektroden-Anordnung*, deren beide innere Elektroden abwechselnd elektrisch aktiviert werden, und einem axialen Magnetfeld die erforderlichen Streckungen und Faltungen von Fluidinhomogenitäten erzeugt werden, sodass Mischungsgrade erzielt werden, die mit einer mechanischen Rührzelle vergleichbar sind. Der Einfluss der Lorentzkraftdichte auf das Strömungsfeld wurde anhand von Passivpartikelverteilungen, die am Kanaleintritt aufgegeben werden, numerisch quantifiziert (s. Bild 2, *Mitte*) und experimentell verifiziert (Bild 2, *rechts*).

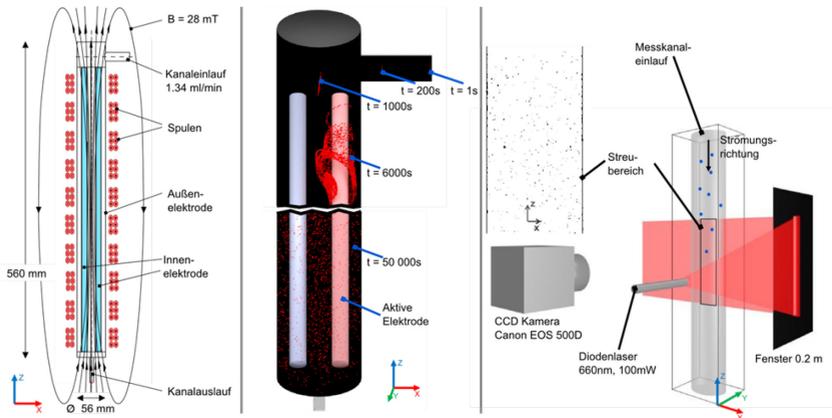


Bild 2: *links* - Schema der Drei-Elektroden-Anordnung mit Magnetsystem für die Homogenisierung von laminar strömenden, viskosen, schwach elektrisch leitfähigen Fluiden. *Mitte* - Numerische Simulation der erreichten zeitlichen und räumlichen Verteilungen der Partikeln nach verschiedenen Zeiten t , jeweils wenn die rechte Elektrode (rot) aktiv ist. *links* - Kamera-Laser Systeme zur quantitativen Bestimmung der Partikelverteilung in der Messküvette, nachdem das Fluid die Rührzelle durchströmt hat.

In Bild 2, *Mitte* sind Simulationsergebnisse der nach verschiedenen Zeiten erzielten Passivpartikelverteilung dargestellt. Zuerst umfließen die Partikel die aktive Elektrode in Richtung der Lorentzkraft. Mit der wechselseitigen elektrischen Aktivierung der Innenelektroden verteilen sich die Partikel über den Querschnitt der Rührzelle.

3.3 EM-STRÖMUNGSBEEINFLUSSUNG IN DER GLASWANNE

Um in Glaswannen mit Barrierebooster die bodennahe Durchströmung zu verhindern, die die Verweilzeitverteilung verbreitert und den Wannendurchsatz mindert, wird durch Adaption von Magnetsystemen im Isoliermaterial des Wannensbodens und deren Verschaltung mit den Boosting-Elektroden eine Lorentzkraftdichteverteilung erzeugt, die wie ein materiefreier Wall wirkt, der die Durchströmung nach oben ablenkt und die Verweilzeitverteilung einengt (s. Bild 3).

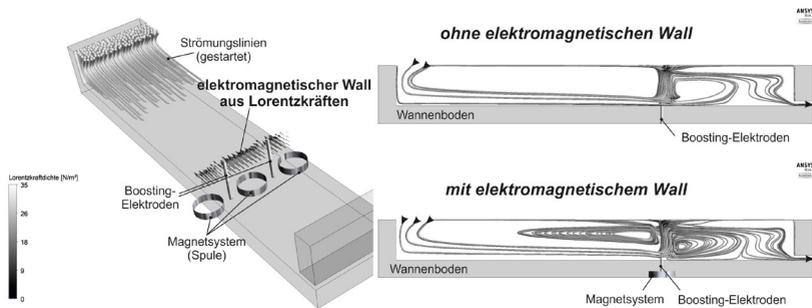


Bild 3: *links* - Ausschnitt einer Glaswanne mit Barrierebooster und im Wannensboden integriertes Magnetsystem zur Erzeugung einer der Durchströmung entgegengerichteten Lorentzkraftdichteverteilung. *rechts* - Simulierte Strömungslinien im Längsschnitt der Wanne, oben ohne und mit elektromagnetischen Wall aus Lorentzkraften

Dadurch wird strömungstechnisch die Trennung zwischen Läuter- und Schmelzteil und somit die Energieverteilung in der Wanne der Glaswanne verbessert.

Die erforderlichen gekoppelten Berechnungen von Strömungs- und Temperaturfeld in der Schmelze wurden mit dem kommerziell ver-

fügbaren Softwaretool FLUENT durchgeführt, in dem die Magnetfeldberechnung über die sogenannten User Defined Scalar's (UDS) direkt implementiert wurde [6].

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die numerischen und experimentellen Untersuchungen belegen, dass mit Lorentzkräften in Glasschmelzen der Stoff- und Wärmetransport kontrolliert beeinflussbar ist. In der Regel führt ihre Nutzung zur Verringerung von Gradienten - zur chemischen und thermischen Homogenisierung der Gläser, aber auch zur Veränderung der Strömungsverhältnisse im Schmelzaggregat.

Die Weiterentwicklung der vorgestellten Lösungsansätze mit den entwickelten numerischen Tools auf Basis der kommerziell verfügbaren Software ermöglicht perspektivisch die Auslegung von Modulen, die ein berührungsloses, schnelles Färben/ Umfärben von Glasschmelzen in Kanälen und die Einengung der Verweilzeitverteilungen durch elektromagnetisches Boosting in Glaswannen erlauben.

Danksagung

Wir danken der DFG, dem DAAD und der Thüringer Aufbaubank für die finanzielle Förderung sowie der JSJ Jeideit GmbH/ Jena-Maua und der Nikolaus Sorg GmbH & Co KG/ Lohr am Main für die Unterstützung der Forschungsaktivitäten.

Literatur

- [1] B. Halbedel: Elektrische Eigenschaften von Gläsern und deren Schmelzen. In: Physikalische und chemische Eigenschaften von Gläsern und Glasschmelzen, Werkstoffdaten für die Praxis. HVG-Fortbildungskurs, 23.-24.11. 2009, Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft Offenbach/Main, S.139 – 183, 2009
- [2] J. Stanek: Electrical melting of glass. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1977
- [3] B. Halbedel, U. Krieger, D. Hülsenberg, U. Lüdtke, G. Carl, H.-J. Linz: Vorrichtung und Verfahren zur elektromagnetischen Beeinflussung der Strömung von gering elektrisch leitfähigen und hochviskosen Fluiden. DE 10 2005 058 729 A1, WO 2007/ 101646 A1
- [4] B. Halbedel, U. Krieger, V. Geza, A. Jakovics, R. Iser: Elektromagnetische Strömungsbeeinflussung in einer Spezialschmelzanlage - Prinzip, Auslegung und Ergebnisse. In: Proceedings Workshop Elektroprozesstechnik, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau/Ortsteil Heyda, 23.-24. Sept. 2010
- [5] J.O.Torres, B. Halbedel: A novel electromagnetic mixer for the glass melt homogenization – evaluation with a numerical and physical model. In: Proceedings Workshop Elektroprozesstechnik, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau/ Ortsteil Heyda, 06.-07. Sept. 2012
- [6] U. Lüdtke, S. Soubelh, B. Halbedel: Numerical Simulation of Induced Alterations of Flow Patterns within Glass Melts Using External Lorentz Forces. Journal of Iron and Steel Research International, vol. 19, Supplement 1-2, pp. 471-474, October 2012

Einsatz von Thermo-Optischen Messverfahren für die Materialcharakterisierung, die Prozessoptimierung und die Werkstoffprüfung

A. Diegeler¹, T.E.M. Staab^{2,4} und F. Raether³

¹ Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, ISC Außenstelle Bronnbach, Bronnbach 28, 97877 Wertheim

² Universität Würzburg, Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese, Röntgenring 11, 97082 Würzburg

³ Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau HTL, 95448 Bayreuth

⁴ Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg, Neunerplatz 2, 97082 Würzburg

Kurzfassung

Glas, Keramiken und Metalle können mit dem Thermo-Optischen Messverfahren (TOM), während der Wärmebehandlung im Ofeninneren beobachtet werden. So kann diese Technik zur Optimierung von Entbinderungs-, Sinter- und Infiltrationsprozessen eingesetzt werden.

Für sehr unterschiedliche Probengeometrien und Aufbauten können Dimensions- und Gewichtsänderungen ermittelt werden. Neben dem Kriechverhalten und einem möglichen Verzug fester Proben kann das Benetzungsverhalten von Schmelzen beobachtet werden.

Als Werkzeug zur Prozessoptimierung und der Materialentwicklung wurde TOM am Fraunhofer ISC entwickelt. Die Methode kann für in-situ Charakterisierung von Wärmebehandlungen in oxidischer, reduzierter oder inerte Atmosphäre genutzt werden. Das Messsystem ist modular aufgebaut und besteht in der Basiskonfiguration aus einem Ofen mit Sichtfenstern und optischen Komponenten mit CMOS-Technologie. Zusätzliche Module wie Wäge-, Auflast-, Visko- und Laser-Flash-Modul er-

möglichen die Bestimmung wesentlicher physikalischer Parameter zur Charakterisierung von Werkstoffen.

Das Laser-Flash-Modul ermöglicht zum Beispiel die Messung der linearen/nichtlinearen Wärmetransport-Eigenschaften des Materials während der Wärmebehandlung und ist die neueste Entwicklung in dieser Reihe. Es wird in dieser Konfiguration nur vom Fraunhofer ISC angeboten.

Um Werkstoffherstellern dieses Verfahren zur Verfügung zu stellen, wurden industriefähige Versionen entwickelt: u.a. TO-MAir, TOMWave und weitere Varianten.

Diese Messsysteme sind speziell auf Applikationen der Wissenschaftler und Prozessingenieure abgestimmt, um deren Fragestellungen zielgerichtet zu untersuchen. Dabei wird ein weiterer Temperaturbereich von -70°C bis 2400°C abgedeckt und versetzt Wissenschaftler und Ingenieure in der Lage, Prozessoptimierung und Qualitätskontrolle in der Entwicklung und Produktion durchzuführen.

1. EINLEITUNG

Das Thermo-Optische Messverfahren (TOM) bietet die Möglichkeit, Glas, Keramik und Metalle, während der Wärmebehandlung in-situ im Ofeninneren zu beobachten. Es kann z.B. für die Optimierung von Entbinderungs-, Sinter- und Infiltrationsprozessen eingesetzt werden. Dimensions- und Gewichtsänderungen können für sehr unterschiedliche Probengeometrien und Aufbauten gemessen werden. Zusätzlich können das Kriechverhalten und ein möglicher Verzug von festen Proben sowie das Benetzungsverhalten von Schmelzen beobachtet werden.

TOM wurde am Fraunhofer ISC als Werkzeug zur Prozessoptimierung und der Materialentwicklung entworfen und kontinuierlich weiterentwickelt. Es kann für Wärmebehandlungen in oxidischer, reduzierter oder inerte Atmosphäre genutzt werden. Durch die Laser-Flash-Methode ist auch die Messung der Wärmetransport-Eigenschaften von Materialien bei erhöhter Temperatur möglich.

Um Werkstoffherstellern für ihre Entwicklungslaboratorien dieses Verfahren zur Verfügung zu stellen, wurden industriefähige Versionen, TOMAir, TOMWave, IR-TOM und KLIMA-TOM entwickelt. Der aktuelle Artikel präsentiert den Aufbau von TOMAir und TOMWave und zeigt einige Anwendungen der Methode.

2. AUFBAU DER THERMO-OPTISCHEN ANLAGEN

Bild 1 zeigt den Aufbau der Thermo-Optischen Anlage TOMWave. Das System verwendet einen Haubenofen, der sich in einem mit Wasser gekühlten Edelstahlkessel befindetet. Um verschiedene Gasatmosphären zu realisieren, wurden unterschiedliche Materialien für die Widerstandsheizung und die thermische Isolation verwendet: MoSi₂-Heizer und Aluminiumoxid-Fasern für die Isolation, um oxidische Bedingungen bis 1750°C zu ermöglichen, Graphit-Heizer mit entsprechenden Isolationsfasern für reduzierende Bedingungen bis 2400 °C sowie Wolfram-Heizer in Kombination mit Strahlungsschilden für inerte Atmosphären und Vakuum bis 1800 °C.

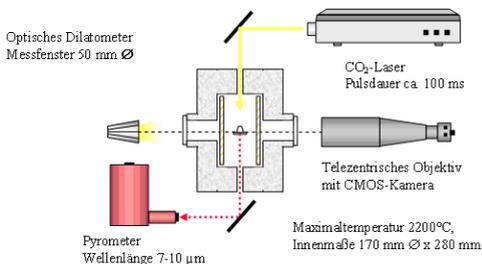


Bild 1: Aufbau der Thermo-Optischen Anlage TOM-Wave

Für die optischen Messungen wird die Kontur der Proben, die bis zu 40 mm Durchmesser aufweisen können, mit Hilfe eines telezentrischen Objektivs auf einer CMOS-Kamera abgebildet. Die Methode erlaubt beliebige Probengeometrien.

Für die Beobachtung von Sinterprozessen (berührungslose Aufnahme von Schwindungskurven) werden als Standard zylindrisch geformte Proben mit einer Höhe von 20 mm und einem Durchmesser von 30 mm verwendet. Die Proben werden auf Platten gelagert (Bild 2a). Das Material der Probenhalter wird in Abstimmung an den in-

dustriellen Feuerungsprozess gewählt. Bei Dimensionsmessungen kann eine Auflösung von 1 μm mit sehr hoher Reproduzierbarkeit erzielt werden.

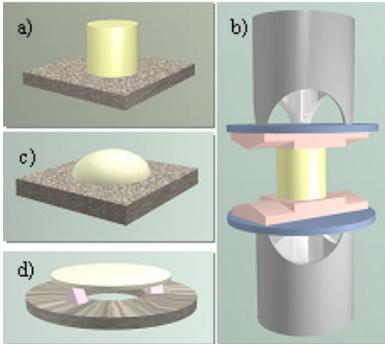


Bild 2: Probenaufbau bei Messungen:
a) Sinterung, b) Kriechen
c) Benetzungsverhalten, d) Wärmetransfer



Bild 3: TOMAir – Thermo-Optisches Messverfahren für oxidische Anwendungen

Zur Messung der Kriech Eigenschaften wird die Probe zwischen zwei vertikal angeordneten Stempeln positioniert, die während der Messung axial mit einem kleinen Motor zusammengepresst werden. Die Dimensionsänderungen der Probe werden dabei gleichzeitig parallel und senkrecht zur Belastungsrichtung gemessen. Dieser Aufbau eignet sich mit kleinen Änderungen ebenfalls dazu, das Klebeverhalten des Probenmaterials zu studieren.

Andere geometrische Parameter wie Oberflächenkrümmung oder Kontaktwinkel (Bild 2c) können ebenfalls gemessen werden. Einzelheiten der Methode sind in [1, 2, 3] beschrieben. Bei der Messung von Gewichtsänderungen wird das Probenmaterial an einer zusätzlichen Waage aufgehängt, wobei Dimensionsänderungen gleichzeitig beobachtet werden können. Um den Wärmetransport im Probenmaterial zu messen, wird die Laser-Flash-Methode verwendet, die in [4] beschrieben ist.

Diese Methode arbeitet in einem Wellenlängenbereich von 10 μm , in dem die meisten Materialien lichtundurchlässig sind, so dass der Wärmetransport wohl definiert ist. Die kleinere Version der Thermo-Optischen Anlage, TOMAir, ist mit einem Kammerofen ausgerüstet und arbeitet mit dem identischen optischen Messsystem (Bild 3).

Die Laser-Flash-Methode wird hier nicht verwendet. TOMAir erlaubt jedoch gleichfalls den Einsatz einer Waage für Thermogravimetrie großer Proben (bis 40x40mm) und einer Lastvorrichtung zur Messung der Kriecheigenschaften [5].

3. ANWENDUNGEN DER THERMO-OPTISCHEN VERFAHREN

TOMAir und TOMWave werden vielfältig für die Entwicklung von Wärmebehandlungsverfahren eingesetzt: beispielsweise in der Hochleistungskeramik, speziell bei Untersuchung von Sinter Eigenschaften von oxidischen [6] und nicht-oxidischen [7] Keramiken. Die Verfahren eignen sich aber auch zur Untersuchung von fertigen Werkstoffen wie z.B. Glaswolle, die bei der Isolation von Häusern eingesetzt wird – so ist in Bild 4 der Gewichtsverlust einer herkömmlichen Glaswolle-Probe dargestellt.

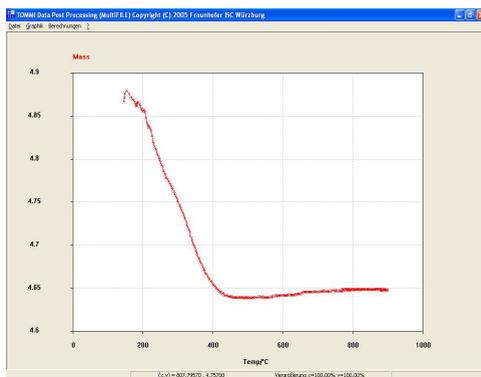


Bild 4: Gewichtsänderung von Glaswolle beim Aufheizprozess

Die Probe wurde mit einer Heizrate von 10 K/min in oxidischer Atmosphäre erhitzt. In dem Bereich von 200°C bis 400 °C wird eine deutliche Abnahme des Gewichts beobachtet. Dies ist damit zu erklären, dass in diesem Temperaturbereich der Binder, der die Struktur der Glaswolle gewährleistet, entfernt wird.

Gleichzeitig wird eine Volumenvergrößerung der Probe detektiert. Diese Volumenänderung ist einleuchtend, da die einzelnen Glaswolle-Fasern nicht mehr durch das Bindermaterial zusammengehalten werden und relaxieren können. Bei weiterer Aufheizung in den Bereich um 800 °C beginnen die Glasfasern zu schmelzen und das Trägermaterial zu benetzen.

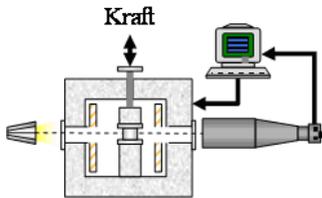


Bild 5a: Prinzip Auflast

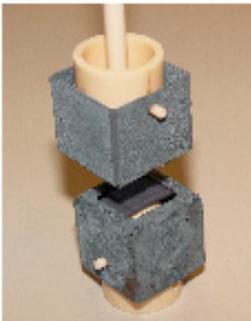


Bild 5b: Spezialaufbau der Lastvorrichtung

Gerade diese Aufschmelzvorgänge, das Benetzungsverhalten auf verschiedenen Trägermaterialien und die Viskosität des Materials sind für die Glasfaserentwicklung sehr wichtig.

Um das Klebeverhalten eines Werkstoffs zu untersuchen, wird eine Weiterentwicklung der Lastvorrichtung verwendet. Das Probenmaterial hierzu mit dem Klebpartner in Kontakt gebracht und erwärmt. Dabei werden alternierend Druck- und Zugkräfte auf die Kontaktfläche ausgeübt.

Durch die spezielle Konstruktion des Halters werden die Kräfte Drehmomentfrei übertragen (Bild 5). Die Klebung wird durch die optische Messung überprüft. Wenn bei schwachen Zugkräften eine Ablösung der Klebpartner erfolgt, ist nachgewiesen, dass noch keine

Klebung vorlag (Bild 6). Diese Messtechnik ist z.B. interessant, um das Klebeverhalten von Gläsern und Handlingmaterialien bei hohen Temperaturen zu charakterisieren.

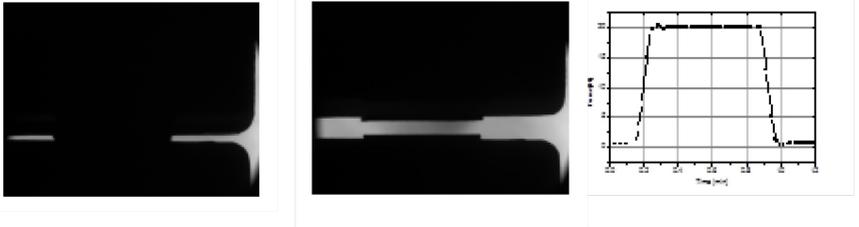


Bild 6a,b,c: Klebeverhalten an einer Kontaktfläche bei wechselnder Zug- und Druckbelastung

4. ZUSAMMENFASSUNG



Bild 7: TOMWave

TOM ist ein vielseitig verwendbares Messverfahren zur Untersuchung von Materialeigenschaften bei der Wärmebehandlung. Es ist in der Lage, Dimensionsänderungen mit einer Auflösung von $1\ \mu\text{m}$ zu beobachten. Mit einer zusätzlichen Waage kann Thermogravimetrie bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Eine Lastvorrichtung ermöglicht die Untersuchung von Kriech- und Klebeverhalten der verwendeten Materialien.

Das Thermo-Optische System TOM kann verschiedene Gasatmosphären realisieren. Es

soll Entwicklungslaboratorien der Industrie bei der Optimierung von Wärmeprozessen in Spezialatmosphären unterstützen.

Literatur

- [1] J. Baber, A. Klimera, F. Raether.: In Situ Measurement of Dimensional Changes and Temperature Fields during Sintering with a novel Thermo-optical Measuring Device. *J. Eur. Cer. Soc.* 27 **(2007)** 701-705
- [2] F. Raether, R. Springer, St. Beyer: Optical dilatometry for the control of micro-structure development during sintering. *Materials Research Innovations*, 4 **(2001)** 245-250
- [3] F. Raether., R. Hofmann, G. Müller, H.J. Sölter: A novel thermo-optical measuring system for the in-situ study of sintering processes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 53 **(1998)** 717-735
- [4] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott: Flash method of determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *J. Applied Phys.* 32 **(1961)** 1679-1684
- [5] K. Sebastian, F. Raether, R. Springer: TOMMI – A New Instrument for the Characterisation of Materials at High Temperatures. *Cfi /Ber. DKG 80* **(2003)** E 91-93
- [6] F. Raether, R. Springer: In-Situ measurement of neck formation during sintering of alumina by a novel thermo-optical measuring device. *Adv. Engineering Mat.* 2 **(2000)** 741-744
- [7] A. Klimera, F. Raether, J. Ruska: Improving Strength by Controlling Segregation in Liquid Phase Sintered Aluminium Nitride Ceramics. *J. Eur. Cer. Soc.* 27 **(2007)** 1419-1424

Analyse des thermisch induzierten Glaskantenbruchs

M. Pankratz¹ und J. Hildebrand¹

¹ Bauhaus-Universität Weimar, Institut für Konstruktiven Ingenieurbau,
Juniorprofessur Simulation und Experiment, Marienstraße 7a, 99423 Weimar

Abstract

Bei modernen Gebäudehüllen aus komplexen Glaskonstruktionen treten Glasspannungen aus der thermischen Beanspruchung auf, die teilweise zum Glasbruch führen. Anhand eines entwickelten Versuchstandes, mit dem eine Temperaturdifferenz in unterschiedlichen Bereichen der Scheibe erzeugt werden kann, wurde der thermische Glasbruch in Abhängigkeit verschiedener Glasdicken und Kantenbearbeitungen untersucht. Die numerischen Analysen des thermischen und mechanischen Verhaltens der Scheibe wurden mit experimentell ermittelten Daten verifiziert. Es wurden numerische Untersuchungen an ausgewählten praxisnahen Fällen unter Berücksichtigung des solaren Energieeintrages zur Identifikation kritischer Spannungszustände durchgeführt.

1 EINLEITUNG

Thermisch induzierte Spannungen entstehen immer dann, wenn es zu Temperaturdifferenzen innerhalb der Glasscheibe kommt. Eine häufige Ursache ist die ungleichmäßige Absorption der Sonneneinstrahlung. Der Ausbildung von thermischen Spannungen in Gläsern liegen hierbei folgende Zusammenhänge zugrunde: Eine von der Sonne beschienene Glasscheibe absorbiert einen Teil der Strahlung und wandelt diesen in Wärme um. Infolge von Teilbeschattungen kommt es zur ungleichmäßigen Erwärmung der Scheibe. Es ergibt

sich ein deutlich kühlerer Bereich der beschatteten Flächen im Gegensatz zu den von der Sonne direkt bestrahlten Bereichen. An den sich einstellenden Kalt-Warm-Übergängen bilden sich aufgrund der Ausdehnungsbehinderung durch die kalt gebliebenen Zonen Zugspannungen aus. Bei Überschreitung der Beanspruchbarkeit des vorliegenden Glases kommt es zum Glasbruch. Dieser beginnt naturgemäß an der Glaskante aufgrund der dort reduzierten Glasfestigkeit. Derzeitig besteht der Trend, statt vorgespannten Gläsern aufgrund der höheren optischen Qualität Floatglas einzusetzen. Während aber bei den vorgespannten Gläsern die Problematik des thermisch induzierten Glasbruchs aufgrund der hohen Temperaturwechselbeständigkeit keine wesentliche Rolle spielt, besteht beim Einsatz von Floatglas die Notwendigkeit der Analyse von Glasspannungen.

2 GLASKANTENFESTIGKEIT

Theoretisch hat Glas eine sehr hohe Zugfestigkeit. Die technisch nutzbare Zugfestigkeit ist allerdings durch vorhandene Oberflächendefekte und Schäden an der Glaskante, welche durch mechanische Einwirkungen entstehen, herabgesetzt. Vorhandene Defekte wie Kerben und Mikrorisse werden infolge mechanischer Beanspruchungen geöffnet und es entstehen Spannungsüberhöhungen.[1] Zur Verbesserung der Kantenqualität werden verschiedene Kantenbearbeitungsmethoden eingesetzt. Hierbei besteht das Ziel darin, durch Verringerung der Mikrorisse die Bruchwahrscheinlichkeit herabzusetzen.

3 EXPERIMENT UND SIMULATION

Anhand eines modellhaft nachgebildeten Kalt-Warm-Überganges in einer Scheibe werden Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit des thermischen Brucheintritts von der Kantenbearbeitung sowie der Glasstärke durchgeführt. Die Untersuchungen beschränken sich

hierbei auf nicht thermisch oder chemisch vorgespanntes Floatglas. Als Modellgrundlage dient der Praxisfall „Glaseinstand“, siehe Bild 1. In der Realität liegt hierbei zum einen die im Falzraum des Rahmens liegende Glasrandzone, welche keine direkte Sonneneinstrahlung erfährt und dementsprechend tendenziell kalt bleibt, und zum anderen die durch Absorption der Gesamtstrahlungsintensität aufgeheizte Scheibenmitte vor. Zur Vereinfachung wird der zu untersuchende Bereich auf einen Ausschnitt der unteren Glaskante reduziert.



Bild 1: Modellgrundlage Glaseinstand

Die experimentelle Modellumsetzung der kalten Glasrandzone erfolgt mit zwei beidseitig an der Scheibe anliegenden Aluminiumkastenprofilen, welche ständig mit Leitungswasser durchströmt werden. Damit soll eine über die Zeit konstante Temperatur im Modellbereich des Glaseinstandes gewährleistet werden. Der durch Absorption der Sonneneinstrahlung erwärmte Bereich wird mit Hilfe von an der Scheibe anliegenden speziellen Heizelementen realisiert. Diese können stufenlos geregelt werden. Zur Temperatureaufnahme werden filigrane Drahtthermoelemente verwendet. Zur Ermittlung der Spannungen werden die Dehnungen mit Hilfe von Dehnungsmessstreifen aufgenommen. Die Scheiben werden mit Hilfe von Glasklemmhalter befestigt, sodass diese möglichst „frei hängen“ und keinerlei mechanische Einwirkungen an der unteren, auf thermischen Bruch zu testenden Glaskante erfahren. Die Glasscheiben sind 50 cm hoch und 65 cm breit. Für die numerische Analyse wird entsprechend dem Versuchsaufbau ein FE-Modell unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften in ANSYS-Workbench (Version 14.0) erzeugt, mit dem gekoppelte thermo-mechanische transiente Analysen durchgeführt

werden. Im Bereich des Kühlelements wird eine konstante Temperatur aufgebracht. Sie entspricht der Temperatur des durch das Kühlprofil strömenden Wassers. Auf die Fläche, an der das Heizelement anliegt, wird eine Wärmestromdichte in Abhängigkeit der eingebrachten Heizelementleistung aufgebracht. Die Konvektion zur umgebenden Luft wird im FE-Modell berücksichtigt.

4 ERGEBNISSE

Die Bruchversuche werden an zwei verschiedene Glasstärken – 6 mm und 8 mm – mit jeweils drei unterschiedlichen Kantenqualitäten – die einfach gebrochene (KG), die beidseitig gesäumte (KGS) und die polierte Kante (KPO)– durchgeführt. Pro Glasstärke und Kantenbearbeitung werden mit Hilfe des entwickelten Versuchstandes jeweils fünf Prüfscheiben bis zum Versagen untersucht. Für die Bewertung der Festigkeitsuntersuchungen spröder Materialien ist grundsätzlich eine statistische Auswertung erforderlich. Zur Erfassung der Materialfestigkeit von Glas bietet sich prinzipiell die Weibullverteilung an.

Versuchsreihe	Bruchspannung bei 63,21% [N/mm ²]	Mittlere Bruchtemperaturdifferenz [K]
KG-6	38,6	96,4
KGS-6	37,4	94,8
KPO-6	36,5	92,9
KG-8	39,0	96,7
KGS-8	37,5	96,1
KPO-8	39,2	99,9

Bild 2: Ergebnisse der experimentellen Bruchversuche

Die Tabelle im Bild 2 zeigt, dass sich zwischen der Bruchspannung bei einer charakteristischen Versagenswahrscheinlichkeit von

63,21 % und der Kantenbearbeitungsstufe sowie zwischen der Bruchtemperaturdifferenz und der Kantenbearbeitungsstufe kein Zusammenhang ergibt. Die vorliegenden Abweichungen zwischen den gemessenen Bruchspannungen und Bruchtemperaturdifferenzen der Messreihen sind vernachlässigbar klein. Grundsätzlich widerspricht die festgestellte Unabhängigkeit der Glaskantenfestigkeit von der Kantenbearbeitungsstufe der bisher vorliegenden allgemeingültigen Theorie, dass die Glaskantenfestigkeit durch verbesserte Kantenqualitäten positiv beeinflusst wird. Eine derzeitige Vermutung besteht darin, dass vorhandene tiefere Mikrorisse, welche nicht mit dem bloßen Auge erkennbar sind, für den Bruch maßgebend werden. Das heißt Mikrokerben, welche durch die oberflächige Kantenbearbeitung nicht beseitigt werden.

5 NUMERISCHE ANALYSE AUSGEWÄHLTER PRAXISNAHER BEANSPRUCHUNGSSITUATIONEN

Numerische Analysen an zwei ausgewählten praxisnaher Beanspruchungssituationen (Fall „Glaseinstand“ und Fall „Teilbeschattung“) zeigen, dass der Zustand der Zugspannungen, welcher in den Glasscheiben an den Warm-Kalt-Übergängen entsteht, neben den Einflussparametern der einwirkenden Sonnenstrahlungsintensität und dem Absorptionsgrad des Glases wesentlich von den geometrischen Anteilen der besonnten Fläche und der beschatteten Fläche bzw. der kalt gebliebenen Glasrandzone abhängt. [2] Eine stationäre Analyse am Modell „Glaseinstand“ zeigt, dass bei praxisrelevanten Scheibenabmessungen unabhängig von dem Seitenverhältnis, der Glasdicke und dem Glaseinstand die experimentell ermittelte Bruchspannung schon bei einer Temperaturdifferenz von ca. 52 K erreicht wird. Bei den transienten Analysen, bei der der solare Energieeintrag entsprechend in Form einer thermischen Randbedingung als Wärmestromdichte eingeht, wird untersucht, inwieweit eine in dieser Größenordnung liegende Temperaturdifferenz in der Praxis infolge der solaren Einstrahlung erreicht wird. Hierbei werden kritische Situ-

ationen für verschiedene Randbedingungen auch in Abhängigkeit des Absorptionsgrades ermittelt. Die Untersuchungen am Modell „Teilbeschattung“ bestätigen, dass das Flächenverhältnis zwischen besonnten und beschatteten Anteilen eine wesentliche Rolle spielt. [2] Des Weiteren zeigt sich, dass auch die Scheibengröße einen Einfluss auf die Höhe der thermisch induzierten Spannungen innerhalb einer Glasscheibe hat. Dieser Einfluss steigt wiederum mit zunehmendem Absorptionsgrad des vorliegenden Glases.

6 FAZIT

Aus den Ergebnissen der Bruchuntersuchungen wird ersichtlich, dass eine verbesserte Kantenqualität, keine höhere Glaskantenfestigkeit bzw. niedrigere Bruchwahrscheinlichkeit erzielt. Angaben zu 4-Punkt-Biegeversuchen in bestehender Literatur [3] bestätigen ähnliche Ergebnisse. Des Weiteren zeigt sich, dass Aussagen und Wertungen hinsichtlich des thermisch induzierten Glasbruchrisikos nicht ausschließlich in Abhängigkeit von der vorhandenen Temperaturdifferenzen getroffen werden sollten, da die vorliegende Beanspruchungssituation, d.h. die geometrische Verteilung kalter (beschatteter) und erwärmter (besonnter) Flächenanteile sowie das Verhältnis zur betrachteten Gesamtfläche eine wesentliche Rolle spielt.

Literatur

- [1] Wagner, E.: Glasschäden. Oberflächenbeschädigungen - Glasbrüche in Theorie und Praxis, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, Schorndorf, 2008.
- [2] Hildebrand, J.; Pankratz, M.: Experimentelle und numerische Analyse des thermisch induzierten Glaskantenbruchs, Glasbau 2013. Herausgegeben von Bernhard Weller, Silke Tasche.; Ernst und Sohn;
- [3] Weller, B.; Härth, K.; Werner, F.; Hildebrand, J.: Hybridbauteile im Konstruktiven Glasbau. In: Stahlbau Spezial - Konstruktiver Glasbau, S. 29-35, 2009.

Filigrane Gebäudehüllen aus gebogenen tragenden Glaselementen mit integrierten organischen PV-Modulen

J. Hildebrand¹ und M. Pankratz¹

¹ Bauhaus-Universität Weimar, Institut für Konstruktiven Ingenieurbau,
Juniorprofessur Simulation und Experiment, Marienstraße 7a, 99423 Weimar

Abstract

Der Werkstoff Glas wird effektiv in der Fassade eingesetzt. Um die Effizienz des Fassadensystems bezüglich Tragfähigkeit bzw. Energie zu steigern, ist es notwendig, über die Form des Glases und die Integration von Werkstoffen zur Entwicklung von hybriden Konstruktionen nachzudenken. Der Beitrag beschäftigt sich mit der Entwicklung von tragfähigen Gebäudehüllelementen für vertikale und horizontale Einbausituationen aus warm gebogenem Glas mit integrierten organischen Photovoltaik – Modulen. Durch den urbanen Einsatz der umweltfreundlichen organischen Solarfolien kann die Nachhaltigkeit im Bauwesen gestärkt werden.

1 EINLEITUNG

Es gehört zu den zentralen Herausforderungen der Zukunft, den steigenden Energiebedarf in der Welt ausreichend zu decken. Die Nutzung von Photovoltaik zur umweltschonenden Energieerzeugung schafft einen wichtigen Beitrag zur Einsparung natürlicher Ressourcen und hat für den urbanen Bereich eine große Bedeutung erlangt. Einen Beitrag leisten die warm gebogenen tragenden Glashüllelemente mit flexiblen organischen PV-Modulen. Das Element stellt eine neuartige und zukunftsweisende Anwendung bzw. Nutzung im konstruktiven Glasbau dar. Mit dieser neuen gebäudeintegrierten

Photovoltaik-Lösung wird die CO₂-Bilanz von Gebäuden deutlich verbessert, ohne dabei ästhetische Gesichtspunkte außer Acht zu lassen.

2 AUFBAU UND ANWENDUNG

Der Einsatz zweifach gebogener Glaselemente erlaubt durch die formbedingte Tragfähigkeits- und Stabilitätsverbesserung eine filigranere Bauweise selbsttragender Gebäudehüllelemente aus Glas. Des Weiteren wird die Aufnahme von Druckbeanspruchungen ermöglicht und die Scheibentragwirkung kann entsprechend ausgenutzt werden.

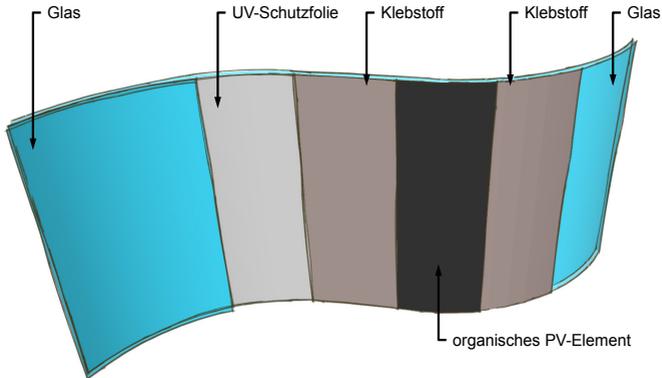


Bild 1: schematischer Schichtenaufbau des Hüllelements

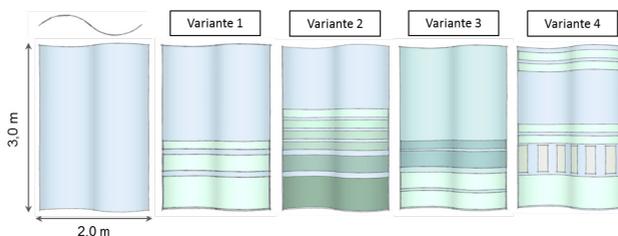


Bild 2: Formvariante mit verschiedenen Gestaltungsmöglichkeiten mittels organischer PV-Elemente

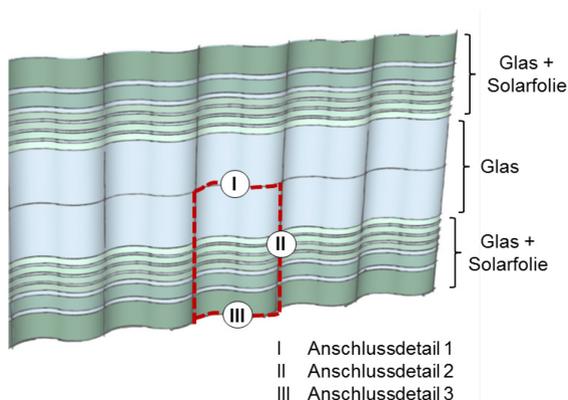


Bild 3: perspektivische Ansicht eines Gebäudehüllabschnittes aus einzelnen Elementen der Variante 2

Neben der optimierten statischen Beanspruchbarkeit des Glaselementes werden Mehrwerte durch die gleichzeitige Erzeugung von Strom sowohl bei direkter als auch bei indirekter Sonneneinstrahlung und die gestalterische Flexibilität mit den organischen PV-Elementen erzielt.

Es ist ein spezieller Schichtenaufbau bestehend aus mindestens zwei gebogenen Gläsern mit zwischenliegender organischer Solarfolie und einer entsprechenden UV-Schutzfolie oder einem UV-absorbierendem Klebstoff vorhanden. Die Solarfolie wird gezielt zwischen den Glasscheiben angeordnet, um diese zugleich vor Gebrauchsspuren, möglichem Vandalismus und Witterungseinflüssen zu schützen.

Es wurden Klebstoffe in Abhängigkeit der verwendeten Werkstoffe sowie der geplanten statischen und thermischen Beanspruchungen unter Berücksichtigung der geometrischen Toleranzen, die beim Warmbiegen der Glasscheiben entstehen, festgelegt.

Die integrierten organischen PV-Elemente werden durch ihre abtönende Wirkung anhand der Variation des Transparenzgrades neben ihrer Funktion als Energieproduzent zugleich als Sonnenschutz gegen Aufheizen des Gebäudeinneren und Sicht- bzw. Blendschutz eingesetzt. Zudem kann auch in Schwachlichtbereichen bzw. verschatteten Fassadenbereichen, an denen ausschließlich der Diffusstrahlungsanteil der Sonne wirkt, ein wesentlich höherer Ertrag gegenüber den bisher eingesetzten PV-Elementen erzielt werden [1, 3, 4].

Die flexible Anordnung der organischen PV-Elemente in der Gesamtlösung von Gebäudehüllen bietet die Möglichkeit in Abhängigkeit der Gebäudeausrichtung und der Sonneneinstrahlung, die ästhetischen und energetischen Ansprüche zu erfüllen, um eine hohe Nutzerakzeptanz zu erzielen.

3 EINSATZ VON ORGANISCHE PV-ELEMENTE

Die flexiblen organischen Solarmodule, die sogenannte 3. Generation der Photovoltaik, sind fast unbegrenzt einsetzbar, selbst dort, wo traditionelle Solartechnologien bisher noch an ihre Grenzen stoßen. Die organischen Photovoltaikmodule sind dünn, leicht und flexibel

und werden im Allgemeinen als Folienmaterial hergestellt. Im Vergleich zu den konventionellen Solarmodulen beträgt das Gewicht lediglich 0,5 kg pro Quadratmeter, wodurch die statischen Anforderungen auf ein Minimum reduziert sind. Des Weiteren arbeiten die organischen Solarmodule unter den unterschiedlichsten Umweltbedingungen noch mit ihrem Spitzenwirkungsgrad, während traditionelle Solarmodule an Leistungskraft einbüßen. Sie besitzen ein exzellentes Schwachlichtverhalten, was auch bei diffusem Licht und ungünstigen Einstrahlwinkel hohe Erträge gewährleistet [1, 2, 3, 4].

Das ausgezeichnete Temperaturverhalten der organischen PV-Elemente zeigt sich in einem gleichbleibenden Wirkungsgrad (derzeitig maximal 10,7 %) auch bei steigenden Temperaturen (bis 80°C) [2]. Derzeitig wird weltweit im Bereich der Steigerung des Wirkungsgrades geforscht. Die Entwicklung der sogenannten Tandemzellen, bei dem zwei Absorberschichten übereinandergestapelt werden, erlaubt durch hohe Präzession und Homogenität die effektive Ausnutzung eines breiten Lichtspektrums. Mit der Tandem-Technologie besteht die Möglichkeit, die Zellarchitektur maßzuschneidern und somit systematisch die Effizienz und Lebensdauer zu verbessern.

Ein weiterer großer Vorteil der organischen PV-Elemente liegt in ihrer Herstellung, welche durch einen geringen Energieaufwand und Rohstoffeinsatz mit entsprechend niedrigen Produktionskosten sowie durch den gefahrenstofffreien Produktionsprozess gekennzeichnet ist. Insgesamt betrachtet zeichnet sich der Einsatz organischer PV-Elemente durch eine größere Ertragsstärke bei niedrigeren Stromentstehungskosten und besserer Ökobilanz als konventionelle PV-Elemente aus. Die Energierückzahldauer beläuft sich aufgrund des geringen Energie- und Materialaufwandes bei der Herstellung auf weniger als 6 Monate.

Es lässt sich feststellen, dass die organische Solartechnologie während des Herstellungsprozesses und Lebenszyklus konsequent umweltfreundlich ist. Von der Produktion bis hin zur späteren Entsor-

gung werden die Anforderungen des nachhaltigen Bauens erfüllt. Die Solarzellen bestehen aus unbedenklichen und langfristig verfügbaren Rohstoffen. Sie enthalten keine Schwermetalle oder Giftstoffe. Generell ist die Entsorgung der organischen Solarfolien unkompliziert und ohne ein kostspieliges Recyclingkonzept möglich. Die Produktion von komplexen Hüllelementen erfordert ein hohes Niveau an Fachwissen und hoch entwickelte Fertigungstechnik, beides ist in Deutschland als einem Marktführer für Produktinnovationen und Export vorhanden [1, 3].

4 FAZIT

Im Vordergrund steht ein selbsttragendes gebogenes Gebäudehüllelement aus Glas mit integrierten organischen PV-Modulen, welches genügend Festigkeit im Zustand der Tragfähigkeit gewährleistet, energieerzeugend wirkt, den hohen Ansprüchen architektonischer Gestaltung gerecht wird und eine hohe Nutzerakzeptanz erwarten lässt. Es wird ein Beitrag zu dem Zukunftsprojekt "CO₂-neutrale, energieeffiziente und klimaangepasste Stadt" im Bedarfsfeld Klima/Energie geliefert.

Literatur

- [1] Informationsbroschüre der Firma Heliatek GmbH: „Hintergrundinformation - Unternehmen und Technologie“; Stand: 14.08.2012.
- [2] Pressemitteilung der Firma Heliatek GmbH: „Heliatek erzielt mit 10,7% Effizienz neuen Weltrekord für seine organische Tandemzelle“; Dresden: 27.04.2012.
- [3] Pressemitteilung der Firma Heliatek GmbH: „Heliateks transparente Solarfolien ermöglichen getönte Fensterscheiben zur Energiegewinnung“; Dresden: 11.06.2012.
- [4] Leiva, L.: Sonnenkraft mit kleinen Molekülen einfangen. Organische Photovoltaik; in Zeitschrift „Haustech“, Jg.: 25, Nr.7/8, 2012; S. 40-41.

Hydrothermal synthesis of calcium-deficient hydroxyapatite whiskers and their thermal transformation to polycrystalline β -tricalcium phosphate short fibers

Katharina Zorn¹, Daniel Mitró¹, Elke Vorndran², Uwe Gbureck²,
Frank A. Müller¹

¹ Friedrich-Schiller-University of Jena – Institute of Materials Science and Technology (IMT), Löbdergraben 32, 07743 Jena

² University of Würzburg – Department for Functional Materials in Medicine and Dentistry, Pleicherwall 2, 97070 Würzburg

1 INTRODUCTION

Resorbable calcium phosphate fibers are of particular interest to reinforce biodegradable bone substitutes for load-bearing applications. The aim of the present study was to prepare calcium-deficient hydroxyapatite (dHAp) whiskers with a molar Ca/P ratio of 1.5 by a hydrothermal synthesis and to transform them to β -tricalcium phosphate (β -TCP) by a subsequent thermal treatment.

2 MATERIALS AND METHODS

For the hydrothermal synthesis solutions of calcium nitrate and sodium tripolyphosphate with a Ca/P = 1.5 were used and different amounts of 2-propanol were added to adjust the pH. After the subsequent hydrothermal synthesis at 140 °C, the obtained samples were observed via SEM, XRD, ICP-OES and DTA-TG. Finally, selected samples were chosen for a thermal treatment at 700, 800, and 1125 °C for 3 hours. These samples were also characterized by SEM and XRD.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Average whisker lengths of 160 μm were obtained at a 2-propanol content of 27 volume-%. However, 33 % dicalcium phosphate anhydrate (DCPA) were present as a secondary phase. The amount of DCPA could be reduced by increasing the amount 2-propanol. Whisker samples consisting of 88 % dHAp and 12 % DCPA were selected to investigate microstructural changes and phase transformations during thermal treatment. Polycrystalline single phase β -TCP short fibers were obtained after a thermal treatment at 1125°C. The transformation to single phase β -TCP short fibers can be explained by a reaction of the dHAp ($1.5 < \text{Ca/P} < 1.67$) with β -calcium pyrophosphate, which forms when heating DCPA at temperatures above 450 °C. Such obtained single phase β -TCP short fibers could serve as resorbable fillers to increase the fracture toughness of resorbable bioceramics.

Korrosionsschutz durch Laserauftragsschweißen von Duplexstahl

Andreas Karl¹, Anja Dwars¹, Andreas Emmel²

¹ GSO Hochschule Nürnberg, Fakultät efi, Wassertorstr. 10, 90489 Nürnberg

² HAW Amberg-Weiden, Fakultät MB/UT, Kaiser-Wilhelm-Ring 23, 92224 Amberg

Abstract

Das vorliegende Paper beschreibt Untersuchungen, die zum Ziel haben, die Oberfläche großvolumiger niedrig- oder unlegierter Stahlbauteile mit einer dünnen, hoch korrosionsbeständigen Oberfläche zu beschichten. Die entstandenen Laserauftragsschichten besitzen eine Höhe von ca. 1 mm bei einer Porosität von unter 1 %. Das Gefüge besteht abhängig von der Legierungszusammensetzung aus grobkörnigen überwiegend ferritischen sowie feinkörnigen ferritisch/austenitischen Bereichen. Die Lochkorrosionsbeständigkeit der Auftragsschichten im Schweißzustand gemessen in 3m NaCl-Lösung bei 60°C liegt unterhalb der Knetlegierung X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462). Eine Beschichtung mit nahezu identischer chemischer Zusammensetzung erreicht jedoch im lösungsgeglühten Zustand ebenso gute Werte wie der Referenzwerkstoff.

1 EINLEITUNG

Duplexstähle vereinen durch ihre zweiphasige Gefügestruktur die Vorteile korrosionsbeständiger ferritischer und austenitischer Stähle. Hierzu zählen eine gute Zähigkeit in Verbindung mit hoher Festigkeit, gute Beständigkeit gegenüber lokaler Korrosion und Spannungsrisskorrosion [1]. Letzteres ist vor allem in Bezug auf Schweißspannungen von Bedeutung. Die Vorteile dieser Stahlgruppe können sich jedoch nur bei einem ausgeglichenen Ferrit/Austenit-Verhältnis

voll einstellen. Für die Verwendung dieser Stähle als Auftragsmaterial eines laserbasierten Beschichtungsprozesses ergeben sich daraus Einschränkungen sowohl für die chemische Zusammensetzung als auch die Prozessparameter.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Als Substratmaterial für die Beschichtungsversuche dient der unlegierte Druckbehälterstahl P265GH (0,11 Gew.-% C). Die chemische Zusammensetzung der pulverförmigen (P) Zusatzwerkstoffe P X2CrNiMoN22 5 3 und P X2CrNiMoN22 9 3 liegt im Bereich der Knetlegierung 1.4462 bzw. dafür empfohlenem Schweißgut E 22 9 3 N L (Tabelle 1). Die Korngröße der Schweißpulver beträgt zwischen 30 und 180 μm . Für den Prozess des lateralen Laserauftragsschweißens steht ein 2 kW cw Nd:YAG Laser mit top hat Strahlkaustik zur Verfügung. Unter einem Winkel von 52° zur Horizontalen trifft der Pulver-Gas Strom auf das erzeugte Schmelzbad. Als Schutzgas kommt ein Ar/N₂ Gemisch mit einem Volumenstrom von 20 NL/min zum Einsatz. Die zugeführte Pulvermenge beträgt 12 g/min. Die Vorschubgeschwindigkeit des Roboter-geführten Prozesskopfes beträgt 5 mm/s und der Spurversatz 2,3 mm.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Knetlegierungen K und Pulverwerkstoffe P jeweils in Gew.-%

Werkstoff	C	N	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
K X2CrNiMo18 8	0,04	0,04	18,1	8,5	0,3	0,4	1,6
K X2CrNiMoN22 5 3	0,02	0,16	23,3	5,6	3,2	0,5	1,2
P X2CrNiMoN22 5 3	0,02	0,13	22,3	5,3	3,2	0,5	0,9
P X2CrNiMoN22 9 3	0,02	0,14	21,8	8,9	3,1	0,4	1,0

Als Referenzmaterialien für die Korrosionsbeständigkeit dienen 1.4301 (V2A) und 1.4462 (SAF2205) sowie der austenitische Auf-

tragswerkstoff P X2CrNiMo16 13 2. Durch Summen-Stromdichte-Potential-Kurven in einer Avesta-Zelle wird der Widerstand gegenüber Lochkorrosion ermittelt. Als Medium dient 3m NaCl-Lösung bei 60°C. Das Startpotential beträgt -400 mV vs. NHE und die Scangeschwindigkeit 0,08 mV/s.

3 ERGEBNISSE

Die erzeugten Auftragsschichten sind rissfrei und besitzen bei einer gleichmäßigen Höhe von ca. 1 mm eine Porosität unter 1 % (Bild 1). Der Aufschmelzgrad liegt zwischen 1 und 5 %. Das Gefüge besteht abhängig von der Legierungszusammensetzung aus grobkörnigen überwiegend ferritischen sowie feinkörnigen ferritisch/austenitischen Bereichen. Ähnliche Beschichtungen von Fouquet et al. [1] weisen ebenfalls ein Gefüge auf, welches sich in einzelne Gefügezonen aufteilt. Das erstarrte Schweißgefüge weist sehr große Ferritkörner (δ) mit bis zu 200 μm Länge auf. Lediglich an den Korngrenzen scheidet sich Austenit (γ) aus (Bild 2, links). Das δ/γ -Verhältnis beträgt hier 94/6. Innerhalb des Ferrits sind sehr kleine dunkel angeätzte Ausscheidungen mit einer Größe unterhalb 1 μm zu erkennen. Durch Versuche von Omura et al. [2] wurde bewiesen dass es sich um Nitride des Typs CrN handelt.

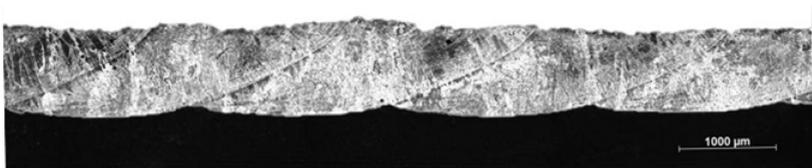


Bild 1: Querschliff einer 6-spurigen Auftragsschweißung

In der Wärmeeinflusszone (WEZ) aufeinanderfolgender Schweißspuren liegt ein ausscheidungsfreies und sehr feines Gefüge mit einem δ/γ -Verhältnis von 76/24 (Bild 2, rechts). Durch anschließendes Lösungsglühen (1050°C/1h/H₂O) entsteht in der Auftragsschicht ein

homogenes feinkörniges Gefüge mit einem Phasenverhältnis von 69/31 (Bild 3, links). Weiter kann durch die Verwendung eines höher Ni-legierten Schweißpulvers (P X2CrNiMoN22 9 3) bereits im direkten Schweißgefüge ein Phasenverhältnis von 64/36 erreicht werden (Bild 3, rechts). In der WEZ beträgt das Phasenverhältnis hier 40/60.

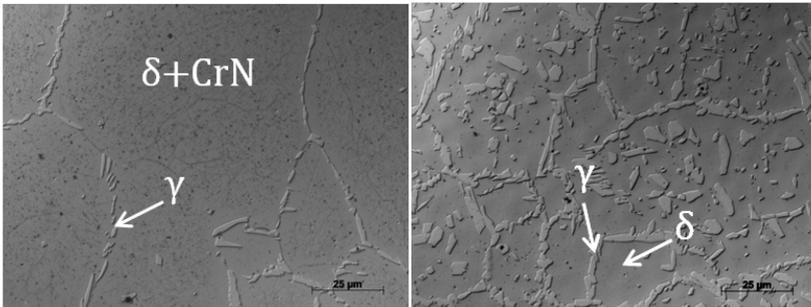


Bild 2: Flachschliffe Auftragsschweißung; P X2CrNiMoN22 5 3

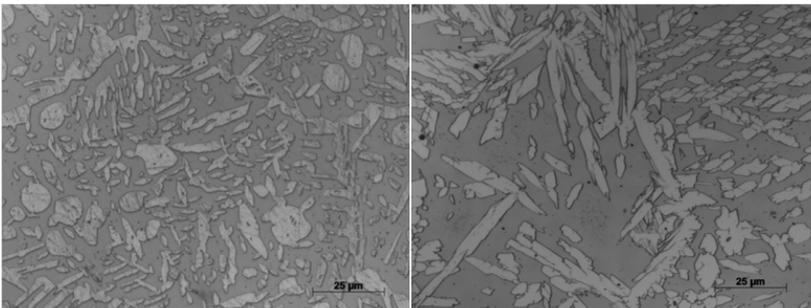


Bild 3: Flachschliffe Auftragsschweißung; links: P X2CrNiMoN22 5 3 LG; rechts: X2CrNiMoN22 9 3

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen beim Startpotential U von -400 mV vs. NHE eine Stromdichte i um $-0,1$ mA/cm². Bei Potentialen von -100 mV vs. NHE besitzt i Werte kleiner -10^{-3} mA/cm². Im passiven Bereich beträgt die Stromdichte der Duplexstähle Werte unter 10^{-4} mA/cm² was einer sehr geringen Korrosionsrate

(<0,1 mm/a) entspricht. Entscheidend für die Vergleichbarkeit des Widerstandes gegenüber Lochkorrosion ist das Durchbruchpotential U_D (Tabelle 2). Hier besitzt die austenitische Knetlegierung den geringsten Wert. Hin zu höheren Werten für U_D folgen die Auftragschichten im nicht Wärmebehandelten Zustand. Die höchsten Werte liefert die Knetlegierung 1.4462 und die lösungsgeglühte (LG) Auftragschicht P X2CrNiMoN22 5 3.

Tabelle 2: Lochkorrosions-Durchbruchpotential U_D verschiedener Werkstoffe und Oberflächen in 3m NaCl bei 60°C

Werkstoff /Oberfläche	U_D in mV vs. NHE
1.4301 (X4CrNi18 8) / SiC 320	325 ± 20
P X2CrNiMoN22 5 3 / SiC 320	540 ± 50
P X2CrNiMoN22 5 3 / LG / SiC 320	1420 ± 20
P X2CrNiMoN22 9 3 / SiC 320	650 ± 60
1.4462 (X2CrNiMoN22 5 3) / SiC 320	1400 ± 10

4 DISKUSSION

Aufgrund der räumlich exakt abgegrenzten und intensiven Laserstrahlung liefert der Auftragsschweißprozess bei optimierten Parametern eine sehr gute Makrostruktur bei geringem Aufschmelzgrad und nahezu ohne Porosität. Durch die geringe Durchmischung mit dem Substratmaterial wird verhindert, dass der dort vorhandene Kohlenstoff in der Auftragschicht in Form von Karbiden ausgeschieden wird und somit die Korrosionsbeständigkeit negativ beeinflusst. Jedoch befinden sich im erstarrten Schweißgefüge, welches durch den geringen Energieeintrag des Laserprozesses von 0,3 kJ/mm sehr rasch abkühlt, Ausscheidungen des Typs CrN. Dadurch dass beim Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 die Festkörperumwandlung δ/γ unterdrückt wird und ein nahezu vollständig ferritisches Gefüge entsteht wird dort die geringe Löslichkeit für Stickstoff unterschritten und Chromnitride scheiden sich aus. Bei Beschichtungen

mit erhöhtem Nickel-Anteil (P X2CrNiMoN22-9-3) bildet sich auch bei rascher Abkühlung aufgrund der austenitstabilisierenden Wirkung von Ni genug Austenit um den Stickstoff dort zu lösen. Neben Cr und Mo verbessert Stickstoff bei vollständiger Lösung im Gefüge den Widerstand gegen Lochfraß erheblich. Durch Lösungsglühen stellt sich ein optimales Phasenverhältnis ein. Außerdem werden vorhandene Schweißfehler teilweise aufgelöst oder zumindest verkleinert. Dies führt bei den lösungsgeglühten Auftragsschichten zu einer Korrosionsbeständigkeit im Bereich der chemisch nahezu identischen Knetlegierung 1.4462.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die laserauftragsgeschweißten Korrosionsschutzschichten aus Duplexstahl besitzen eine gleichmäßige Dicke und eine Porosität unter 1 %. Das Gefüge teilt sich durch die Überlappung der Spuren, was einer Hochtemperatur-Wärmebehandlung entspricht, in zwei Zonen ein. Die Schichten besitzen eine gute Korrosionsbeständigkeit welche durch zusätzliches legieren des Schweißpulvers mit 4 % Ni und dadurch einem homogeneren Schweißgefüge deutlich gesteigert werden kann. Durch eine anschließende Wärmebehandlung erreicht das Auftragsmaterial Werte der lösungsgeglühten Knetlegierung 1.4462.

Literatur

- [1] F. Fouquet, J.P. Millet, J.D. Wagniere, Microstructure and pitting corrosion resistance of laser deposited duplex stainless steels clad layers, 1999, 3rd European congress stainless steel'99
- [2] T. Omura, T. Kushida, Y. Komizo, Microstructural features and corrosion properties in laser welded duplex stainless steels, *Welding International*. **14** (2000), 4, 257-260.

Sensorschichten – Ergebnisse methodischer Werkstoffuntersuchungen

Lothar Spieß¹, Diana Rossberg¹, Martin Predanoci²,
Ivan Hotovy²

¹ Technische Universität Ilmenau, Inst. Werkstofftechnik,
Gustav-Kirchhoff-Str. 5; 98693 Ilmenau

² Slovenská Technická Univerzita Bratislava, Institute of Electronics and
Photonics, Ilkovicova 3; 81219 Bratislava, Slovakia

Abstract

An Platin-/Nickeloxidschichten auf sehr rauen Aluminiumoxidsubstraten werden röntgenografische Diffraktometeruntersuchungen in Bragg-Brentano-Geometrie (BB) und mit streifenden Einfall (GID) bezüglich der Aufklärung von Phase und Textur durchgeführt.

Mittels FIB-Schnitten an diesen Schichtsystemen können die vorerst widersprüchlichen Ergebnisse erklärt werden. Es bilden sich in [111]-Richtung orientierte Stengelkristallite beim Platin aus. Diese Stengelkristallite weisen aber beim Wachstum auf dem rauen Substrat auch Beugungsrichtungen auf, die nicht parallel zur Oberfläche verlaufen. Durch Sichtbarmachung der Kristallitgefüge im Querschnitt sind die errechneten ca. gleichen Texturgrade aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen in BB und GID-Anordnung nun erklärbar.

1 EINLEITUNG

Metalloxidschichten werden als Sensorschichten seit langem verwendet. Vielfach werden diese Schichten auf Siliziumsubstrat bzw. Siliziumdioxidschichten aufgebracht [1]. Die sensorrestive Metalloxidschicht benötigt eine bestimmte Fläche. Verwendet man vollständig isolierendes, aber auch sehr raues Substratmaterial, werden

die Sensoreigenschaften besser. Durch die raue Oberfläche wird die reale Schichtfläche größer. Dünnere Nickeloxidschichten ergeben einen größeren Gradienten in der Widerstandsänderung als dickere Schichten.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

100 nm und 50 nm dicke Nickeloxidschichten werden auf Aluminiumoxidsubstraten durch Magnetron-Sputtern aufgebracht. Zwei Serien werden mit Platinzwischen-schicht hergestellt.

Die Schichten werden mittels Röntgendiffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie und mittels streifenden Beugung mit $\text{CuK}\alpha$ – Strahlung untersucht. Da widersprüchliche Ergebnisse auftreten, werden an zwei Proben FIB-Schnitte mit einer Dualbeam-FIB Zeiss Auriga 60 durchgeführt.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei beiden Messgeometrien tritt die (111) Platin-Interferenz als stärkste Linie auf, Bild 1. In Bragg-Brentano-Geometrie ist dies mit Stengelkristallwachstum in [111] Richtung erklärbar und führt zu texturierten Schichten. Man kann den Texturgrad einer Probe auch mit der Gleichung 1 ausrechnen und nachfolgendes ableiten [2;3]:

$$TC_{i(hkl)} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^{theo}}}{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{I_{i(hkl)}}{I_{i(hkl)}^{theo}}} \quad (1)$$

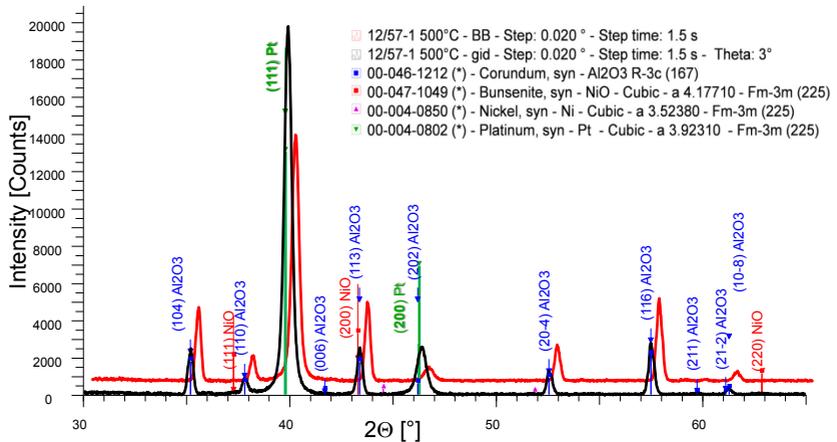


Bild 1: Röntgenbeugungsdiagramm Bragg-Brentano vs. GID

- jede Netzebene erhält einen Zahlenwert:
- wenn jeder Wert ≈ 1 \rightarrow ideal polykristalliner Werkstoff
- wenn Einzelwert $\gg 1$ \rightarrow in diese Ebene / Richtung ist die Probe texturiert
- wenn Einzelwert ≈ 0 \rightarrow in diese Ebene/ Richtung liegen keine ausgerichteten Kristallite vor, die Probe ist texturiert

Führt man dies für die Platinschichten aus, ergeben sich Werte nach Tabelle 1.

Tabelle 1: Texturgrad für die zwei Beugungsanordnungen

(hkl)	TC für Bragg-Brentano	TC für GID
(111)	5,39	4,16
(200)	0,28	0,53
(220)	0,07	0,55
(311)	0,13	0,59
(222)	0,08	0,09
(400)	0,05	0,08

Bei ebenen Proben und mit der vorliegenden 111 Textur hätten sich erhöhte Intensitäten bei den (220) und (311) Interferenzen in der GID Anordnung ergeben müssen, da diese Netzebenen dann in Schräglage gehäuft auftreten und die Intensität der (111) Netzebene kleiner werden muss. Die experimentellen Ergebnisse ergeben aber wiederum eine scheinbare Ausrichtung der Pt-Körner in [111] Richtung.

Wertet man die Beugungspeaks des Platins auf ihre Breite aus und bestimmt daraus die kohärent streuenden Bereiche [3], so ergeben sich bei dieser Probenserie unabhängig von einer Tempernachsbehandlung beim Platin ca. 40 nm. Dies ist zu klein für 250 nm Schichtdicke. Bei texturierten Schichten müsste die kohärente Streulänge annähernd gleich der Schichtdicke sein.

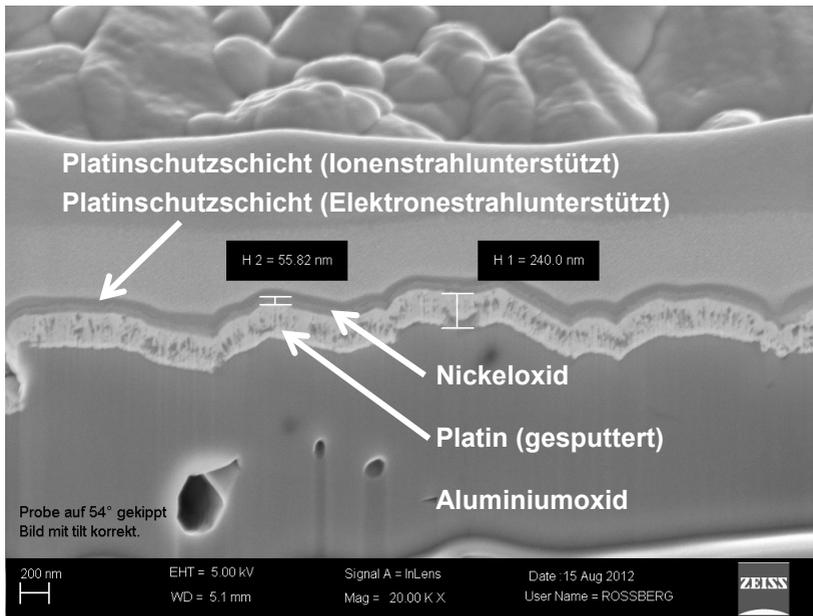


Bild 2: FIB-Schnitt durch das Schichtsystem

Aus dem FIB-Querschnitt lässt sich sofort erkennen, dass das gesputterte Platin sehr porig in Stengelform aufwächst. Die Stengel weisen selten die Gesamtschichtdicke auf, damit ist der Wert der kohärent streuenden Bereiche erklärt.

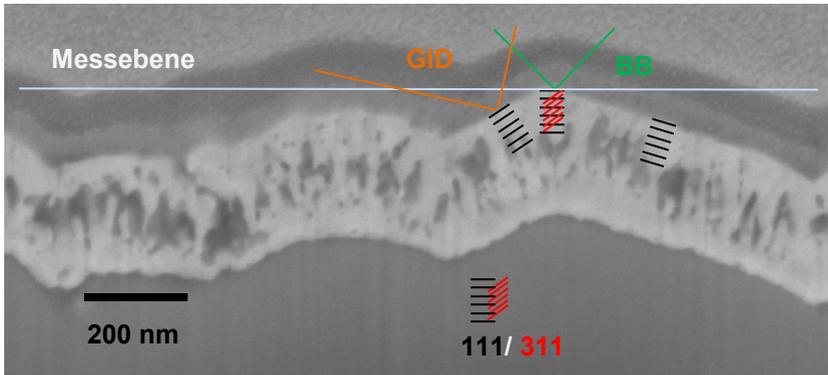


Bild 3: Vergrößerung Querschnitt Platinschicht und schematische Netzebenen- und Messgeometriedarstellung bei Röntgenbeugung

Aus Bild 3 wird deutlich, dass bei Vorliegen der 111-texturierten Pt-Schicht nicht genügend Körner vorliegen, wo z.B. die um $29,5^\circ$ schräg zur 111-Netzebene liegende 311-Netzebene auftritt und dazu noch die 111-Netzebene parallel zur Messebene liegt. Wäre das Substrat eben, würde die 311-Ebene in der GID-Messung auftreten als Interferenz auftreten. Durch das raue Aluminiumoxidsubstrat liegen aber auch viele 111-Körner gerade so, dass bei streifenden Einfall die Beugungsbedingung auch für die 111-Interferenz deutlich mehr erfüllt ist, als z.B. für die 311-Netzebene.

Damit lassen sich durch die FIB-Schnitte die vorerst widersprüchlichen Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungsexperimente eindeutig erklären. Dies ist ein eindrucksvolles Beispiel für die Notwendigkeit von Komplexuntersuchungen zur Aufklärung der Eigenschaften von Schichten und Werkstoffen.

Danksagung

Wir danken dem DAAD unter Projektnummer ID-50755098 für die Bereitstellung von Mitteln.

Literatur

- [1] Hotovy, I.; Huran, J.; Siciliano, P.; Capone, S.; Spiess, L.; Rehacek, V.: Enhancement of H₂ sensing properties of NiO-based thin films with Pt surface modification. In: Sensors and Actuators B 103 (2004), S. 300–311
- [2] Brandes, E. A.; Brook, G.B.: Smithels Light Metals Handbook, Butterworth Heinemann, 1998
- [3] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, Ch.: Moderne Röntgenbeugung; Vieweg-Teubner, 2009, 2. Auflage

Erzeugung einzigartiger Materialstrukturen durch die Pulsationsreaktor Technologie

Lars Leidolph¹

¹ IBU-tec advanced materials AG, Hainweg 9-11, 9425 Weimar

Abstract

Die exklusiv von IBU-tec advanced materials AG entwickelte und eingesetzte Pulsationsreaktor-Technik ist ein neuartiges thermisches Verfahren, bei dem Rohstoffmischungen thermoschockartig, bei extrem kurzen Verweilzeiten behandelt werden. Durch die Thermoschockbehandlung entstehen feindisperse Pulver mit hoher Reaktivität. Die Pulsationsreaktor-Technologie von IBU-tec ermöglicht es, die Partikeltemperatur durch sehr hohe Aufheizraten und stark erhöhten Wärmeübergang vom Heißgas an das Partikel im thermischen Prozess einzustellen und damit Partikelgröße, Oberflächenbeschaffenheit und Phasenzusammensetzung gezielt zu beeinflussen.

Im Unterschied zu anderen Verfahren gelingt es durch diese Technologie, Stoffe mit exakt definierten Eigenschaften zu generieren und damit Materialien mit neuartigen Eigenschaften herzustellen. Der Pulsationsreaktor hat sich insbesondere zur Herstellung von keramischen und nanoskaligen Pulvern, wie auch zur Herstellung von hochaktiven Katalysatoren bewährt. Dabei können einfache Oxide wie Zinkoxid, aber auch Partikel wie Zirkoniumoxid mit Dotierungselementen oder Mischoxide wie Spinell produziert werden.

1 EINLEITUNG

Die Eigenschaftsparameter von Partikeln bzw. Pulvern werden durch den Herstellungsprozess geprägt. Dabei wirken sich die Bildungsbe-

dingungen, aber auch die Art der Präkursor signifikant auf nahezu alle physikalisch und chemisch-mineralogischen Partikeleigenschaften aus. So können Partikel trotz identischer chemischer Zusammensetzung stark abweichende Eigenschaftsparameter aufweisen, beispielsweise unterschiedliche Partikelgrößen, Oberflächenbeschaffenheit oder Reaktivität. Grundsätzlich festzustellen ist, dass sich chemisch identische Partikel bzw. Pulver aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen in ihren Eigenschaften unterscheiden. Je nach Art der Anwendung können diese Unterschiede minimal sein oder aber derart signifikant auftreten, dass von verschiedenartigen Materialien gesprochen werden muss.

2 ERGEBNISSE

Die thermodynamischen Behandlungsbedingungen von Materialien im Pulsationsreaktor unterscheiden sich grundlegend von anderen thermischen Verfahren. Prägend sind dabei zum einen die sehr kurze Gesamtverweilzeit von häufig deutlich unter 1 Sekunde, die besonders hohe Wärmeübertragungsrate vom Heißgas auf den Partikel aufgrund der pulsierenden Gasströmung (Aufheizgradient) und die extrem schnelle Abkühlung.

Die extrem kurze Verweilzeit wirkt sich auf die Kristallbildungsvorgänge aus und führt häufig zu Kristallgittern mit einem hohen Fehl-

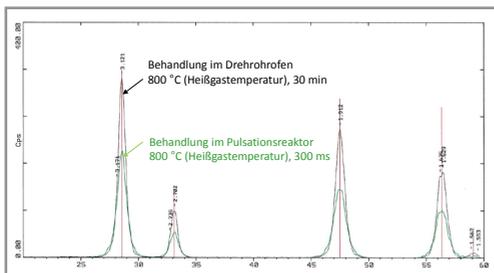


Diagramm 1: Vergleich der röntgenographischen Peakintensitäten Pulsationsreaktor/Drehrohrofen

ordnungsgrad. Dieser Fehlordnungsgrad ist dabei energetisch ungünstiger als ein ideales Kristallgitter, woraus eine höhere Reaktivität resultiert. Das folgende Röntgendiffraktogramm (Diagramm 1) zeigt die Peak-Intensitäten für

Ceroxid zum einen hergestellt am Pulsationsreaktor, zum anderen hergestellt über ein konventionelles Verfahren am Drehrohröfen. Bei beiden Herstellungsprozessen war die maximale Prozesstemperatur identisch 800°C. Die Verweilzeit im Pulsationsreaktor war ca. 300 ms, hingegen im Drehrohröfen 30 Minuten. Durch die deutlich längere Verweilzeit bildet sich ein höherer Ordnungsgrad der Gitterstruktur aus, die sich im Röntgendiffraktogramm durch höhere Peakintensitäten widerspiegelt.

Durch die maximale Prozesstemperatur ist nicht nur die Phasenbildung, also letztlich die Phasenzusammensetzung der erzeugten Partikel einstellbar, sondern werden zudem Partikeleigenschaften wie Partikelgröße oder spezifische Oberfläche beeinflusst. Dia-

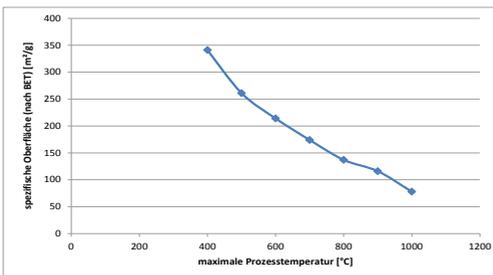
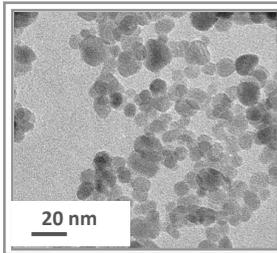
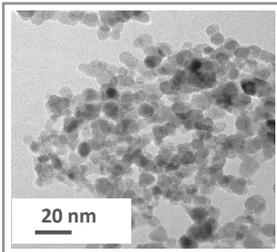


Diagramm 2: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Prozesstemperatur

gramm 2 zeigt die resultierende spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der maximalen Prozesstemperatur am Beispiel für Aluminiumoxid, wobei durch die Prozesstemperatur auch die Al₂O₃-Modifikation definiert wird.

Die Pulsationsreaktor-Technik bietet gegenüber anderen thermischen Reaktoren wie Drehrohröfen oder Flammenreaktoren verfahrenstechnische Vorteile, die zu besonders homogenen Partikeln mit geringer Aggregation führen. In thermischen Verfahren tritt häufig eine Aggregation von Partikeln durch die Bildung von partieller Teilchenschmelze aufgrund (zu) hoher Prozesstemperaturen auf. Bei Flammen- oder Plasmareaktoren sind verfahrensbedingt sehr hohe Temperaturen vorgegeben mit der häufigen Folge aggregierter Partikel. Am Pulsationsreaktor kann nicht nur die Partikeltemperatur definiert eingestellt werden, sondern es können auch deutlich niedrigere

Bild 1: ZrO_2 (d_{50} ca. 15 nm)Bild 2: ZnO (d_{50} ca. 10 nm)

Temperaturen realisiert werden. Dadurch kann die Ausbildung einer Teilschmelze reduziert oder verhindert werden. Folglich weisen die Pulver zwar Agglomeration aufgrund hoher spezifischer Partikeloberflächen, jedoch keine Aggregationen auf. Die Bilder 1 und 2 zeigen dazu am Pulsationsreaktor erzeugte nanoskalige ZrO_2 - bzw. ZnO -Pulver.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Pulsationsreaktor-Technik ist die außergewöhnlich gleichmäßige thermische Behandlung der Partikel im Reaktor. In laminaren Strömungen, wie sie typisch für sprüh- oder flammenpyrolytische Verfahren sind, erfahren verschiedene Partikel ein deutlich unterschiedliches Temperatur-Verweilzeit-Regime. Partikel im Randbereich (Rohrwandung) bewegen sich langsamer, haben also eine längere Verweilzeit bei gleichzeitig niedrigerer Prozesstemperatur aufgrund des Temperaturgradienten über den Strömungsquerschnitt. Je nach Materialspezifik kann daraus resultieren, dass zwar die Partikel chemisch gleich sind, jedoch der Reaktionsumsetzungsgrad - also die mineralogische Zusammensetzung - verschieden sind. Durch die pulsierende Heißgasströmung und den damit verbundenen hohen Turbulenzgrad, gibt es im Pulsationsreaktor einen derartigen Unterschied im Temperatur-Verweilzeit-Regime nicht, sondern die Partikel werden nahezu identisch (Verweilzeit und Temperatur) thermisch behandelt.

Weiterhin ist der Einsatz von Rohstofflösungen möglich. In Rohstofflösungen können Elemente verschiedener Art und Konzentration nahezu beliebig kombiniert werden. In derartigen Rohstofflösungen liegen die Elemente nahezu ideal verteilt vor und bilden damit einen

ideal homogenen Precursor für die Partikelherstellung. Am Pulsationsreaktor können diese Rohstofflösungen, die alle erforderlichen Elemente / Komponenten zur Partikelbildung beinhalten, in Form von fein verteilten Tropfen eingedüst werden. Dabei enthält jeder einzelne Tropfen die identische Elementzusammensetzung. Aus den Tropfen mit identischer Elementzusammensetzung bilden sich im thermischen Prozess die festen Partikel, die dann folglich ebenfalls chemisch identisch sind.

Diese chemische Gleichheit der einzelnen Partikel in Verbindung mit der homogenen, gleichmäßigen thermischen Behandlung führt zu einer identischen Phasenbildungsreaktion und folglich zu einer gleichen Phasenzusammensetzung. Typisch für Pulver hergestellt am Pulsationsreaktor ist somit die chemisch-mineralogische Gleichartigkeit der einzelnen Partikel.

Die Herstellung von Mischoxiden oder dotierten Oxiden setzt voraus, dass die erforderlichen Komponenten/Elemente bei der Reaktion im erforderlichen Verhältnis eingestellt sind und die thermodynamischen Reaktionsbedingungen (z.B. Prozesstemperatur) im Stabilitäts- und Bildungsbereich der Zielphase liegen. Die homogene Gleichverteilung der Komponenten/Elemente auf alle Partikel innerhalb eines Pulvers ist insbesondere unter dem Hintergrund der Eigenschafts- und resultierenden Anwendungsparameter der hergestellten Pulverwerkstoffe von hoher Bedeutung. So werden beispielsweise die Keramikeigenschaften wie Festigkeit, Sinterverhalten oder Zähigkeit maßgeblich von der Art und Konzentration der Dotierungselemente vorgegeben. Hochleistungseigenschaften werden dann erreicht, wenn möglichst alle Partikel im Pulver eine identische Dotierung aufweisen.

Mit der Möglichkeit des Einsatzes von Rohstofflösungen am Pulsationsreaktor ist mit dem Vorteil der nahezu idealen Elementverteilung eine wesentliche Voraussetzung für die Mischoxidbildung und Gene-

rierung von dotierten Oxiden gegeben. Entsprechend gelingt es beispielsweise durch Dotierung von ZrO_2 gezielt eine Teil- oder Vollstabilisierung von tetragonaler oder kubischer Kristallphasen zu erreichen. Außerdem können Mischoxide wie beispielsweise Spinelltypen dargestellt, aber auch komplexerer Stöchiometrieform für katalytische Materialien erzeugt werden.

3 ZUSAMMENFASSUNG

Der Pulsationsreaktor ist ein seit über 10 Jahren industriell erprobtes Herstellungsverfahren für pulverförmige Rohstoffe. In diesem Zeitraum wurden ca. 5.000 t verschiedener pulverförmiger Materialien an Kunden in aller Welt ausgeliefert. Während der 20 Jahre andauernden Entwicklung des Pulsationsreaktors bei der IBU-tec stellte sich immer wieder heraus, dass im Pulsationsreaktor erzeugte Materialien besondere Eigenschaften aufweisen: Hohe spezifische Oberflächen, eine gesteigerte Reaktivität, sehr homogene Produkte und Partikel bis in den Nanometerbereich mit engen Größenverteilungen sind nur einige Beispiele für die Leistungsfähigkeit des Pulsationsreaktors. Typische Anwendungsfelder sind hierbei Katalysatormaterialien, Hochleistungskeramiken, transparenter UV Schutz, Farbpigmente, Katalysatorträgerkeramiken und Batteriewerkstoffe.

Als Forschungsdienstleister bietet IBU-tec die kundenspezifische Entwicklung von Hochleistungsmaterialien auf dieser Technologie mit der Möglichkeit einer anschließenden Serienproduktion.

Synthese neuartiger Glaspulver mittels Plasmaflammensphärodisierung – technologischer Stand und Resultate

J. Dellith¹, H. Baierl¹, St. Grimm¹, H. Bartelt¹,
W. Weißenburg², B. Siudzinski² und H. Marsch²

¹ Institut für Photonische Technologien e.V., Albert-Einstein-Str.9, D-07745 Jena

² Maicom Quarzglas GmbH, Stolzenberg 5, D-04626 Posterstein

Abstract

Es wird über eine Technologie berichtet, die die Verwertung eines industriellen Abfallproduktes und daraus die Synthese neuartiger Quarzglaspulver beinhaltet. Ziel ist es, hochreine und dotierte Pulver so herzustellen, dass diese sich unmittelbar zu blasenfreien Körpern bzw. Preformen verarbeiten lassen. Anschließend werden diese Preformen zu dämpfungsarmen, optische Fasern verzogen.

Als Ausgangsmaterial wird hochreines SiO₂-Sootmaterial verwendet, welches als Suspension oder als sprühgetrocknetes Granulat aufbereitet ist. Das Material wird in die Fackel eines atmosphärischen Plasmas eingebracht und soll während des Passierens der heißen Zone zu vollständig verglasten Teilchen prozessiert werden.

Experimente im Labormaßstab erfolgten zunächst mit Sprühgranulat an einer Mikrowellenplasmaanlage. Darüber hinaus wurden Versuche mit Direkteinspritzung der Suspension an einem Hochleistungs-ICP-System (ICP: inductive coupled plasma) mit einer Leistung von z.T. über 60 kW durchgeführt. Erste Ergebnisse dieser Versuche werden hier vorgestellt.

1. EINLEITUNG

Bei der industriellen Fertigung von synthetischem Quarzglas über Gasphasenabscheideprozesse [1] fallen prozessbedingt enorme Mengen hochreiner, aerosilartiger SiO_2 -Nanopartikel als Abfallprodukt an, deren Potential als hochreiner Rohstoff derzeit ungenügend genutzt wird. Gründe hierfür sind u.a. die große spezifische Oberfläche, die geringe Schüttdichte sowie Schwindung und Blasenbildung, wenn man dieses Material ohne weitere Bearbeitung zur Herstellung von Glas nutzen möchte. Abbildung 1 zeigt elektronenmikroskopisch die Morphologie eines solchen Materials.

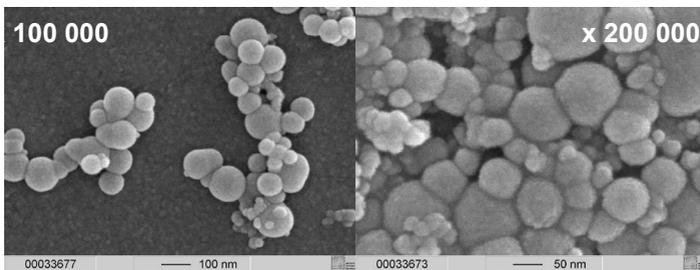


Abb.1: Primäres Sootmaterial, wie es bei Flammhydrolyseprozessen erzeugt wird. Die Partikel sind zwischen 10 nm und 100 nm groß.

Um eine Nutzbarkeit des Sootmaterials zu erreichen, müssen die nanoskaligen Partikel in größere, globulare Einheiten auf der μm -Skala überführt werden. Erreicht werden kann dies dadurch, indem aus dem Primärsot eine Suspension erzeugt und diese anschließend granuliert wird. Ein geeignetes Verfahren hierfür ist z.B. die Sprühtrocknung.

Die problematischen Eigenschaften des Materials können auf diese Weise jedoch nicht so grundlegend verbessert werden, dass es direkt der Verglasung zugeführt werden kann. Hierfür sind Temperaturen nötig, die zu einem Abbau der inneren Oberfläche führen und gleichzeitig die Schütffähigkeit des Pulvers aufrechterhalten. Mög-

licherweise sind dazu Plasmaflammen geeignet, weshalb sich der Fokus dieser Arbeit auf diesen Punkt richtet.

2. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Das Ausgangsmaterial stand in der Regel als hochreiner Schlicker zur Verfügung. Die Eisenkontamination sollte unter 50 wt-ppb liegen. Die massebezogene, spezifische Oberfläche wurde mit ca. 50 m²/g angegeben. Alternativ kamen, zu Vergleichszwecken, auch kommerziell erhältliche Aerosile zum Einsatz.

Zunächst wurden Nanopartikelsuspensionen hergestellt. Der Feststoffgehalt wurde durch die Zugabe von Reinstwasser zu 40 wt-% eingestellt und die Suspensionen mittels Ammoniak stabilisiert (pH: 10). Diese Suspensionen wurden sowohl granuliert als auch direkt in das Plasma eingespritzt. Die Granulation erfolgte primär mittels Sprühtrocknung. Hierfür wurde ein Laborsprühtrockner B-290 des Herstellers Büchi verwendet, der über spezielle Baugruppen verfügt, die eine Kontamination mit Eisen verhindert.

Die Plasmaexperimente erfolgten an zwei verschiedenen Anlagen. Im Labormaßstab kam ein Mikrowellenplasmasystem (Mügge) mit Generatorleistungen zwischen 3 und 6 kW zum Einsatz. Die Materialzuführung erfolgte als Granulat via Pulverförderer. Daneben erfolgten Versuche an einem ICP-System (Hüttinger), dessen Generator Leistungen von über 100 kW ermöglicht.



Abb. 2: Fackel eines induktiv gekoppelten Plasmas. Infolge des tangentialen Gasstromes hat diese eine spiral-artige Charakteristik.

Die Materialzuführung erfolgte über einen akusto-mechanischen Dosator. Die so prozessierten Pulver konnten, ohne zusätzliche Press- bzw. Formgebungsschritte, unmittelbar in Quarzglasrohre

eingbracht, zu kompakten Preformen verglast und zu optischen Fasern verzogen werden.

3. ERGEBNISSE

Die sprühgetrockneten Pulver zeichnen sich gegenüber dem Primärsoot durch deutlich verbesserte Eigenschaften aus. Sie bestehen aus sphärischen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 10 μm . Die Schüttdichte wurde von etwa 10 – 20 g/l des Ausgangsmaterials auf 500 bis 600 g/l gesteigert. Durch eine thermische Nachbehandlung wurde die spezifische Oberfläche von 50 m^2/g auf rund 10 m^2/g gesenkt.

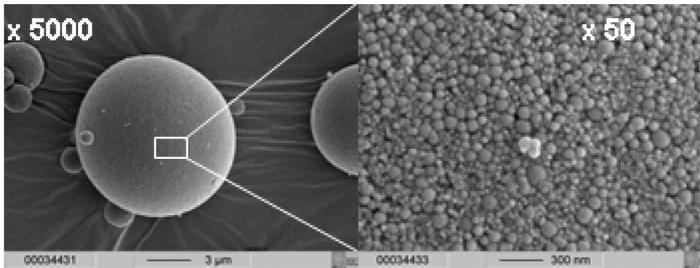


Abb. 3: Mittels Sprühtrocknung erzeugte Agglomerate (links). Bei hoher Vergrößerung sind die Primärpartikel noch immer erkennbar (rechts).

Mittels Plasmaflammensphärodisierung am ICP-System konnten demgegenüber Pulver mit vollständig verglasten Partikeln erzeugt werden. Der mittlere Durchmesser der Einzelpartikel lag bei etwa 10 μm , die spezifische Oberfläche bei $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Dichte der Pulver beträgt etwa 1,4 g/cm^3 , was unter der Annahme einer dichten Kugelpackung etwa 85% der theoretisch erreichbaren Dichte von Quarzglaskugeln entspricht (Quarzglas: 2,2 g/cm^3). Dies spricht dafür, dass das Teilchenvolumen nur noch wenige Hohlräume enthält und auch im Inneren weitestgehend konsolidiert ist. Dieser Aspekt wurde

stichprobenartig untermauert, indem mittels Ionenfeinstrahltechnik Partikelquerschnitte präpariert und charakterisiert wurden.

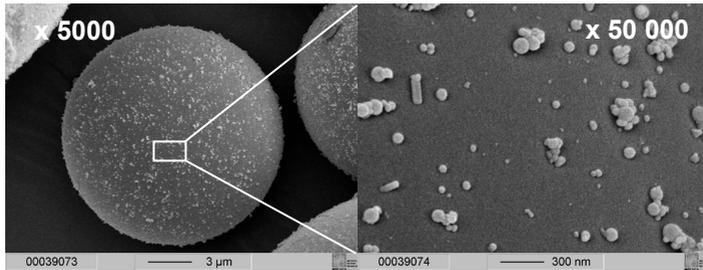


Abb. 4: Plasmasphärodisiertes Material. Die Oberfläche der Teilchen ist konsolidiert und weist lediglich einige angelagerte Sootteilchen auf.

Aus diesen Pulvern wurden im granulate in tube-process [2] blasenfreie Preformen hergestellt und zu optischen Fasern verzogen. Diese zeichnen sich durch eine niedrige Grunddämpfung von lediglich 20 dB/km @ 700 nm Wellenlänge aus.

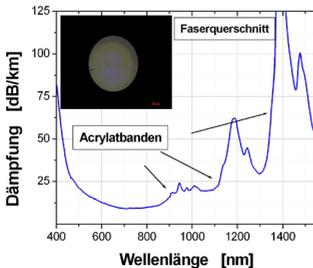


Abb. 5: Absorptionsspektrum mit typischen Acrylatbanden des Coatings. Die Grunddämpfung liegt bei etwa 20 dB/km.

4. DISKUSSION

Die Plasmasphärodisierung kann als geeignete Methode zur Prozessierung von Pulvern aus vollständig verglasten Einzelpartikeln angesehen werden. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber den alternativen Technologieansätzen ist dabei der mögliche Verzicht auf eine Reihe von (z.T. mechanischen) Zwischenschritten und damit unmittelbar die Minderung der Kontaminationsgefahr. Weiterhin besteht die Möglichkeit, mit dieser Technologie auch dotierte Quarzgläser mit einer neuartigen Qualität herstellen zu können.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Mittels Plasmaflammensphärodisierung konnten hochreine Quarzglaspulver hoher Qualität hergestellt werden, die sich im granulate in tube-Verfahren unmittelbar zu blasenfreien Preformen verglasen ließen. Aus diesen Preformen gezogene optische Fasern wiesen eine bemerkenswert niedrige Grunddämpfung von z.T. unter 20 dB/km auf.

Damit steht erstmals eine Technologie zur Verfügung, Pulver dieser Qualität zu generieren und in geeigneter und effizienter Weise direkt der Verarbeitung zu optischen Fasern zuzuführen.

Danksagung

Wir danken dem Thüringer Wirtschaftsministerium (TMWAT), der Thüringer Aufbaubank (TAB) sowie dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) für die finanzielle Unterstützung. Frau Birgit Müller sowie Frau Andrea Dellith sei für ihre Unterstützung bei der Präparation sowie der Charakterisierung herzlich gedankt.

Literatur

[1] [http://heraeus-](http://heraeus-quarzglas.de/de/technologiekompetenz/Technologycompetence.aspx)

[quarzglas.de/de/technologiekompetenz/Technologycompetence.aspx](http://heraeus-quarzglas.de/de/technologiekompetenz/Technologycompetence.aspx)

[2] K. Schuster et al., Structured material combined HMO-silica fibers: preparation, optical and mechanical behavior, Proc. SPIE 7934, Optical Components and Materials VIII, 79340O, 2011

Magnetic Fe_xO_y and Fe_xO_y - SiO_2 Nanoparticles for Biomedical Applications Prepared by CO_2 Laser Vaporization

Christian Stötzel, Heinz-Dieter Kurland, Janet Grabow
and Frank A. Müller

Institute of Materials Science and Technology (IMT), Friedrich-Schiller-University
Jena, Surface and Interface Technologies, Lößdergraben 32, D-07743 Jena

Iron oxide (Fe_xO_y) nanoparticles show unique magnetic properties such as superparamagnetism, high coercivity, low Curie temperature, and high magnetic susceptibility. Therefore, they are of particular interest for biomedical applications including magnetic cell separation, cancer treatment, targeted drug delivery, and biological labeling. For these applications the Fe_xO_y nanoparticles have to combine high saturation magnetization, stability, biocompatibility, and interactive surface functionalities. Here we report on the targeted preparation of Fe_xO_y based magnetic nanoparticles by CO_2 laser vaporization (LAVA) [1]. This method starts from coarse hematite (α - Fe_2O_3) powders or mixtures of α - Fe_2O_3 and silica (SiO_2) powders which are vaporized in the intense focus of a CO_2 laser beam. The nanoparticles are formed by a rapid gas phase condensation within a continuously flowing condensation gas at atmospheric pressure. Various Fe_xO_y based magnetic nanoparticles with specific compositional, morphologic, magnetic, and surface properties were prepared. Different process parameters and mixing ratios lead to:

- i. ferrimagnetic Fe_xO_y nanoparticles, size $d < 70$ nm (fig. 1a),
- ii. superparamagnetic Fe_xO_y nanocrystallites, $d < 15$ nm, embedded in a spherical, nanoscaled SiO_2 glass matrix ($Fe_xO_y@SiO_2$ nanoparticles, $d < 70$ nm, fig. 1b), and

- iii. nanoscaled *Janus particles* ($Fe_xO_y|SiO_2$ nanoparticles, $d < 70$ nm, fig. 1c) consisting of a superparamagnetic Fe_xO_y and an amorphous SiO_2 hemisphere.

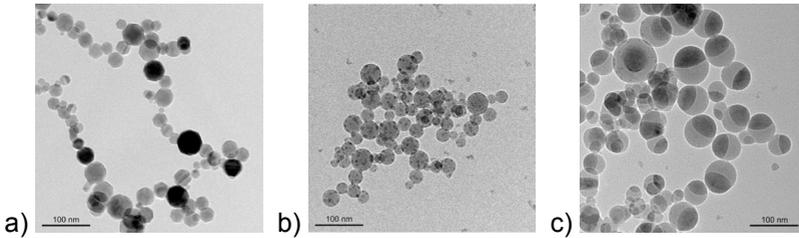


Fig. 1: a) Ferrimagnetic Fe_xO_y nanoparticles, b) superparamagnetic $Fe_xO_y@SiO_2$ nanoparticles, and c) superparamagnetic $Fe_xO_y|SiO_2$ Janus particles prepared by the LAVA method.

In a nearly anoxic condensation gas only the maghemite (γ - Fe_2O_3) and magnetite (Fe_3O_4) phases are formed, which are characterized by a high saturation magnetization. With increasing oxygen content gradually the ϵ - Fe_2O_3 phase arises. The formation of $Fe_xO_y@SiO_2$ nanoparticles or $Fe_xO_y|SiO_2$ Janus particles depends on the ratio of α - Fe_2O_3 and SiO_2 in the raw powder mixture. SiO_2 matrix and SiO_2 hemisphere of the Janus particles form reactive interfaces highly suitable for the chemical bonding of functional molecules.

Acknowledgements

We thank the DFG (FKZ: MU 1803 / LE 479) for financial support and Dr. Silvio Dutz for the VSM measurements.

References

- [1] H.-D. Kurland, J. Grabow, F. A. Müller, "Preparation of ceramic nanospheres by CO_2 laser vaporization (LAVA)", Journal of the European Ceramic Society **31** (2011) 2559-2568.

Ice-templating of resorbable β -TCP scaffolds with an interconnected and aligned porosity

S. Flauder¹, U. Gbureck², F. A. Müller¹

¹ Friedrich-Schiller-Universität Jena – Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie, Löbdergraben 32, 07743 Jena

² Universitätsklinikum Würzburg – Abteilung für Funktionswerkstoffe der Medizin und der Zahnheilkunde, Pleicherwall 2, 97070 Würzburg

1 INTRODUCTION

The bioceramic β -tricalciumphosphate (β -TCP) has been widely investigated as bone replacement material. It has proven bioactivity as well as bioresorbability. The biocompatibility of a material is determined by its composition in combination with microstructural features. Materials interacting with living tissue benefit from a sufficient porosity to allow cell ingrowth, cell proliferation, nutrient transport and vascularization. Unfortunately, porous β -TCP exhibits only poor mechanical properties.

2 MATERIALS AND METHODS

In this study anisotropic porous scaffolds of pure β -TCP were fabricated through an ice-templating process. Raw powder of β -TCP was prepared by a high temperature solid state reaction and subsequently milled to submicron size. Water-based suspensions of these particles were prepared and a directional solidification was applied to the suspension in a special freezing device. Subsequently, the ice within the frozen structure was sublimated. The obtained green scaffolds were sintered. Longitudinal and cross sections of green and sintered scaffolds were characterized microscopically. Compression strengths of the sintered scaffolds were measured in the direction parallel to the ceramic lamellae.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The directional solidification of the suspension leads to an aligned and lamellar ice crystal growth. The particles are enriched between the growing ice crystals. After sublimation a porous green scaffold with aligned, lamellar, and interconnected pores was achieved. The sizes of pores and ceramic bridges can be adjusted by the onset of the freezing front velocity. The initial water content of the suspension determines the porosities in the final scaffolds ranging from 50 to 85 Vol%. Pore widths from 8 to 40 μm and ceramic cell wall thicknesses from 4 to 25 μm can be adjusted and remain constant over the whole sample volume. Compression strengths from 0.5 to 46 MPa were achieved. The compression strength depends not only on the porosity but also on the structure sizes. Increasing the freezing front velocity decreases the structure sizes and leads to a four-fold increase of the compression strength. Due to their tunable porosities, pore sizes and adequate mechanical properties such kind of scaffolds seems to be of particular interest for the design of novel bone replacement materials.

Acknowledgement

The European Commission is thankfully acknowledged for financial support of the OPHIS project under contract FP7-NMP-2009-SMALL-3-246373.

Metallisierte Kohlenstofffasern für funktionelle CFK-Bauteile

Falko Böttger-Hiller¹, Matthias Nier¹, Toni Böttger¹, Daniela Nickel¹, Daisy Nestler¹, Bernhard Wielage¹, Thomas Lampke¹

¹ Technische Universität Chemnitz, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik, Erfenschlager Straße 73, 09125 Chemnitz

Abstract

Funktionelle, verschleißfeste, lötbare, sowie gasundurchlässige Leichtbauelemente sind greifbar und deren Umsetzung ist durchaus realistisch. Die Entwicklung neuer Werkstoffe und Werkstoffkombinationen ist die Grundvoraussetzung dafür. Dabei zeichnen sich derzeit insbesondere funktionell beschichtete Fasern durch ein großes Anwendungspotenzial aus.

Bisherige Arbeiten beleuchten vor allem die Beschichtungsverfahren von Kohlenstofffasern, wie PVD-, CVD- und galvanische Verfahren. Der Einsatz solcher funktionalisierten Kohlenstofffasern in neuartigen CFK wird dagegen lediglich in einigen Patentschriften angedeutet und CFK aktuell hauptsächlich auf der Oberfläche beschichtet. In beiden Fällen liegen kaum detaillierte Eigenschaftsanalysen der Verbundwerkstoffe vor.

Das Verfahren des galvanischen Metallisierens soll hier Abhilfe schaffen. Dafür wurde in ersten Versuchen Kupfer auf Kohlenstofffasergelegen sowie Kohlenstofffasergewebe abgeschieden und grundlegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht. Durch das Einbetten der metallisierten Halbzeuge in eine Epoxidharzmatrix sind funktionelle CFK leicht zugänglich. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur und der Verweildauer im Elektrolyten einstellen lässt.

1 EINLEITUNG

In bisherigen Arbeiten wird das Metallisieren von Kohlenstofffasern (CF) genutzt, um deren thermische Beständigkeit unter Luft zu erhöhen und neue Eigenschaften zu erzeugen [1-4]. So werden metallisierte Fasern derzeit auf Anwendung in elektrochemischen Analysen [5], als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien [6] getestet und als potentieller Funktionsträger in Verbundmaterialien für smarte Leichtbauelemente behandelt [7,8].

Beispielsweise bringen Beschichtungen aus niedrig schmelzenden Metallen, wie Zink, eine erhöhte Haftfestigkeit gegenüber verschleißbeständigen Deckschichten mit sich [8]. Hochschmelzende Metallschichten aus Kupfer können für CFK mit Fügezonen zum Anlöten von Metallen [5] oder zum Herabsetzen der Permeabilität des CFK [4,9] genutzt werden.

Bisherige Arbeiten beschreiben die Beschichtungsmöglichkeiten von CF und das breite Anwendungspotential von metallisierten CF, weniger jedoch die Umsetzung zu neuartigen CFK. Neben einer umfassenden Analyse der Eigenschaften funktioneller CFK, um die Lücke in der Literatur zu schließen, sind die Verschleißfestigkeit, die Schadensanalyse und die Fügbarkeit zu Metallen aktuelle Herausforderungen, die an CFK gestellt werden.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Zum Entfernen der Epoxidharzschichte wurden die Halbzeuge aus Kohlenstofffasern des Typs HTA40 (Toho Tenax) bei Raumtemperatur für 60 Minuten in Aceton getränkt, und an Luft getrocknet.

Die galvanische Beschichtung der CF-Gelege erfolgte in Bechergläsern auf einer Länge von 70 mm, wobei das Gelege in einer Rahmenkonstruktion aus isolierendem Plexiglas fixiert wurde. Dabei wurde das CF-Gelege bzw. -gewebe als Kathode geschaltet.

Die beschichteten Gelege wurden nach der Abscheidung mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült. Die anschließende Trocknung erfolgte unter Vakuum bei 60 °C über eine Dauer von 4 h.

Für die Herstellung der CFK wurde ein Epoxidharz mit der Bezeichnung „Epoxidharz L“ von der Firma R&G Verbundwerkstoffe GmbH mit dem Härter „EPH 161“ verwendet. Die CF-Gelege bzw. -gewebe wurden in einer Laminierform aus Aluminium zu CFK umgesetzt. Vor dem Infiltrieren mit Epoxidharz (Harz:Härter = 100:25) wurde Trennmittel auf die Form aufgebracht.

3 ERGEBNISSE

Analog der Vorarbeiten von Nier et al. [10] lässt sich das Metallisieren von CF-Gelegen durch galvanische Abscheidung gewährleisten.

In bisherigen Untersuchungen konnte das Beschichtungsverfahren von CF-Rovings auf CF-Gelege übertragen werden. In weiterführenden Experimenten wurde die Art der Kontaktierung variiert (Bild 1).

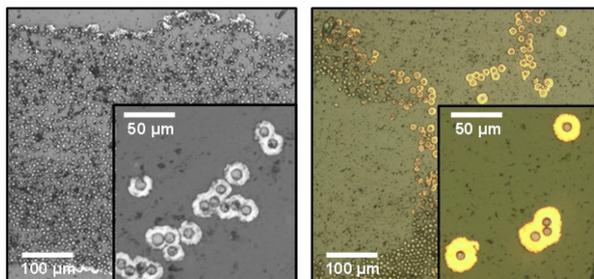


Bild 1: Lichtmikroskopische Aufnahmen von CF-Gelegen, die ohne (links) und mit Cu-Paste als Kontaktmittel metallisiert wurden.

Beim Verwenden von Cu-Paste als Kontaktvermittler werden unter gleichen Bedingungen dickere Schichten (ohne Paste: 3–4 µm; mit Paste ca. 7–10 µm) abgeschieden. Eine ähnliche Abhängigkeit der Schichtdicke von der Stromstärke wurde ebenso festgestellt (Bild 2). Die CF-Gelege, die bei 250 mA beschichtet wurden, weisen eine Schichtdicke von ca. 1–3 µm und bei 600 mA dagegen ca. 3–7 µm.

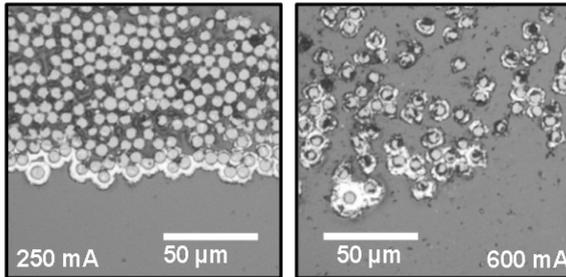


Bild 2: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Gelees, die mit einer Stromstärke von 250 mA (links) bzw. 600 mA metallisiert wurden.

Mit CF-Geweben wurde ein weiteres Substrat beschichtet, bei dem ähnliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen Metallisierungsbedingungen und Schichtdicke bestehen (Bild 3). Bei 15 min Beschichtungsdauer beträgt die Schichtdicke ca. 2–10 µm, bei 30 min ca. 15–25 µm und bei 45 min ca. 20–50 µm.

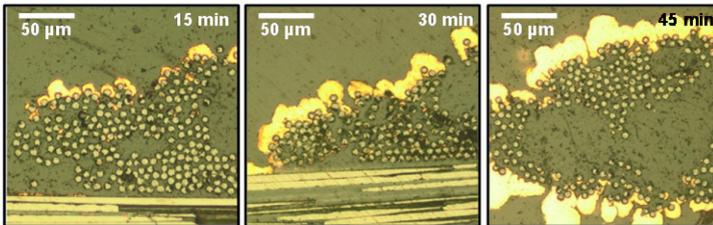


Bild 3: Lichtmikroskopische Aufnahmen von CF-Geweben, die bei unterschiedlicher Beschichtungsdauer metallisiert wurden.

4 DISKUSSION

Für die gezielte Herstellung von CFK wurden mit der Art der Kontaktierung und der Variation der Stromstärke weitere Einflussgrößen auf die Schichtdicke untersucht. Dabei führt eine erhöhte Stromdichte erwartungsgemäß zu einer höheren Schichtdicke. Die Beschichtung erfolgt dabei abermals auf der Oberfläche des CF-Geleges, da der Elektrolyt nicht bis zu den inneren Fasern vordringen kann. Für eine

Beschichtung aller Fasern scheint hier das Metallisieren von CF-Rovings und die anschließende Verarbeitung zu Gelegen bzw. Geweben sinnvoll. Das Verwenden von Cu-Paste sorgt zwar für eine deutlich verbesserte Kontaktierung der CF und resultiert dadurch in einer ebenso dickeren Metallschicht. Allerdings werden hierbei nur die äußeren Fasern beschichtet. Zur Erweiterung des modularen Beschichtungskonzepts für die Herstellung angepasster, funktionaler CFK wurden CF-Gewebe als Substrat eingesetzt. Dabei konnte in ersten Versuchen eine Abhängigkeit zwischen Schichtdicke und Beschichtungsdauer festgestellt werden. Auch in diesem Fall erfolgt bei längerer Beschichtungsdauer das Abscheiden dickerer Schichten auf der äußeren Oberfläche. Bei allen bisher metallisierten CF-Geweben bzw. -Gelegen konnte keine einheitliche Schichtdicke erzeugt werden. Als Grund wird die zufällige Bildung von Metallkeimen auf den Fasern genannt, an denen die elektrische Leitfähigkeit rapide steigt und im weiteren Verlauf eine schnellere Abscheidung erfolgt als an benachbarten unbeschichteten Oberflächen. Zur Erzeugung einer einheitlich dicken Schicht ist geplant, die CF zu strukturieren bzw. gezielt zu bekeimen. Abhilfe kann auch hier eine kontinuierliche Beschichtung der CF-Rovings und die folgende Verarbeitung zu metallisierten CF-Halbzeugen schaffen.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Das galvanische Metallisieren von CF-Gelegen bzw. -geweben bietet die Grundlage, um eine Vielzahl funktionaler CFK herzustellen.

An Modellsystemen wurde gezeigt, dass die Art der Kontaktierung einen wesentlichen Einfluss auf die abgeschiedene Schichtdicke hat. Dicke der metallischen Schicht korreliert zudem mit der Beschichtungsdauer und der Stromstärke. Die erzielten Ergebnisse dienen als Vorarbeit für eine umfassende Analyse der Materialeigenschaften und der Anwendungspotentiale funktionaler CFK.

Auf diesem Weg sollen in weiteren Arbeiten funktionelle CFK je nach Anforderungsspezifikation modular hergestellt werden und ein breites Anwendungsfeld abdecken. Dafür sind die Übertragung auf weitere Metalle, multimetallische Oberflächenbeschichtungen und das Verwenden weiterer Kunststoffmatrizes angedacht. Des Weiteren

sollen Möglichkeiten zur Verarbeitung der CFK zu lötbaren, verschleißfesten und selbstheilenden Halbzeugen evaluiert werden.

Danksagung

Die Autoren danken dem Europäischen Sozialfond (ESF) und der Sächsischen Aufbaubank (SAB) für die finanzielle Unterstützung. Ein Dank gilt weiterhin Dipl.-Ing. Thomas Mäder für die vielen Diskussionen und Dipl.-Ing. Hannes Dunzel, Sylvia Neumann und Franz Fehrmann für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Literatur

- [1] Z. Dimitrova, L. Liubchv, A., Popov et al. Structural and thermal studies on metalized carbon fibres, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **11** (2009) 1308–1311
- [2] Y. Gan Electrolytic Metallic Coatings for Carbon Fibers, *Materials and Manufacturing Processes*, **9** (1994) 263–280
- [3] W. Li, L. Liu, C. Zhong et al. Effect of carbon fiber surface treatment on Cu electrodeposition: The electrochemical behavior and the morphology of Cu deposits, *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (2011) 3532–3536
- [4] Y. Z. Wan, Y. L. Wang, H. L. Luo et al. Effect of metal diffusion barrier on thermal stability of metal-coated carbon fibers, *Journal of Material Science*, **36** (2001) 2809–2814
- [5] J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar et al. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Analytical Chemistry* **72** (2000) 3218–3222
- [6] M. Shafiei, A. T. Alpas Electrochemical performance of a tin-coated carbon fibre electrode for rechargeable lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 7771–7778
- [7] B. Klein: *Leichtbau-Konstruktion. Berechnungsgrundlagen und Gestaltung mit Tabellen sowie umfangreichen Übungsaufgaben zu allen Kapiteln des Lehrbuchs*, Vieweg & Teubner, Wiesbaden, 2011.
- [8] J. Wiedemann: *Leichtbau*, Springer, 1996.
- [9] D. Schultheiß,: *Permeation Barrier for Lightweight Liquid Hydrogen Tanks*, Diss., Universität Augsburg, 2007.
- [10] M. Nier, M. Trautmann, I. Scharf, et al. Elektrochemische Schichten auf CF, *Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen*, **47** (2012) 200–206

Vorbehandlung von Magnesiumoberflächen

M. Ramm, G. Matthes, O. Beier, A. Pfuch, K. Horn, J. Schmidt

INNOVENT e.V., Prüssingstrasse 27B, 07745 Jena
mr2@innovent-jena.de
innovent@innovent-jena.de

Abstract

In Zeiten von Energiewende und nachhaltiger Ressourcennutzung sollen Leichtbauwerkstoffe als ein strategisches Schlüsselement zur Energieeffizienz von bewegten Massen eingesetzt werden. In diesem Beitrag werden Untersuchungen vorgestellt, in deren Umfang der Einfluss verschiedener Beizverfahren und die Abscheidung von dünnen Schichten (ca. 100 nm Schichtdicke) mittels Atmosphärendruckplasmen (APCVD) auf die Korrosionseigenschaften von Magnesiumoberflächen getestet werden. Zusätzlich zu den Korrosionseigenschaften stand die Lackhaftung Blickpunkt der Untersuchungen.

1 ATMOSPHÄRENDRUCK PLASMAVERFAHREN

Ein zur Oberflächenaktivierung bereits in der Anwendung befindliches Gerät ist der Plasma Blaster MEF der Firma Tigres Gerstenberg GmbH. Bei dieser Anlage wird eine elektrische Entladung zwischen einer rotationssymmetrischen Zentralelektrode und einer Außenelektrode gezündet und mittels Druckluft aus dieser Anordnung herausgetrieben. Durch entsprechende Modifikationen an der Plasmaanlage und die Bereitstellung einer Precursorzuführung ist die Herstellung dünner Schichten im Nanometerbereich möglich.

Dazu werden dem Prozessgasstrom Precursoren zugeführt, welche im reaktiven Bereich des Plasmas nahe der Substratoberfläche Schicht bildend umgesetzt werden. Bisher wurden die Erfahrungen

mit diesem Beschichtungssystem im Einzeljetverfahren gesammelt [1,2].

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Eine etablierte Methode des Korrosionsschutzes ist die Lackierung. Jedoch haften Lacke unzureichend bis gar nicht auf Magnesiumoberflächen [3]. Daher bedarf es Zwischenschichten um die Lackhaftung auf Magnesium - Bauteilen zu ermöglichen und oder zu verbessern.



Bild 1: *Plasmajet*

Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Haftvermittlungsschichten ist die Beschichtung mittels Atmosphärendruckplasma. In ersten Untersuchungsreihen konnte gezeigt werden, dass mithilfe der Atmosphärendruckplasmatechnik Korrosionsschutzschichten erfolgreich auf Leichtmetallen wie Magnesium aufgebracht werden können [4,5]. Allerdings bedingen die Haftfestigkeitswerte der aufgetragenen Korrosionsschutzschichten mit etwa 1 MPa fortführende Maßnahmen zu deren Verbesserung.

Als Substratmaterial dienen 50 x 50 mm² Magnesiumbleche des Typs AZ31. Die Vorbehandlung der Proben erfolgt durch ein alkalisches Entfettungsbad und anschließender Beizebehandlungen in 0,1 molarer Phosphorsäure. Beide Prozesse erfolgen bei Raumtemperatur und einer Einwirkzeit von je 1 Minute. Abschließend werden die Proben vor der Plasmabehandlung gründlich gespült und im Warmluftstrom getrocknet.

Die hergestellten SiO_x Schichtdicken liegen im Bereich von ca. 100 und 120 nm. Die Schichtabscheidung wird mit eingekoppelten Plas-

maleistungen von 500 Watt durchgeführt. Zur Bewertung der Korrosionsbeständigkeit der behandelten Substrate wird der neutrale Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 7253 NSS durchgeführt. Die Haftfestigkeit des verwendeten Polyesterpulverlackes wird mit dem Stirnabrissversuch nach DIN EN 24624 ermittelt.

Proben, welche dem Salzsprühnebeltest unterzogen werden, sind halbseitig beschichtet, wohingegen die Proben für den Abrissversuch eine vollflächige Behandlung erfahren. Die derart beschichteten und lackierten Proben werden in den Salzsprühnebeltest gegeben und nach festen Intervallen beurteilt.

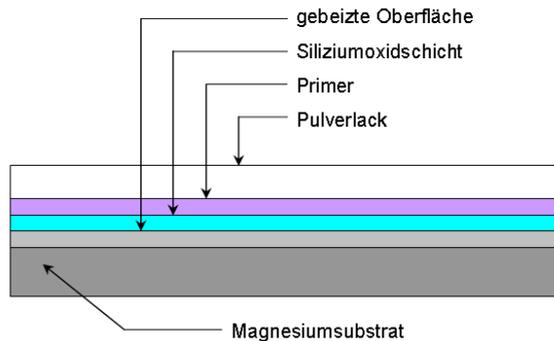


Bild 2: Angestrebter Schichtaufbau

3 ERGEBNISSE

3.1 KORROSION

Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der Korrosionstests auf die wesentlichen Ergebnisse reduziert. In der oberen Reihe sind die vollflächig gebeizten und halbseitig beschichteten (links) Bleche dargestellt, darunter die vollflächig Chrom(III) behandelten.

Die unbeschichteten Blechhälften der Phosphorsäure gebeizten Bleche zeigen nach ca. 400 h erste Korrosionserscheinungen, welche sich nach ca. 1000 h deutlich mit Lackablösung weiter ausbreiten und letztendlich nach ca. 2600 h mit der beginnenden Unterwanderung der beschichteten Blechhälften den Test beenden.

Die ganzflächig Chrom(III)passivierten Bleche zeigen nach ca. 350h die ersten korrosionsbedingten Oberflächenveränderungen, welche nach ca. 500 h in eine deutlich Verfärbung des Grundmaterials und nach ca. 1000 h zur Beendigung des Tests aufgrund von Lackunterwanderung führen.

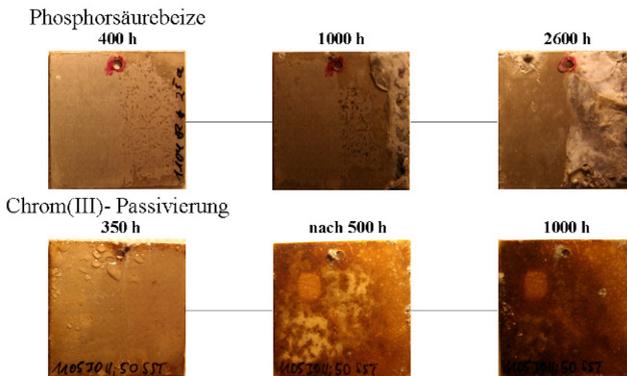


Bild 3: Vergleich der Korrosionsergebnisse

3.2 HAFTFESTIGKEIT

Die Ergebnisse der Haftfestigkeiten weisen deutlich die Verbesserung der Lackhaftung um den Faktor 2-5 auf. Dabei treten bei den meisten der Abreißproben Mischbrüche mit der deutlichen Tendenz zum Kohäsionsbruch in der Lackmatrix auf. Adhäsiv gebrochene Proben werden einer Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) unterzogen und mit SiO_x Schichtdickennormalen auf Magne-

siumblechen verglichen. Dabei wird ersichtlich, dass anhand der nachgewiesenen Restorganik auf den Bruchflächen, der Bruch im Primer oder Pulverlacksystem stattgefunden hat. Der Vergleich der Haftfestigkeiten von SiO_x beschichteten Proben im Vergleich zu rein Chrom(III)passivierten aus dem selben Probenlos zeigt eine merkliche Steigerung der Haftwerte nach der SiO_x Beschichtung.

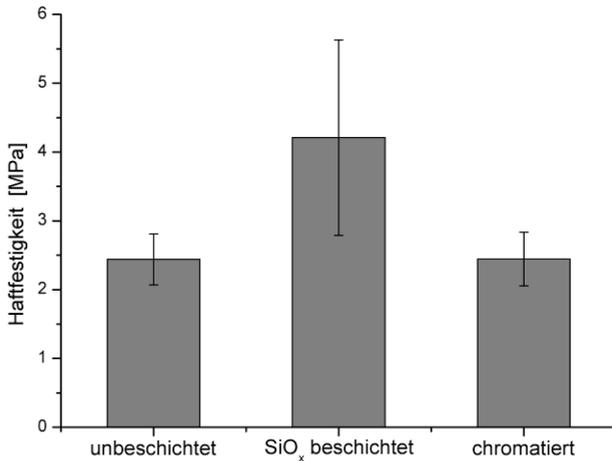


Bild 4: Vergleich der Haftfestigkeiten

4 ZUSAMMENFASSUNG

Den Ergebnissen nach lässt sich zusammenfassend bemerken, dass es gelungen ist, einen wirksamen Korrosionsschutz auf der Magnesiumknetlegierung AZ31 zu generieren. Dies besteht aus einer Beizvorbehandlung, einer Plasmabeschichtung, dem Primerauftrag und letztendlich der Pulverlackierung. Einerseits konnten die Haftwerte

erhöht werden, was eine unausweichliche Voraussetzung für Lackierarbeiten und somit überhaupt erst für die Schaffung einer Korrosionsbarriere ist. Darüber hinaus bewirkt die SiO_x Beschichtung eine Erhöhung der Korrosionsstandzeiten. Im Vergleich zur Chrom(III) Passivierung ist dieses Korrosionsschutzsystem in den selben Korrosionsstandzeiten einzuordnen.

Literatur

- [1] A. Pfuch, K. Horn, R. Mix, M. Ramm, A. Heft, A. Schimanski; "*Direct and remote plasma assisted CVD at atmospheric pressure for the preparation of oxide thin films*", in: Jahrbuch Oberflächentechnik Bd. 66, Hrsg. R. Suchentrunk, Leuze Verlag Bad Saulgau, Germany, ISBN 978-3-87480-259-8, S. 114-124 (Fachbuch)
- [2] Beier, Oliver; *Farbstoffbeladene SiO_x -Dünnschichten hergestellt mittels APCVD und Sol-Gel Technik*; Masterarbeit; Fachhochschule Jena, INNOVENT e.V.; 2010
- [3] Elsbeth Wendler Kalsch et. al.; *Zukunftsorientierter Einsatz von Magnesium im Verkehrswesen*; Haus der Technik Fachbuch; Expert Verlag 2006; ISBN 3-8169-2540-5
- [4] K. Horn, A. Pfuch, J. Schmidt; „*New method for an effective corrosion protection on magnesium surfaces*“, *Metall* **63** 12/2009, p. 661-664 (Publikation)
- [5] A. Pfuch, K. Horn, J. Schmidt, M. Günther, A. Heft, A. Schimanski; "*Application potential of thin silicon oxide films prepared by plasma assisted CVD at atmospheric pressure*", in: Jahrbuch Oberflächentechnik Bd. 66, Hrsg. R. Suchentrunk, Leuze Verlag Bad Saulgau, Germany, ISBN 978-3-87480-259-8, S. 107-113

Energieertragssteigerung einer doppelschaligen Fassade mittels Optimierung der Glaskonstruktion

Matthias Rückwardt¹ und Edda Rädlein²

¹ ALTEC Solartechnik AG, Industriegebiet 1, 07924 Crispendorf

² Institut für Werkstofftechnik, FG Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, Technische Universität Ilmenau, Fakultät für Maschinenbau, Postfach 100565, 98684 Ilmenau

Abstract

In der Zeit immer knapper werdenden Ressourcen ist es von elementarer Wichtigkeit vorhandene Energieträger zu schonen. Besonders deutlich wird dies im Bereich der Erwärmung und Kühlung von Gebäuden. Der hierfür notwendige Endenergiebedarf beträgt in der Europäischen Union fast 50 %. Es sollte die Möglichkeit geben diesen Bedarf mindestens teilweise mittels alternativer Energiegewinnung zu decken. Hier bietet sich insbesondere die Sonne als Energiequelle an. Neben der Photovoltaik hat die Solarthermie das Potenzial entscheidende Beiträge zu leisten. Die ALTEC Solartechnik AG beschreitet diesen Weg und erweitert ihn um neue Anwendungsfelder. Ziel ist die effiziente Nutzung der, in die Fassade eines Gebäudes, eingebrachten Sonnenenergie und das in einem ansprechenden Design. Dies führte zur Idee der Nutzung der doppelschaligen Fassade als Generator um sowohl kühlende als auch heizende Effekte erzielen zu können. Zu diesem Zweck wurde ein Demonstrationsaufbau dem Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe der TU Ilmenau für Versuchszwecke zur Verfügung gestellt. Zielstellung ist die Optimierung der Glaskonstruktion hinsichtlich der Werkstoffwahl, dessen notwendigen Beschichtungen sowie der Konstruktionsparameter.

1 ENERGIEGEWINNUNG AN DER FASSADE DES GEBÄUDES

Dem Gebäudesektor kommt beim Klimaschutz eine Schlüssel-funktion zu. Auf ihn kommt 50 % des EU-Endenergieverbrauchs sowie rund ein Drittel der EU-Treibhausgasemissionen [1]. Zwei Drittel des Endenergieverbrauchs der Gebäude wird für das Heizen benötigt. Davon ausgehend verfolgt innovative zeitgemäße Architektur folgende langfristigen Ziele:

- Keine treibhausrelevanten Emissionen während des Lebenszyklus des Gebäudebestandes;
- Zunehmende elektrische und thermische Eigenversorgung des Gebäudebestandes durch eine vernetzte Gebäudeenergieproduktion.

Dieses anspruchsvolle Entwicklungskonzept für die Architektur ist notwendig zur Umsetzung der EU-Klima- und Energiepolitik im Gebäudebereich der nächsten Jahrzehnte.

Sie basiert auf zwei Säulen, der Gebäudeenergieeffizienzsteigerung und der Gebäudeenergieproduktion. Der durchschnittliche Wohngebäudewärmeverbrauch 2007, ermittelt aus den erstellten Energiepässen, betrug in Deutschland 138 kWh/m² und Jahr. Für Thüringen lag der Wert bei 120 kWh/m². Das ist immerhin noch acht Mal mehr als der Passivhausstandard, der auf dem G8-Gipfel 2007 in Heiligendamm als Weltnorm bis 2030 beschlossen wurde. Der durchschnittliche Wärmeverbrauch aller Thüringer Wohngebäude liegt bei über 150 kWh/m² und Jahr [1].

Bei der Umsetzung der Energieeffizienzsteigerung der Gebäude hat die Fassade neue Aufgaben zu erfüllen. Dazu gehören neben einer verbesserten Wärmedämmung, der Blendschutz, der Schutz vor Überhitzung der Räume, die Energieproduktion, die Lüftung und Kühlung, der Schallschutz sowie die Verbesserung der ästhetischen Eigenschaften. Die derzeitigen Bestrebungen, die Fassaden eines Gebäudes zur Erzeugung von Energie zu nutzen, zielen vor allem

auf die gebäudeintegrierter Photovoltaik (GIPV bzw. BIPV) ab. Die meisten PV-Panele transmittieren nicht oder nur geringe Mengen des eingestrahelten Lichts. Folglich sind diese Technologien für große Glasflächen in den Fassaden nicht geeignet. Der raum- und lichtöffnende Effekt einer Glasfassade wäre obsolet.

2 DIE DOPPELSCHALIGE FASSADE

Hier bietet die Solarthermie auf Basis von dem geschützten Konzept der ALTEC Solartechnik AG, der doppelschaligen Energiefassade, eine Alternative. Es wird die Fassade als Doppelfassade, mit Zwischenspaltbreiten von 10 bis 30 cm, ausgeführt. Der Scheibeninnenraum der doppelschaligen Energiefassade wird aktiviert, indem die im Zwischenspalt eingebrachte Wärme (siehe Bild 1) aus der Solarstrahlung aktiv genutzt und der nachgeschalteten Technischen Gebäudeausrüstung (TGA) zugeführt wird. Dies erfolgt z.B. über einen Wärmetauscher, welcher dem Lüftungssystem angeschlossen ist.

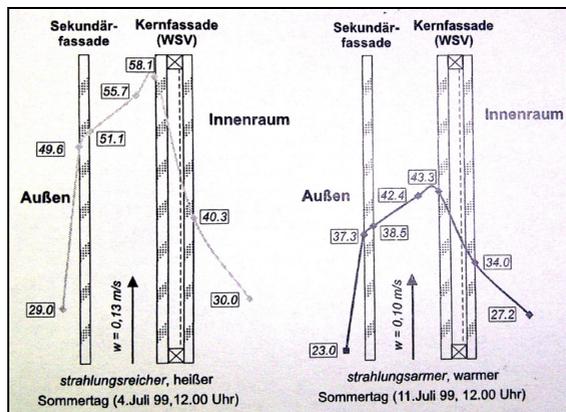


BILD 1: ERWÄRMUNG IM ZWISCHENSPLAT DER DOPPELSCHALIGEN FASSADE [2]

Es entsteht eine neuartige, intelligente Glaskonstruktion mit einer hohen Funktionseffektivität. In Verbindung mit einer intelligenten Steuerung und einer falloptimierten Umwelttechnik führt dies zu einem neuartigen Gesamtsystem.

Einsatzfälle Sommerbetrieb

- Die entstehende Wärme wird über geeignete Wärmetauscher (z. Bsp. Erdwärmespeicher) eingelagert für den späteren Heizbetrieb. Dieser Prozess kühlt die umlaufende Luft sowie die aufgeheizten Fassadenbereiche ab. Es handelt sich um ein geschlossenes thermodynamisches System.
- Bei Wärmeausgleich an kalten Tagen, heizt der warme Fassadenbereich den kühlen Bereich bis zu dem Punkt, an dem diese Wärmeverteilung umschlägt auf. Dann erfolgt die Einlagerung und Kühlung.
- Die Primärkühlung des Gebäudes kann über Absorptionswärmepumpen erfolgen, welche aus der Fassade gespeist werden.

Einsatzfälle Winterbetrieb

- Durch Sonneneinstrahlung von außen aber auch der Wärmestrahlung von innen erwärmt sich die Fassade. Diese entstehende Wärme wird als Zusatzenergie dem Gebäude zum Heizen zur Verfügung gestellt.
- Steht die Luft im Fassadenspalt, bildet sie gleichzeitig eine zusätzliche Isolierschicht, die ein Auskühlen verhindert.

3 VERSUCHSSTAND ZUR GLASKONSTRUKTION

Für die Auswahl der geeigneten Glaskombination, hinsichtlich der Werkstoffwahl, deren notwendiger Beschichtungen sowie der Konstruktionsparameter, wurde ein Versuchstand aufgebaut. In diesem können unterschiedliche Glasverbunde mit den jeweiligen Beschichtungen in Abhängigkeit vom gewählten Scheibenabstand getestet

werden. Die Versuche wurden sowohl im Freien als auch mit künstlicher Beleuchtung im Labor durchgeführt (siehe Bild 2). Dabei wurde die im Zwischenspalt eingetragene Übertemperatur aufgezeichnet. Die erzielten max. Übertemperaturen im oberen Bereich des Versuchstandes sind für Winter (Bild 3) und Sommer (Bild 4) dargestellt.



BILD 2: VERSUCHSSTAND DER DOPPELSCHALIGEN FASSADE IM MODELL (A) IM FREIEN (B) IM LABOR (C) (A+B [3])

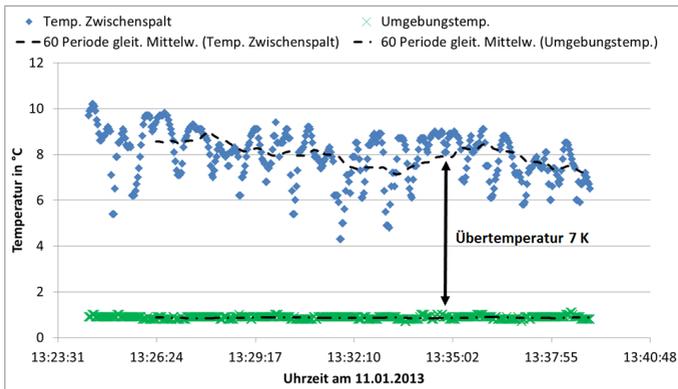


BILD 3: WÄRMEEINTRAG IM WINTER BEI WOLKENLOSEM HIMMEL (200 W/M^2), WINDSTILL UND SCHEIBENABSTAND VON 140 MM

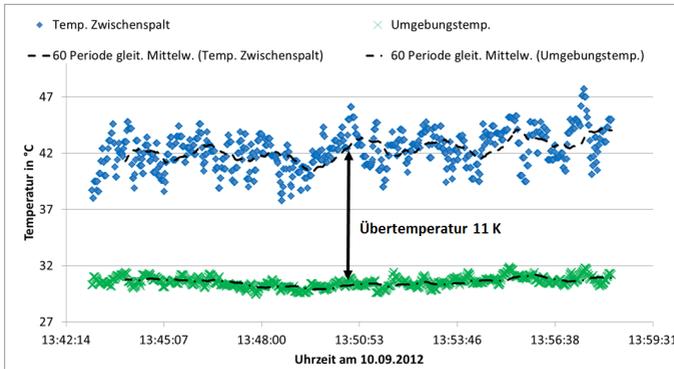


BILD 4: WÄRMEEINTRAG IM SOMMER BEI WOLKENLOSEM HIMMEL (800 W/M^2), WINDSTILL UND SCHEIBENABSTAND VON 140 MM

In beiden Fällen wurden zwei Wärmeschutz-Doppelglas-Scheiben genutzt.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Obwohl der Versuchstand für die doppelschalige Fassade keine zwei Volumen voneinander trennt (Innenraum - Umwelt), sondern gänzlich der Umwelt ausgesetzt ist, konnten innerhalb des Zwischenspaltes deutliche Übertemperaturen erzielt werden. Hierbei tat sich vor allem die Kombination aus Wärme- und Sonnenschutzverglasung hervor. Es konnten Übertemperaturen von bis zu 8 K im Winter und 12 K im Sommer erzielt werden.

Literatur

- [1] European Renewable Energy Council, www.erec-renewables.org/default.htm, 2006.
- [2] Andreas Zöllner. Experimentelle und theoretische Untersuchung des kombinierten Wärmetransports in Doppelfassaden, München, Technische Universität, Dissertation, 2001.
- [3] R. Hahn, J. Reiche, T. Walter. Fassaden-Ver glasungssysteme für die Wärmenutzung, Thüringer Werkstofftag 2012, Poster, 2012.

Verspannungsanalyse mit Raman-Spektroskopie an MEMS aus Gruppe III-Nitriden

J. Pezoldt¹, B. Hähnlein¹, M. Stubenrauch¹, K. Tonisch²,
R. Grieseler³, L. Vanco⁴ und P. Schaaf³

¹ TU Ilmenau – Institut für Mikro- und Nanoelektronik und Institut für Mikro- und Nanotechnologien MacroNano[®], Gustav-Kirchhoff-Str.7, 98693 Ilmenau

² TU Ilmenau – Institut für Physik und Institut für Mikro- und Nanotechnologien MacroNano[®], Gustav-Kirchhoff-Str.5, 98693 Ilmenau

³ TU Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik und Institut für Mikro- und Nanotechnologien MacroNano[®], Gustav-Kirchhoff-Str.5, 98693 Ilmenau

⁴ STU Bratislava, Department of Microelectronics, Ilkocovicova 3, 81219 Bratislava

Abstract

Die mechanischen Eigenschaften und die Resonanzeigenschaften von mikroelektromechanischen Bauelementen werden wesentlich von der kristallinen Qualität und den Restverspannung beeinflusst. Diese lassen sich mit der Ramanspektroskopie erfassen. Es wird gezeigt, dass die Ramanspektroskopie eines der wenigen Messverfahren ist, um in freistehenden Strukturen die Verspannungen zu dokumentieren. Dies wird an MEMS-Strukturen aus Gruppe III-Nitriden demonstriert.

1 EINLEITUNG

Auf dem Gebiet der mikromechanischen Systeme (MEMS) ist ein ausgeprägter und anhaltender Trend zur Miniaturisierung feststellbar und Integration von Nanostrukturen feststellbar, um Systeme schneller, zuverlässiger, energiesparender und billiger herzustellen und zu betreiben, sowie durch erhöhte Komplexität eine erweiterte Funktionalität zu erreichen. Die Anwendungen derartiger Systeme sind sehr vielfältig und beinhalten chemische, biologische und Gasdetektierende Sensoren, mikrofluidische Komponenten, Mikro-aktuatoren, Hochfrequenzbauteile, Mikro-opto-elektromechanische Sys-

teme und viele weitere. Die Erschließung dieser Anwendungsfelder erfordert die ständige Erweiterung der werkstofflichen Basis.

Eine Möglichkeit das Funktionsspektrum der MEMS zu erweitern, ist die Implementierung von funktionalen Elementen aus keramischen Halbleitern mit großer Bandlücke in MEMS und deren Skalierung zu nanoelektromechanischen Systemen (NEMS) [1-3]. Dabei sind neuartige Technologien für MEMS/NEMS unter ausschließlicher Verwendung keramischer Materialien und ihre Integration in funktionale Systeme zu realisieren. Ein alternativer Ansatz dazu ist die Integration in die Siliziumtechnologie.

Ein Vertreter der keramischen Halbleiter ist die Gruppe der III-Nitrid Halbleiter. Werden diese epitaktisch auf Si gewachsen, führt die große Gitterfehlpassung und der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Gruppe III-Nitride und des Siliziums zu erheblichen Restverspannungen [4]. Diese beeinflussen die mechanischen Eigenschaften und damit auch die Resonanzeigenschaften der gefertigten mikroelektromechanischen Bauelemente und können zur Schädigung derselben führen. Aus diesem Grund sind die Bestimmung der Restverspannung und ihrer Relaxation in freistehenden Strukturen von essentieller Bedeutung. Im Beitrag wird gezeigt, dass die Ramanspektroskopie, es ermöglicht die Spannungsverhältnisse in freistehenden Strukturen aus Gruppe III-Nitriden auf Silizium lokal zu bestimmen. Ein Zusammenhang zwischen Balkenlänge und Restverspannung wird demonstriert.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die Epitaxieschichten wurden mit metallorganischer Dampfphasenabscheidung (MOCVD) auf 3C-SiC(111)/Si(111) Substraten in einer AIX 200 RF von Aixtron gewachsen. Die verwendeten Pseudosubstrate 3C-SiC(111)/Si(111) Substrate wurden mit einem Niederdruck-CVD-Verfahren hergestellt. Dieses ist ausführlich in [5] beschrieben. Die Dicke der 3C-SiC-Schicht betrug 50 nm. Sie wurde so gewählt,

dass die Diffusion von Silizium an die Wachstumsoberfläche vollständig unterdrückt wurde. Vor der Epitaxie der Gruppe III-Nitride wurde eine 100 nm dicke AlN Pufferschicht gewachsen. Diese diente der Spannungsreduktion und der verbesserten Keimbildung der Gruppe III-Nitride auf dem Pseudosubstrat.

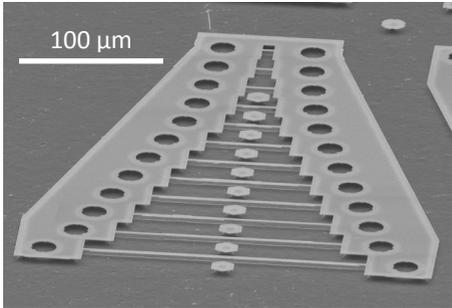


Bild 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Harfe mit zweiseitig eingespannten Balken unterschiedlicher Länge aus GaN.

Die MEMS-Strukturen wurden durch anisotropes Ätzen in einem Chlorplasma unter Verwendung einer Ni-Maske, die durch Abhebertechnik (Lift-off) erzeugt wurde, hergestellt. Das Freistellen der Balken erfolgte durch isotropes Ätzen in einem Fluorplasma. Eine typische MEMS-Struktur in Form zweiseitig eingespannter Balken ist in Bild 1 dargestellt.

Für die Ramanspektroskopie wurde ein konfokales Ramanmikroskop alpha300S der Firma WITec verwendet. Die Messungen wurden im Dauerpulsbetrieb bei einer Wellenlänge von 514 nm und einer Laserleistung von 5 mW durchgeführt. Der Durchmesser des Laserfokus betrug ca. 1.2 µm. Die Detektion der Ramanspektren erfolgte mit einem Triple-Monochromator Spektrometer UHTS 300 WITec. Dieses wurde mit einer Quecksilber-Argon-Quelle kalibriert.

3 EGBNISSE UND DISKUSSION

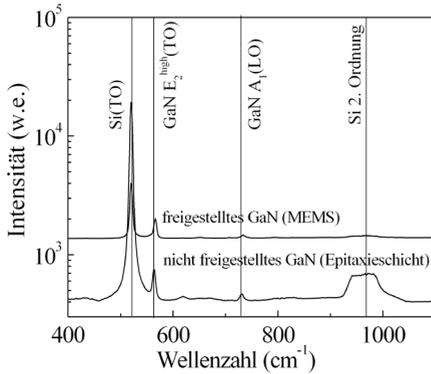


Bild 2: Ramanspektren einer GaN-Epitaxieschicht und einer GaN MEMS-Struktur.

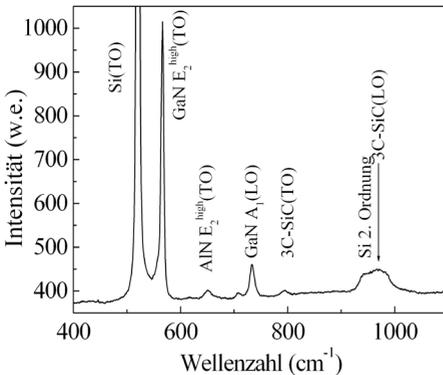


Bild 3: Ramanspektrum des 250 μm langen GaN Balkens.

Stellvertretend für die Ramanspektren aller Proben zeigt Bild 2 die Ramanspektren des nicht freigestellten GaN und einer freigestellten GaN MEMS-Struktur, die auf dem 3C-SiC(111)Si(111) Pseudosubstrat erzeugt wurden. Das Ramanspektrum der freigestellten GaN MEMS-Struktur wurde in der Mitte eines 250 μm langen Balkens aufgenommen. Es sind deutlich die Ramansignaturen des Siliziums erster (Si(TO)) und zweiter Ordnung zu erkennen. Des Weiteren lassen sich im Spektrum die Ramanpeaks des epitaktischen GaN identifizieren. Die Phononenmoden des E₂^{high}(TO) Phonons liegen für nicht freigestelltes GaN bei 563.7 cm⁻¹ und für freigestelltes GaN bei 565.9 cm⁻¹. Für die A₁(LO) Phononenfrequenz ergeben sich entsprechend 731 und 733.4

cm⁻¹. Im Vergleich der ermittelten Phononenfrequenzen mit Werten des unverspannten GaN aus [6], die für die E₂^{high}(TO) Mode und die A₁(LO) bei 567.6 und 734.0 cm⁻¹ liegen, ergeben sich kleinere Wel-

lenzahlen für beide Gitterschwingungen im Vergleich zum unverspannten Zustand. Dies weist auf eine Zugverspannung der gewachsenen Schichten hin. Die Verschiebung zu höheren Phononenfrequenzen im Fall der freigestellten MEMS Struktur weist auf eine Verringerung der Zugverspannung in dieser hin.

In den Ramanspektren lassen sich noch weitere Frequenzen optischer Phononen nachweisen. Diese zeigt das Bild 3. Es konnten die Schwingungsfrequenzen der optischen Phononen des AlN ($E_2^{\text{high}}(\text{TO})$) und des 3C-SiC (3C-SiC(TO) und 3C-SiC(LO)), die Bestandteile des Schichtsystems sind, identifiziert werden. Sie weisen ebenfalls eine Rotverschiebung und damit Zugverspannung auf.

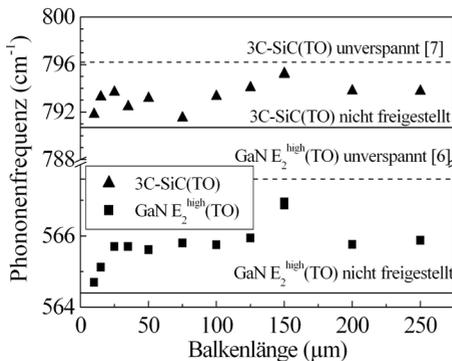


Bild 4: Abhängigkeit der in der Mitte der Balken gemessenen Phononenfrequenzen der GaN- und SiC-Schicht in der MEMS-Struktur von der Länge der zweiseitig eingespannten Balkens.

In Bild 4 ist die Abhängigkeit der Frequenzen der optischen Phononen für GaN und 3C-SiC dargestellt. Die gemessenen Phononenfrequenzen des 3C-SiC(TO) und des GaN transversalen optischen Phonons $E_2^{\text{high}}(\text{TO})$ zeigen mit steigender Balkenlänge eine Blauverschiebung. Dies ist auf eine Reduzierung der Zugverspannung in der freigestellten Balkenstruktur durch die Entkopplung des Balkens vom Substrat und dem dadurch entstandenen Frei-

heitsgrad für die Spannungsrelaxation zurück zu führen. Besonders stark ist dieser Effekt bei kurzen Balken ausgeprägt. Die hier demonstrierten Abhängigkeiten wurden auch für Mischkristalle der

Gruppe III-Nitride beobachtet, die epitaktisch auf 3C-SiC(111)/Si(111) Pseudosubstraten aufgewachsen wurden.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Epitaxieschichten der Gruppe III-Nitride, die auf Si(111) Substraten gewachsen wurden weisen Zugverspannungen auf. Dies ist für alle Schichten des Epitaxiesystems charakteristisch. In freigestellten MEMS-Strukturen tritt eine Relaxation dieser Zugverspannung auf. Die Relaxationsstärke ist abhängig von den Balkenlängen und wächst mit der Ausdehnung der freigestellten Struktur.

Danksagung

Die Autoren danken dem Thüringer Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kunst für die Unterstützung durch das Projekt USENEMS B714-0965 und R. Göckeritz bei der Unterstützung der Durchführung der Ramanmessungen an der Martin-Luther-Universität Halle.

Literatur

- [1] V. Cimalla, J. Pezoldt, O. Ambacher. Group III nitride and SiC based MEMS and NEMS: materials properties, technology and applications, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 6386-6434.
- [2] S.M. Spears. Material issues in microelectromechanical systems (MEMS), Acta Mater. **48** (2000) 179-196.
- [3] A.N. Cleland: Foundations of Nanomechanics: From Solid State Theory to Device Applications, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [4] A. Dadgar, A. Strittmatter, J. Bläsing, e.a. Metallorganic chemical vapour phase epitaxy on gallium-nitride on silicon, phys. stat. sol. (c) **0** (2003) 1583-1606.
- [5] Ch. Förster, V. Cimalla, O. Ambacher, J. Pezoldt. Mater. Sci. Forum **483-485** (2005) 201-204.
- [6] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, I.N. Goncharuk e.a. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN, Phys. Rev. B **58** (1998) 12899-12907.
- [7] D. Olego, M. Cardona, P. Vogl. Pressure dependence of the optical phonons and transverse effective charge in 3C-SiC, Phys. Rev. B **25** (1982) 3878-3888

FTIR-Ellipsometrie an Mischkristallen von Gruppe III-Nitriden

J. Pezoldt¹ und K. Tonisch²

¹ TU Ilmenau, Institut für Mikro- und Nanotechnologien MacroNano® und Institut für Mikro- und Nanoelektronik, Gustav Kirchhoffstr. 7, 98693 Ilmenau

² TU Ilmenau, Institut für Mikro- und Nanotechnologien MacroNano® und Institut für Physik, Gustav Kirchhoffstr. 5, 98693 Ilmenau

Abstract

FTIR-Ellipsometrie wird verwendet um den Verspannungszustand von Mischkristallen, die mit metallorganischer chemischer Dampfphasenabscheidung auf 3C-SiC(111)/Si(111) Pseudosubstraten gewachsen wurden, zu bestimmen. Es wird gezeigt, dass diese Methode eine alternative zur hochauflösenden Röntgenbeugung ist.

1 EINLEITUNG

In den Materialwissenschaften und den Werkstofftechnologien ist es von essentiellm Interesse die Eigenschaften von Materialien und Materialsystemen evaluieren zu können. Nur so ist es möglich neue Materialeigenschaften zu erschließen, sie nutzbar zu machen und die Qualität der erzeugten Stoffsysteme zu prüfen. Eine wichtige Voraussetzung, die diese Verfahren erfüllen müssen, um diesen Anforderungen zu genügen, ist die Möglichkeit einer zerstörungsfreien Durchführung des Untersuchungs- und Messvorganges. Weitere Anforderungen sind ein hinreichender Zeitaufwand, eine relative Einfachheit und niedrige Kosten des gewählten Verfahrens. Diese Anforderungen erfüllen optische Analysetechniken. Mit ihnen kann man die Bandstruktur, die Leitfähigkeit und die Verspannungszustände von Halbleitern bestimmen [1-3].

Die Materialien der Gruppe III-Nitride, mit ihrer Vielzahl von Anwendungsgebieten in der Elektronik, Optoelektronik, Mikromechanik und der Beleuchtungstechnik, sind eine wesentliche werkstoffliche Basis für die Verbesserung der Energieeffizienz unterschiedlicher Erzeugnisse. Mit der Forderung nach einer weiteren Kostenreduzierung des Herstellungsprozesses von Bauelementen aus Gruppe III-Nitriden rückt das Substratmaterial Silizium immer stärker in den Vordergrund. Die große Gitterfehlpassung und die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Gruppe III-Nitride und des Siliziums führen zu erheblichen Restverspannungen in den mit MOCVD epitaktisch gewachsenen Schichten [4]. Für die Prozessoptimierung ist es notwendig diese zerstörungsfrei messen zu können. Dies ermöglicht neben der Röntgenbeugung die Infrarotellipsometrie. Im Beitrag wird demonstriert, dass dieses Verfahren geeignet ist die Spannungszustände sowie die Zusammensetzung in Gruppe III-Nitridepitaxieschichten zu evaluieren. Die Ergebnisse der FTIR-Ellipsometrie werden mit denen der Röntgenbeugung verglichen.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Für die Epitaxie der undotierten Gruppe III-Nitridmischkristalle wurde eine AIX 200 RF Anlage der Firma Aixtron verwendet. Als Substrate fanden Si(111) Scheiben Verwendung, welche mit einer 50 nm 3C-SiC(111) Epitaxieschicht versehen waren. Die Siliziumkarbidepitaxie erfolgte mit einem Niederdruckepitaxieprozess bei 1050°C [5]. Als Precursor kamen Ethen und Silan zum Einsatz. Die Epitaxietemperatur der Gruppe III-Nitridmischkristalle betrug 1150°C. Sie wurden auf einer AlN Pufferschicht, die über eine Dicke von 100 nm verfügte und vor dem eigentlichen Epitaxieprozess in der MOCVD-Anlage auf dem 3C-SiC(111)/Si(111) Pseudosubstrat erzeugt wurde, durchgeführt.

Die Infrarotellipsometrie erfolgte mit einem Infrarotellipsometer SE 900 der Firma Sentech in einem Spektralbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} . Die spektrale Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Die Messungen wurden bei 60°, 65° und 70° durchgeführt. Die hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD) wurde mit Hilfe eines D8 Explorers der Firma Bruker durchgeführt.

3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In der Ellipsometrie werden die Winkel Ψ und Δ bestimmt. Diese Winkel sind mit der elliptischen Polarisation des Lichts verknüpft. Aus ihnen lässt sich das Verhältnis ρ der komplexen Reflexionskoeffizienten parallel R_p und senkrecht R_s zur Oberfläche ermitteln:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} .$$

Das Verhältnis ρ erlaubt, unter Berücksichtigung des Einfallswinkels ϕ , die Bestimmung der pseudodielektrischen Funktion ϵ_{pseudo} :

$$\epsilon_{pseudo} = \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \cdot \tan^2 \phi \cdot \frac{(1-\rho)^2}{(1+\rho)^2} .$$

Diese Größe beinhaltet die Information über das gesamte Schichtsystem im Bereich der Eindringtiefe des Lichts. Die Analyse dieser Funktion eröffnet die Möglichkeit die Material- und Grenzflächeneigenschaften zu bestimmen. Dazu muss ein geeignetes optisches Modell des Material- oder Schichtsystems erstellt werden. Im vorliegenden Fall wurde ein Vierschichtsystem mit den entsprechenden Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten gewählt. Es bestand aus einer Oberfläche, welche durch eine Effektivmediumschicht in der Bruggemannnäherung [6] beschrieben wurde, einer Gruppe III-Nitridmischkristallschicht, einer AlN-Schicht, einer 3C-SiC-Schicht sowie dem Substrat. Die Grenzflächen zwischen den einzel-

nen Schichten des Heteroepitaxiesystems wurden ebenfalls mit einem effektiven Medium in der Bruggemannnäherung modellhaft abgebildet. Die dielektrische Funktion der einzelnen Schichten wurde mit dem Produktansatz in der Form

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i,\infty} \frac{\omega^2 + i\gamma_{LO,i} + \omega_{LO,i}^2}{\omega^2 + i\gamma_{TO,i} + \omega_{TO,i}^2}$$

beschrieben. $\varepsilon_{i,\infty}$ ist die hochfrequente dielektrische Konstante. $\omega_{TO,i}$, $\omega_{LO,i}$, $\gamma_{TO,i}$ und $\gamma_{LO,i}$ sind die die Schwingungsfrequenzen und Verbreiterungen der transversalen und longitudinalen optischen Phononen.

Die Schwingungsfrequenzen der Phononen verschieben sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mischkristalls und der Restverspannung im Schichtsystem. Der Zusammenhang der Phononenpositionen von der Mischkristallzusammensetzung wurde anhand der Analyse der experimentellen Daten der Arbeiten [7-11] ermittelt. Innerhalb der Gültigkeit der Elastizitätstheorie, unter der Annahme isotroper Verspannungsverhältnisse in der Wachstumsebene, lässt sich die Verschiebung der Phononenfrequenz durch die existierenden Verzerrungen in x-Richtung ε_{xx} (in der Wachstumsebenen) und in z-Richtung ε_{zz} (senkrecht zur Wachstumsebene) durch folgenden Ausdruck ermitteln:

$$\Delta\omega = 2a_i \varepsilon_{xx} + b_i \varepsilon_{zz}.$$

a_i und b_i sind die Phononendeformationspotenziale. Die Phononendeformationspotenziale in Abhängigkeit von der Mischkristallzusammensetzung wurden unter Zuhilfenahme der experimentellen und theoretischen Daten der Arbeiten [12-14] und der Annahme der Gültigkeit des Vergardschen Gesetzes für diese Materialparameter berechnet. Außerdem gilt, unter Berücksichtigung der getätigten Annahmen im Rahmen der Elastizitätstheorie, folgende Beziehung zwischen den Gitterverzerrungen:

$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{xx} ,$$

wobei C_{ij} die Steifigkeitskonstanten sind. Diese Ausdrücke ermöglichen es aus der Phononenposition, unter Berücksichtigung der Verschiebung der Phononenfrequenz durch die Mischkristallkonzentration, die Gitterverzerrung und somit, bei Kenntnis der Elastizitätskonstanten, die Verspannung im Schichtsystem zu bestimmen. Unter Verwendung der Elastizitätskonstanten von GaN und AlN aus [14] und der Annahme der Gültigkeit der Vegardschen Regel wurden die Werte der Elastizitätskonstanten der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Mischkristalle ermittelt. Aus den Elastizitätskonstanten wurde der Youngsche Modul der Mischkristalle in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration bestimmt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

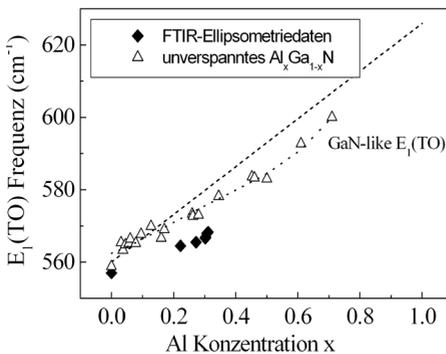


Bild 1: Abhängigkeit der gemessenen $E_1(\text{TO})$ Phononenposition von der Al-Konzentration im Vergleich zu unverspannten $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Mischkristallen.

In Bild 1 sind die Phononenfrequenzen der $E_1(\text{TO})$ Phononen in Abhängigkeit von der Al-Konzentration im $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristall im Vergleich zu den aus der Literatur [7-11] bekannten Werten für unverspanntes Material dargestellt. Die aus der Analyse der Ψ und Δ Spektren unter Zuhilfenahme des beschriebenen optischen Modells ermittelten Phononenpositionen der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Mischkristalle, die mit MOCVD auf den 3C-

SiC(111)/Si(111) Pseudosubstraten gewachsen wurden, sind im Vergleich zum unverspannten Material zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies bedeutet, dass diese heteroepitaxialen Schichtsysteme unabhängig von der Aluminiumkonzentration zugverspannt sind. Die Ursache dafür ist die Differenz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Siliziums und der Halbleiter mit großer Bandlücke (SiC und Gruppe III-Nitride).

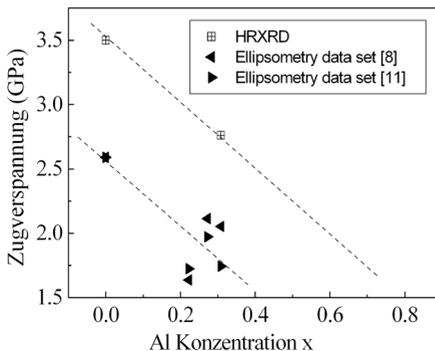


Bild 2: Verspannung als Funktion der Mischkristallzusammensetzung.

Es zeigt die Abhängigkeit der Restverspannungswerte in den $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Mischkristallen von der Mischkristallzusammensetzung für beide Messverfahren. Im untersuchten Konzentrationsbereich ergibt sich ein annähernder linearer Zusammenhang zwischen der Restverspannung in den Mischkristallen und dem Aluminiumgehalt in der Epitaxieschicht. Des Weiteren sinkt die Restverspannung mit zunehmender Aluminiumkonzentration. Daraus lässt sich ableiten, dass $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Mischkristalle geeignet sind die Restverspannungen im System Gruppe III-Nitride 3C-SiC(111)/Si(111) zu reduzieren.

Die Differenz zwischen den Spannungswerten, die mit HRXRD und FTIR-Ellipsometrie ermittelt wurden, ist darin zu sehen, dass die

Unter Verwendung der ermittelten Youngschen Module und dem Hookschen Gesetz wurde die Restverspannungen in den Epitaxieschichten berechnet. Dazu wurde einerseits, die durch HRXRD bestimmte Gitterverzerrung und andererseits, die durch FTIR-Ellipsometrie bestimmten Gitterverzerrungen verwendet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Bild 2 dargestellt. Es

Verzerrungsermittlung aus der Phononenverschiebung auf einem Model beruht, dass von rein biaxialer elastischer Verzerrung ausgeht. Es ist jedoch bekannt, dass in Gruppe III-Nitrid Epitaxieschichten auf Silizium für Schichtdicken unter 1 μm hydrostatische Druckkomponenten auftreten [15, 16]. Werden diese nicht berücksichtigt ergeben sich geringere berechneten Restverspannungswerte.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Fourier transformierte Infrarotellipsometrie ist ein Verfahren mit dem es möglich ist zerstörungsfrei strukturelle Eigenschaften von Materialien und Schichtsystemen zu erfassen. Die Grundlage dafür bildet die Bestimmung der Phononenposition. Sie erlaubt die Identifikation der vorliegenden Materialien sowie die quantitative Bestimmung des Spannungszustandes und stellt somit eine Alternative zur Röntgenbeugung dar.

Danksagung

Die Autoren danken dem Thüringer Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kunst für die Unterstützung durch das Projekt USENEMS B714-0965.

Literatur

- [1] S. Kumar, S. Pandey, S.K. Gupta e.a. Band structure and optical properties of hexagonal In-rich $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys, J. Phys. Condens Matter **23** (2012) 475810.
- [2] J. Pezoldt, Ch. Wang. Infrarotellipsometrie - ein Verfahren für die Materialcharakterisierung in Thüringer Werkstofftag 2004 - Vorträge und Poster, Schriftenreihe Werkstoffwissenschaften Bd. 18, Verlag Dr. Köster, Berlin, 2004.
- [3] J. Pezoldt, R. Nader, F. Niebelschütz e.a. Stress and stress monitoring in SiC-Si heterostructures, phys. stat. sol. (a) **205** (2008) 867-871.

- [4] H.F. Liu, S.B. Dolmar, L. Zhand e.a. Influence of stress on structural properties of AlGa_xN/GaN high electron mobility transistor layers grown on 150 mm diameter Si(111) substrate, *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 023510.
- [5] Ch. Förster, V. Cimalla, O. Ambacher, J. Pezoldt. *Mater. Sci. Forum* **483-485** (2005) 201-204.
- [6] D.A.G. Bruggeman. Berechnung verschiedener konstanten von heterogenen Substanzen: I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Ann. Phys. 5. Folge* **24** (1935) 636-664.
- [7] V.Yu. Davydov, I. Goncharuk, A. Smirnov e.a. Composition dependence of optical phonon energies and Raman line broadening in hexagonal Al_xGa_{1-x}N alloys, *Phys. Rev B* **65** (2002) 125203.
- [8] H. Grille, C. Schnittler, F. Bechstedt. Phonons in ternary group-III nitride alloys, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6091-6105.
- [9] M. Schubert, A. Kasic, T.E. Tiwald e.a. Optical phonons and free-carrier effects in MOVPE grown Al_xGa_{1-x}N measured by infrared ellipsometry, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4** (1999) 1-8.
- [10] K. Hayashi, K. Itoh, N. Sawaki e.a. Raman scattering in Al_xGa_{1-x}N alloys, *Solid State Comm.* **77** (1991) 115-118.
- [11] P. Wisniewski, W. Knap, J.P. Malzac e.a. Investigation of optically active E₁ transversal optic phonon modes in Al_xGa_{1-x}N layers deposited on 6H-SiC substrates using infrared reflectance, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1760-1762.
- [12] V.Yu. Davydov, N.S. Averkiev, I.N. Goncharuk e.a. Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 5097-5101.
- [13] V. Darakchieva, P.P. Paskov, T. Paskova e.a. Deformation potentials of the E₁(TO) mode in AlN, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2302-2304.
- [14] J.-M. Wagner, F. Bechstedt, *Properties of strained wurtzite GaN and AlN: Ab initio studies*, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 115202
- [15] A. Krost, A. Dadgar, J. Blasing e.a. Evolution of stress in GaN heteroepitaxy on AlN/Si(111): From hydrostatic compressive to biaxial tensile, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004), 3441-3443.
- [16] K. Tonisch, R. Benzig, G. Ecke, J. Pezoldt. AlGa_xN solid solution grown on 3C-SiC(111)/Si(111) pseudosubstrates, *Mater. Sci. Forum* **740-742** (2013) 103-106.

Bioaktive Glasfasern zur anisotropen Verstärkung von Kompositen zur Verwendung als Implantate

D. Groh, F. Döhler, D. S. Brauer

Friedrich-Schiller-Universität, Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Fraunhoferstr. 6, 07743 Jena

Abstract

Bioaktive Gläser sind amorphe keramische Materialien, die eine ausgezeichnete Biokompatibilität aufweisen und im Körper resorbiert werden. Neue Glaszusammensetzungen, die sich zu Fasern verarbeiten lassen, haben das Potential, als anisotrope verstärkende Füllstoffe in Verbundwerkstoffen eingesetzt zu werden. Solche Werkstoffe aus bioaktiven Glasfasern und resorbierbaren Polymeren (z.B. Polylactiden) könnten metallische Implantate für die Fixierung von Knochenfrakturen ersetzen, da sie nach der Knochenheilung nicht wieder operativ entfernt werden müssen sondern im Körper resorbiert werden. In Anbetracht der langen Tradition der Glasforschung und –herstellung in Thüringen sind solche Materialien potentiell für die örtliche Wirtschaft und Forschung von großer Bedeutung.

1 EINLEITUNG

In Thüringen existiert eine lange Tradition der Glasforschung und Entwicklung. Glas ist etabliert in der Architektur, der Nachrichtentechnik, Kunst, im Alltag und vielen anderen Bereichen, und üblicherweise verbinden wir den Werkstoff Glas mit einem harten, unlöslichen und inerten Material. Seit wenigen Jahrzehnten wird Glas jedoch auch sehr erfolgreich in der Medizin eingesetzt. Spezielle Gläser, sogenannte "bioaktive Gläser" helfen, beschädigten Kno-

chen zu regenerieren, indem sie Knochendefekte überbrücken, sich im Laufe der Zeit kontrolliert auflösen, und dabei Phosphate, Silizium, Calcium oder Natrium freisetzen, also Substanzen die natürlich im menschlichen Körper vorkommen [1]. Dabei bilden sie das Knochenmineral Apatit und tragen somit dazu bei, den Knochendefekt wieder mit gesundem, natürlichen Knochen auszufüllen. Bioglass® 45S5 ist seit den 80er Jahren für klinische Anwendungen im Menschen zugelassen, allerdings findet es bisher nur in Form kleiner Partikel (Pulver oder Granulat) Anwendung.

Knochenfrakturen werden häufig mittels metallischer Implantate (Schrauben, Nägel oder Platten) stabilisiert [2]. In vielen Fällen müssen diese Implantate nach der Knochenheilung wieder operativ entfernt werden, was mit einer zusätzlichen Belastung der Patienten, der Gefahr von Infektionen und hohen Kosten verbunden ist. Resorbierbare Biomaterialien, die während der Heilung durch natives Knochengewebe ersetzt werden, können hier Abhilfe schaffen. Resorbierbare Polymere (z.B. Polylactide) werden bereits als temporäre Implantatmaterialien zur Stabilisierung von Knochenfrakturen eingesetzt [2], allerdings besitzen sie eine begrenzte mechanische Stabilität. Eine Möglichkeit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist die Herstellung von Verbundwerkstoffen oder Kompositen, in denen die Polymere mit anorganischen resorbierbaren Füllstoffen verstärkt werden. Besonders eine anisotrope Verstärkung mit bioaktiven Glasfasern wäre geeignet, die mechanischen Eigenschaften deutlich zu verbessern.

Da konventionelle bioaktive Gläser (z.B. Bioglass® 45S5) eine hohe Kristallisationsanfälligkeit der Schmelze aufweisen und sich dadurch nur bedingt zur Herstellung von Glasfasern eignen, müssen neue bioaktive Gläser entwickelt werden, die sich zu Fasern verarbeiten lassen ohne dabei zu kristallisieren, und gleichzeitig eine ausgezeichnete Bioaktivität aufweisen.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Drei verschiedene bioaktive Gläser, das Standardglas Bioglass® 45S5 sowie zwei neue Gläser (Tabelle 1) wurden in einem Schmelzverfahren hergestellt.

Tabelle 1: Glaszusammensetzungen (mol%)

	SiO₂	P₂O₅	CaO	Na₂O	K₂O
Bioglass®	46.1	2.6	26.9	24.3	-
Glas A	46.1	2.6	37.6	6.8	6.8
Glas B	49.5	1.1	36.3	6.6	6.6

Temperaturverhalten und Viskosität der Gläser wurden charakterisiert. Zusätzlich wurde das Verhalten der Gläser in Tris-Pufferlösung untersucht, um zu sehen, ob sie Apatit bilden. Außerdem wurden aus Stäben Fasern gezogen.

3 ERGEBNISSE

Bioglass® 45S5 kristallisiert im für das Faserziehen geeigneten Viskositäts- und Temperaturbereich, was seine Anwendung zum Faserziehen stark einschränkt (Abb. 1 oben links). Glas A zeigt im Vergleich eine deutlich verminderte Tendenz zur Kristallisation, allerdings finden sich auch hier noch schwache Kristallisationspeaks im geeigneten Temperaturbereich (Abb. 1 oben rechts). Glas B zeigt hingegen keine ausgeprägten Kristallisationspeaks (Abb. 1 unten links), und keine Tendenz zur Kristallisation im Temperaturbereich zum Faserziehen.

Aus den Gläsern A und B konnten erfolgreich Stäbe gegossen und Glasfasern gezogen werden (Abb. 2).

Alle Gläser bildeten innerhalb eines Tages in Lösung Apatit (Abb. 1 unten rechts), was darauf hindeutet, dass ihre Bioaktivität vergleichbar ist.

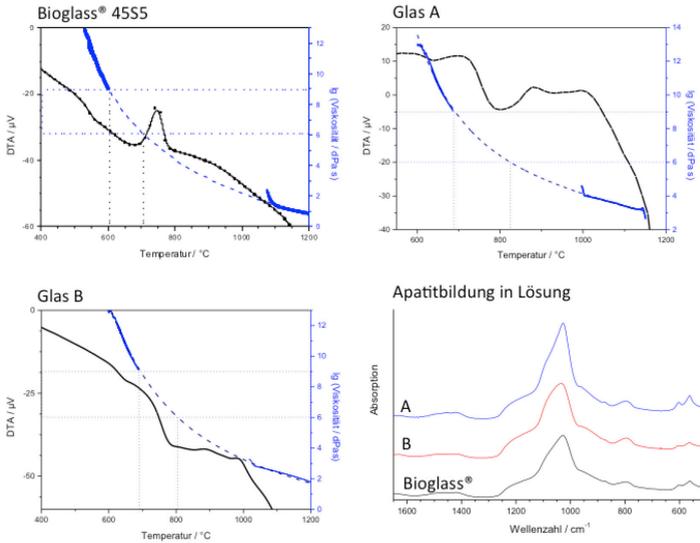


Abb. 1: Viskosität (blau) und Temperaturverhalten (schwarz) der Gläser Bioglass® 45S5, A und B, sowie FTIR-Spektren nach 1 Tag in Tris-Pufferlösung, die Apatitbildung zeigen (unten rechts).

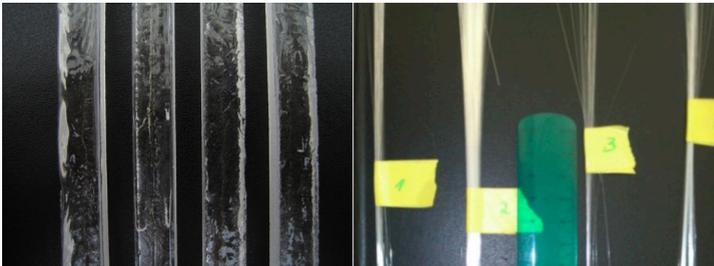


Abb. 2: Stäbe (links) und bioaktive Glasfasern (rechts) aus Gläsern A und B.

4 DISKUSSION

Bioaktive Gläser enthalten hohe Anteile an Netzwerkwandlern (z.B. Natrium- oder Calciumoxid). Dies erlaubt die Abbaubarkeit im menschlichen Körper, macht die Gläser jedoch auch anfällig für Kristallisation. Kristallisation ist unerwünscht, da es die Verarbeitbarkeit (z.B. das Ziehen von Fasern) der Gläser einschränkt und die Bioaktivität reduzieren kann. Ein optimales bioaktives Glas für die Herstellung von Glasfasern vereint eine gute Verarbeitbarkeit der Schmelze (d.h. geringe Kristallisationsanfälligkeit im geeigneten Viskositätsbereich) mit einer Bioaktivität und Biokompatibilität vergleichbar zu der von Bioglass® 45S5.

Es wurden zwei neue bioaktive Gläser hergestellt und mit dem Standard Bioglass® 45S5 verglichen. Die neuen Gläser zeigten ein für das Faserziehen geeigneteres Temperatur- und Viskositätsverhalten als Bioglass® 45S5, und ein erster Versuch deutet an, dass die Bioaktivität vergleichbar ist. Dennoch sind weitere Arbeiten nötig, um die Kristallisationstendenz weiter zu vermindern und die Bioaktivität detaillierter zu charakterisieren.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Resorbierbare anisotrop-verstärkte Werkstoffe sind von großem Interesse für die Medizin, da sie Knochenfrakturen überbrücken können, aber keine zweite Operation nötig ist, um die Materialien zu entfernen. Bioaktive Gläser, die sich zu Fasern verarbeiten lassen, sind hierfür von großem Interesse, da sie für den Menschen sehr gut verträglich sind. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich die Kristallisationsanfälligkeit der Gläser gut kontrollieren lässt, ohne ihre Bioaktivität merklich einzuschränken. Sowohl bioaktive Gläser als auch Komposite für medizinische Anwendungen sind von Interesse für die Thüringer Industrie und Forschung, und neue Entwicklungen in diesem Gebiet sind von großer Bedeutung in unserer alternden Gesellschaft.

Danksagung

Finanziert durch die Carl-Zeiss-Stiftung.

Literatur

- [1] J. R. Jones: Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 4457-4486.
- [2] B. D. Ratner. *Biomaterials science*. Academic Press, San Diego 1996.

Einfluss intermetallischer Phasen auf die Langzeitstabilität von Kupfer-Aluminium-Kontakten

Jean Pierre Bergmann¹, Franziska Petzoldt¹, Stefan Schneider¹

¹ TU Ilmenau – Ilmenauer Fertigungstechnik, Gustav-Kirchhofplatz 2, 98693 Ilmenau

Kurzfassung

Die Verbindung von Kupfer mit Aluminium ist eine sowohl bei elektronischen als auch energietechnischen Anwendungen immer wieder vorkommende Mischverbindung, da, zumeist aus Kostengründen aber auch, bei mobilen Anwendungen, aus Gewichtsgründen, Kupfer durch das billigere und leichtere Aluminium ersetzt wird. Nachteilig für die Mischverbindung Cu/Al ist, dass es, abhängig von der Belastung mittels Einsatztemperatur und Stromfluss, durch Diffusionsprozesse zur Bildung verschiedener intermetallischer Phasen (IMP) innerhalb der Verbindung kommt. Diese sind vor allem durch hohe Härten, und damit verbunden auch einer kritischen Sprödigkeit, und erhöhten spezifischen elektrischen Widerstände gekennzeichnet.

Zur Untersuchung, inwiefern sich diese intermetallischen Phasen über die Bauteillebensdauer auswirken, wurden Cu/Al-Mischverbindungen bei 155°C in Normalatmosphäre bis zu 3000 h ausgelagert. An den Proben wurde die Veränderung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit zur Auslagerungsdauer und das Wachstum der IMP dokumentiert. Die Ergebnisse werden im folgenden Beitrag vorgestellt.

1 EINLEITUNG

Kupfer ist aufgrund seiner sehr guten elektrischen Leitfähigkeit der am häufigsten verwendete Werkstoff im Bereich der elektrischen Leiter und Kontaktierungen. Kostendruck und Leichtbau, vor allem im Automobilbereich, führen jedoch zu einer zunehmenden Substitution von Kupfer durch das wesentlich leichtere und zudem auch billigere Aluminium. Dies wird besonders deutlich, betrachtet man das Gewichtsverhältnis beider Werkstoffe bei gleichem Leitwert bzw. das Kostenverhältnis bei gleicher Strombeständigkeit.[1] Aus technologischen Gründen ist es jedoch oftmals nicht möglich Kupfer komplett zu ersetzen, so dass es häufig an der Schnittstelle zwischen elektrischem Leiter und Hauptbaugruppe zu einer Bimetallverbindung aus Cu/Al kommt. Problematisch ist dabei, dass das Zustandsdiagramm Cu/Al eine Vielzahl spröder IMPs aufweist. Bilden sich diese innerhalb der Kontaktierungsstelle, so setzen sie nicht nur die Verbindungsfestigkeit herab, sondern besitzen auch im Vergleich zu den Grundwerkstoffen einen deutlich höheren spezifischen Widerstand, vgl. Bild 1.

Phase	Cu [wt%]	Al [wt%]	Härte [HV]	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]
Cu	100	0	100	1.75
γ_1 Cu ₉ Al ₄	80	20	1050	14.2
δ Cu ₃ Al ₂	78	22	180	13.4
ζ_2 Cu ₄ Al ₃	75	25	624	12.2
η_2 CuAl	70	30	648	11.4
θ CuAl ₂	55	45	413	8.0
Al	0	100	60	2.9

Bild 1: ausgewählte Eigenschaften der IMPs [2]

Stoffschlüssige Fügeverfahren, wie das Ultraschallschweißen, ermöglichen es Kupfer mit Aluminium zu fügen und die Ausbildung von IMPs dabei weitestgehend zu minimieren. Jedoch stellt sich die Frage nach der Langzeitstabilität der Verbindung im Sinne des Beibe-

haltens der Eigenschaften nach dem Fügen. Wird die Verbindung im Einsatzfall erhöhten Temperaturen ausgesetzt, kommt es zur Alterung aufgrund von Interdiffusions- und Korrosionsprozessen. Langzeitauslagerungen an geschraubten Stromschielen verdeutlichen, dass schon bei Temperaturen oberhalb von 100°C Diffusionsprozesse zur Bildung IMPs führen. [3, 4] Dadurch erhöht sich der Übergangswiderstand der Verbindung, was wiederum bei einer gleichzeitigen Bestromung zu einer zusätzlichen Erwärmung im Bereich der Fügestelle beiträgt.

Über die Langzeiteigenschaften von stoffschlüssig gefügten Cu/Al-Verbindungen können bisher nur wenige Aussagen getroffen werden. Die Untersuchungen beschränken sich meist auf das Wachstum und die Identifikation der IMPs. Die Auswirkungen auf den Übergangswiderstand der Verbindung, als entscheidendes Bewertungskriterium einer elektrischen Verbindung werden dabei jedoch nicht betrachtet.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Für die Auslagerungsversuche wurden 0,2mm dicke Kupfer- und Aluminiumfolienstreifen mittels eines torsionalen Ultraschallschweißverfahrens der Fa. Telsonic gefügt. Die Folien wurden dazu in 15mm breite Streifen getrennt und im Überlappstoß mit einer quadratischen Sonotrodenform (4*4 mm) geschweißt. Anschließend wurden die Proben im Wärmeschrank bei $155 \pm 5^\circ\text{C}$ über 2880 h in Normalatmosphäre ausgelagert. In regelmäßigen Abständen von 240 h wurden 10 Proben entnommen, deren elektrischer Widerstand bestimmt und im Anschluss daran metallografisch die Fügezone betrachtet, um das Wachstum möglicher IMPs zu dokumentieren. Die Auswertung der Schlitze und Vermessung der IMPs erfolgte am Auflichtmikroskop AxioScope.A1 der Fa. Zeiss und zur besseren Identifikation am Philips FEI-REM XL 30 mit EDX.

Die Ermittlung des elektrischen Widerstandes erfolgte nach dem Prinzip der Vierleiterschaltung. Aufgrund der erwarteten sehr geringen elektrischen Widerstände im $\mu\Omega$ -Bereich bedarf es zur Messung der auftretenden Spannungen einer hochauflösenden A/D-Wandlerkarte (CS5532) mit rauscharmen Vorverstärker und präziser Referenzspannung. Softwareseitig erfolgt eine Mittelung aus 8 gewandelten Spannungswerten, um etwaige Schwankungen zu kompensieren.

3 ERGEBNISSE

Die Verbindung erreichte zum Zeitpunkt $t=0$ (d.h. unmittelbar nach dem Schweißprozess) einen spez. Widerstand von $0,0456 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$. Zum Ende des Untersuchungszeitraumes von 2880 h stieg der spez. Widerstand auf einen Wert von $0,0471 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$, was einer Widerstandserhöhung von 3,4 % entspricht. Im gleichen Zeitraum stieg der spez. Widerstand der Grundmaterialien lediglich um 0,8 % (Cu) bzw. 0,4 % (Al).

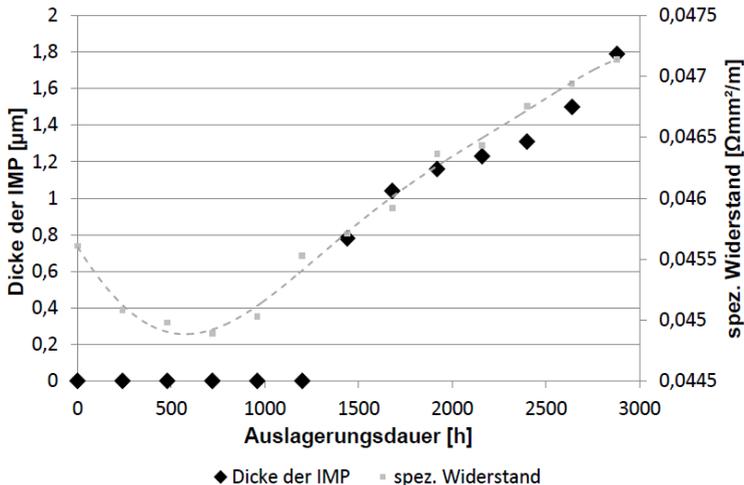


Bild 2: Wachstum der IMPs und Entwicklung des spez. Widerstandes US-geschweißter Proben über die Auslagerungsdauer

Betrachtet man den Verlauf des spez. Widerstandes in Bild 2, so ist auffällig, dass der Widerstand nicht wie erwartet von Beginn an steigt, sondern im 1. Drittel des Untersuchungszeitraumes fällt und sich erst nach 720 h eine kontinuierlich ansteigende Tendenz ergibt. Mit Hilfe der mikroskopischen Auswertung lässt sich dies vor allem mit einem Schließen noch vorhandener Fehlstellen in der Fügezone aufgrund von Diffusions- und Kriechprozessen und damit einer Vergrößerung der zur Stromleitung zur Verfügung stehenden Fläche begründen. Zudem ist es möglich, dass die mit dem Ultraschallfügeprozess einhergehenden hohen Verformungsraten die Leitfähigkeit der Verbindung herabsetzten. Erholungs- und Rekristallisationsprozesse führen zum Abbau dieser Spannungen, wodurch es durchaus zu einem anfänglichen Widerstandsabfall kommen kann.

Die mikroskopische Vermessung (vgl. Bild 2) des sich bildenden intermetallischen Phasensaums bestätigt die Entwicklung des spez. Widerstandes. Eine Diffusionszone mit einem Wert null in Bild 2 verdeutlicht lediglich, dass diese nicht mit den angesetzten Untersuchungsmethoden detektierbar ist. An den ultraschallgeschweißten Cu/Al-Proben im Ausgangszustand konnten weder im Licht noch im Elektronenmikroskop IMPs nachgewiesen werden. Erst bei einer Auslagerung von mehr als 1200 h bei $155 \pm 5^\circ\text{C}$ konnte eine Diffusionszone detektiert werden. Im Verlauf der Widerstandsentwicklung ist dieser Moment durch einen sprunghaften Anstieg des spez. Widerstandes um 1,1% gekennzeichnet. Im letzten Drittel des Untersuchungszeitraumes stellt sich ein relativ konstantes Phasenwachstum mit durchschnittlich $5,8 \cdot 10^{-4} \mu\text{m/h}$ Schichtdickenzunahme ein.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die Auswertung der Widerstandsentwicklung bei $155 \pm 5^\circ\text{C}$ über längere Zeiträume zeigt deutlich, dass der elektrische Widerstand einer Cu/Al-Kontaktierung aufgrund verschiedener Alterungsvorgänge steigt. Die Untersuchungen belegen, dass auch bei den

relativ geringen Temperaturen Interdiffusionsvorgänge an der Grenzfläche von Cu/Al zur Ausbildung von IMPs führen. Die Bildung von IMPs innerhalb einer Fügeverbindung wird als kritisch betrachtet, da die IMPs aufgrund ihrer, von den Grundwerkstoffen stark abweichenden, physikalischen Eigenschaften (hohe Härten, geringe Ausdehnungskoeffizienten, etc.) die Verbindungsfestigkeit herabsetzen. Im Fall der elektrischen Leiter kommt hinzu, dass der höhere spezifische elektrische Widerstand der intermetallischen Phase bei Stromfluss zu einer zusätzlichen Wärmequelle direkt innerhalb der Grenzfläche führt. Dadurch wird die Alterung aufgrund von Interdiffusion und intermetallischer Phasenbildung unvermeidlich. Unter Realbedingungen, d.h. bei elektrischem Stromfluss, korrosivem Angriff und thermo-mechanischen Wechselbelastungen, ist davon auszugehen, dass zusätzliche Alterungsprozesse wie z.B. Elektromigrationsprozesse und Reibkorrosion das Wachstum von Fremd- und intermetallischen Schichten und somit den Verbindungswiderstand beschleunigen.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Herrn A. Schneider und der Fa. Telsonic für die Unterstützung bei der Herstellung der ultraschallgeschweißten Proben.

Literatur

- [1] Großmann, S.; Löbl, H.; Schlegel, S.: Erfahrungen zum Langzeitverhalten von Aluminium-Verbindungen in Starkstromanlagen; 21. Albert-Keil-Kontaktseminar 2011, Karlsruhe; pp 129-135
- [2] M. Braunovic; V. V. Konchits; N. K. Myshkin, „Electrical contacts, fundamentals, applications and technology“, CRC Press (2007)
- [3] Schneider, R.; Löbl, H.; Großmann, S. Schoenemann, T., Holdis, M.: Langzeitverhalten von Aluminium-Kupfer-Verbindungen in der Elektroenergietechnik; Metall 63 (2009); pp 591-594
- [4] F. Blumenroth; N. Lücke; S. Schlegel; S. Großmann, „Untersuchungen zum Langzeitverhalten von ruhenden Verbindungen in der Elektroenergietechnik, 21. Fachtagung Albert-Keil-Kontaktseminar (2011), S. 129-135

Perspektiven und Zukunftspotenziale der Fest-Phasen-Fügeverfahren

Jean Pierre Bergmann

Technische Universität Ilmenau – Fachgebiet Fertigungstechnik, Neuhaus 1,
98693 Ilmenau

Abstract

Betrachtet man die Entwicklung des Produktionsumfeldes in den kommenden 20 Jahren, insbesondere unter Berücksichtigung der zunehmenden Urbanisierung und der gestiegenen Forderung an Emissionsfreiheit und ressourcenbezogenen Effizienz, dann nehmen Fügeverfahren im Montagezyklus eine herausragende Stellung ein. Eine Herausforderung, die jedoch prägend für die Fügetechnik ist, ist das Verbinden unterschiedlicher Werkstoffe und Werkstoffklassen zueinander. Unterschiedliche Schmelztemperaturen, die Überhitzung der einzelnen Partner etc. stellen heutzutage hier Grenzen dar. Pressschweißverfahren (Fest-Phasen-Fügeverfahren) bieten an dieser Stelle einen Lösungsweg an, um zum einen bei niedrigen Temperaturen und zum anderen bei reduzierten Emissionen zu fügen. Ausschlaggebend sind hierbei die Steuerung und die Kontrolle der Diffusionsbedingungen an der Grenzfläche zwischen den Fügepartnern. Diffusion ist grundsätzlich von Zeit und Temperatur geprägt, wobei Diffusion auch von dem Aktivierungszustand, d. h. von der notwendigen Energie, Atome im Gitter in Bewegung zu setzen, gekennzeichnet ist. Im Rahmen des Vortrages werden konzeptionelle Möglichkeiten erläutert sowie experimentelle Ergebnisse dargestellt.

1 EINLEITUNG

Pressschweißverfahren (Fest-Phasen-Fügeverfahren) zeichnen sich dadurch aus, dass diese das Fügen bei niedrigen Temperaturen unterhalb der Liquidustemperatur erlauben. Somit können beispielsweise Emissionen und Energieaufwand eingeschränkt und reduziert werden. Ausschlaggebend bei der Führung von Pressschweißverfahren ist das Steuern der Diffusionsbedingungen an der Grenzfläche zwischen den Fügepartnern. Diffusion ist grundsätzlich von Zeit und Temperatur geprägt, wobei Diffusion auch von dem Aktivierungszustand, d. h. von der notwendigen Energie, Atome im Gitter in Bewegung zu setzen gekennzeichnet ist. Die Aktivierungsenergie ist an dieser Stelle ein Material-, aber insbesondere ein Materialzustandskennwert. Gelingt es, die Aktivierungsenergie zu verringern, können Fest-Phasen-Fügeverfahren in kurzer Zeit und unter normalen Bedingungen durchgeführt werden.

2 DARSTELLUNG UND AUSGEWÄHLTE BEISPIELE

Der idealisierte Wunsch in der Fügechnik ist es, stoffschlüssige, hochfeste Verbindungen bei geringer Erwärmung, ohne Zusatzstoffe und bei geringem Energieeinsatz durchzuführen. Setzt man beispielsweise beim Schweißen von metallischen Werkstoffen voraus, dass die notwendige Energie letztendlich mit der zu erreichenden Temperatur direkt in Relation steht, dann ist es eindeutig, dass mit niedrigen Temperaturen auch von einem geringen Energieverbrauch auszugehen ist. Unter diesem Gesichtspunkt bieten Pressschweißverfahren einen Ansatz, ressourceneffiziente Fügeverfahren zu entwickeln bzw. in die industrielle Produktion umzusetzen. Interessante Ergebnisse und Betrachtungen liefert dazu der Bericht des im Jahre 2012 abgeschlossenen BMBF Vorhabens „Enerweld“ ([1]).

Das Herstellen einer stoffschlüssigen Verbindung zwischen metallischen Werkstoffen setzt voraus, dass Diffusion (Bild 1) über die ehemalige Grenzfläche der Fügepartner erfolgt. An dieser Stelle werden eventuelle Wasserstoffbrücken bzw. Van-der-Waals Kräfte vernachlässigt.

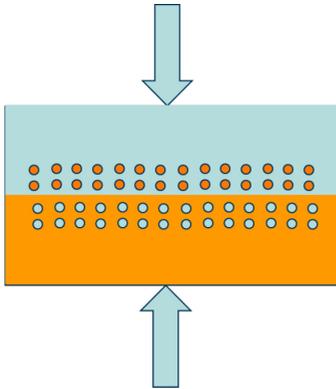


Bild 1: Idealvorstellung

Die Diffusion von Atomen in metallischen Werkstoffen ist nach dem Fick'schen Gesetz von Zeit, Temperatur und Aktivierungsenergie abhängig. Betrachtet man das Diffusionsschweißen als ein Referenzverfahren für das Pressschweißen, dann ist zumindest die Abhängigkeit von Zeit und Temperatur eindeutig. Hier werden beispielsweise metallische Werkstoffe auf Temperaturen über 0,6 - 0,8 der Schmelztemperatur erhitzt und über einen Zeitraum von mehreren Minuten bis zu Stunden bei der Temperatur

gehalten. Das Ergebnis ist eine stoffschlüssige Verbindung, wobei bei artgleichen Verbindungen ein Kornwachstum über die Grenzfläche hinaus zu beobachten ist.

Die Aktivierungsenergie stellt die notwendigen Energie dar, um ein Atom aus dem Gitter zu lösen, so dass dieses diffundieren, also sich bewegen, kann. Diffusion erfolgt über Platzwechsel der Atome im Gitter. Diese erfolgt bevorzugt durch Pfade an der Oberfläche, an der Korngrenze und zum Schluss über Volumendiffusion.

Gelingt es, die Aktivierungsenergie abzusenken, dann können Zeit und Temperatur für das Diffusionsschweißen und somit für das Pressschweißen reduziert werden. Eine Verringerung der Korngröße kann beispielsweise über Rekristallisation nach einer starken Umformung erfolgen. In der Literatur wird hier beispielsweise von ECAP

oder FSP berichtet, bei dem es gelingt, die Korngröße metallischer Werkstoffe bei hohem Umformgrad und hoher Dehnrate weit unter $1\ \mu\text{m}$ zu reduzieren. Bei ECAP berichtet [2], dass für AZ31 die Korngröße von $150\ \mu\text{m}$ bis unterhalb $1\ \mu\text{m}$ reduziert wird. Von hohem Interesse ist die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten. So berichten Perevezentsev ([3]) und Sauvage ([4]) von einer Zunahme des Diffusionskoeffizienten für Nickel, was auf sogenannte instabile Korngrenzen zurückzuführen ist.

Für die Auslegung eines Fügeprozesses ist es aus den genannten Gründen daher notwendig, Bedingungen für eine beschleunigte Diffusion zu schaffen. Roos ([5]) berichtet in seiner Dissertation über eine neuartige Verfahrensweise zum Fügen durch Reibung. Dabei wird ein rotierendes Werkzeug auf das Blech geführt, durch die Reibung erfolgt das Aufheizen des Werkstoffes und gleichzeitig wird das Material einer starken Umformung unter hoher Dehnrate unterstellt. Das Werkzeug dringt dabei nur geringfügig (bis $100\ \mu\text{m}$) und den Werkstoff ein.

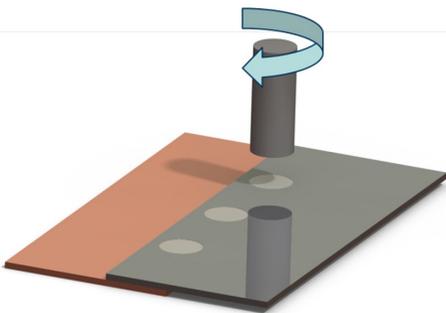
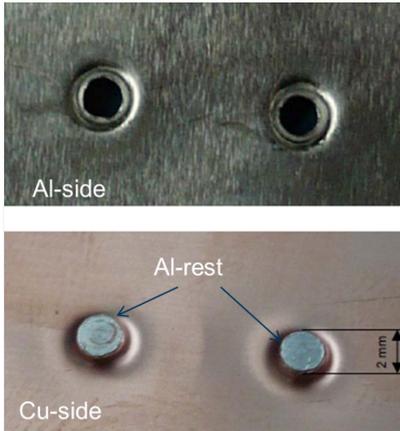


Bild 2: Prinzipielle Anordnung und Funktionsweise des Schulterreibschweißens.

In [6] werden hierzu Ergebnisse zum Schulterreibschweißen (Bild 2) von Aluminium mit Kupfer verdeutlicht. Dabei gelingt es, bei sehr kurzen Zeiten ($< 1,5$ Sekunden) stoffschlüssige Verbindungen herzustellen. Das Versagen der Verbindung ist in Bild 3 veranschaulicht. Dabei ist ein typisches Ausknöpfen in Aluminium zu beobachten. Weitere Untersuchungen

belegen, dass diese Vorgehensweise auch zum Fügen von hochfesten Stählen mit Aluminiumlegierungen eingesetzt werden kann.



Eine Unterstützung der Diffusion durch Umformung ist somit als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen.

Diffusion endet jedoch nicht nach dem Schweißen selbst und schreitet im Einsatz fort. Dieses Verhalten ist im Hinblick auf das Langzeitverhalten zu berücksichtigen.

Bild 3: Versagen einer Cu/Al Verbindung [6].

3 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des Beitrages hat der Autor den Schwerpunkt auf die Möglichkeiten des Diffusionsschweißens, insbesondere unter veränderten Bedingungen, welche die Diffusion beschleunigen, gesetzt. Die Überlagerung einer starken Umformung bei hohen Dehnraten mit einer Temperaturerhöhung werden in der Literatur als Voraussetzung für eine erhöhte Diffusivität vorgestellt. Die Übertragung dieser Erkenntnisse und die Voraussetzung industriereifer fertigungstechnischer Prozesse steht als Aufgabe für die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der kommenden Jahre fest.

Literatur

- [1] Goecke, S. Krautwald, A.: Effiziente thermische Fügeverfahren. Abschlussbericht des gleichnamigen BMBF-Vorhaben, (2012).
- [2] He, Y.; Gao, F.; Song, B.; Fu, R.; Wu, G.; Li, J.; Jiang, L.: Grain refinement of magnesium alloys by conform: a continuous severe plastic deformation route? Material Science Forum, Bd. 706-709, (2012), 1781-1786
- [3] Perevezentsev, V.N.; Pupynin, A.S.; Svirina J.V.: Analysis of intergranular deformation influence on the grain boundary diffusive properties. Materials Science and Engineering, A410, (2005), 273-276
- [4] Sauvage, X.; Wilde, G.; Divinski, S.V.; Horita, Z.; Valiev, R.Z.: Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena. Materials Science and Engineering, A 540, (2012), 1– 12
- [5] Roos, A.: Grundlegende Untersuchung über ein neues Schweißverfahren namens HFDB (Hybrid Friction Diffusion Bonding). Dissertation TU Ilmenau, (2010)
- [6] Bergmann, J.P.; Petzoldt, F.: Möglichkeiten und Perspektiven zum stoffschlüssigen Fügen von Kupfer mit Aluminium Verbindungen durch Pressschweißverfahren. DVS Berichtsband 275, (2011), 97-101

Integration keramischer Funktionswerkstoffe in LTCC-Multilayer-Module

J. Töpfer¹, T. Reimann¹, S. Bierlich¹, R. Löhnert¹, S. Barth²,
B. Capraro², H. Bartsch³ und J. Müller³

¹ Ernst-Abbe-Fachhochschule Jena, FB SciTec, Carl-Zeiss-Promenade 2, 07745 Jena

² Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, M.-Faraday-Str. 1, 07629 Hermsdorf

³ Technische Universität Ilmenau, Inst. Für Mikro- und Nanotechnologien, G.-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

Abstract

Keramische Multilayer Boards, hergestellt in der Low Temperature Ceramic Cofiring (LTCC) Technologie, haben zahlreiche Applikationsfelder in der Elektronik und Kommunikationstechnologie erobert. Zur weiteren Miniaturisierung und Erhöhung der Integrationsdichte werden zunehmend komplexere LTCC Module mit integrierten Funktionalitäten eingesetzt. Dazu werden die passiven Komponenten als vergrabene Bauelemente in die keramische 3D Multilayer-Architektur integriert.

Die Integration funktionskeramischer Schichten in den LTCC Mehrlagenaufbau erfordert die Anpassung des Schwindungs- und Sinterverhaltens sowie der thermischen Dehnung der Funktions- und LTCC-Basiswerkstoffe. Weiterhin wird chemische Kompatibilität vorausgesetzt, da Reaktionen oder signifikante Diffusionsprozesse an der Grenzfläche zwischen Funktionsmaterial und LTCC-Basiswerkstoff die Funktionalität des Bauelements beeinträchtigen. Der Einsatz von Silber als Leiterbahnmateriale bedingt eine Cofiring-Temperatur von $T \leq 900$ °C. Zur Gewährleistung hinreichender Verdichtung und der Ausbildung einer geeigneten Mikrostruktur werden sinter-aktive Pulver der keramischen Funktionswerkstoffe eingesetzt. Zusätzlich werden

Additive verwendet, die über Flüssigphasensintern die Ausbildung dichter keramischer Funktionsschichten ermöglichen. Im Beitrag berichten wir über die Integration von Funktionsmaterialien in LTCC Module: (i) dielektrische Funktionsschichten aus $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{TiO}_3$ und $\text{CaCu}_3\text{T}_4\text{O}_{12}$ für Kondensatorfunktionen, (ii) Ni-Mn-Spinelle als NTC Thermistorwerkstoffe und (iii) hexagonale Co_2Y - bzw. M-Ferrite als induktive Bauelemente.

1 EINLEITUNG

Im Rahmen des Forschungsprojektes KERFUNMAT wurden neuartige Funktionskeramiken für die Integration von induktiven, kapazitiven und Widerstandsfunktionalitäten in LTCC (Low Temperature Ceramic Cofiring) Mehrlagenschaltungen entwickelt. Die Entwicklung hatte das Ziel, keramische Multilagenbauelemente weiter zu miniaturisieren und zusätzliche Funktionsschichten zu integrieren.

Um die Integration in LTCC-Module zu ermöglichen, wurden zunächst Funktionskeramiken entwickelt werden, die bereits bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ hinreichend dicht sinterten und dabei die geforderten Funktionseigenschaften aufweisen. Außerdem ist es notwendig, im Hinblick auf die Kombination verschiedener Funktionskeramiken mit Basistapes das Sinter- und thermische Ausdehnungsverhalten aufeinander abzustimmen. Darüber hinaus muss die chemische Kompatibilität der verschiedenen Funktionswerkstoffe sichergestellt werden. Die Entwicklung aufeinander abgestimmter Werkstoffe stellte somit den ersten Entwicklungsschwerpunkt dar, im nächsten Schritt wurden die funktionskeramischen Pulver durch Zusatz geeigneter organischer Binder zu druckfähigen Pasten und Grünfolien verarbeitet. Die Pasten wurden auf typische Dickschichtsubstrate (Al_2O_3 96 %) gedruckt und bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ eingebrannt. Aus den keramischen Folien wurden monolithische Mehrlagenbauelemente mit Innenmetallisierung sowie in LTCC-Substrate integrierte Mehrlagenbauelemente hergestellt.

2 HIGH-DK-WERKSTOFF $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)

Keramische Multilayerkondensatoren (MLCC) sind wichtige Bestandteile vieler elektrischer Schaltungen. Der hoch-dielektrische Werkstoff $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ermöglicht im Frequenzbereich bis 10^5 Hz gegenüber herkömmlich verwendeten MLCC-Werkstoffen eine bis um das Zehnfache erhöhte Kapazität mit sehr geringer Temperaturabhängigkeit. Durch Integration von Kondensatoren in funktionelle keramische Mehrlagenbauelemente können zusätzlich kapazitive Verluste verringert werden.

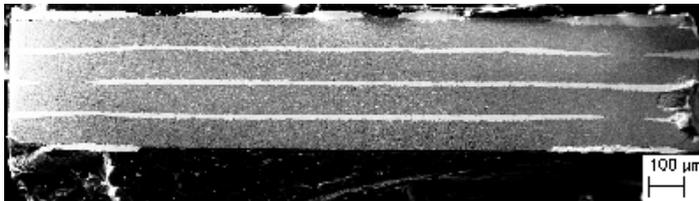


Bild 1: REM-Aufnahme von CCTO-MLCC, gesintert bei 900 °C

Durch den Zusatz eines Glases konnte die Sinteraktivität von CCTO erhöht werden, so dass eine ausreichende Verdichtung und gute relative Permittivität von 1.000 nach Sinterung bei 900 °C erzielt wurde. CCTO-MLCCs mit unterschiedlichen Metallisierungssystemen (Ag, Ag-Pd) sowie integrierte Bauelemente aus CCTO und kommerziellen sowie im Projekt entwickelten LTCC-Basistapes wurden hergestellt. Die Glas-haltigen CCTO-MLCCs konnten bei 900 °C gesintert werden (Bild 1). Sie weisen ebenfalls hohe Permittivität auf. Additiv-freie MLCCs, die bei 1050 °C gesintert wurden, zeigen eine sehr hohe effektive Permittivitäten $\epsilon_{\text{eff}} = 30.000$. Integrierte CCTO-Schichten zeigen nach Sinterung bei 900 °C ebenfalls gute relative Permittivitäten.

3 NTC-THERMISTOR MATERIALIEN AUF BASIS VON NiMn_2O_4

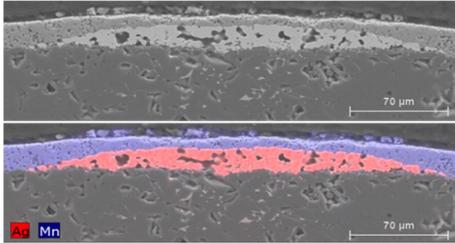


Bild 2: EDX-Mapping an NTC-Dickschichtenschichten mit Ag/Pd-Metallisierung

NTC-Thermistoren sind preiswerte Bauelemente zur Temperaturmessung. Durch geeignete Substitution mit Zink, Kobalt und Kupfer konnte die chemische und thermische Stabilität des Thermistormaterials entscheidend erhöht werden. Es wurden zwei LTCC-kompatible Stoffsysteme

gefunden. Dabei handelt es sich um einen Zn-Co-substituierten Spinell der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,75}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$ mit Zusatz von Bi_2O_3 als Sinteradditiv und einen Cu-Zn-Co-substituierten Spinell $\text{Cu}_{0,37}\text{Zn}_{0,53}\text{Ni}_{0,44}\text{Co}_{0,44}\text{Mn}_{1,23}\text{O}_4$, welcher ohne niedrigschmelzende Sinteradditive bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ dicht gesintert werden konnte. Aus beiden Materialien wurden nach Sinterung bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ funktionsfähige NTC-Dickschichten zur Temperatursensorik, monolithische Multilayer-Thermistoren mit Innenmetallisierung aus Ag und Ag/Pd und integrierte Thermistoren hergestellt. Die aus Cu-Zn-Co-substituierten Spinell hergestellten additivfreien NTC-Dickschichten zeigen einen Flächenwiderstand von ca. $300\text{ k}\Omega/\square$ und eine B-Konstante von 3350 K . Die B-Konstante beschreibt dabei die Empfindlichkeit des elektrischen Widerstandes gegenüber Temperaturänderungen. Es konnte außerdem durch EDX-Untersuchungen nachgewiesen werden, dass bei der Sinterung keine chemischen Reaktionen zwischen der NTC-Dickschicht und Ag/Pd-Metallisierung stattgefunden haben (Bild 2). Damit wurde die Entwicklung eines LTCC Dickschicht-NTC-Thermistors erfolgreich abgeschlossen.

Die bei 900 °C gesinterten monolithischen Multilayer-Thermistoren zeigten auch keinerlei chemische Reaktionen mit der Ag/Pd-Metallisierung und haben einen elektrischen Widerstand von 750 Ohm cm und eine B-Konstante von 3310 K. Es wurden weder Risse, noch Delaminationen oder Verwölbungen nach dem Sintern beobachtet. Die Funktion der in LTCC-Basistape integrierten NTC-Thermistoren wurde nachgewiesen.

4 HEXAGONALE FERRITE FÜR HOCHFREQUENZANWENDUNGEN

Für den Einsatz als integrierte Multilayer-Induktivitäten in LTCC-Modulen wurden substituierte Ferrite vom Y-Typ $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ und M-Typ Ferrite $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ getestet.

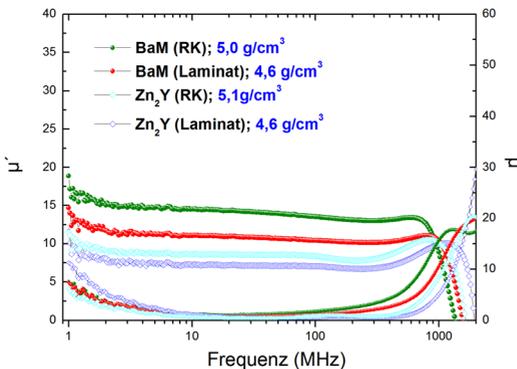


Bild 3: Permeabilität der gesinterten Laminats und Ringkerne als Funktion der Frequenz

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, Ferrite mit hoher Sinteraktivität, hoher chemischer Stabilität und hoher Permeabilität von $\mu' \geq 10$ bei Arbeitsfrequenzen bis 1 GHz zu entwickeln.

Es wurde gezeigt, dass substituierte Y-Typ Ferrite gute

Permeabilitäten ($\mu' = 10$ bis 2 GHz) nach Sinterung bei 900 °C aufweisen, jedoch sind die Verbindungen bei 900 °C thermisch instabil, sodass neben der Y-Typ-Matrix zusätzlich eine Spinell-Fremdphase

nachgewiesen wurde, was zu einer Degradation der magnetischen Eigenschaften führt.

Im Gegensatz dazu sind M-Typ Ferrite $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ der Zusammensetzungen $x = 1,1; 1,2; 1,3$ und $1,4$ mit planarer Anisotropie bei der Sintertemperatur von 900 °C stabil. Für die geforderten Prozessbedingungen wurde die repräsentative Verbindung $\text{BaCo}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{9,4}\text{O}_{19}$ ausgewählt, weil diese durch Zugabe von 5 Ma% Glasadditiv eine hohe Sinteraktivität aufweist und dem entsprechend dichte Sinterkeramik liefert. Aus diesem Stoffsystem wurden Ringkerne gepresst, Folien gegossen und Leerfolienlamine aufgebaut. Die Sinterung der Ringkerne bzw. Lamine bei 900 °C führte zu fehlerfreien Ferriten mit vergleichbarer Permeabilität von $\mu' = 16$ und einer Grenzfrequenz $f_g > 1\text{ GHz}$ (Bild 3).

Durch Sinterung bei 900 °C wurden ausgehend von Ferritfolien Multilayer-Induktivitäten hergestellt (Bild 3), die weder Delamination, Verwölbungen oder andere Defekte aufweisen. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Sinterung keine chemischen Reaktionen zwischen dem M-Typ Ferrit und der Ag/ bzw. AgPd-Metallisierung stattfinden.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gezeigt, dass funktionskeramische Materialien in LTCC-Module integriert werden können. Dazu ist das Schwindungs- u. Ausdehnungsverhalten der Werkstoffe aufeinander abzustimmen. Es wurden Demonstratoren integrierter Kondensatoren, NTC-Thermistoren und Induktivitäten für HF-Anwendungen entwickelt.

Danksagung

Wir danken dem Thüringer Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur für finanzielle Unterstützung im Rahmen des ProExzellenz Vorhabens KERFUNMAT (PE-214).

Reaktive Entwärmungsmittel für Hochleistungschips

P. Nowakowski und J. Leuthäuser

¹ Innovent e.V. Technologieentwicklung, Prüssingstraße 27 B, 07745 Jena

Abstract

In der Mikro- und Leistungselektronik z.B. bei Hochleistungs-LED-Technik spielt die Ableitung von unerwünschter Wärme eine zentrale Rolle, da Wirkungsgrad, Lebensdauer sowie Funktions- und Betriebssicherheit mit steigender Temperatur der Baugruppen stark abfallen [1].

In dieser Arbeit werden neue wärmeleitend gefüllte acrylatbasierende Reaktivsysteme vorgestellt, welche sich nach dem „Härterlackverfahren“ sehr einfach verarbeiten lassen (quasi ein-komponentiges No-Mix-System), bei Raumtemperatur mit guter Substratanhaftung zügig vernetzen und die eine hohe Wärmeabführung auch auf kleinen Geometrien gewährleisten. Die Rheologie der Materialien ist je nach Anforderung von fließfähig bis thixotrop einstellbar. Die Scherfestigkeiten bei Anwendung auf Aluminiumsubstraten liegen um 2,5 MPa, so dass durch die Materialien auch eine Montagefunktion realisiert wird.

Die entwickelten Systeme sind Formulierungen aus mit mikroskaligen Bornitrid- und Siliziumcarbidpulvern gefüllten reaktiven (Meth-) Acrylaten, welche hinsichtlich ihrer verarbeitungs- und ein-satztechnischen Eigenschaften optimiert wurden. Daraus hergestellte Bulkproben zeigten Wärmeleitfähigkeiten bis 2,6 W/mK. Eine gutes Hohlräumeausfüllvermögen wurde an aus Aluminium- bzw. Glassubstraten hergestellten 1 mm dicken Spaltproben nachgewiesen.

1 EINLEITUNG

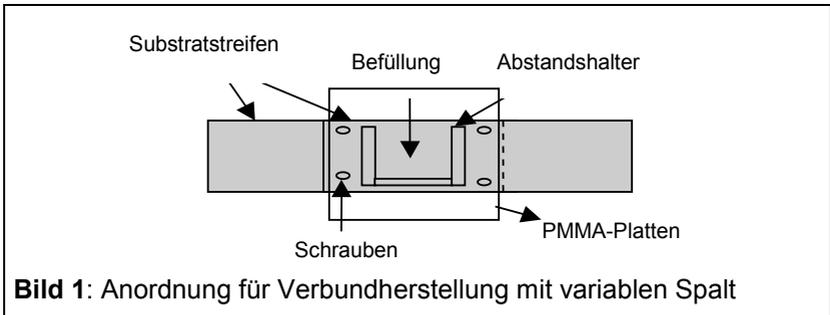
Hintergrund des Projektes ist es, ein reaktives Entwärmungssystem zu entwickeln, welches die Vorteile der zeitlich nicht terminierten Applikation von quasi einkomponentigen Systemen (No Mix) mit lokal initiiert schneller Härtung (ermöglicht kurze Taktzeiten) vereint und durch Ausstattung mit entsprechenden Füllstoffen eine hohe Wärmeabführung auch auf kleinen Flächen effektiv gewährleistet, sich optimal an Oberflächen anpasst und eine zusätzliche Montagefunktion erfüllen kann.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

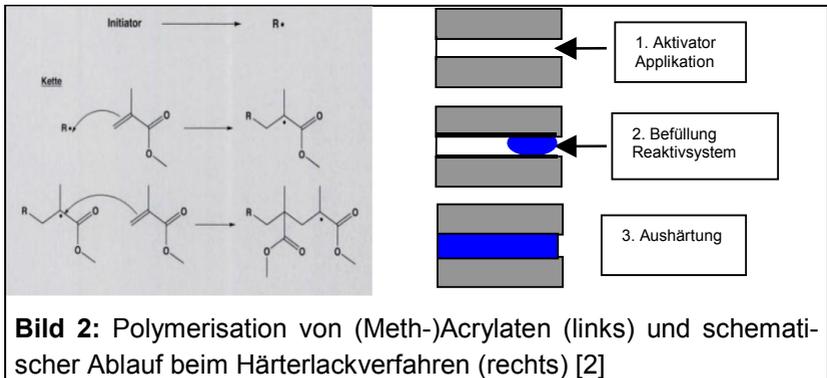
Als geeignetes Basissystem erwies sich eine (Meth-) Acrylatmischung auf Basis Hydroxylpropylmethacrylat (HPMA) und Isobornylmethacrylat (IBMA) sowie weiterer Zusatzstoffe und Initiator Cumolhydroxyperoxid. Diese wurden mit verschiedenen hochwärmeleitfähigen mikroskaligen Füllstoffen modifiziert. Als Aktivator wurde Loctite 737 - teils in Kombination mit Coaktivator 7091 - eingesetzt, welche für die Herstellung von Bulkproben homogen eingemischt wurden.

Die Viskosität der Mischung wurde mittels Rheometer (Anton Paar MCR 301) bei konstanter Scherrate von 20 s^{-1} gemessen. An den Massivproben wurden Glaspunkt T_g (Perkin Elmer DMA7), Shore-Härte D (Zwick H04) und Wärmeleitfähigkeit (Hot Disk TPS 2500) bestimmt.

Zur Prüfung des Hohlraumfüllvermögens wurde eine Anordnung zur Herstellung von Verbundproben aus Aluminium bzw. Glas mit Spaltbreiten bis 1 mm und einer Fläche von $15 \times 15 \text{ mm}$ aufgebaut (Bild 1).



Die Aktivatorlösung wird in den Spalt gesprüht, nach Trocknung wird das Entwärmungsmaterial mittels Spritze (1 ml, Kanüle \varnothing 0,6 mm) eingefüllt. Die Reaktion startet von den Substratoberflächen (Härterlackverfahren, Bild 2). Die Härtezeiten wurden in Abhängigkeit von Aktivatoreinsatz und Spaltdicke bestimmt.



Die Hohlraumausfüllung wurde bei den Glasverbunden visuell beurteilt.

Die Festigkeit der mit den Materialien hergestellten Aluminiumverbunde wurde mittels Scherfestigkeitsprüfung bestimmt.

3 ERGEBNISSE

Es wurden kommerziell erhältliche Pulver mit hoher Wärmeleitfähigkeit, Korngrößen im Mikrometerbereich und verschiedener Geometrie als Füllmaterialien getestet (Tab. 1). Durch Abmischung aus Bornitrid und Siliziumcarbid wurden Füllgrade von maximal 47 ma% erreicht (Tab. 2).

Tabelle 1: Eigenschaften der eingesetzten Füllstoffpulver

Name	Bestandteil	Größe (μm)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)
Hebofill 450 (BN)	BN Agglom.	4-30	300-400
Diamantpulver (D)	C monoklin	15	bis 2000
Starceram UF05 (SiC)	α -SiC	1,5	60-160

Tabelle 2: Eigenschaften der Mischungen und ausgehärteten Proben

Probe	Viskosität RT (Pas)	Härtezeit (min) 737/+7091	T_g tan δ ($^{\circ}\text{C}$)	Shore D (28d RT)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)
42 (Matrix)	0,05	20/12	60	65	0,22
42BN (35%)	15	16/10	62	66	2,07
42BND (42%)	20	18/10	65	65	2,31
42BNSiC (47%)	10	20/8	70	67	2,60

Das Material wurde strukturviskos eingestellt, die Viskosität der verschiedenen Materialien bei einer Scherrate von 20 s^{-1} liegt bei 10-20 Pas.

Die Materialien waren gut applizierbar und es wurde eine homogene Hohlräumeausfüllung erzielt. Sowohl bei eingemischtem Aktivator (Bild 3 links) als auch bei Applikation nach dem Härterlackverfahren (bis 1 mm Spaltbreite; Bild 3 rechts)) erfolgt die Aushärtung innerhalb von ca. 10 Minuten; ohne Coaktivierung verdoppeln sich die Zeiten.



Bild 3: Bulkprobe und Verbunde

An den Bulkproben wurden Wärmeleitfähigkeitswerte von 2,07–2,6 W/mK gemessen.

Die Scherfestigkeiten der mit den Materialien gefertigten Aluminiumverbunde liegen bei 2,5 MPa.

4 DISKUSSION

Das Material mit 47 ma% Füllstoffmix aus mikroskaligem Bornitrid und Siliziumcarbid weist eine für die Applikation und zur Hohlraumfüllung geeignete Rheologie auf und zeigt den höchsten Wärmeleitfähigkeitswert. Die Aushärtezeit kann durch Wahl des Aktivierungssystems variiert werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden acrylatbasierende Reaktivsysteme gefunden, welche mit einer Mischung mikroskaliger BN- und SiC-Pulver modifizierbar sind. Die Reaktion startet bei Kontakt mit auf die Substratoberfläche aufgetragenen Aktivatoren. Bis 1 mm Abstand erfolgte bei Raumtemperatur eine zügige Aushärtung.

Die Materialien sind strukturviskos eingestellt und lassen sich gut in Hohlräume applizieren. Die Verbundfestigkeiten von 2,5 MPa realisieren eine zusätzliche Montagefunktion.

Die Wärmeleitfähigkeit der Bulkproben beträgt bis 2,6 W/mK.

In weiterführenden Arbeiten sollen die Materialien für konkrete Entwärmungssituationen (u.a. Hochleistungs-LED) getestet sowie entsprechend weiterentwickelt und angepasst werden.

Danksagung

Die Arbeiten beim INNOVENT e. V. wurde unterstützt im Rahmen des Programmes INNO-KOM-Ost des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (Förderkennzeichen MF110021).

Literatur

- [1] R. Huber: LED-Kühlung, *Tagung Elektronikkühlung*, HDT Essen (27.02.2008)
- [2] G. Habenicht: Kleben, Springer Verlag 2009

Extra-Large-Mode-Area- (XLMA) Faserlaser

Andreas Langner¹, Mario Such¹, Gerhard Schötz¹, Florian Just²,
Martin Leich², Stephan Grimm², Jan Dellith², Matthias Jäger²,
Kay Schuster², Hagen Zimer³, Marcin Kozak³, Björn Wedel³,
Georg Rehmann⁴, Charley Bachert⁴, Volker Krause⁴

¹ Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, Quarzstraße 8, D-63450 Hanau

² Institut für Photonische Technologien e.V., Albert-Einstein-Str. 9, D-07745 Jena

³ HIGHYAG Lasertechnologie GmbH, Ruhlsdorfer Str. 95, D-14532 Stahnsdorf

⁴ Laserline GmbH, Fraunhoferstraße, D-65218 Mülheim-Kärlich, Germany

Abstract

Die Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG und das Institut für Photonische Technologien e.V. Jena (IPHT) haben gemeinsam ein Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, Seltenerd-dotierte Quarzgläser als Bulk-Material zu sintern [1]. Dieses Verfahren überwindet die Geometriebegrenzungen der bisherigen Herstellverfahren und ermöglicht dadurch die Realisierung neuartiger Faserkonzepte. So wurde basierend auf Yb-dotiertem Bulk-Quarzglas ein Hochleistungs-XLMA-Faserlaser mit einer Ausgangsleistung von aktuell bis zu 5 kW realisiert. In dieser Arbeit wird unter anderem die Leistungsperformance des Lasers vorgestellt, der sehr gut für die Materialbearbeitung geeignet ist, z.B. um Metalle zu schweißen.

1 EINLEITUNG

In den letzten 20 Jahren haben sich Faserlaser ausgehend vom Niedrigleistungsbereich der Telekommunikationsanwendung hin zu Multi-kW-Hochleistungsanwendung entwickelt. Aufgrund seiner brillanten Strahlqualität und seiner hohen Effizienz bietet der Faserlaser im Vergleich zu konventionellen Lasern wie CO₂- oder Stablasern hier deutliche Vorteile für die Materialbearbeitung.

Kern eines Faserlasers ist die laseraktive Faser, die im Zentrum als laseraktives Medium einen laseraktiven Kern zumeist aus Yb-dotiertem Quarzglas enthält. Allerdings haben die konventionellen Herstellverfahren für solche Lasergläser deutliche geometrische Begrenzungen, weshalb in der Regel nur Fasern mit kleinem laseraktivem Kernvolumen realisiert werden können. Um diese Einschränkung zu überwinden wurde in Kooperation zwischen dem IPHT und Heraeus ein Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, großvolumige seltenerd-dotierte Quarzgläser zu sintern. Diese Gläser werden inzwischen kommerziell bei Heraeus Quarzglas angeboten.

Basierend auf diesen Gläsern wurde ein **Extra-Large-Mode-Area**-Faserkonzept (XLMA) realisiert, mit dem es der Firma Laserline möglich war, eine kosteneffiziente, brillante Hochleistungslaserstrahlquelle mit einer Strahlqualität $< 5 \text{ mm} \times \text{mrad}$ aufzubauen.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Aufbau der XLMA-Laserfaser sowie des –Laseraufbaus

Im Bild 1 ist auf der linken Seite der typische Aufbau einer XLMA-Faser gezeigt. Im Zentrum der Faser kann man den laseraktiven Kern, hergestellt aus Yb-dotiertem Bulk-Quarzglas, erkennen. Der laseraktive Kern hat in der Faser einen Durchmesser von ca. 40 ... 100 μm , der je nach eingesetztem Yb-Dotierlevel angepasst wird. Umgeben ist das dotierte Quarzglas von einem undotierten Quarzglas-mantel, in dem das Pumplicht geführt wird, um den laseraktiven Kern anzuregen. Dieser sogenannte Pumpmantel weist seitliche Abflachungen auf, um sogenannte Helix-Moden des Pumplichts zu unterbinden, die spiralförmig um den Kern laufen würden, ohne diesen zu treffen. Der Pumpmantel hat in der Faser eine Schlüsselweite von ca. 1030 μm . Weiterhin ist der Pumpmantel von einem Fluordotierten Quarzglas-Cladding umgeben, das einen Faserdurchmesser von 1200 μm aufweist. Abschließend ist die Faser noch von einem Kunststoff-Coating umgeben, um die Faser zu schützen. Die Fasern

werden bei der Firma HIGHYAG konfektioniert und zum Schutz der Faser-Endflächen mit Quarzglas-Endcaps versehen.

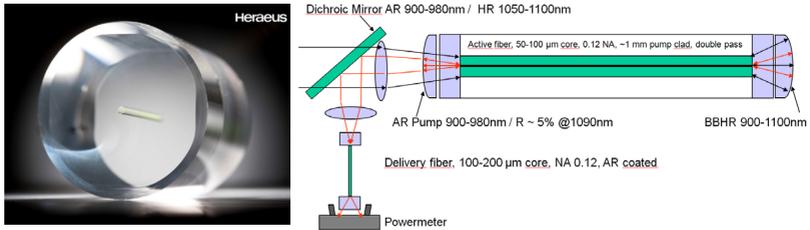


Bild 1: Linke Seite: Aufbau einer XLMA-Faser. Rechte Seite: Schematischer Aufbau des XLMA-Faserlasers. Details s. Text.

Auf der rechten Seite ist im Bild 1 der schematische Aufbau des XLMA-Faserlasers zu sehen: Eine einzelne Laserfaser wird in einem Freistrahlaufbau mittels Dioden-Laserlicht optisch gepumpt. Der Laserresonator wird durch einen Pumpspiegel (AR) und einen hochreflektierenden Rückreflektorspiegel (BBHR) realisiert. Der Aufbau wurde aufgrund seiner technischen Einfachheit gewählt. Aufgrund des großen Faserdurchmessers konnten kosteneffiziente Pumpdioden mittlerer Strahlqualität eingesetzt werden. Außerdem konnte aufgrund des Ein-Faser-Konzepts konsequent auf störanfällige und teure optische Komponenten wie z.B. Fasercombiner, Pumpkoppler, Splice-Verbindungen, etc. verzichtet werden. Die Laserfaser dient hierbei als Brillanzkonverter, der die mäßige Strahlqualität des Pumplasers in die sehr gute Strahlqualität des Faserlasers transformiert.

3 ERGEBNISSE

Laserperformance des XMLA-Faserlasers

Bild 2 zeigt auf der linken Seite das Leistungsdiagramm des XMLA-Faserlasers, das am Faserausgang einer passiven Transportfaser mit 200 μm Kerndurchmesser gemessen wurde. Zu bemerken ist, dass die Faser selbst bei der extrahierten Maximalleistung von über 5 kW stabil lief und nicht zerstört wurde. Das System hat eine sehr gute „Wall-Plug“-Effizienz von 26 %, die nicht zuletzt auf die gute Hintergrunddämpfung der Faser von ca. 20 dB/km bei 1200nm zurückzuführen ist. Mit Hilfe eines Primes-Fokus-Monitors wurde eine sehr gute Strahlqualität von 5 mm x mrad hinter der Transportfaser gemessen, die sich mit der Leistung nicht signifikant änderte.

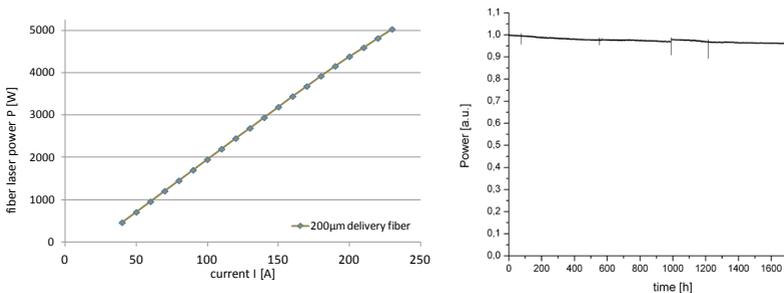


Bild 2: Linke Seite: Leistungsdiagramm des XMLA-Faserlasers gemessen nach einer passiven 200 μm Transportfaser. Rechte Seite: Langzeitperformance des Faserlasers bei 4 kW Startleistung.

In Bild 2 ist auf der rechten Seite das Langzeitverhalten des gesamten XMLA-Faserlasers bei 4 kW Startleistung zu sehen. Gemessen wurde die Ausgangsleistung des Laser über einen Zeitraum von 1700 h, wobei bei einer Leistung von 4 kW startet wurde und die Betriebsparameter des Lasers während des Messzyklus konstant gehalten wurden. Der Graph zeigt eine moderate Degradation des

Lasersignals und eine starke Tendenz einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die gemessene Degradationsrate des kompletten Lasersetups beträgt ca. -1 % / 1000 h.

Anwendungstest des XLMA-Faserlasers

Als erste Anwendungstests des XLMA-Faserlasers wurden Baustahl (S235JR), Edelstahl (1.4301) und Aluminium-Bleche (AlMgSi1) verschweißt. Bild 3 zeigt hierbei auf der linken Seite ein Foto des experimentellen Aufbaus. Auf dem Foto ist im Hintergrund links der kompakte Faserlaser zu sehen. Die Laserstrahlung wird über eine passive Faser auf die Laser-Schweißoptik übertragen. Die Schweißoptik ist an einen VK12-Roboter der Firma Kuka montiert, über den die Schweißgeschwindigkeit von 1 m/min bis 12 m/min variiert wurde.

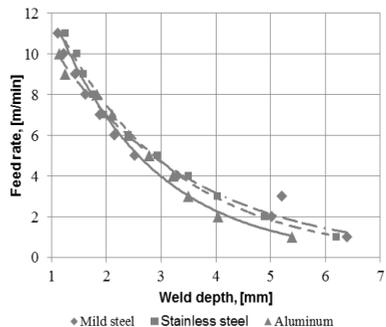
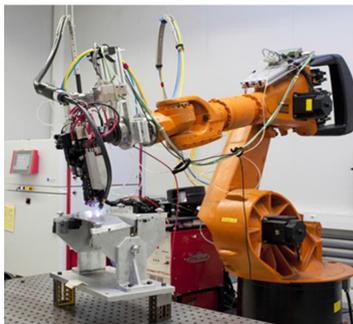


Bild 3: Linke Seite: XLMA-Faserlasersetup zur Durchführung von Laserschweißexperimenten. Rechte Seite: Ergebnis der Schweißexperimente mit Baustahl, Edelstahl und Aluminium.

Auf der rechten Seite in Bild 3 sind die Ergebnisse der Schweißuntersuchungen mit Baustahl (S235JR), Edelstahl (1.4301) und Aluminium (AlMgSi1) dargestellt. Aufgetragen wurde die Schweißgeschwindigkeit über der erzielten Einschweißtiefe. Man erkennt ein näherungsweise gleiches Einschweißverhalten für alle drei Material-

typen. Lediglich bei geringeren Schweißgeschwindigkeiten ergeben tendenziell etwas größere Einschweißstiefen für Baustahl.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Basierend auf Yb-dotiertem Bulk-Quarzglas, das in Kooperation zwischen dem IPHT in Jena und Heraeus Quarzglas entwickelt wurde, wurden erfolgreich XLMA-Laserfasern mit großvolumigem laseraktivem Kern realisiert.

Eine solche laseraktive Einzelfaser wurde in den XLMA-Aufbau der Firma Laserline integriert. Dabei wurde die Faser bei einer maximalen Laseremission mehr als 5 kW betrieben, ohne dass die Faser Schaden nahm. Dauertests bei 4 kW zeigen eine nur geringe Degradation des Lasers über einen Zeitraum von 1700 h. Es wurden sehr gute Alterungsraten des Lasersetups von ca. -1 % / 1000 h erreicht, die belegen, dass der XLMA-Faserlaser sehr gut für industrielle Materialbearbeitungsanwendungen geeignet ist.

Erste Anwendungstests beim Laserschweißen von Baustahl (S235JR), Edelstahl (1.4301) und Aluminium (AlMgSi1) belegen die gute Performance des Faserlasers.

Danksagung

Wir danken dem BMBF für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten im Rahmen der Fördermaßnahme INLAS („Integriert-optische Komponenten für Hochleistungs-Laserstrahlquellen“) und dem VDI für die Projektbetreuung.

Literatur

- [1] Langner, A., Schötz, G., Such, M., Kayser, T., Reichel, V., Grimm, S., Kirchof, J., Krause, V. und Rehmann, G., "A new material for high power laser fibers," Proc. SPIE 6873, 687311 (2008).

Untersuchungen zur Herstellung von mikrostrukturierten Laserfasern über Multifilament-Glaspreformen

D. Brand^{1,2}, J. Bierlich¹, S. Grimm¹, J. Kobelke¹, K. Schuster¹,
M. Leich¹ und J. Töpfer²

¹ Institut für Photonische Technologien e.V., Albert-Einstein-Straße 9, 07745 Jena

² Ernst-Abbe-Fachhochschule, FB SciTec, Carl-Zeiss-Promenade 2, 07745 Jena

Abstract

Die Verbreitung von Faserlasern in immer mehr Anwendungsgebieten sowie die gestiegenen Anforderungen an die Ausgangsleistung solcher Lasersysteme, machen eine weitere Optimierung von Laserfasern notwendig. Eine dieser Entwicklungen ist die Anwendung nichtzirkularer Faserquerschnitte. Die Verwendung oktogonaler Querschnitte, ermöglicht eine Steigerung der Absorption von Pumplicht durch die Unterdrückung von Helixmoden. Basierend auf das Stack-and-Draw Verfahren wurden Multifilament-Preformen und Glasfasern mit oktagonalem Querschnitt gefertigt. Die Charakterisierung der optischen Fasern zeigte die Eignung dieser für den Einsatz als Laserfasern.

1 EINLEITUNG

Die Verbreitung von glasfaserbasierten Festkörperlasern, den Faserlasern vor allem in den Anwendungsgebieten der Produktionstechnik, der Medizintechnik und der Kommunikationstechnik sowie die gestiegenen Anforderungen an die optischen und energetischen Leistungsparameter solcher Lasersysteme, machen eine Weiterentwicklung der laseraktiven Glasfasern erforderlich. Die Einführung von bestimmten Typen von Doppelmantel-Laserfasern (double clad laser fibers), den X-LMA Fasern [1], erlaubte eine Erhöhung der

auskoppelbaren Laserleistungen, bei gleichzeitiger Verringerung der Anforderungen an die Strahlqualität der Pumplichtquellen.

Ein beschränkender Faktor der effektiven Pumplichtabsorption in Doppelmantel-Laserfasern mit zentralen, laseraktiven Faserkern, ist die Ausbreitung der Pumpstrahlung im Fasermantel in sogenannten Helixmoden. Hierbei handelt es sich um Pumpstrahlanteile, die sich spiralförmig um den Faserkern ausbreiten, ohne mit diesem in Wechselwirkung zu treten und somit zur Laseraktivität beizutragen. Eine Möglichkeit die Ausbreitung von Helixmoden zu unterdrücken, besteht darin, von einem zirkularen Querschnitt des Pumplichtmantels der Laserfaser abzuweichen. Da bei Laserfasern mit achteckigem Querschnitt die höchsten Pumpabsorptionen bei Querschnitten mit gebrochener Fasersymmetrie zu erwarten sind, bestanden die Ziele der vorgestellten Untersuchungen in der Realisierung und Charakterisierung von oktogonalen Laserfasern über die Stack-and-Draw Technologie. Diese gestattet es im Gegensatz zu mechanischen Formgebungsverfahren wie z. B. Schleifen, zum einen verschiedenste Strukturen im Faserquerschnitt zu realisieren und zum anderen sehr lange Glaspreformen kostengünstig herzustellen.

2 PREFORM- UND FASERHERSTELLUNG

Im Rahmen der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mittels einer dichtesten Anordnung zylindrischer Glasstäbe zu einem Stabbündel, Multifilament-Glaspreformen mit einem oktogonalen Querschnitt realisiert werden können. Zur Überwindung der komplexen geometrischen Eigenschaften oktogonaler Strukturen wurde ein Konstruktionsalgorithmus entwickelt, der es erlaubt, die, zur Präparation der Stabanordnung, notwendigen Stabdurchmesser zu berechnen. Entsprechend dem modellierten Preform-Design wurde ein zentraler, laseraktiver Kernstab (Yb-Dotierung, Al/Ce-Codotierung) ringförmig mit undotierten Quarzglasstäben (F300, Heraeus Quarzglas) mit abnehmendem Durchmesser umgeben. Bild 1 (links) zeigt

exemplarisch eine entwickelte oktagonale Designvariante bestehend aus einer 5-Ring-Anordnung aus 121 einzelnen Glasstäben. Die Glasstäbe wurden hierzu in einem Stabziehprozess am Faserzieh-turm in den berechneten Durchmessern hergestellt. Bei dem laseraktiven Zentralstab handelt es sich um dotiertes Sinterglas, gefertigt nach einem Pulver-Sinter-Verfahren (REPUSIL-Technologie).

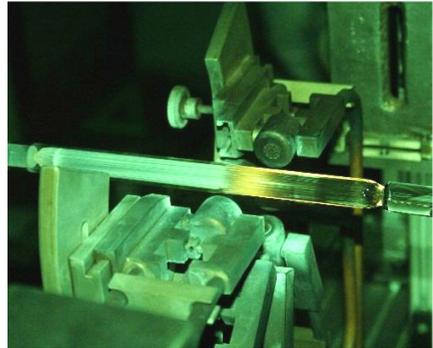
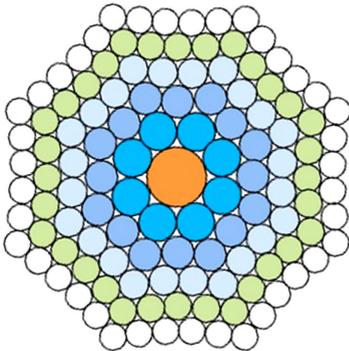


Bild 1: Links: Entwicklung oktagonales Preform-Design durch ringförmiges Anordnen von Glasstäben unterschiedlicher Durchmesser. Rechts: Ummantelung und Konsolidierung der Stabpackung in der Knallgasflamme auf einer Glasdrehbank.

Im weiteren Prozessverlauf wurde die Stabanordnung durch beidseitiges verschmelzen der Packung fixiert und im Chlorgasstrom bei einer Temperaturen von etwa 1000 °C gereinigt. Anschließend wurde die Stabpackung in einem thermischen Konsolidierungsprozess bei einer Temperaturen von etwa 2000 °C mit einem dünnwandigen F300-Glasmantelrohr umhüllt und zur oktagonalen Faserpreform, mit einem mittleren Durchmesser von 13,8 mm und einer Länge von 22,5 cm, überführt (Bild 1, rechts). Im abschließenden Faserziehprozess wurde die Glaspreform unter Aufrechterhaltung ihrer Querschnittsgeometrie zu oktagonalen Laserfasern verzogen. Die optimale Ziehtemperatur zur Gewährleistung des bestmöglichen Formerhal-

tes wurde, unter Berücksichtigung der mechanischen Faserbruchgrenze, mit 1910 °C (Pyrometeranzeige) ermittelt. Bild 2 (links) zeigt beispielhaft eine gefertigte optische Faser mit einem mittleren Durchmesser des oktagonalen Glasquerschnittes von 125 µm und einem Außendurchmesser des erforderlichen Polymerschutzmantels (Faser-Coating) von 235 µm. Im Vergleich mit einer Glasfaser aus einer oktagonally geschliffenen, konventionellen MCVD-Preform (Bild 2, rechts), zeigt die nach dem Stack-and-Draw Verfahren gefertigte Faser eine vergleichbar gute bis besser ausgeprägte oktagonale Querschnittsform.

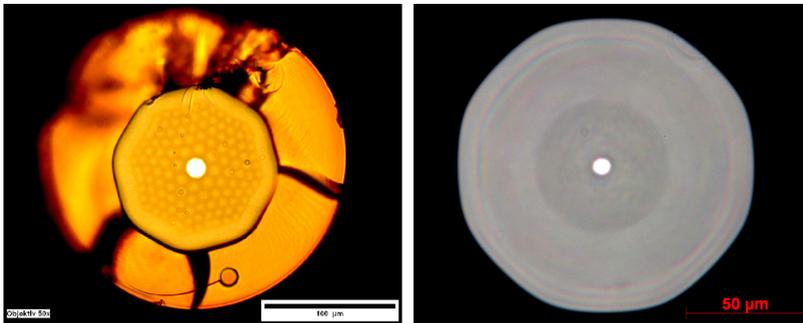


Bild 2: Links: Optische Faser mit oktagonalem Glasquerschnitt. Die Glasfaser ist mit einer Polymerschuttschicht umhüllt. Rechts: Zum Vergleich – Glasfaser aus einer oktagonally geschliffenen MCVD-Preform (Schuttschicht entfernt).

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die wellenlängenabhängige Grunddämpfung als wichtige Materialkenngröße für den Einsatz der gefertigten optischen Fasern in einem Faserlaser wurde an der in Bild 2 (links) dargestellten Faser bei einer Wellenlänge von 1200 nm mit einem Wert von 38 dB/km bestimmt. Eine möglichst geringe Faserdämpfung von unter 50 dB/km war angestrebt, da im Laserbetrieb der Verlust von Pumplichtenergie zu Einbußen in der Effizienz des Faserlasers führt.

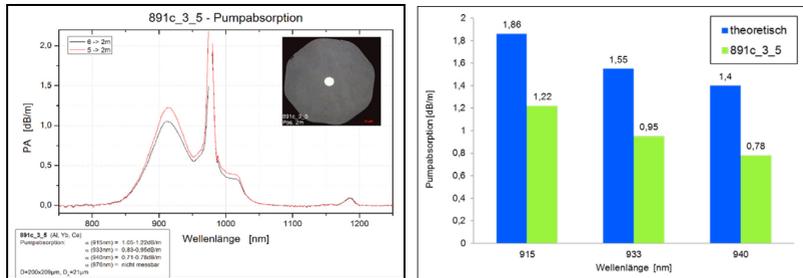


Bild 3: Links: Pumpabsorptionsspektren einer oktagonalen Faser gemessen nach der Rückschneidemethode an Faserproben verschiedener Länge. Rechts: Vergleich der gemessenen Pumpabsorptionswerte mit den theoretisch erreichbaren Maximalwerten.

Die effektive Pumplichtabsorption ist eine weitere wichtige Eigenschaft von Laserfasern, da durch den Anteil der im laseraktiven Faserkern absorbierten Pumpstrahlung, die Leistung des Faserlasers entscheidend beeinflusst wird. Für Yb^{3+} -dotierte Fasern sind die Absorptionswerte für die Energiebereiche der Laserübergänge bei Wellenlängen um 915 nm, 933 nm, 940 nm und 976 nm von Bedeutung, da für diese Wellenlängen Pumpdioden verfügbar sind. Der wellenlängenaufgelöste Verlauf der Absorptionskurven der oktagonalen Glasfaser zeigt zwei deutliche Absorptionspeaks, die bei den Wellenlängen der Yb^{3+} -Absorption liegen (Bild 3, links). Die ermittelten Absorptionen der Pumplichtstrahlung erreichten Wert von 1,22 dB/m bei einer Wellenlänge von 915 nm, von 0,95 dB/m bei 933 nm und von 0,78 dB/m bei 940 nm. Das entspricht einer Effizienz der Pumpabsorption von jeweils 65,6 %, 61,3 % und 55,8 % des theoretisch erreichbaren Maximums der Pumplichtabsorption (Bild 3, rechts). Für den Einsatz als Laserfaser ist eine Pumpabsorptionseffizienz ab 50 % ausreichend, so dass die gefertigten oktagonalen Glasfasern sehr gut für den Laserbetrieb geeignet sind.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der Studie ist es gelungen, mittels einer dichtesten Anordnung zylindrischer Glasstäbe in einer Packung, Faserpreformen mit oktogonalem Querschnitt zu präparieren. Diese konnten unter Aufrechterhaltung ihrer Querschnittsform zu optischen Glasfasern verzogen und bezüglich ihrer optischen Eigenschaften wie Pumpabsorption und Dämpfung charakterisiert werden. Dabei zeigten die oktagonalen Fasern eine hervorragende Eignung zum Betrieb in Faserlasern im Kilowattbereich.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei B. Müller für Preformpräparationsarbeiten, bei S. Fehling für die Dämpfungs- und Pumpabsorptionsmessungen, bei A. Schwuchow für die Mikrostrukturaufnahmen sowie C. Schmidt für die AFM-Untersuchungen.

Literatur

- [1] A. Langner, G. Schötz, M. Such, V. Reichel, S. Grimm, M. Leich, S. Unger, J. Kirchhof, B. Wedel, V. Krause, G. Rehmann: Comparison of silica-based materials and fibers in side- and end-pumped fiber lasers, Fiber Lasers VI: Technology, Systems and Applications, Proc. SPIE **7195** (2009) 71950Q-1.

Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) als alternatives Herstellungsverfahren einer Rückseitenmetallisierung für kristalline Silizium-Solarzellen

Kamal Katkhouda^{1,2}, Lutz Bornschein¹, Radinka Koseva¹, Torsten Geppert¹, Andreas Grohe¹, Peter Schaaf²

¹ Bosch Solar Energy AG, Robert-Bosch-Str. 1, 99310 Arnstadt, Deutschland

² Institut für Werkstofftechnik, Technische Universität Ilmenau, Postfach 100565, 98684 Ilmenau, Deutschland

Abstract

In dieser Arbeit werden die Potenziale des PVD-Verfahrens für die Rückseitenmetallisierung von Silizium-Solarzellen im Vergleich zum weitverbreiteten Siebdruckverfahren dargestellt. Durch die elektrischen und optischen Eigenschaften der mit PVD-Verfahren hergestellten Metallschichten können sowohl der Wirkungsgrad erhöht als auch Material und Kosten eingespart werden, was für die Solarindustrie in der schwierigen Marktsituation von großer Bedeutung ist. Diese Vorteile werden anhand von Simulationen und optischen und elektrischen Messdaten dargestellt.

1 EINLEITUNG

Die Solarindustrie steht heute unter einem immensen Kostendruck. Bei Verdopplung der kumulierten Produktion sinken die Modulpreise mit einer hohen Rate von ca. 20% [1]. Um mit diesem Trend Schritt halten zu können, müssen die Herstellungskosten der Solarmodule reduziert bzw. die Modulleistung erhöht werden. Im heutigen Photovoltaik-Markt dominieren Wafer-basierte Module aus kristallinem Silizium. Das dominierende Metallisierungsverfahren ist die Sieb-

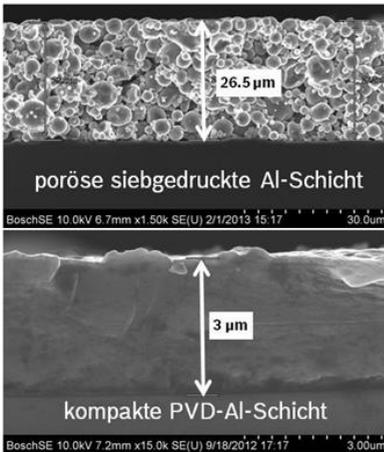


Bild 1: Rasterelektronenaufnahmen (Querschnitt) einer siebgedruckten Aluminiumschicht (oben) und einer PVD-Aluminiumschicht (unten).

druckmetallisierung. Diese Art der Metallisierung bietet zwar diverse Vorteile, besitzt aber einen hohen Kostenanteil an den Herstellungskosten [1]. Als Alternative zum Siebdruck bietet sich das PVD-Verfahren (physikalische Gasphasenabscheidung, engl. Physical Vapor Deposition) an. Mit diesem Verfahren hergestellte Metallschichten sind kompakt im Vergleich zu porösen siebgedruckten Schichten (s. Bild 1). Insbesondere für die Rückseitenmetallisierung bieten solche kompakten Metallschichten nicht nur Kostenvorteile sondern auch elektrische und optische Vorteile.

Diese werden nachfolgend anhand von Simulationen und experimentellen Daten gezeigt und diskutiert.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Für diese Arbeit wurden industrielle PERT-Solarzellen (passivated emitter rear totally diffused [2]) hergestellt. Die Vorderseitenmetallisierung erfolgte mit dem Siebdruck-Verfahren. Auf der Zellrückseite wurde eine Aluminiumschicht mit dem PVD-Verfahren aufgebracht. Anschließend wurde die Strom-Spannungskennlinie der Solarzellen gemessen. Die Querleitfähigkeit der Aluminiumschicht auf der Zellrückseite wurde mit der Messung des Widerstands zwischen zwei Busbars (Busbar-Busbar-Widerstand) charakterisiert. Die optischen Eigenschaften der Rückseitenmetallisierung wurden anhand von Reflexionsmessungen mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel charakterisiert.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 ELEKTRISCHE VORTEILE

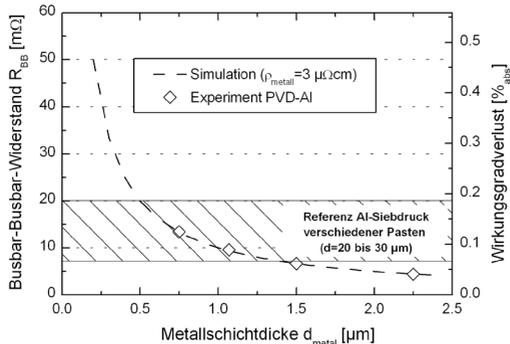


Bild 2: Elektrische Vorteile von PVD-Al durch eine hohe Querleitfähigkeit

mit verschiedenen Metallschichtdicken (zwischen 0,7 und 2,1 μm) gemessen (s. Bild 2). Auf der rechten y-Achse ist der Wirkungsgradverlust durch den Busbar-Busbar-Widerstand aufgetragen. Der markierte Bereich kennzeichnet als Referenz die Ergebnisse mit Standard-Siebdruckschichten (Aluminium), die eine Dicke zwischen 20 bis 30 μm aufweisen. Es ist zu erkennen, dass der Busbar-Busbar-Widerstand mit zunehmender Al-Schichtdicke sinkt. Dieser Effekt flacht ab einer Schichtdicke von ca. 1 bis 1,5 μm deutlich ab. Vergleicht man die PVD-Messdaten mit den Referenzdaten des Siebdrucks (siehe markierter Bereich), erzielen die PVD-Schichten eine äquivalente Querleitfähigkeit mit deutlich weniger Materialeinsatz und damit geringeren Kosten.

Ein anderer wichtiger Vorteil von PVD-Al als Rückseitenmetallisierung ist der spezifische Kontaktwiderstand zwischen der Metallschicht und dem Silizium. Aufgrund der kompakteren Struktur der PVD-Al-Schicht ist die effektive Kontaktfläche größer als bei den

Der erste Vorteil vom PVD-Al ist die verbesserte Querleitfähigkeit der Rückseitenmetallisierung und somit die Minimierung der Busbar-Busbar-Widerstandsverluste.

Der Busbar-Busbar-Widerstand wurde in Abhängigkeit der Metallschichtdicke simuliert und an Solarzellen

porösen Siebdruckschichten, was einen besseren spezifischen Kontaktwiderstand ermöglicht. Um diesen Vorteil zu veranschaulichen, wurde der Wirkungsgradverlust durch den Rückseitenkontaktwiderstand in Abhängigkeit des Metallisierungsanteils für verschiedene spezifische Kontaktwiderstände simuliert und mit experimentellen Daten verglichen (siehe Bild 3). Die simulierten Kurven (gestrichelte

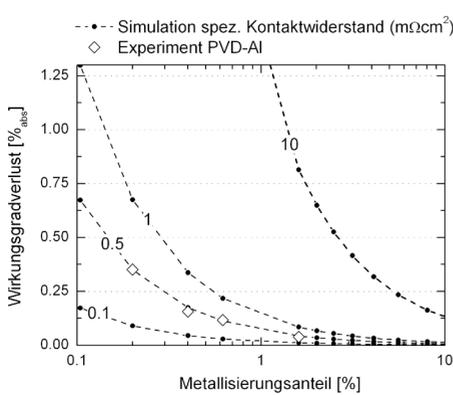


Bild 3: Elektrische Vorteile von PVD-Al durch einen niedrigen spezifischen Kontakt Widerstand

Linien) zeigen, dass der Wirkungsgradverlust mit zunehmendem Metallisierungsanteil sinkt. Je nach spezifischem Kontaktwiderstand wird ein Mindestanteil an Kontaktfläche auf der Zellrückseite benötigt, um die Wirkungsgradverluste auf einem vernachlässigbaren Niveau zu halten. Experimentell konnte für PVD-Al ein spezifischer Kontaktwiderstand von ca. 0,5 mΩcm² gemessen werden,

was deutlich geringer ist als Referenzwerte für Siebdruck-Al (> 10 mΩcm², [3]). Das bedeutet wiederum, dass der Mindestanteil an benötigter Kontaktfläche bei PVD-Al als Rückseitenmetallisierung (< 1%) deutlich geringer ist als bei Siebdruck (> 5%). Außerdem können diese ohmschen Verluste mit PVD-Al im Vergleich zu Siebdruck-Al weiter minimiert werden.

Der dritte elektrische Vorteil steht im Zusammenhang mit der Rekombination von Ladungsträgern. Da beim PVD-Al ein deutlich geringerer Metallisierungsanteil im Vergleich zum Siebdruck benötigt wird, bleibt mehr passivierte Oberfläche übrig. Eine Oberflächenpassivierung ist notwendig, um die Rekombinationsrate von den bereits generierten Ladungsträgern durch eine Passivierschicht gering zu

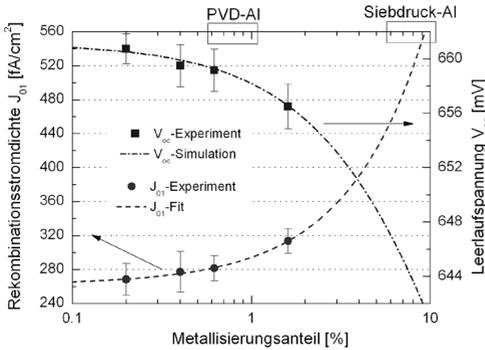


Bild 4: Elektrische Vorteile von PVD-Al durch eine niedrige Rekombination

halten, so dass mehr Ladungsträger erhalten bleiben und diese zur Zelleistung beitragen. Die Qualität der Oberflächenpassivierung wird mit der Rekombinationsstromdichte beschrieben. Diese hängt mit der Leerlaufspannung proportional zusammen. Um einen hohen Wirkungsgrad zu erhalten, muss demzufolge die Rekombinationsstromdichte klein gehalten werden. In diesem Zusammenhang wurden an den hergestellten Solarzellen die Rekombinationsstromdichten und die Leerlaufspannungen gemessen und berechnet (s. Bild 4). Aus den gemessenen und theoretischen Daten lässt sich ablesen, dass mit steigendem Metallisierungsanteil die Rekombinationsstromdichte aufgrund weniger passivierter Oberfläche ansteigt. Die Leerlaufspannung sinkt dabei. Für Metallisierungsanteile, die beim Siebdruck benötigt werden (5 bis 10%), verliert man bis zu 10 mV Leerlaufspannung bzw. 0.3 %_{abs} Wirkungsgrad im Vergleich zu PVD-Al.

3.2 OPTISCHE VORTEILE

Durch die kompakteren PVD-Al-Schichten und die weniger benötigte Kontaktfläche ist die interne Reflexion der Zellrückseite mit PVD-Al höher als bei der porösen siebgedruckten Al-Schicht. Durch die höhere Rückseitenreflexion kann mehr Licht in die Solarzelle eingekuppelt werden und demzufolge mehr Photostrom generiert werden. Dadurch ist es möglich einen höheren Wirkungsgrad zu erreichen. Bei einer SiO₂-Rückseitenpassivierung konnte ein Rückseitenreflexi-

enswert von ca. 98% erreicht werden. Das ist im Vergleich zu Siebdruckreferenzen [4, 5] ca. 8%_{abs} mehr. Dadurch wird ca. 0,5 mA/cm² mehr Photostromdichte generiert bzw. 0,2 %_{abs} mehr Wirkungsgrad.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Beitrag konnte zeigen, dass PVD eine zukunftsweisende Technologie zur Rückseitenmetallisierung von kristallinen Silizium-Solarzellen ist. Sie besitzt Kosten- und Wirkungsgradvorteile gegenüber Siebdruck und hat das Potenzial das Siebdruckverfahren in diesem Anwendungsfall zu ersetzen.

Danksagung

Wir danken dem ECC-Team bei Bosch Solar Energy für die Herstellung der Proben und die fruchtbare Diskussion und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes xμ-Zellen (03SF0399A).

Literatur

- [1] International Technology Roadmap for PV (ITRPV) Third Edition, March 2012.
- [2] Kazmerski, Photovoltaics: A Review of Cell and Module Technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 1, 1997, p. 88
- [3] S. Gatz et al. Evaluation of Series Resistance Losses in Screen-Printed Solar Cells with Local Rear Contacts, IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 1, 2011, p.37
- [4] C. Kranz et al. Impact of the Rear Surface Roughness on Industrial-Type PERC Solar Cells, 27th EU PVSEC, Frankfurt, 2012, p. 560
- [5] E. Urrejola et al. High Efficiency Industrial PERC Solar Cells with All PECVD-based Rear Surface Passivation, 26th EU PVSEC, Hamburg, 2011, p. 2235

Laserauftragschweißen von metallischen Gradientenmaterialien für den Werkzeug- und Formenbau

M. Franz¹; J. Bliedtner¹; C. Haupt¹; K. Hecht¹

¹ Ernst-Abbe-Fachhochschule Jena, Carl Zeiss Promenade 207745 Jena

Abstract

In mould- and toolmaking laser metal deposition welding provides a new way of creating novel tool designs as well as the reconditioning of used tools. A great advantage is seen in the ability to establish multiple layers of different materials on one workpiece in a single process. This can result in a specific structure of tools that allows a certain hardness or abrasion gradient towards the active surface or even a layerwise heat transfer inside the tool. Throughout this project new ways of process integration into mould- and toolmaking will be taken care of while tackling some major challenges in this industry.

1 EINLEITUNG

In den vergangenen Jahren fand das Laserauftragschweißen immer mehr Anwendung im Werkzeug- und Formenbau. Mit der Einführung von sogenannten Gradientenmaterialien werden nun neue Wege beschritten. Dies sind Materialien, deren Zusammensetzung und Eigenschaften räumlich diskret variiert werden können und die es somit erlauben, Körper definiert nach Geometrie und Eigenschaften additiv aufzubauen. Eine Kombination verschiedener metallischer Materialien ist bisher nur aus den Bereichen der funktionellen

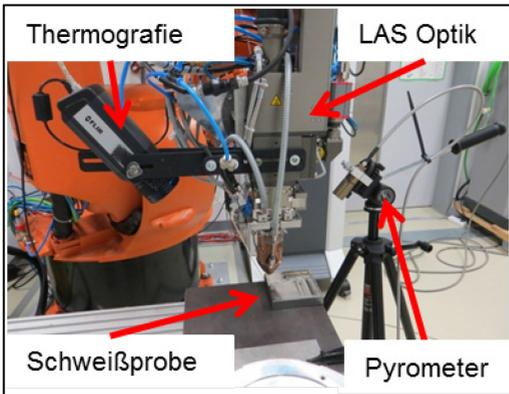


Bild 1: Versuchsaufbau

Schichten in der Galvanotechnik (z.B. Cu-Ni-Cr-Systeme im μm -Bereich) oder aus der Hochvakuumtechnik bzw. Bedampfung bekannt. Die Aufgabe besteht darin, in diesem Forschungsprojekt gezielt Gradientenbauteile, -schichten oder -strukturen für spezielle Applikationen zu erzeugen. Hierfür

wird eine Probengeometrie in Form eines Keils verwendet. Ziel ist es mit dieser keilförmigen Geometrie den Materialauftrag mittels Laserauftragschweißen an Industriemesse und Schneiden zu simulieren. Ferner ist die Prozessüberwachung und Steuerung ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen. Hierbei wird ein Pyrometer sowie eine Thermografie-Kamera eingesetzt. In Bild 1 ist der Versuchsaufbau mit statischem Pyrometer und mitlaufender Thermografie-Kamera dargestellt.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

In diesem wissenschaftlichen Projekt werden drei wesentliche Ansätze untersucht. Im ersten Ansatz das Regenerieren von Werkzeugen / Formen (Bild 2, links). Dabei werden die Funktionsflächen von Werkzeugen / Formen mittels eines 3D Laserauftragschweißsystems wiederhergestellt. Ziel ist es das Werkstück durch Schichten mit unterschiedlichen und optimierten technischen Eigenschaften (z.B. Härte) aufzubauen. Im zweiten Ansatz wird der Aufbau von Werkzeugen und Formen mit preisgünstigeren Grundkörpern oder Kernen analysiert (Bild. 2, Mitte). Hierbei wird ein geeigneter, aber im Vergleich zur Funktionsschicht preisgünstiger Grundkörper, wie z.B. Baustahl als Ausgangskörper genutzt. Der eigentliche Werkzeug- bzw. Formenaufbau bzw. der Funktionsschichtenaufbau wird durch den partiellen Auftrag von Metallschichten aus höherwertigeren Stählen erzeugt. Ein dritter Ansatzpunkt ist der Aufbau von hochspeziellen Funktionsschichten / Gradientenschichten mit partiellen Eigenschaften (Bild. 2, rechts) sowie integrierten Temperiersystemen. Für die Prozessüberwachung und Analyse werden ein Pyrometer sowie eine Thermografie-Kamera eingesetzt. Hierbei wird der Temperaturverlauf in der Wechselwirkungszone sowie in der

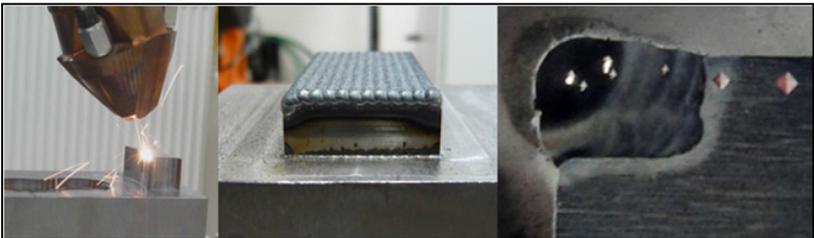


Bild 2: Regenerierung; Substituieren; Gradientenschichten

Wärmeeinflusszone analysiert und für die Prozessregelung herangezogen.

3 ERGEBNISSE

Die Anwendung von Laserstrahlung als Energiequelle eröffnet gegenüber herkömmlichen Auftragverfahren wie dem MAG-Auftragschweißen neue Möglichkeiten sowohl in der Verbesserung von Oberflächeneigenschaften als auch in der Fertigung und Instandsetzung von Bauteilen. Durch die lokale Wärmeeinbringung der Laserstrahlung erfolgt eine örtlich eng begrenzte Anpassung der Randschichteigenschaften an die Funktionsbeanspruchung bei gleichzeitig minimalem Verzug bzw. minimalem Wärmeeintrag in den Grundwerkstoff. Die besondere Formtreue des Materialauftrags, die Genauigkeiten des Pulverförderers als auch der speziellen Auftragsdüsen, die ausgezeichnete Steuerbarkeit des Prozesses und die geringe thermische und mechanische Belastung sind dabei wesentliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren. Im Bild 3 ist das Temperaturdiagramm über eine Nahtlänge von 50mm dargestellt. Mit den optimierten Schweißparametern ist kein Temperaturanstieg über die Nahtlänge ersichtlich. Ferner zeigt sich eine stabile Mittelwerttemperatur von 2180 °C.

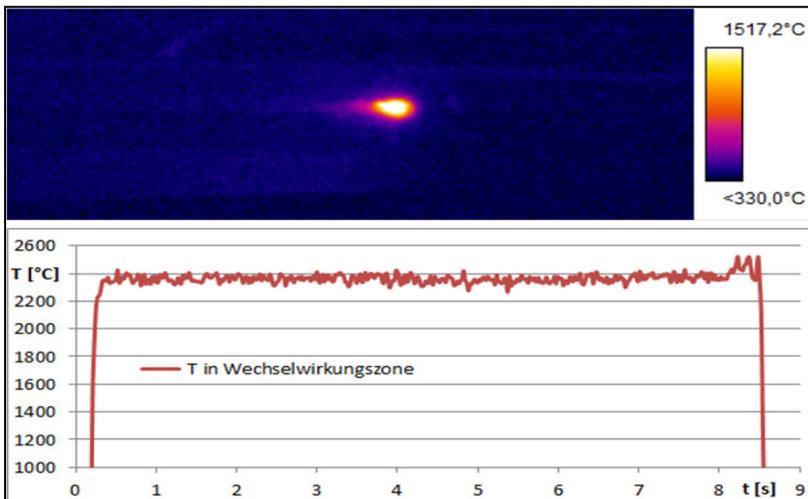


Bild 3: Thermographie- Aufnahme LAS mit optimierten Parametern

4 DISKUSSION

Im Bild 4 ist die Ausgangssituation dargestellt. In dieser Abbildung sind eindeutig die Wärmespuren auf der Bauteilrückseite sichtbar. Bei diesem Versuch wurden Laserauftragschweißnähte mit unterschiedlichen Laserleistungen von 600 Watt bis 1400 Watt geschweißt. Die Geometrie des Bauteils ist so gewählt, dass die Bauteildicke kontinuierlich zum Nahtende abnimmt und einen starken Wärmestau an der Bauteilspitze verursacht. Durch die inhomogene Temperaturverteilung im Bauteil entstehen unerwünschte Gradienten in den metallurgischen

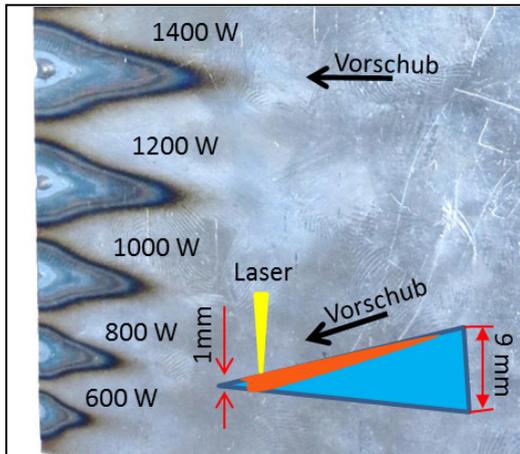


Bild 4: Ausgangssituation Wärmespuren auf der Bauteilrückseite.

sowie physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel der Härteverlauf entlang einer Auftragschweißnaht oder die Verteilung der Legierungsbestandteile im Metall bzw. Bauteil. Über die Thermografie und Pyrometrie wurden die Temperaturen auf der Bauteiloberseite aufgenommen und für die Prozessoptimierung bzw. Laserleistungsanpassung verwendet. Durch die Laserleistungsanpassung bzw. Reduzierung sollen die thermischen Belastungen und deren Einfluss auf die metallurgischen und physikalischen Eigenschaften bei gleichbleibendem Aufmischungsgrad reduziert werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Untersuchungen ist es, die während des Schweißens mit der Thermografie-Kamera und dem Pyrometer gemachten Aufnahmen mit dem bereits theoretisch vorhergesagten Wärmestau, insbesondere bei kleinen Werkstücken, nachweisen sowie einschätzen zu können. Dieser Effekt ist bei der Steuerung der Laserleistung zu berücksichtigen, um negative Auswirkungen von vornherein auszuschließen. Hierzu ist entsprechende Sensor- und Messtechnik zu installieren, die eine aktive Prozessregelung beim Schweißen ermöglicht. Eine automatisierte Komplettlösung für den Werkzeug- und Formenbau ist mit dem heutigen Stand der Technik prinzipiell durchführbar. Neben dem eigentlichen Laser-Pulver-Auftragschweißen liegen die zukünftigen Einsatzmöglichkeiten der aufgebauten Anlagentechnik auch im Vorwärmen, Härten sowie Glätten mit Laserstrahlung. Insgesamt ist einzuschätzen, dass die Integration dieses jungen und innovativen Verfahrens in die unterschiedlichsten Aufgabenstellungen des Werkzeug- und Formenbaus für die Zukunft hervorragende Perspektiven bezüglich einer vielseitigen Anwendung bietet und damit ein enormes Entwicklungspotential aufweist.

Literatur

- [1] Haupt, C., Franz, M. Prozesskette Laserauftragschweißen im Werkzeug- und Formenbau Tagungsband Lasertagung 2012
- [2] Franz, M., Bliedtner J. Erzeugung funktionaler Konturen aus metallischen Gradientenmaterialien für den Werkzeug -und Formenbau mittels automatisiertem LASP Beitrag Info-Brief DVS Landesverband
- [3] Haupt, C., Franz, M., Bliedtner, J. Entwicklung einer Prozesskette für das automatisierte Laser-Pulver-Auftragschweißen im Werkzeug- und Formenbau IWKM

Glasschäden durch Freilandbewitterung: Was haben historische Fenstergläser und Photovoltaikmodule gemeinsam?

S. Nieland¹, P. Schinköthe¹, T. Hannappel^{1,2} und E. Rädlein³

¹ CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik und Photovoltaik GmbH, Konrad-Zuse-Str. 14, 99099 Erfurt, Deutschland

² Technische Universität Ilmenau, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften Institut für Physik Fachgebiet Photovoltaik, Postfach 10 05 65 98684 Ilmenau

³ Technische Universität Ilmenau, Fakultät für Maschinenbau FG Anorganisch-nichtmetallische Werkstoff, Postfach 10 05 65, 98684 Ilmenau

Abstract

Flachglas ist zu Scheiben geformtes Glas, welches beispielsweise als Fensterglas verwendet wird. Aber auch zur Herstellung von photovoltaischen Modulen, sei es in Dünnschichttechnik als Glas-Glas-Aufbauten oder mit kristallinen Silizium-solarzellen beinhaltet als Glas-Folien-Verbund, wird heute preiswertes Kalk-Natron-Flachglas verwendet.

Sowohl Fensterscheiben als auch PV-Module unterliegen dem permanenten Einfluss der Umgebungsbedingungen, welcher Glasalterung bewirkt. Besonders beim Betrieb in extremen Klimazonen, z.B. in Wüstengegenden oder in tropischen Regionen, werden photovoltaische Gläser besonders stark beansprucht. Diese Beanspruchung rührt einerseits aus starken Temperaturschwankungen, andererseits durch chemische Einflüsse wie Umweltgase und Feuchtigkeit und/oder abrasiv-tribologische Einflüsse wie Verschmutzung oder gar Zerkratzen des Glases. Hier können bekannte Effekte und Schadensbilder von historischen Fenstergläsern beim Erarbeiten der Fehlerphysik und Verständnis der Bewitterungsphänomene von Photovoltaikmodulen genutzt werden.

1 EINLEITUNG

Geltende PV-Normen IEC / DIN EN 61215/61646 und IEC / DIN EN 61730 sollen typische Einsatzbedingungen von PV-Modulen simulieren und ihre Zuverlässigkeit unter sogenannten Standardbedingungen prüfen. Der Einsatz der PV in zahlreichen Regionen außerhalb Deutschlands und Europas, aber auch der Einsatz an sehr spezifischen Standorten in Deutschland, hat jedoch gezeigt, dass die in der Norm geforderten Prüfungen dafür nicht immer ausreichend sind. Beispielsweise besteht der dringende Bedarf an Spezialtests zur Abbildung des ariden Klimas auf PV-Module. Vor allem der Einfluss des Belastungskollektivs aus Sandbeaufschlagung, hohen Temperaturwechseln, Morgentaubildung, UV-Bestrahlung etc. führt zu irreversiblen Langzeitschäden bei PV-Modulen, welche zunächst nicht mit starken Leistungseinbrüchen einhergehen müssen und daher oft unbemerkt bleiben. Speziell für das Glas wird zwischen chemischer Verwitterung/Korrosion und tribologisch-mechanischen Schäden unterschieden, welche auch bei historischen Gläsern zu finden sind.

2 BEWITTERUNGSPHÄNOME BEI HISTORISCHEN GLÄSERN

2.1 ALLGEMEINES ZUR CHEMISCHEN KORROSION AN GLÄSERN

Bei den chemischen Schädigungsmechanismen werden solche betrachtet, die zur Korrosion am Bauteil bzw. an bestimmten Komponenten führen. In Bezug auf Glas sind in erster Linie Auslaugung und Glaskorrosion zu nennen. Dabei kann es in mehreren Phasen zur lokalen Erblindung des Glases kommen, beginnend mit dem Herauslösen von leicht beweglichen Ionen wie Natrium, Kalium, und Barium über die Bildung einer Gelschicht, Ablagerung schwer löslicher Reaktionsprodukte aus Glas- und Umgebungsbestandteilen auf der Oberfläche, bis hin zur Bildung von Mikrorissen und Abplatzen der schleierhaften Schichten. Die Auslaugung leicht löslicher Bestandtei-

le ohne Bildung von Ablagerungen kann die Reflexion zunächst mindern. Wenn Schichtbildung und Ablagerungen die Streuung erhöhen, nimmt die Transparenz des Glases stetig ab. Bei Gläsern in der Freilandbewitterung erweist sich die chemische Schädigung als sehr langwieriger Prozess.

2.2 VERWITTERUNGSPHÄNOME BEI HISTORISCHEN GLÄSERN

Zur Aufklärung des Schädigungsmechanismus' bei photovoltaischen Modulen in Extremklimata sollen Parallelen zur Schädigung von Fensterglas, beispielsweise von mittelalterlichen Gläsern, herangezogen werden, auch wenn sich die Zusammensetzung des Glases doch unterscheidet. Bei Schadensbildern an Gläsern aus Bodenfundamenten bei Lagerung in trockenen Böden wurden beispielsweise oberflächenparallele Ablösungen filmdünnere Schichten am Glas verzeichnet. Wenn Sand und andere Verunreinigungen dauerhaft am Frontglas anhaften, kann das die Schichtbildung lokal beeinflussen. Bei atmosphärisch verwitterten Gläsern überwiegt die Glaskorrosion, welche mit einer Irisierung des Glases, d.h. Veränderung der optischen Eigenschaften, einhergeht. Selten treten Mikrokrakelierung und Glasopakisierung. [Marsch85].

3 VERWITTERUNGSPHÄNOME VON PV-MODULEN IN DER WÜSTE

3.1 *EINFLUSSFAKTOR SAND AUF DEN MODULERTRAG*

Der durch Wind aufgewirbelte Staub und Sand kann einen wesentlichen Einfluss auf die generierten photovoltaischen Erträge haben. Die Ansammlung von Staub und Sand auf der Glasseite der Module führt zu einer Abschattung der Zellen und damit einer Reduktion der Leistung der Module. Diese Effekte sind jedoch meist reversibel.

3.2 *EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE LANGZEITZUVERLÄSSIGKEIT*

Die Art und Intensität der witterungsbedingten Zerstörung an photovoltaischen Modulen hängt in erster Linie von der Art und Dauer der Umwelteinflüsse ab, natürlich auch vom Modulaufbau. Neben Schädigungen durch extreme Temperaturwechsel und erhöhte UV-Bestrahlung kann die Einwirkung von Sandpartikeln bei Sandstürmen oder permanenter Bewindung auch die Langzeitzuverlässigkeit und den Ertrag von PV-Modulen z.B. durch Erblindung des Glases mindern. Wie bereits erwähnt, werden zwei Schädigungskategorien von PV-Modulen unterschieden, nämlich chemische und abrasiv-tribologische Schädigungen. Sandabrasion könnte die schützende Wirkung von ausgelaugten Gelschichten verhindern, durch Abtrag oder auch nur durch die Initiierung feiner Mikrorisse durch die Schutzschicht hindurch.

Wie die Analyse von ausgewählten Wüstensanden zeigte, weisen diese einen oft nicht unerheblichen Teil an löslichen Salzen auf, welche in Kombination mit Morgentaubildung zur Glaskorrosion führen können und besonders bei saurem Milieu und hohen Temperaturen ausgeprägt ist. Allerdings wird postuliert, dass sich dieser Prozess unter den Bedingungen des ariden Klimas über viele Jahre und Jahrzehnte hinziehen kann.

3.3 UNTERSUCHUNG AN CIS-EIGENEN MODULEN

Zur Entwicklung des Spezialtests wurden Kleinmodule mit jeweils einer kristallinen Solarzelle verwendet. Diese Testvehikel sind preiswert, gut zu handhaben und passen in konventionelle Sandstrahleinrichtungen. Zur Evaluierung des Einflusses des Sandstrahlens auf das Frontglas wurden unterschiedliche Gläser (unstrukturiert und strukturiert) verwendet. Der Modulaufbau entspricht konventionellen PV-Modulen als Glas-Folien-Aufbau.

In CiS-eigenen Voruntersuchungen konnten optisch sowie mit Hilfe der Wirkungsgraduntersuchungen die schädigende Wirkung eines möglichen Sandsturmes auf die Modulqualität evaluiert werden. Dazu wurde zunächst mit der Untersuchung diverser Wüstensandsorten hinsichtlich Zusammensetzung und Morphologie begonnen. Im Bild 2 ist eine rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme eines jordanischen Sandes zu sehen inkl. EDX-Analyse. Hinsichtlich Abrasion spielt vor allem die MOHS-Härte der Sandpartikel eine entscheidende Rolle, welche je nach Gesteinstyp sehr unterschiedlich ausfallen kann (siehe Tabelle 1).

Dabei zeigte sich, dass der Wirkungsgrad im Ausgangszustand von ca. 13% auf 12% absolut absinkt, wenn die Glasoberfläche mittels Sandstrahl getrübt wird. Dabei kann aber noch von einer homogenen Trübung ausgegangen werden. Je nach Trübung im Sinne einer Strukturierung der Oberfläche kann der Wirkungsgrad des Moduls sogar geringfügig zunehmen. Dies kann unter Umständen trotzdem zur Langzeitschädigung des Glases führen (siehe Bilder 2 und 3).



a) mit Sandstrahlen homogen erblindetes Kleinmodul

b) Tedlar-Rückseite mit Dose

Bild 3: Einzell-Solarmodule vor und nach dem Sandstrahlen

Ziel dieser Aktivitäten des CiS Forschungsinstituts ist es, dass das Kollektiv an sandbedingten Einflüssen in einen speziellen Abrasionstest münden soll, welcher möglichst realitätsnah ist. Dazu werden auch bestehende Tests aus anderen Branchen auf ihre Eignung evaluiert. Mit Hilfe bereits verstandener Fehlerphänomene aus anderen Glasanwendungen wie Fensterglasbewitterung soll ein Verständnis der Fehlerphysik und -chemie bei PV-Modulen, speziell des Frontglases, erarbeitet werden.

Literatur

[marsch85] Marschner, H.: **Schlussfolgerungen zum Korrosionsverlauf aus den Untersuchungen zur Glasverwitterung**

Quelle: Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, 1985

[forum] <http://forum.schnugis.net/index.php?topic=18153.0> ,
Aufruf 12.03.2013

[jimdo] <http://u.jimdo.com/www7/o/s5b2b1a9f2fea0fab/img/i9bbf5eb8c9b122f2/1279056765/thumb/lampenkuppel-glas-durch-korrosion-irisierend.jpg>
Aufruf 12.03.2013

Thüringer Landesgraduiertenschule für Photovoltaik (PhotoGrad): Glas als erste Grenzfläche in photovoltaischen Systemen

Sabine Urban¹, Edda Rädlein¹

¹ Institut für Werkstofftechnik, TU Ilmenau, Fakultät für Maschinenbau, FG Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, Gustav-Kirchhoff-Strasse 6, 98693 Ilmenau

Kurzfassung

An der TU Ilmenau besteht seit Mitte 2012 die Thüringer Landesgraduiertenschule für Photovoltaik (PhotoGrad). Dabei soll - von der Solarzelle bis zum System - die gesamte Breite der Photovoltaik untersucht werden. In den zwölf beteiligten Arbeitsgruppen werden folgende Forschungsschwerpunkte behandelt: [1]

- Innovative Zellkonzepte und kritische Grenzflächen
- Photovoltaische Materialien, Zellarchitektur und Charakterisierung
- Photonenmanagement und Light trapping
- Leistungselektronik und Steuerung
- Aufbau- und Verbindungstechnik
- Energiemanagement und –speicherung

In PhotoGrad beschäftigt sich das Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe mit Grenzflächenveränderungen im Besonderen an der ersten Oberfläche des PV-Moduls. Deren Qualität spielt eine wichtige Rolle für die Ausbeute im Modul. Adsorption von Aerosolen und Glasalterung erhöhen die Verluste an der ersten Oberfläche im Laufe der Zeit, wobei adsorbierte Teilchen auch die intrinsische Glasalterung beschleunigen.

Das Ziel ist es, Leistungsverluste der PV-Module mit Veränderungen der Qualität der ersten Oberfläche zu korrelieren. Damit sollen Reinigungszyklen effektiv und ökonomisch an die Verschmutzung angepasst und eine Korrosion der Oberfläche vermieden werden.

[1] <http://www.tu-ilmenau.de/photograd/>

Functionalization of Bacterial Nanocellulose

F. Wesarg¹, S. Berndt², D. Kralisch³ and F. A. Müller¹

¹ Friedrich-Schiller-University of Jena – Institute of Materials Science and Technology, Lößdergraben 32, 07743 Jena

² Friedrich-Schiller-University of Jena – Otto-Schott-Institute for Glass Chemistry, Fraunhoferstraße 6, 07743 Jena

³ Friedrich-Schiller-University of Jena – Institute of Pharmacy, Otto-Schott-Straße 41, 07745 Jena

Abstract

Bacterial nanocellulose (BNC) is a polysaccharide produced by vinegar bacteria. The typical microstructure of BNC is generated by the self-organization of nano- and microfibrils. It is characterized by a fibrous network of high specific surface and a water content of about 99%. Due to its extraordinary mechanical, chemical and structural properties BNC is of particular interest for numerous applications in life science and engineering including carriers for wound dressings, waste water treatment and tissue engineering.

During the biosynthesis the material can be *in situ* molded into various shapes including fleeces or spheres. Furthermore, functionalized additives can be incorporated into the BNC during the synthesis process (*in situ*) or by a *post* modification technique after synthesis.

In this study, both methods were used to prepare functional BNC hybrid materials. In a first approach, photocatalytically active titania nanoparticles that were prepared by a laser vaporization process were incorporated *in situ*. In a second approach, the BNC was *post* modified by a wet chemical synthesis that results in the growth of antimicrobial silver nanoparticles.

The results of scanning electron microscopy reveal that both kinds of nanoparticles were immobilized on the BNC carrier and that the degree of incorporation could be adjusted by controlling certain process parameters. The photocatalytic activity of BNC-TiO₂ hybrids was successfully proven by methanol conversion tests. The antimicrobial activity of Ag-BNC hybrids was successfully evaluated by using the *escherichia coli* strain HB101 as a model for gram-negative bacteria.

Anisotrope hierarchisch strukturierte poröse Glasmaterialien (ANIMON)

Sharon Krenkel¹, Hans Uhlig², Dirk Enke², Edda Rädlein¹

¹ Institut für Maschinenbau, Technische Universität Ilmenau, Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, Gustav-Kirchhoffstr. 6, 98693 Ilmenau

² Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig, Beethovenstr. 25, 04103 Leipzig

Kurzfassung

„Anisotrope hierarchisch strukturierte poröse Glasmaterialien“ (ANIMON) besitzen ein hohes Anwendungspotential auf den Gebieten der Separation, Katalyse, Adsorption und Sensorik. Vier Firmen und drei Forschungseinrichtungen arbeiten unter der Leitung des Instituts für Technische Chemie der Universität Leipzig an der Entwicklung von neuartigen Gläsern mit einer besonderen Kombination aus Transport- und Funktionsporen. Das Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe der TU Ilmenau bringt jahrelange Erfahrung im Verziehen von Multikapillaren in das Teilprojekt „Ziehtechnologie“ ein. Innerhalb von drei Jahren soll diese Technik auf entmischbare Gläser übertragen werden und für die Produktion stabiler poröser Monolithe mit definierten Strömungsverhältnissen zur Verfügung stehen.

In einem ersten Teilabschnitt wurde die Eignung eines Alkali-Borosilicatglases (VB) für die Herstellung von entmischbaren Glasbündeln überprüft. Über die Anordnung und Geometrie der Preform-Stäbe konnten Transportporen unterschiedlicher Größe erzeugt werden. Bisher wurden ausschließlich Preform-Stäbe, die eine spinodale Vorentmischung zeigten, genutzt. Während des Verziehens wurde keine Rückentmischung beobachtet. Nach der Extraktion enthielten die Preform-Stäbe kleinstmögliche Funktionsporen von 44 nm und einem Porenvolumen von 0,65 cm³/g.

Optical constants n and κ of various technical and optical glasses at $\lambda = 10.59 \mu\text{m}$

Stephan Gräf, Gisbert Staupendahl, Petra Gerling, Frank A. Müller

Friedrich-Schiller-University Jena - Institute of Materials Science and Technology,
Löbdergraben 32, D-07743 Jena

Abstract

The optical constants n (refractive index) and κ (absorption index) of several technical and optical glasses were determined with high accuracy for the CO₂ laser wavelength $\lambda = 10.59 \mu\text{m}$ by angular- and polarization-dependent measurements of reflection at the surface of these glasses. The exact knowledge of n and κ is important for modeling the interaction between CO₂ laser radiation and glasses. The investigations were made with low-intense CO₂ laser radiation polarized perpendicular as well as parallel to the plane of incidence. The angle of incidence was varied in the range between 0° and 90°. The values of n and κ were determined by means of a fitting procedure between the measured values of the reflectivity and the theoretical curves from Fresnel's formulas. In the case of high absorbing index glasses the accuracy of this method exceeds $\pm 2 \%$ (n) and $\pm 4 \%$ (κ), respectively. The measured values show significant differences between typical optical and technical glasses resulting in a linear absorption coefficient that is up to 12 times higher for optical glasses.

Polymer abgeleitete keramische Membranen zur Gastrennung

Yvonne Jüttke, Hannes Richter, Ingolf Voigt

Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, Institutsteil Hermsdorf, Michael-Faraday-Straße 1, 07629 Hermsdorf

Kurzfassung

Gastrennungen werden derzeit überwiegend mit Adsorptions- und Absorptionsverfahren, vereinzelt auch mit Polymermembranen, durchgeführt. Ein Nachteil dieser Methoden ist die Notwendigkeit die bei hohen Temperaturen anfallenden Gasgemische für den durchzuführenden Trennprozess abzukühlen. Dies macht es erforderlich, die Entwicklung hochtemperaturbeständiger anorganischer Membranen voranzutreiben. Im Fraunhofer IKTS werden solche gastrennenden Membranen auf der Basis von Zeolithen, amorphen Oxiden, Kohlenstoff und ionenleitenden Keramiken entwickelt. Ein neues Gebiet sind die polymerabgeleiteten keramischen Membranen, von denen besonders hohe Temperaturbeständigkeiten erwartet werden. Membranen basierend auf Siliciumoxycarbid (SiOC) und Siliciumcarbonitrid (SiCN) bieten neben eine attraktive Kombination von physikalischen und chemischen Eigenschaften wie chemische Inertheit, hohe mechanische Härte sowie Temperaturbeständigkeit.

SiOC und SiCN Membranen wurden durch Tauchbeschichtung auf eine mesoporöse keramische Trägermembran (γ -Al₂O₃ und ZrO₂ Trägermembranen) mittels einer polymerischen Precursorlösung (Polysiloxan bzw. Polysilazan) als dünne Schicht aufgebracht. Eine anschließende Wärmebehandlung in Argonatmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen (je nach ver-

wendetem Polymer) führte erst zur Vernetzung des Polymers auf der Oberfläche der Trägermembran sowie eine weitere Erwärmung bis 800 °C führte zur Pyrolyse des Polymers und lieferte schließlich die fertige Membran (SiOC oder SiCN).

Bei Einzelgaspermeanzmessungen konnten hohe ideale Permselectivitäten bei 300 °C erreicht werden. Die SiOC Membran zeigt eine 64mal höhere Permeanz von H₂ zu n-Propan. Die Knudsenselectivität für diese Gasmischung beträgt 4,69. Somit besitzt diese SiOC Membran molsiebtrennende Eigenschaften für die Trennung von H₂/n-C₃H₈ Gasmische. Eine vergleichbare SiCN Membran erreichte eine 30mal höhere H₂- zu n-Propan-Permeanz.

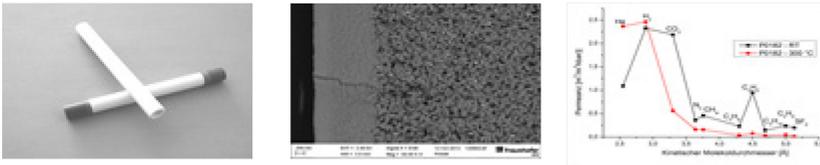


Abb. 1: Trägermembran und beschichtete Trägermembran (links), REM-Aufnahme eines Defektes durch alle Schichten der SiCN-Membran (mitte), Auftragung der Einzelgaspermeanz gegen die kinetischen Moleküldurchmesser (rechts)

Danksagung

Wir danken unserem Projektpartner AG Prof. Riedel vom Institut für Materialwissenschaften an der Universität Darmstadt zur Bereitstellung der Precursorlösungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Ihre finanzielle Unterstützung.

Flexible Dünnschicht-Solarzellen aus amorphem Silizium auf textilem Glasfasergewebe

Jonathan Plentz¹, Gudrun Andrä¹, Falk Kemper²,
Ramona Eberhardt²

¹ Institut für Photonische Technologien, Albert-Einstein-Str. 9, 07745 Jena

² Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik, Albert-Einstein-Str. 7, 07745 Jena

Kurzfassung

Im Beitrag werden die aktuellen Ergebnisse des Projektes „TexSiSolar - Textile Silizium-Solarzellen auf Glasfaserverbundsystemen“ gefördert durch die Thüringer Aufbaubank vorgestellt.

Flexible Dünnschicht-Solarzellen aus amorphem Silizium auf textilem Glasfasergewebe werden hergestellt und charakterisiert. Die Glasfasergewebe bieten gegenüber konventionellen Substraten - wie Glasplatten, Metallfolien oder Polymerfolien - den Vorteil, dass diese flexibel, leicht, temperaturstabil und zudem kostengünstig sind. Um Solarzellen auf diesen Glasfasergeweben herzustellen, sind nachfolgende Prozessschritte notwendig:

- Metallfäden zur Stromabführung und integrierten Verschaltung lassen sich direkt mit verweben
- Füllmaterial dient der lokalen Stabilisierung und erzeugt eine geschlossene Oberfläche
- Rückkontakt bestehend aus Silber wird mittels Silbernanopartikeln selektiv aufgedruckt

- Solarzelle besteht aus wasserstoffhaltigem amorphem Silizium mit einem p⁺-i-n⁺ Dotierprofil
- Frontkontakt ist ein transparentes leitfähiges Oxid, welches zudem als Antireflexschicht wirkt
- Strukturierung der Frontkontakte erfolgt mittels Laserablation oder Beschichtungsmaske

Die Flexibilität des textilen Glasfasergewebes bleibt während und nach den Prozessschritten erhalten. Abschließend sind die I-V-Parameter der resultierenden Dünnschicht-Solarzellen dargestellt. Es werden Leerlaufspannungen bis 800 mV, Kurzschlussstromdichten bis 1,8 mA/cm², Füllfaktoren bis 45 % und Wirkungsgrade bis 0,22 % erreicht [1]. Für eine Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften müssen die einzelnen Schichten optimiert und besser aneinander angepasst werden.

[1] Jonathan Plentz, „TexSiSolar - Silizium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glasfasergewebe“, *Eingeladener Vortrag zum SmartTex-Symposium*, Weimar (28. November 2012)

www.smarttex-

netzwerk.de/images/stories/downloads/Symposium2012/Plentz_IPHT_TexSiSolar.pdf

Dichte sauerstoffpermeable Membranen auf hochporösen keramischen Trägerrohren

Lutz Kiesel, Ute Pippardt, Robert Kircheisen, Ralf Kriegel, Ingolf Voigt

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS,
Institutsteil Hermsdorf, Michael-Faraday-Str. 1, 07629 Hermsdorf

Kurzfassung

Sauerstoff ist die am meisten verwendete Chemikalie, wobei für die meisten Oxidationsreaktionen Luft eingesetzt wird, da die technische Sauerstoffabtrennung über das Linde-Verfahren zu teuer ist. Keramische Membranen mit einer gemischten Leitfähigkeit für Sauerstoffionen und Elektronen haben das Potential, Sauerstoff preiswerter herzustellen und damit sauerstoffangereicherte Luft oder reinen Sauerstoff für die Reaktion zu verwenden. Das führt bei Verbrennungsreaktionen zu erhöhten Temperaturen und Wirkungsgraden, verringert den Brennstoffbedarf und reduziert den CO₂-Ausstoß.

Der Sauerstofffluss durch eine Membran ist umgekehrt proportional der Membrandicke. Aus diesem Grunde versucht man, anstelle monolithischer Membranrohre dünne Membranschichten auf einem porösen Träger abzuscheiden (asymmetrische Membran). Frühere Versuche konzentrierten sich auf die Beschichtung gesinterter Trägerrohre. Dabei gelang es durch eine Kombination verschiedener Beschichtungsverfahren (Tauchbeschichtung, Elektrophorese und ein spezielles Pastenbeschichtungsverfahren) und insgesamt 5 Beschichtungsschritten dichte Membranen mit einer maximalen Rohrlänge von 100 mm herzustellen.

In einem aktuellen Projekt konnte der Beschichtungsaufwand erheblich gesenkt und gleichzeitig die Membranlänge auf 400 mm erhöht werden. Dabei wurde für die Herstellung des porösen Trägers und der dichten Schicht dasselbe, feindisperse Ausgangspulver aus $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ verwendet. Die Porosität im Träger wurde nicht durch die Korngröße im Träger und die resultieren Zwickel erzeugt, sondern durch Ausbrennstoffe. Hierbei zeigte sich, dass PMMA-Kugeln im Gegensatz zu anderen Ausbrennstoffen durch die Scherkräfte der Extrusion nicht verändert werden und nach dem Sintern kugelförmige Poren und eine hohe Porosität ergeben. Die Beschichtung erfolgte auf dem getrockneten, ungesinterten Trägerrohr. Die getrocknete Membranschicht und das Trägerrohr wurden in einem Schritt bei 1130 °C gesintert (cofiring). Die angepasste Schwindung von Schicht und Träger durch Verwendung desselben Pulvers führte zum Dichtsintern der Schicht (Abb. 1a) mit Schichtdicken von 10 µm (Abb. 1b).

An den asymmetrischen Membranen konnten erstmals die Sauerstoffflüsse mit denen einer monolithischen Membran verglichen werden. Dabei wurde ein dreimal so hoher Fluss festgestellt (Abb. 1c).

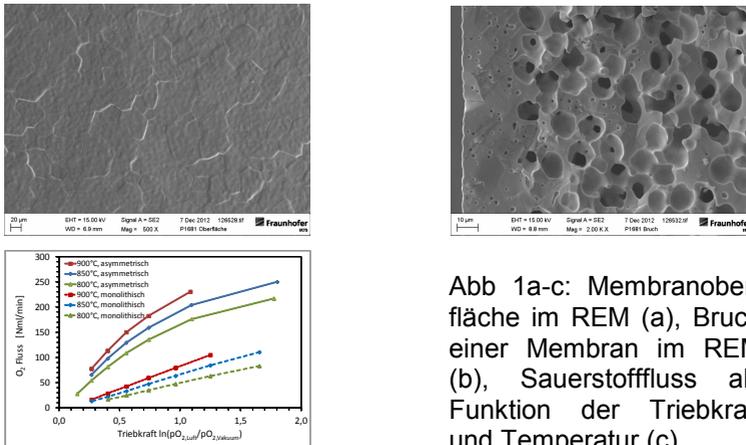


Abb 1a-c: Membranoberfläche im REM (a), Bruch einer Membran im REM (b), Sauerstofffluss als Funktion der Triebkraft und Temperatur (c).

CNT-Wachstum auf asymmetrischen keramischen ZrO_2 und Al_2O_3 Trägern

Adrian Simon, Matthias Schulz, Hannes Richter, Ingolf Voigt

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS,
Institutsteil Hermsdorf, Michael-Faraday-Str. 1, 07629 Hermsdorf

Kurzfassung

Carbon Nanotubes (CNTs) als eine besondere Form des Kohlenstoffs haben in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erregt. Auf Grund ihrer herausragenden mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften und hoher spezifischer Oberfläche in sind diese Materialien für viele Anwendungsfelder interessant, wie z.B.:

- Energiespeicher und Brennstoffzellen (Elektrodenmaterialien, Separatoren)
- Membrantechnik, Katalyse und Membranreaktoren
- Gasspeicher (im wesentlichen Wasserstoff) und Kompositwerkstoffe

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Abscheidung von CNTs auf asymmetrischen, keramischen rohrförmigen Trägern (Abb. 1a). Diese Rohre zeichnen sich durch einen Aufbau keramischer Schichten mit unterschiedlichen Porositäten und Schichtdicken aus. Die Abscheidung von CNTs auf diese keramischen Substraten, vorzugsweise ZrO_2 und Al_2O_3 , erfolgt mittels Chemical Vapor Deposition (CVD). Dabei besteht die Möglichkeit, ein CNT-Wachstum auf der Innen- und/oder auf der Außenseite der Rohre zu realisieren (Abb. 1b). Durch Variation von Temperatur, Haltezeit, Katalysator und Schichtaufbau lässt sich Wachstum und Ausprägung der Carbon-Nanotubes steuern (Abb. 1c). Es lässt sich eine Abhängigkeit zwischen dem Röh-

rencharakter, der CNT-Länge und der Prozesstemperatur erkennen. Je höher die Temperatur, unter Berücksichtigung von Katalysatormaterial und Substratwerkstoff, desto höher scheint der Single-Wall-Anteil. Ein gerichtetes Wachstum ist möglicherweise nur unter Verwendung optimaler Prozessparameter, eines speziellen Katalysators und einem dazu passenden Substrat möglich zu sein.



Abb. 1a-c: Zustand der Trägermembranen vor der Bekeimung (a), CNT-Wachstum auf der Außenseite einer mit HCl modifizierten ZrO_2 Schicht (b), CNT-Wachstum unter Modifikation von Prozessparametern auf ZrO_2 (c).

Danksagung:

Wir danken dem Thüringer Ministerium für Wirtschaft, Arbeit und Technologie für die finanzielle Unterstützung der Forschergruppe „Neue keramische Materialien für effiziente Energiespeicher“ (FKZ 2011FGR0089).

Untersuchung zum Fluoreinbau in dotierte Quarzgläser über die Gasphasendotierung von porösen Vorstufen

André Kalide¹, Stephan. Grimm¹, Jörg Töpfer² und Hartmut Bartelt¹

¹ Institut für Photonische Technologien e. V. Jena, Albert-Einsteinstraße 9, 07745 Jena

² Ernst-Abbe-Fachhochschule Jena, Carl-Zeiss-Promenade 2, 07745 Jena

Kurzfassung

Mit Aluminium und mit Seltenen Erden dotierte Quarzgläser sind die Materialbasis für eine Gruppe von Faserlasertypen, aus welchen bis in den Multikilowattbereich Laserlicht von hoher und höchster Brillanz gewonnen werden kann. Üblicherweise wird Aluminium als Kodotand eingesetzt, beispielsweise in Ytterbium-dotierten Laserfasern, es agiert dabei als Lösungsvermittler in der Kieselglasmatrix. Daraus resultiert eine Erhöhung des Brechungsindizes des Faserkernes und demzufolge eine Erhöhung der Numerischen Apertur (NA) des Kerns gegenüber dem Mantelbereich. Um die Strahlqualität zu erhalten, müsste folglich der Faserkerndurchmesser gesenkt werden, was aber zu einer höheren Flächendichte führt und folglich zu unerwünschten Erscheinungen wie Materialdegradation, Photodarkening und parasitäre, nichtlineare Effekte. Wird davon ausgegangen, dass sich die Dotanden bezüglich der Brechzahländerung additiv verhalten, kann mit einer Fluor-Kodotierung im Kieselglas die Brechzahl, und damit die Kern-NA, effektiv gesenkt werden. Die Fluordotierung besitzt somit das Potential die Strahlqualität bei gleicher Leistung zu verbessern. Im Posterbeitrag sollen vergleichende Untersuchungen zum Einbau von Fluor in undotiertes Quarzglas und in aluminiumdotiertes Quarzglas über poröse Vorstufen vorgestellt werden. Dabei zeigt sich, dass sich die

Brechzahl gezielt durch unterschiedliche Fluorgehalte reduzieren lässt. Dabei wurden Dotierlevel von bis zu 4,5mol% Al_2O_3 untersucht. Der Fluoreinbau über Gasphasenaustauschprozesse ist dabei abhängig von der Konzentration der Fluorierungsspezies, der Zeit und der Temperatur.

Die Arbeiten wurden im Rahmen von öffentlich geförderten Forschungsprojekten finanziert und durch den Bund mit dem Kooperationspartner Heraeus Quarzglas GmbH und das Land Thüringen, im Rahmen der Forschergruppeninitiative, durchgeführt.

Größenabhängiges Phasenumwandlungsverhalten von nanoskaligen Materialien

Christian Worsch¹, Gerrit Günter^{1,2}, Olivier Guillon¹

¹ Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Universität Jena,
Löbdergraben 32, 07743 Jena

² Technische Universität Darmstadt, Nichtmetallisch- Anorganische Werkstoffe,
Petersenstr. 23, 64287 Darmstadt

Kurzfassung

Das Ziel der Nanowissenschaft ist die Beeinflussung und Nutzbarmachung von Werkstoffeigenschaften durch die Anpassung der Größe und Form von Nano-Objekten. Um dies zu erreichen, muss man in der Lage sein, ein Material in verschiedenen Größen herzustellen sowie das größenabhängige Verhalten verstehen um schließlich dessen Eigenschaften auf entsprechende Anwendungen abzustimmen. Während größenabhängige Änderungen von Schmelz- und Siedepunkt sowie andere Phasenumwandlungen für Metalle viel untersucht und gut bekannt sind, sollen nun systematische Untersuchungen an anorganischen Verbindungen, wie Oxiden, durchgeführt werden.

In einem ersten Schritt werden reine, kugelförmige, monodisperse und monokristalline Teilchen in verschiedenen Größen hergestellt. Hierfür wird in einem Rohrofen ein metalisches bzw. oxidisches Aerosol durch Verdampfen des entsprechenden Rohmaterials generiert. Durch den Weitertransport mit einem Trägergas kühlt das Aerosol ab und es bilden sich Kondensationskeime und Primärpartikel. Metallische Partikel werden nun oxidiert. In einem weiteren Rohrofen können die oxidischen Primärpartikel nun agglomerieren und definierte, einkristalline Nanopartikel bilden. Die Partikel werden anschließend ionisiert

und mittels Differentiellen Mobilitätsanalysator wird eine Fraktion mit enger Größenverteilung separiert. Die erhaltenen monodispersen Nanopartikel können nun systematisch auf ihr Phasenumwandlungsverhalten untersucht werden.

Hierfür ist besonders ein Hochtemperatur-Chip-Kalorimeter geeignet. Die Messung von Phasenumwandlungen, der Wärmekapazität sowie der Glasübergangstemperatur kann bei verschiedenen Atmosphären (z.B. Inertgas, Luft) in zwei Betriebsarten (AC-Mode und Fast-scanning-Mode) des Chip-Kalorimeters erfolgen. Eine differenzielle Messung ermöglicht Empfindlichkeiten in $\mu\text{J/K}$ Bereich, bei Probenmassen $< 1 \text{ ng}$. Es können Heizraten bis 10^{-5} K/s erreicht werden und ermöglichen somit Messungen von Nanopartikeln unter quasi-adiabatischen Bedingungen.

Erste Untersuchungen an Bi_2O_3 Partikeln mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigen eine größenabhängige Phasenumwandlung. Trotz der kovalenten-ionischen Bindungen weisen diese eine qualitativ gleiche, jedoch Größenordnungen höhere Größenabhängigkeit auf wie Metalle.

Neue Baustoffe für eine bessere Welt

Kay A. Bode¹, Gunther Plötner², Andrea Dimmig-Osburg¹

¹ Bauhaus-Universität Weimar, Professur Polymere Werkstoffe, Coudraystr. 11, 99423 Weimar

² PolyCare Research Technology GmbH & Co. KG, Glasmacher Str. 11, 98559 Gehlberg

Kurzfassung

Die Nutzung von Polymerbeton (PC) für die Herstellung handhabbarer Bauteile für die schnelle und reversible Gebäudeerrichtung, z. B. für Notunterkünfte in Krisengebieten, ist eine innovative Entwicklung der Partnerfirma PolyCare. Diese PC-Bauelemente bestehen zu ca. 90 % aus Füllstoffen (z. B. Sand) und nur zu etwa 10 % aus polymeren Bindemitteln (z. B. Polyesterharze und Härtern) und für die Verarbeitung sowie die Erzielung bestimmter Eigenschaften notwendiger Additive. Es sollen vor Ort vorhandene Füllstoffe, insbesondere Wüstensande, genutzt werden. Problematisch dabei ist, dass diese Sande völlig unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Unterschiede können z. B. in der Kornform, in der Sieblinie, in der chemischen Zusammensetzung (silikatische oder kalkhaltige Sande) oder auch in der Art und Form von organischen Beimengungen liegen. Nicht zuletzt ist auch die Kenntnis über das Vorhandensein chemischer Verunreinigungen (z. B. bei Sanden aus Abraumhalden des Bergbaus) entscheidend für die PC-Rezeptur. All diese Faktoren beeinflussen letztlich die Eigenschaften des PC mehr oder weniger stark. Eine ausreichende Charakterisierung verschiedenster Sande ist demnach unabdingbar, um eine sichere Systematik zur Rezepturmodifikation für sichere Produkte zu entwickeln.

Wüstensand gilt bisher aufgrund seiner spezifischen Eigenschaften als nicht verwertbar für Bauelemente. Es wird daher in einem gemeinsamen Forschungsprojekt untersucht, ob es gelingt, eine einfache Technologie für die Vor-Ort-Produktion zu entwickeln, die eine Verwertung dieser lokal verfügbaren Res-

source unter einfachen Bedingungen möglich macht. Das Ziel des FuE-Projektes ist die Entwicklung eines Komplettsystems, mit dem auch ungelernete Hilfsarbeiter zielsicher einfache, statisch sichere und dauerhafte Bauelemente herstellen können. Dazu wird ein einfaches Analysesystem auf der Basis von Versuchsdaten, in welchen die Einflussfaktoren verschiedener Wüstensande auf die Eigenschaften von PC, wie z. B. auf die Rezepturzusammensetzung, die Festigkeitsentwicklung, die Dauerhaftigkeit, die Toxizität u. ä. Parameter, untersucht wurden, entwickelt. Weiterhin wird untersucht, welche Modifikationen einer festgelegten Basisrezeptur dann notwendig werden. Parallel wird die Maschinen- und Fördertechnik entwickelt und die Gesamttechnologie des Prozesses Mischen – Gießen – Entformen – Nacherhärten erprobt. In den Gesamtprozess werden die ermittelten notwendigen Steuerungs- und Stabilisierungsprozesse integriert. Am Ende bekommt der Anwender ein einfach zu handhabendes individuelles Gesamtpaket zur Herstellung von Polymerbetonbauteilen aus Wüstensand.



Modell eines Gebäudekomplexes aus Polymerbetonbauelementen

Synthese und Charakterisierung von Natriumaluminat-Keramiken für Hochtemperaturbatterien

M. Grund, M. Schulz, U. Sydow, M. Stelter

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Michael-Faraday-Str. 1, 07629 Hermsdorf

Kurzfassung

Der ökologisch und politisch motivierte „Ausstieg“ aus der Energieerzeugung durch fossile Energieträger hat zwangsweise zu einem verstärkten Einsatz regenerativer Energien aus Wind und Sonne geführt. Der damit verbundene rasch zunehmende Anteil an saisonal und kurzzeitig schwankender Einspeisung aus regenerativen Quellen erfordert stabilisierende Maßnahmen für das bestehende Stromnetz. Ein Lösungsweg dafür sind elektrische Energiespeicher. Diese speichern überschüssige Energie zwischen und geben sie im Bedarfsfall wieder ab. Elektrochemische Energiespeichermedien wie Akkumulatoren bieten hierfür ein hohes Anwendungspotential, da diese mit einer hohen Effizienz Energie reversibel speichern können.

Eine am Fraunhofer IKTS untersuchte Batterietechnologie basiert auf keramischen Festkörperelektrolyten aus Natriumaluminaten. Diese natriumbasierten Hochtemperaturbatterien zeichnen sich durch eine hohe Energiedichte, eine gute Zyklenstabilität, gute Verfügbarkeit der erforderlichen Rohstoffe und ihre geringe ökologische und ökonomische Belastung aus und sind prädestiniert für die großformatige stationäre Energiespeicherung.

Maßgeblich wird die spätere Leistungsfähigkeit einer natriumbasierten Hochtemperaturbatterie durch charakteristische

Merkmale des keramischen Elektrolyten gesteuert. Fokussiert auf optimale Funktionalität wurden Natriumaluminat am Fraunhofer IKTS durch eine etablierte keramische Prozesskette hergestellt. Insbesondere Variationen der eingesetzten Rohstoffe, der chemischen Zusammensetzung und der Prozessparameter beeinflussen signifikant die Mikrostruktur, den Phasenbestand und damit wesentliche elektrochemische Eigenschaften der Keramik.

Entsprechend werden in den Untersuchungen einzelne Schritte aus den Bereichen Pulversynthese, Formgebung und Sinterung aufgezeigt, die zur Entwicklung der natriumionenleitenden Membran führen. Eine Korrelation zwischen den morphologisch-strukturellen Eigenschaften und der resultierenden Natriumionenleitfähigkeit wird durch elektrochemische Analysen in speziellen, symmetrischen Hochtemperaturzellen bestimmt. Darüber hinaus wurden Elektrolyte in einem planaren Batterieaufbau des Typs Na/NiCl₂ integriert und die reversible Lade/Entladbarkeit untersucht.

Danksagung:

Wir danken dem Thüringer Ministerium für Wirtschaft, Arbeit und Technologie für die finanzielle Unterstützung der Forschergruppe „Neue keramische Materialien für effiziente Energiespeicher“ (FKZ 2011FGR0089).

New method of glass viscosity measurement with fiber force Bragg-sensor

Z. Pan¹, J. Kobelke¹, H-J. Pißler¹, T. Habisreuther¹, J. Bierlich¹, D. Litzkendorf¹, St. Grimm¹, K. Schuster¹, A. Kriltz², W. Seeber³

¹ Institute of Photonic Technology, Albert-Einstein-Str. 9, 07745 Jena

² Institute of Physical Chemistry, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstr. 10, 07743 Jena

³ Otto-Schott-Institut, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fraunhoferstr.6, 07743 Jena

Abstract

We present a new method for determination of glass viscosity based on monitoring the horizontal stretching force and the change of cross section area of a glass rod under a given temperature and strain rate.

Conventional fiber elongation method [1] for glass viscosity determination suffers from the requirement of a rectangular temperature profile with the furnace, or alternatively a requirement of approximation of the effective heating length of glass rod in a furnace under a given temperature. Recently, Boyd and co-workers have overcome largely this drawback by replacing the furnace with a CO₂ laser setup in the conventional fiber elongation measurement [2]. This CO₂ laser setup is not easily available by everyone.

We have overcome this drawback in another way: the rate of elongation, as one of the measurement variables in the fiber elongation method, has been transformed mathematically into a measurement of change of the cross section. The requirement of a rectangular temperature profile of furnace in the conventional fiber elongation method is then replaced by a requirement of providing a homogeneous hot zone for 2-10mm, which is not

difficult for the furnaces nowadays. Also we monitor the force under a given strain rate instead of monitoring the strain rate under a given force in conventional fiber elongation method. This guarantees a slow controllable strain rate in order to have a better Newtonian flow approximation, which exists in both methods. Compared to the conventional fiber elongation methods, our new method extends the lower temperature limit with sacrificing the upper temperature limit for the viscosity measurement. For this reason, two chunks and an outstanding 8mm length fiber force Bragg-sensor with resolution up to 8nm is used in our setup. This extends the upper temperature limit in our method.

We also present the comparisons of viscosity data from undoped and Fluorine-doped quartz glass and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ glass obtained by conventional fiber elongation method and those available in literature to the results obtained with our new method.

[1] E. L. Bourhis, „Glass“, *Wiley-VCH, 2006, Chap. 6. 88–90*

[2] Keiron Boyd, Heike Ebendorff-Heidepriem, Tanya M. Monro, and Jesper Munch., „Surface tension and viscosity measurement of optical glasses using a scanning CO_2 laser“, *OPTICAL MATERIALS EXPRESS*. Vol. 2, No. 8 (2012).

Formation of alloy nanoparticles via solid-state dewetting of metallic bilayer thin films

Andreas Herz, Dong Wang, Peter Schaaf

Chair Materials for Electronics and Electrical Engineering, Institute of Materials Engineering and Institute of Micro- and Nanotechnologies MacroNano®, TU Ilmenau, 98684 Ilmenau, Germany

Abstract

Thin films undergo agglomeration upon annealing due to their high surface-to-volume ratio which produces a large driving force for reduction of surface area. This process is known as dewetting and can occur well below the melting temperature of the layer material. In recent years, dewetting of thin metal films has therefore become a promising method for fabricating various nanostructures with potential applications in catalysis, plasmonics, or magnetic devices [1, 2].

Nanoalloys may reveal new or even unique properties due to the combination of size and composition. Thus, thin bilayer systems consisting of a pair of metals could be a convenient basis for the self-organized synthesis of novel alloy nanostructures via dewetting. Here, two different alloy systems are investigated, i.e. Au-Ni and Au-Ag. Bi-metallic nanoparticles formed after dewetting of Ni/Au bilayer thin films reveal an enhanced solid solubility at the nanoscale [3]. Supersaturated Au-Ni solid-solution nanoparticles are synthesized out of an Au/Ni bilayer. Due to alloying, these particles show paramagnetic behavior. A combined method of dewetting and dealloying is used to produce nanoporous Au nanoparticles out of an Au/Ag bilayer [4].

Their nanoporosity provides a much higher surface-to-volume ratio than bulk nanoporous Au films or Au nanoparticles.

- [1] Dong Wang, Ran Ji, Peter Schaaf, "Formation of precise 2D Au particle arrays via thermally induced dewetting on pre-patterned substrates", *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2 (2011) 318-326.
- [2] Dong Wang, Peter Schaaf, "Thermal dewetting of thin Au films deposited onto line-patterned Substrates", *Journal of Materials Science* 47 (2012) 1605-1608.
- [3] Dong Wang, Peter Schaaf, "Ni-Au bi-metallic nanoparticles formed via dewetting", *Materials Letters* 70 (2012) 30-33.
- [4] Dong Wang, Peter Schaaf, "Nanoporous gold nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 5344-5348.

Herstellung einer mikrofluidischen Messküvette für hohe Drücke

Sabine Günschmann¹, Horst Mannebach², Jörg Steffensky², Michael Fischer¹, Jens Müller¹

¹ TU Ilmenau, Institut für Mikro- und Nanotechnologie,
Gustav-Kirchhoffstr. 7, 98693 Ilmenau

² Hydac Electronic GmbH, Hauptstraße 27, 66128 Saarbrücken

Abstract

Der Beitrag beschäftigt sich mit der Entwicklung und Herstellung einer Messküvette zur Echtzeit-Analyse von Ölen unter hohem Druck (z. B. Hydrauliköl). Das Verfahren basiert auf der Verschiebung des Infrarot-Spektrums, gemessen durch das Öl in Abhängigkeit vom Alterungszustand (Wassergehalt, Degeneration von Additiven etc.). Um die Funktionalität des Sensors zu gewährleisten, muss die Küvette aus einem Material bestehen, welches Drücken bis zu 400 bar stand hält und transparent für infrarote Wellenlängen im Bereich 1-8 μm ist. Hierfür ist Silizium prädestiniert. Um den hohen Drücken standhalten zu können, müssen die Substrate (Wafer) mindestens eine Dicke von 2 mm aufweisen. Derartig dicke Wafer besitzen i. d. R. einen großen Waferbow und sind unflexibel, wodurch ein gesamtflächiges Bonden mit konventionellen Bondverfahren verhindert wird. Daher wurde hier auf die SiCer-Technik zurückgegriffen. Dabei werden die Wafer mit Nanostrukturen (Black Silicon) versehen. Eine LTCC-Keramik, welche speziell auf den Ausdehnungskoeffizienten von Silizium angepasst ist, wird als Zwischenschicht verwendet. Durch Zusammenlaminiere bei 55 bar und anschließendem Drucksintern entsteht eine quasimonolithische Verbindung. Mit diesem Verfahren konnten bisher Haftzugfestigkeiten von bis zu 5000 N/cm² erreicht werden [1]. Neben der

hohen Festigkeit der Verbindung ist ein großer Vorteil des neuartigen Bond-Verfahrens, dass sich die LTCC-Keramik vor dem Prozessieren bearbeiten lässt. So ist es möglich, dass für den Messraum der Küvette notwendige Kanäle integriert werden können. Der Herstellungsprozess insbesondere das sequentielle Laminieren, das optische Justieren sowie das Handling von flexiblen und unflexiblen Substraten werden erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Haftfestigkeit und zur Berstfestigkeit der Küvetten ausführlich dargestellt.

[1] M. Fischer, H. Bartsch de Torres, B. Pawlowski, R. Gade, S. Barth, M. Mach, M. Stubenrauch, M. Hoffmann, und J. Müller: "Silicon on Ceramics – A New Integration Concept for Silicon Devices to LTCC" *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging* (2009); 1-5

Nanoporous Silicon Nanostructures as Anode Materials for Lithium Ion Batteries

S. Ivanov¹, C. Vlaic¹, S. Du, D. Wang², P. Schaaf², A. Bund¹

¹ Department of Electrochemistry and Electroplating,
Ilmenau University of Technology, Gustav-Kirchhoff-Str. 6,
98693 Ilmenau, Germany

² Department of Materials for Electronics, Ilmenau University of Technology,
Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau, Germany

Abstract

The recent interest in Li-ion batteries (LIBs) has triggered the search for new electrode materials with higher energy density, enhanced rate capabilities and superior safety features for applications in portable systems, electric vehicles and for implantable medical devices [1-3].

Silicon is considered to be an attractive anode material for LIBs since it has a low discharge potential and very high Li insertion capacity, with a maximum theoretical value of 4200 mAh g⁻¹ [3]. This value is about 11 times higher than the capacity of the usual graphite anodes, but a large volume expansion of $\approx 400\%$ occurs during Li alloying/de-alloying of silicon. This leads to mechanical stresses and eventually, after a few charging and discharging cycles, to the fracture of bulk silicon into powder. Nanostructures of silicon-based anodes can mitigate this problem because they are more flexible in accommodating large changes in volume, have shorter Li diffusion lengths and can accelerate the charge transfer during alloying/dealloying processes [3]. Metal assisted chemical etching (MaCE) is a fast, efficient and low cost method for fabricating thin Si layers with an adjustable range of porosity.

In our study, MaCE was used for obtaining nanoporous Si from planar Si wafers. Voltammetric and galvanostatic electrochemical

cycling in conventional 1M LiPF₆ ethylene carbonate dimethyl carbonate (EC:DMC) was carried out for testing Li alloying – dealloying process in the nanostructured silicon. Furthermore, 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethyl) sulfonylimide [BMP][TFSI] containing 1M Li[TFSI] was used as a novel non-flammable electrolyte. Si nanoporous samples show high reversibility of the cycling in 1M LiPF₆ (EC:DMC) electrolyte and have superior activity in comparison with the flat reference sample. In the ionic liquid nanoporous Si samples showed lower capacity and inferior reversibility, probably due the high viscosity of the ionic liquid and the narrow geometry of the nanostructured Si layer. The joint contribution of these two factors hinders the transport of the ions in the nanoporous structure. SEM imaging of the samples before and after electrochemical testing showed morphological changes related to the volume expansion during Li insertion. No signs of crack formation and propagation were detected in the time span of the experiments.

- [1] M. Ge, J. Rong, X. Fang, C. Zhou, "Porous Doped Silicon Nanowires for Lithium Ion Battery Anode with Long Cycle Life", *Nano Letters*, **12**, (2012), 2318–2323.
- [2] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review", *Energy Environmental Science*, **4**, (2011), 3243–3262.
- [3] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature Nanotechnology*, **3**, (2008), 31–35.

Die Herstellung hafter Metallschichten auf PMMA-Oberflächen

Thomas Stauden, Marcel Himmerlich, Adrian Grewe,
Stefan Krischok

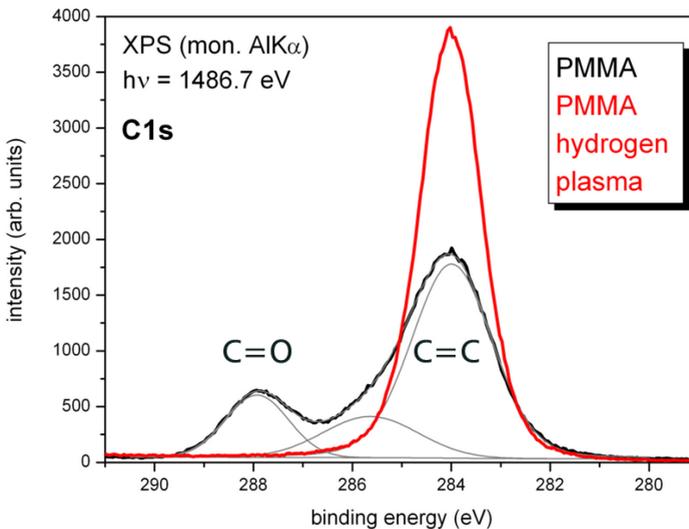
Institut für Mikro- und Nanotechnologien, Macronano[®], TU Ilmenau, Gustav-Kirchhoff-Straße 7, 98693 Ilmenau

Kurzfassung

Der Bedarf an Verfahren zur Reinigung, Modifizierung und Beschichtung von Kunststoffoberflächen nimmt mit der wachsenden Anwendung von Kunststoffen als innovative Werkstoffe in Optik, Elektronik, Solartechnik und als Konstruktionswerkstoff, besonders für den Einsatz in miniaturisierten Systemen, ständig zu. Besonderen Wert wird in der Prozesskette auf gute Umweltverträglichkeit gelegt (keine Säuren, organische Lösungsmittel, fluorierte Kohlenwasserstoffe). Auf dem Material PMMA, das sowohl als Dünnschicht in der Mikro- und Nanotechnologie als auch als Werkstoff optischer Bauteile eingesetzt wird, haften Metallschichten sehr schlecht. Jedoch sind für bestimmte optische Bauelemente bei Verwendung als Spiegel und halbdurchlässige Bauteile Metallisierungen mit sehr guten optischen Eigenschaften (geringe Rauigkeit, Homogenität, Haftfestigkeit) eine Grundvoraussetzung.

Es wurde ein Beschichtungsverfahren entwickelt, das aus einer Vorbehandlung in einem niederenergetischen Argon/ Wasserstoffplasma und einem anschließenden modifizierten Bedampfungsprozess mittels Elektronenstrahlverdampfer besteht. Die Plasmabehandlung modifiziert die PMMA-Oberfläche so, dass haftere Schichten aufgedampft werden können. Diese Technik vermeidet sowohl ein Aufrauen der Oberfläche als auch Änderungen der Geometrie durch inhomogenen Abtrag und Material-

schäden durch hochenergetische Elektronen beim Bedampfen. Damit ist es sowohl für optische Komponenten auf Basis dünner mikrostrukturierter Schichten (z.B. lithografisch hergestellte Strukturen aus aufgeschleuderten Polymerschichten) als auch für dreidimensionale Objekte (Spiegel, Prismen, Strahlteiler), die mittels Ultrapräzisionsbearbeitungsmaschine erzeugt werden, geeignet.



Die Schichten wurden mittels AFM und Weißlichtinterferometer vermessen. Mit Hilfe von XPS wurden Spektren der PMMA-Oberflächen vor und nach der Plasmareinigung aufgenommen. Eine deutliche, langzeitstabile Modifizierung der Oberfläche wird nachgewiesen und diskutiert. Die Abbildung zeigt eine Reduktion der Sauerstoffbindungen an der Oberfläche durch die Entfernung funktioneller Gruppen und eine Anreicherung der Oberfläche mit Kohlenstoff („Graphitisierung“). Diese Oberflächen sind auch an Atmosphäre und über lange Zeit stabil, so dass der Reinigungsprozess nicht in situ durchgeführt werden muss.

Ermittlung mechanischer Eigenschaften neuer Materialien mittels freistehender Balkenstrukturen

Rolf Grieseler¹, Mike Stubenrauch², Steffen Michael³, Jenny Klaus³, Katja Tonisch^{2,4}, Jörg Pezoldt², Peter Schaaf¹

¹ TU Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik und Institut für Mikro- und Nanotechnologien MacroNano, Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

² TU Ilmenau – Institut für Mikro- und Nanotechnologien MacroNano, Fachgebiet Nanotechnologie, Gustav-Kirchhoff-Str. 7, 98693 Ilmenau

³ IMMS gGmbH, Ehrenbergstr. 27, 98693 Ilmenau

⁴ TU Ilmenau – Institut für Mikro- und Nanotechnologien MacroNano, Fachgebiet Fotovoltaik, Gustav-Kirchhoff-Str. 7, 98693 Ilmenau

Kurzfassung

Ziel des vorgestellten Projekts war es unter anderem die mechanischen Eigenschaften neuer Materialien zu bestimmen. Zu diesen neuen Materialien zählen neben Aluminiumnitrid und Aluminium-Galliumnitrid [1,2] auch neue Keramiken aus der Gruppe der nanolaminaren $M_{n+1}AX_n$ -Phasen [3] und Graphen. Zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften dieser modernen Materialien wurden verschiedene Mikrostrukturen, u.a. freistehende zweiseitig eingespannte Balken erzeugt. Hierzu wurden zunächst Schichten der entsprechenden Materialien abgeschieden und über Lithographie und anschließende chlor- und fluorbasierte Plasmaprozesse Strukturen geätzt, wie in Abb. 1 dargestellt. Über Laser-Doppler-Vibrometrie wurden die Biege- und Torsionseigenmoden der Balken angeregt und gemessen und mit einer entsprechenden FEM Simulation (Abb. 2) für den freistehenden Balken verglichen. Zudem wurde auf dem Balken die Verschiebung des Raman-Peaks gemessen, der aus der Verspannung des Balkens resultiert.

Die so erhaltenen Ergebnisse wurden mit Messungen an den unstrukturierten Schichten (XRD, (Abb. 3), FTIR-Ellipsometrie) verglichen. Auf diesem Weg konnte ein Zusammenhang zwi-

schen dem Abfall der inneren Spannung der Schicht und dem relaxierten Balken hergestellt werden.

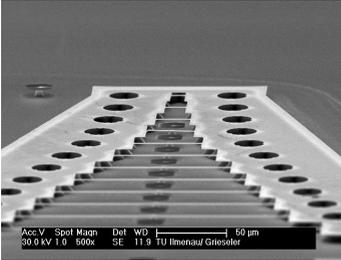


Abbildung 1 zweiseitig eingespannte Balken aus AlN

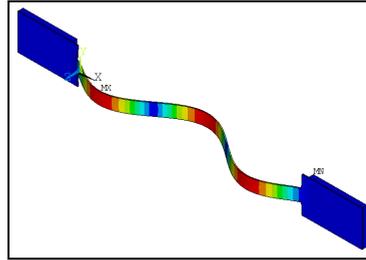


Abbildung 2 Finite Element Methode (FEM) Simulation der 3. Eigenmode eines zweiseitig eingespannten Balkens

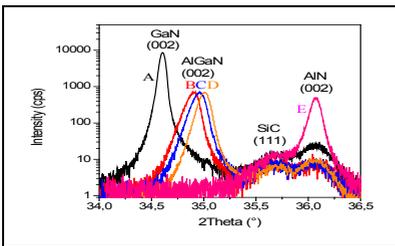


Abbildung 3 2 Theta/Omega Scans des symmetrischen (002) Peaks von AlGaIn Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt

- [1] R. Grieseler, J. Klaus, M. Stubenrauch, K. Tonisch, S. Michael, J. Pezoldt, and P. Schaaf, "Residual stress measurements and mechanical properties of AlN thin films as ultra-sensitive materials for nanoelectromechanical systems" *Philosophical Magazine*, Bd. 92, Nr. 25–27, S. 3392–3401, Sep. 2012
- [2] J. Pezoldt, R. Grieseler, T. Schupp, D. J. As, and P. Schaaf, "Mechanical Properties of Cubic SiC, GaN and AlN Thin Films" *Materials Science Forum*, Bd. 717–720, S. 513–516, Mai 2012.
- [3] R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, and P. Schaaf, "Formation of Ti2AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing" *Materials Letters*, Bd. 82, S. 74–77, Sep. 2012.

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Thüringer Kultusministeriums unter dem Förderkennzeichen B714-09065 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Electrochemical performance of Nanoporous Silicon Nanopillars as Anodes for Li-Ion Batteries

C. Vlais¹, S. Ivanov¹, Y. Yan², D. Wang², P. Schaaf², A. Bund¹

¹ Department of Electrochemistry and Electroplating, Ilmenau University of Technology, Gustav-Kirchhoff-Str. 6, 98693 Ilmenau, Germany

² Department of Materials for Electronics, Ilmenau University of Technology, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau, Germany

Abstract

The development of high performance Li-ion batteries (LIB) is nowadays essential for applications in electric vehicles and effective green energy storage. This means that new electrode materials with superior energy density and cyclability are needed [1].

Silicon is considered to be a next generation anode material, since it has very high theoretical specific capacity (4200 mAh/g), about ten times higher than that of the graphite. However, silicon suffers volume changes of more than 300% during the alloying/dealloying process resulting in degradation and disintegration of the electrode material and consequently, a rapid fading of the cell capacity. It was already proven that nanostructured silicon better accommodates such large volume changes. For this reason recent studies are focused on the design and development of anode materials involving nanosized Si [2, 3]. Another requirement for improved safety features of LIBs is the development of advanced and reliable electrolytes for high power and energy storage systems. One useful alternative to the conventional electrolytes are ionic liquids (ILs) due to their attractive combination of physical properties: very low vapor

pressure, non-flammable, large potential windows and good electrochemical stability [4].

In our study nanostructured p-type silicon wafers obtained by a combination of nanoimprint lithography and metal-assisted chemical etching (MaCE) were tested as negative electrodes in lithium ion batteries. Nanoporous silicon nanopillars (NPSiNP) with different lengths of the nanopillars were obtained for different etching times. Besides the nanostructuring, such morphologies have the advantage of providing direct contact of the nanopillars with the substrate which circumvents the use of conductive carbon additives and binders. Another important aspect was the usage of highly doped silicon (resistivity 0.005 Ωcm) because the intrinsic electronic conductivity of silicon is too low. NPSiNP were tested with cyclic voltammetry and galvanostatic cycling in 1 M LiPF_6 EC / DMC (1/1) v/v and in 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis (trifluoromethyl) sulfonylimide [BMP][TFSI] containing 1M Li[TFSI].

- [1] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, "Lithium-ion batteries. A look into the future", *Energy Environmental Science*, 4, (2011), 3287–3295.
- [2] H. Wu, Y. Cui, "Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries", *Nano Today*, 7, (2012), 414-429.
- [3] U. Kasavajula, C. Wang, A. J. Appleby, "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells", *Journal of Power Sources* 163 (2007) 1003–1039.
- [4] V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, D. Aurbach, "Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes", *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 796–800.

Laserbasiertes Fügen von Thermoplasten mit metallischen Werkstoffen: Aktueller Forschungsstand

Jean Pierre Bergmann¹, Martin Stambke¹, Klaus Schrickler¹

¹ Ilmenauer Fertigungstechnik, Technische Universität Ilmenau, Neuhaus 1, 98693 Ilmenau

Kurzfassung

Im Hinblick auf die ambitionierten Ziele zur Reduktion des Verbrauchs natürlicher Ressourcen hat sich der konsequente Leichtbau für zahlreiche Industriezweige als zielführend herausgestellt. Vor allem beim werkstofflichen Leichtbau, steht das Konstruktionsprinzip „Funktionswerkstoff an Funktionsstelle“ im Vordergrund, welches in der aktuell vorherrschenden Multi-Material Bauweise Umsetzung findet. Aufgrund des günstigen Masse - Festigkeit Verhältnisses zeichnet sich derzeit ein Trend zum vermehrten Einsatz von Kunststoffen und faserverstärkten Kunststoffen für Leichtbaukonstruktionen ab. Jedoch ist auch in Zukunft nicht mit der vollständigen Substitution metallischer Konstruktionswerkstoffe zu rechnen. Die Verbindung dieser grundlegend verschiedenen Werkstoffe stellt daher eine der wesentlichen Herausforderungen für die Füge­technik dar.

Für die Verbindung von Kunststoffen und faserverstärkten Kunststoffen mit Metallen kommen derzeit vorwiegend mechanische Fügeverfahren, wie Bolzensetzen, Schraubverbindungen und Halbholstanznieten sowie Kleben zum Einsatz.

Ein neuartiger Ansatz zur Verbindung von thermoplastischen Kunststoffen mit Metallen ist das thermische Fügen mittels Laser. Bei lasertransparenten Kunststoffen kann die Wärme unmittelbar in der Kontaktzone der Fügepartner erzeugt werden. Bei nicht lasertrans-

parenten Kunststoffen, wie beispielsweise faserverstärkten Kunststoffen, wird das Metall direkt erwärmt. Der Kunststoff wird in der Fügezone aufgeschmolzen und benetzt die Metalloberfläche. Nach dem Erkalten kommt es zur Ausbildung einer festen Verbindung.

Aktuelle Forschungsaktivitäten zum laserbasierten thermischen Fügen von Kunststoff-Metall-Mischverbindungen an der TU Ilmenau beschäftigen sich sowohl mit der Schaffung von Grundlagenwissen, was dem tieferen Prozessverständnis dient, als auch mit der Untersuchung von technisch relevanten Verbindungen. Das Benetzungsverhalten beeinflusst den Fügevorgang wesentlich, weshalb dessen Abhängigkeit von prozessrelevanten Einflussgrößen analysiert wurde. Durch prozessnahe Untersuchungen konnte die Korrelation des Benetzungsverhaltens mit der Temperatur, der Zeit und dem Fügedruck ermittelt werden, was Rückschlüsse auf die Prozessauslegung ermöglicht. Die Verknüpfung der gesammelten Erkenntnisse mit einer Abbildung des Laserprozesses in einer thermischen Simulation erlaubt eine Abschätzung des benötigten Wärmebedarfs sowie den wesentlichen Prozessparametern, beispielsweise der Laserleistung oder der Spotgeometrie. Ergebnisse aus Untersuchungen zu verschiedenen Prozessgrößen des laserbasierten Fügeverfahrens belegen den signifikanten Einfluss der Oberflächenvorbereitung. Ein Sandstrahlen des metallischen Fügepartners mit geeigneter Körnung hat eine wesentliche Verbesserung der Trennkraft im Scherzugversuch bei der Verbindung von PA6.6 mit Stahl DC01 zur Folge, wobei der Bruch im Kunststoff erfolgt. Weiterhin zeigt die Verbindung von faserverstärkten PA6 (PA6 GF45) mit DC01 weitaus höhere Trennkraften von bis zu 4,3 kN. Aufgrund dieser Ergebnisse steht bei aktuellen Experimenten die Verbindung von so genannten Organoblechen mit Aluminiumlegierungen im Vordergrund. Hier kann bei geeigneten Randbedingungen eine Trennkraft von mehr als 6 kN im Scherzugversuch reproduzierbar erreicht werden. Weitere Bestrebungen gehen in Richtung der Herstellung von hybriden Stumpfstoßverbindungen, so genannten Tailored-Hybrid-Blanks.

3D-Nanoanalyse-Cross-Beam-System – FIB Auriga 60

Henry Romanus¹, Marcus Hopfeld², Diana Roßberg², Arne Albrecht¹, Peter Schaaf²

¹ Institut für Mikro- und Nanotechnologie, Technische Universität Ilmenau, Zentrum für Mikro- und Nanotechnologie, Gustav-Kirchhoffstraße 7, 98693 Ilmenau

² Institut für Werkstofftechnik, Institut für Mikro- und Nanotechnologie, Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, Gustav-Kirchhoffstraße 5, 98693 Ilmenau

Kurzfassung

Im zunehmenden Maße werden Analysetechniken benötigt, die es neben der zweidimensionalen Auflösung von Oberflächen ermöglichen, sowohl den inneren Aufbau von Untersuchungsobjekten allgemein als auch den Aufbau von Strukturen im Mikro- und Nanometermaßstab dreidimensional darzustellen. Grundlage der dreidimensionalen Analysen sind immer zweidimensionale Einzelaufnahmen. Hierfür kommt ein Cross-Beam-System – FIB Auriga 60 der Firma Zeiss zum Einsatz. Mittels fokussiertem Ionenstrahl (Focussed Ion Beam – FIB) werden interessierende Probenbereiche gezielt sukzessiv abgetragen und mit verschiedenen Methoden analysiert. Für die Analyse wird ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (REM) genutzt, wobei sich Elektronen- und Ionenstrahl unter einem Winkel von 54° kreuzen. Gemessen und ausgewertet werden können die Daten der vorhandenen Detektoren, d.h. die Daten des In-lens Sekundär- und Rückstreuelektronendetektors (In-lens SE und BSE), des Sekundärelektronen und -ionendetektors, der energiedispersiven Röntgenstrahlanalyse (EDX) und der Rückstreuelektronenbeugung (Electron Backscattered Diffraction - EBSD). Sowohl die gewonnenen zweidimensionalen Daten, als auch die Rekonstruktion dieser ermöglichen die Darstellung von chemischen, strukturellen und morphologischen Informationen im dreidimensionalen Volumen und damit neue und innovative Ansätze für die Materialanalytik. Neben diesen werkstoffanalyti-

schen Analysen der Struktur und der chemischen Zusammensetzung oberhalb weniger Nanometer bis hin zum Mikrometerbereich werden unter Umständen atomare Auflösungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) benötigt. Die Cross-Beam-Technologie in Verbindung mit einem Nanomanipulator (Fa. Kleindiek) ermöglicht eine gezielte und teilweise automatisierte Präparation von TEM-Lamellen aus Millimeter großen Proben aber auch aus 150 mm großen Prozesswafern. Die mit Hilfe des Manipulators auf ein TEM-Netz transferierten Lamellen können auf wenige 10 nm über relativ große Bereiche parallel gedünnt werden und weisen somit im Vergleich zu klassischen Präparationstechniken einige Vorteile auf. Mittels eines zweiten Manipulators vom gleichen Typ werden in-situ elektrische Messungen (Elektronenstrahlinduzierter Strom – EBIC, Stromspannungsmessungen mit 2- oder 4-Punkt-Methoden) realisiert. Weiterhin können mechanische Kenngrößen kleiner Probenbereiche ebenfalls bestimmt werden. Des Weiteren ist eine definierte dreidimensionale Strukturierung von Oberflächen durch einen Abtrag mittels Ionenstrahl bzw. den Auftrag von Platin mit Hilfe eines Platin Precursors möglich.

Es werden Beispiele für die Anwendung der 3D-Nanoanalyse mittels Cross-Beam-Technik gezeigt, die von einer Cross-Section Präparation über die 3D-Tomografie verschiedener Messdaten, der TEM-Lamellen-Präparation bis hin zu Ergebnissen der elektrischen und mechanischen Analyse reicht.

Das Vorhaben wird durch das Thüringer Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur im Rahmen des Operationellen Programms des Freistaats Thüringen für den Einsatz des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) in der Strukturfondsperiode 2007 bis 2013 (CCI-Code: 2007DE161PO001) gefördert.



Schnelle thermische Prozesse in der Synthese von nanolaminaren $M_{n+1}AX_n$ -Phasen

Marcus Hopfeld¹, Rolf Grieseler¹, Marcus Wilke², Thomas Kups¹, Peter Schaaf¹

¹ Institut für Werkstofftechnik, Institut für Mikro- und Nanotechnologien, Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, Gustav-Kirchhoffstraße 5, 98693 Ilmenau

² Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften, MFPA Weimar, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

Kurzfassung

$M_{n+1}AX_n$ -Phasen rückten in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen. M steht hierbei für Elemente der ersten Übergangsmetalle (IIIB-VIB), A für Elemente der Hauptgruppen III, IV und X steht für Kohlenstoff oder Stickstoff. Dank der nanolaminaren Struktur dieser Phasen weisen sie eine ungewöhnliche, aber für die Wissenschaft und Technik hochinteressante Kombination von Eigenschaften auf. Sie vereinen, abhängig von ihrer Zusammensetzung, gewöhnlich gegensätzliche Eigenschaften von Metallen und Keramiken. So besitzen sie beispielsweise elektrische Leitfähigkeiten ähnlich denen von Metallen bei gleichzeitig guter Temperaturbeständigkeit bis 1200°C.

Die Herstellung dünner $M_{n+1}AX_n$ -Schichten mit Magnetron-Sputtern erfordert noch immer hohe Synthesetemperaturen im Bereich von 800°C bis 1000°C und ist somit trotz der günstigen Eigenschaftskombination für technische Anwendungen zu hoch. Neben dem Verständnis für den Zusammenhang zwischen ihrer Struktur und den besonderen Eigenschaften, steht auch die Reduktion der Synthesetemperatur bzw. die Reduktion der thermischen Belastung für technische Substrate im Vordergrund der aktuellen Forschung. Mit der hier vorgestellten Technologie ist die Herstellung dünner MAX-Schichten im Nano- bis Mikrometerbereich technisch realisierbar. Die Herstellung kann einerseits durch Abscheidung mittels gepulster Laserabscheidung von vorsynthe-

tisierten Compoundtargets und andererseits auf Basis von dünnen Mehrschichtsystemen aus elementaren M-, A- und X- bzw. reaktiv abgeschiedenen MX- oder AX-Schichten und den zugehörigen A- bzw. M-Schichten erfolgen. Anschließend können die so hergestellten Schichtensysteme durch „Rapid Thermal Processing - RTP“ zu $M_{n+1}AX_n$ -Phasen synthetisiert werden. Anhand dieser Methode ist es möglich die Temperaturbelastung auf ein Minimum an Zeit zu reduzieren und gegebenenfalls die Synthesetemperatur über die Reduktion der Einzelschichtdicken zu senken.

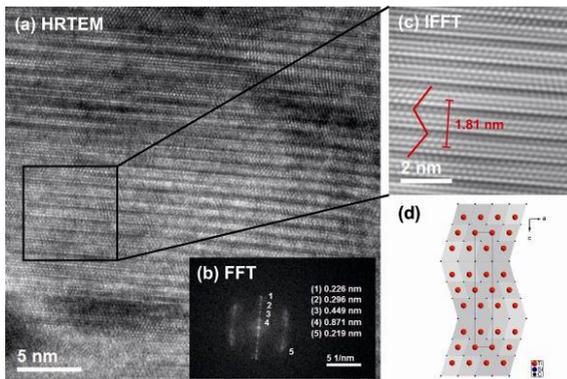


Abb.1: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopaufnahme einer schnell getemperten Multilagenschicht. Die typische nanolaminare Struktur von Ti_3SiC_2 ist in (c) gut zu erkennen.

- [1] Marcus Hopfeld, Rolf Grieseler, Thomas Kups, Marcus Wilke, Peter Schaaf, „Thin Film Synthesis of Ti_3SiC_2 by Rapid Thermal Processing of Magnetron-Sputtered Ti-C-Si Multilayer Systems“, *Adv. Eng. Mater.* (2012), in press, DOI: 10.1002/adem.201200180
- [2] Rolf Grieseler, Thomas Kups, Marcus Wilke, Marcus Hopfeld, Peter Schaaf, „Formation of Ti_2AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing“, *Materials Letters* **82**, 74-77, DOI: 10.1016/j.matlet.2012.05.055

Das Vorhaben wird durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Scha 632/10 MAXCoat) gefördert.

Quantifizierung des Austenit Phasengehaltes im Duplexstahl mit Hilfe des Ultraschallreflexionsverfahrens

Sören Morgenbrodt¹, Peter Schaaf¹

¹ TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik und IMN MacroNano®, Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, Gustav-Kirchhoff-Str.5, 98693 Ilmenau

Kurzfassung

Die Ultraschallprüfung ist ein, in der Industrie und Materialforschung, etabliertes Verfahren zur raschen und zerstörungsfreien Fehlerdetektion sowie Qualitätskontrolle von schweißtechnischen Verbindungen. Weiterhin ist eine Charakterisierung von werkstofflichen Zuständen mit dieser Methode ebenso realisierbar wie das Ermitteln von mechanischen Kennwerten, unter der Voraussetzung, dass diese einen Einfluss auf die Schallgeschwindigkeit, Dämpfung oder das Phasenspektrum des Ultraschallsignals haben. Somit kann unter anderem auf die Dichte von Beschichtungen [1], elastischen Eigenschaften von Werkstoffen [2] sowie auf Phasenzusammensetzung geschlossen werden [3,4]. Zwingende Voraussetzung für die exakte Berechnung dieser und weitere Eigenschaften ist das Vorhandensein geeigneter Kalibrierstandards, welche sich von den zu untersuchenden Proben maximal um 100 µm [5] in der Durchschallrichtung unterscheiden dürfen.

Die Metallographie und Röntgendiffraktometrie werden bei der Phasenanalyse von Stählen und anderen Eisenlegierungen derzeit als Standardverfahren eingesetzt [6]. Diese sind in ihrer Durchführung jedoch sehr zeitintensiv und unter dem Gesichtspunkt des steigenden Kostendruckes für wiederkehrende und vereinheitlichte Prüfungen immer unpraktikabler. Als zerstö-

rungsfreies Prüfverfahren stellt die Ultraschallmethode eine schnelle und kostengünstige Alternative, die ebenfalls reproduzierbare Ergebnisse liefert, zu den bestehenden Referenzverfahren dar.

In diesem Zusammenhang wird in der vorliegenden Arbeit auf die Möglichkeit der Quantifizierung des Austenits im Duplexstahl (Werkstoffnummer 1.4462) über die Messung der Schallgeschwindigkeit und Dämpfung eingegangen. Die Wahl der Prüffrequenz ist dabei ebenso zu beachten, wie die Korngrößenunterschiede zwischen den Kalibrierproben und den Untersuchungsobjekten, da die Laufzeit der Welle maßgeblich von der Korngröße a und Wellenzahl k abhängig ist [7].

- [1] Y. Zhao, X.M. Li, L. Lin, M.K. Lei, „Measurement of coating density using ultrasonic reflection coefficient phase spectrum“, *Ultrasonics* **51** (2011) 596-601.
- [2] T. Černoch, M. Landa, V. Novák, P. Sedláč, P. Šittner, „Acoustic characterization of the elastic properties of austenite phase and martensitic transformations in CuAlNi shape memory alloy“, *Journal of Alloys and Compounds* **378** (2004) 140-144.
- [3] Vera Lúcia de Araújo Freitas, Victor Hugo C. de Albuquerque, Edgard de Marcedo Silva, Antonio Almeida Silva, Joao Manuel R.S. Tavares, „Non-destructive characterization of microstructures and determination of elastic properties in plain carbon steel using ultrasonic measurements“, *Material Science and Engineering* **A527** (2010) 4431-4437.
- [4] C. Hakan Gür, B. Orkun Tuncer, „Characterization of microstructural phases of steels by sound velocity measurement“, *Materials Characterization* **55** (2005) 160-166.
- [5] P. Palanichamy, A. Joseph, T. Jayakumar, B. Raj, „Ultrasonic velocity measurements for estimation of grain size in austenitic stainless steel“, *NDT&E International* **28** (1995) 179-185.
- [6] S. Morgenbrodt, L. Spieß, G. Teichert, M. Bamberger, P. Schaaf, „Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Austenitgehalts austenitisch-ferritischen Gusseisens mit Kugelgraphit (ADI)“, *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*. 67 (2012) 393-401.
- [7] Sigrun Hirsekorn, „The scattering of ultrasonic waves by polycrystals“, *Journal of the Acoustical Society of America* **72** (1982) 1021-1031.

Selektive Vorderseitenmetallisierung von Silizium-Solarzellen

Mathias Fritz¹, Martin Leimbach¹, Udo Schmidt¹, Andreas Bund¹,
Holger Kühnlein²

¹ TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, Gustav-Kirchhoff-Straße 6, 98693 Ilmenau

² RENA GmbH, Ob der Eck 5, 78148 Gütenbach

Kurzfassung

Die Frontkontaktierung von Siliziumsolarzellen basiert hauptsächlich auf dem Druck von Silberpaste mit anschließender Feuerung zur Ausbildung des Metall-Halbleiterkontaktes. Aus wirtschaftlicher Sicht wäre der Ersatz des Silbers durch eine Kupferbeschichtung sehr wünschenswert. Hierfür ist jedoch eine dünne Diffusionsbarriere aus Nickel erforderlich.

In der hier vorgestellten Arbeit erfolgte die Strukturierung der Frontkontakte (Finger und Busbars) über einen Laserprozess durch die Entfernung der Antireflexionsschicht (SiN_x). In den gelaserten Bereichen wurde eine Nickelschicht lichtunterstützt unter optimierten hydrodynamischen Bedingungen abgeschieden. Dabei erfolgte eine Variation der Beleuchtungsstärke, der Vorbehandlung und der Abscheidungsparameter.

Spezielles Augenmerk lag auf der Nickelkeimbildung und der benötigten Schichtdicke zur vollständigen Bedeckung des gelaserten Bereichs. Weiterhin erfolgten Analysen zur Qualifizierung des Laserprozesses durch GDOES-, XPS- und AES-Messungen. Zusätzlich wurden Impedanzmessungen zur Analyse des Widerstandsverhaltens in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke an Siliziumsolarzellen durchgeführt.

Multispektrales CVD-ZnS

T. Zschechel¹, T. Ziermann², A. Gebhardt², C. Rüssel¹

¹ Otto-Schott-Institut, Jena Universität,

² Vitron GmbH, Jena

Abstract

Zinksulfid ist ein Halbleitermaterial mit einer sehr großen Bandlückenenergie von 3,72eV. Es ergibt sich theoretisch ein optisches Fenster vom nahen UV bis in den mittleren Infrarotbereich bei 10,5µm. Damit eignet sich Zinksulfid hervorragend als Fenster Material für Infrarotanwendungen. Seit einigen Jahrzehnten kann polykristallines Zinksulfid mit Hilfe eines CVD-Prozesses erfolgreich bis zu Materialdicken von 40 mm gezüchtet werden. Allerdings entstehen dabei Kristallgefüge mit sehr hoher Defektdichte und daraus resultierenden inneren Spannungen, die wiederum zu Verlusten in der realen Transmissionsleistung führen. Bisher gelingt es durch aufwändiges und teures Heiisostatisches Pressen unter Einsatz von Edelmetallen das Material zu rekristallisieren und die optische Qualität zu verbessern. Die dabei entstehenden Kristalle sind etwa um ein Vielfaches vergrößert, was zu einem Verlust der Festigkeit führt.

Das ZIM-Projekt: „Multispektrales CVD-ZnS“ hat zum Ziel über ein erweitertes Verständnis des Kristallwachstums während des CVD-Prozesses neue Prozessbedingungen zu entwickeln und ein verbessertes CVD-Material zu ermöglichen. Dieses soll dann nach Anwendung eines vereinfachten thermischen Nachbehandlungsverfahren Transmissionswerte erreichen, die nahe an den theoretisch möglichen liegen.

ber die Laufzeit des Projektes sollen zur Werkstoffcharakterisierung unter anderem kristallografische Methoden wie X-Ray Dif-

fraction (XRD), Electron Back Scatter Diffraction (EBSD), Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED), spektroskopische Methoden wie X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Raman Spectroscopy zum Einsatz kommen. Weiterhin sollen das Substratmaterial und das Temperaturregime variiert. Für die thermische Nachbehandlung soll ein Verfahren ohne den Einsatz von Edelmetallen entwickelt werden. Das Projekt wird durch das BMWI gefördert (ZIM Programm KF2519702FK1).

T. Zscheckel, W. Wisniewski, C. Rüssel, Microstructure and Texture of Polycrystalline CVD-ZnS Analyzed via EBSD, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 4969–4974.

Lithium-Carbon alloys – phase stability and microstructure

M. Drüe, M. Seyring, A. Kozlov, R. Schmid-Fetzer, X. Song,
M. Rettenmayr

Abstract

Lithium ion rechargeable batteries represent a most promising technology in energy storage. Their storage properties strongly depend on the electrode materials. The anode material has a pronounced influence on capacity, cycle life and duration of charge. Nowadays, the most commonly used anode material is graphite. The main advantage of this material is its low volume expansion during charging, that balances its somewhat lower storage capacity as compared to metal alloy anodes. During the charging process, lithium ions are intercalated between the graphene layers of the graphite up to a maximum lithium content of one lithium atom per six carbon host atoms, forming an intercalation compound with the stoichiometry LiC_6 . Due to the strong correlation of thermodynamic and electrochemical properties, detailed knowledge about the phase stability of lithium carbon alloys is necessary to improve the performance of lithium ion batteries.

The energy storage related properties also strongly depend on the microstructure of the material. Investigations using light microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy should provide useful information about the influence of the microstructure on the lithium uptake mechanism. However, metallographic preparation and sample transfer to the microscope are highly challenging due to the extreme reactivity of lithium carbon alloys with humidity, oxygen and, somewhat less, also with nitrogen. A suitable metallographic preparation routine

and subsequent microstructural investigation of Li-C alloys has not been reported in the literature up to now.

In the present work, a combined approach of DSC measurements, long-time annealing and XRD measurements has been carried out to determine the phase stability of the lithium-carbon compounds LiC_6 and Li_2C_2 . It is found that LiC_6 is thermodynamically unstable above 330°C . At this temperature in the corresponding composition range, Li_2C_2 and graphite are in thermodynamic equilibrium. During heating, LiC_6 transforms to Li_2C_2 , which is accompanied by a de-intercalation reaction.

For microstructural studies, a sample transfer procedure using argon-filled glovebags was established that prevents contamination of the sensitive Li-C compounds with humidity, oxygen and nitrogen. Metallographic preparation of LiC_6 was carried out in pure argon atmosphere, yielding visible grain structures for the first time.

