

# Förderprojekt „H2-Safety“, Teilvorhaben: Thermisch optimierte Gehäuse und Elektrodenkomponenten auf Basis keramischer Hochleistungswerkstoffe

FKZ: 13XP5130B

Schlussbericht der Ceramaret Meissen GmbH

Teil I: Kurzbericht

Die Aufgabenstellung bestand darin im Verbund die Grundlagen für einen neuen Sensor zur Detektion von Wasserstoff zu erarbeiten, der die Veränderung der Thermospannung (engl. Absolute Thermoelectric Power, ATP) von dünnen Schichten als Messgröße nutzt. Parallel sollte die Messgenauigkeit eines mobilen Sensors verbessert werden um damit die Wasserstoffabsorption in Metallen zu detektieren.

Die für TKC Technische Keramik festgelegten Arbeitsaufgaben konnten im Wesentlichen gelöst werden, wobei die aufgebauten Gassensoren nicht abschließend bewertet werden konnten. Hierfür sind zum einen durch Anlagenausfälle bedingte Verzögerungen bei Projektpartnern sowie die Tatsache, dass ein Partner die Laufzeit nicht um sechs Monate verlängern konnte, verantwortlich.

Beim Werkstoffsensor wurden wie geplant miniaturisierte Thermoelemente hergestellt, diese erwiesen sich aber als extrem empfindlich gegen „reale“, d. h. nicht hochwertig bearbeitete Oberflächen. Insgesamt lässt sich jedoch festhalten, dass die angestrebten Verbesserungen bei der Messgenauigkeit erreicht oder übertroffen wurden.

Das erarbeitete und in diesem Projekt erstmalig getestet Konzept, einer neuen Thermostatierung stellte sich als sehr günstig heraus, wobei die Verwendung von Peltierelementen mit Aluminiumnitridkeramik eine Thermostatierung mit besonders geringer Leistung ermöglicht (ca. 0,1 W bei einem  $\Delta T$  von 10K) ermöglichte.

Mit dem Projekt konnte das Werkstoffportefolio von TKC um hochwertige Aluminiumnitrid Werkstoffe erweitert werden. Zukünftige Entwicklungen werden zudem von der entwickelten und in Zusammenarbeit mit der Universität Lothringen aufgebauten Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit profitieren. Dieser Materialkennwert wird zunehmend wichtig um keramische Sonderwerkstoffe für den jeweiligen Einsatz zu optimieren. Weiterhin wurden miniaturisierte Thermoelemente entwickelt, die sich aufgrund des extrem kleinen Kontaktvolumens von  $10^{-3} \text{ mm}^3$  insbesondere auch für Messaufgaben eignen, bei denen es auf sehr kurze Ansprechzeiten ankommt.

## **Förderprojekt „H2-Safety“, Teilvorhaben: Thermisch optimierte Gehäuse und Elektrodenkomponenten auf Basis keramischer Hochleistungswerkstoffe**

FKZ: 13XP5130B

## **Förderprojekt „H2-Safety“, Teilvorhaben: Thermisch optimierte Gehäuse und Elektrodenkomponenten auf Basis keramischer Hochleistungswerkstoffe**

FKZ: 13XP5130B

Schlussbericht der Ceramaret Meissen GmbH

Teil II: Übersicht der durchgeführten Arbeiten

AP1 Gassensor

Für das im Projekt ausgearbeitete Konzept eines thermospannungsbasierten Wasserstoffsensors gab es soweit bekannt kein Vorbild.

Der entwickelte Gassensor besteht aus einem Thermopile (hintereinandergeschalteten Thermoelementen), die aus Nanometer dicken Metallschichten mittels Sputterns hergestellt wurden. Die keramischen Substrate hierfür wurden per Foliengießen beim Projektpartner hergestellt. TKC hatte bei der Substratherstellung eine beratende Aufgabe und war überwiegend für die Herstellung des Gehäuses verantwortlich. Um den Sensor möglichst spannungsarm und geschützt von störenden Umgebungseinflüssen zu halten wurde ein Gehäuse in Form eines quaderförmigen Blocks aus Vollkeramik konstruiert, in dem der ASIC und das Peltierelement untergebracht werden. Die sensitive Schicht zeigt nach außen (siehe Abb. 1).



*Abbildung 1: Vollkeramisches Gehäuse im Grünzustand aus einem Block gefräst*

Tests in der Verlängerung des Projektes zeigten, dass insbesondere die Thermopiles mit vielen dünnen Elementen wegen ihres hohen Widerstandes leicht als Antenne wirken können, wodurch die Auswertung des Thermospannungssignales erschwert wird (Information FHK Fügetechnik). Abhilfe wäre hier durch eine Metallisierung der Keramik oder zusätzliche Metallabdeckung möglich.

#### AP2 Gassensor

Wesentliches Element für die Herstellung von Sensorgehäusen war die Entwicklung eines heißgießfähigen Aluminiumnitridwerkstoffes. Hierfür musste zunächst die Dispergiertechnik neu entwickelt werden. Es stellte sich heraus, dass mit Hilfe des neuen Ultraschall Dispergiersystems und entsprechender Oberflächenaktiver Stoffe (tertiäre Amine) Füllgrade von über 68% zu erreichen sind, was für derartige feindisperse Pulver ein außerordentlich guter Wert ist. (Generell gilt, dass ein hoher Füllgrad Bauteile mit größeren Wandstärken und eine vereinfachte Entbinderung ermöglicht.) Zunächst wurden zylindrische Probekörper gefertigt und auf fehlerfreie Entbinderung und Erreichen einer hohen Sinterdichte geprüft. Dabei stellt sich heraus, dass die bislang verwendeten Sinterprogramme hierfür nicht ausreichend sind. In der Folge wurde ein neues Sinterverfahren entwickelt, das zu besseren Dichten führte. Im zweiten Schritt wurden zylindrische Probekörper für Messungen der Wärmeleitfähigkeit Niederdruckheißgießen gefertigt. Der Vorteil bei diesem Verfahren liegt darin, dass die für die Messungen der Wärmeleitfähigkeit benötigten, eng tolerierten Bohrungen mit einem Aspektverhältnis von ca. 12 problemlos gefertigt werden können. Der Abstand der Bohrungen wird nach dem Sintern auf +/- 5µm mm optisch vermessen.

Ziel der Arbeiten ist, einen Aluminiumnitridwerkstoff für das Niederdruck Heißgießen zu entwickeln, der eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist, geeignet ist hochkomplexe Bauteile in einem einzigen Spritzgusschritt zu erzeugen und möglichst unproblematisch verarbeitet werden kann. Verschiedene Rohstoffe wurden eingangs getestet und es stellte sich heraus, dass als Ausgangsmaterial TOYALNITE ohne Organik besonders geeignet ist. Dagegen ergeben Pressmassen von anderen Anbietern deutlich geringere Gündichten wenn das Presshilfsmittel entfernt werden musste. Anzumerken ist weiterhin, dass eine Reihe von Feedstocks hergestellt wurden, bei denen die zur Ausbildung einer Schmelzphase zugesetzten Oxide einzeln individuell zugegeben wurden keine besseren Ergebnisse erbrachten als Feedstocks bei denen die Sinterhilfsmittel bereits Herstellerseitig zugefügt sind. Abbildung 2 zeigt eine Probe, die für Messungen der Wärmeleitfähigkeit hergestellt wurde, sowie zwei Bauteile, die üblicherweise mitgefertigt werden um die Verarbeitungsfähigkeit der Feedstocks zu testen. Wie man sieht kann man relativ große Wandstärken fertigen.

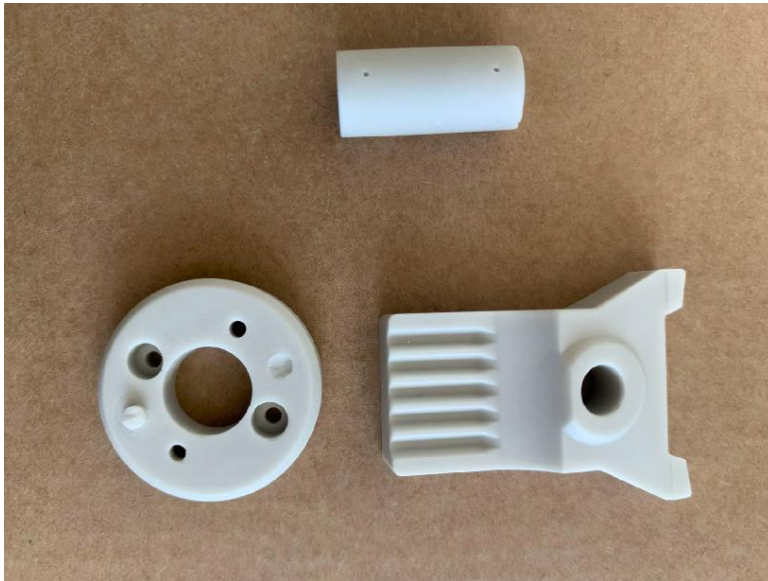


Abbildung 2: Bauteile und Probekörper aus Aluminiumnitrid

Um fertigungsnah die Wärmeleitfähigkeit zu kontrollieren wurde eine Apparatur konzipiert, die die Messung der Wärmeleitfähigkeit im direkten Wärmedurchgang ermöglicht (Abb. 3).

Neben Kostenvorteilen war für die Entscheidung die Wärmeleitfähigkeit direkt und nicht mittels Temperaturdiffusion („Laser-flash-Methode“) zu messen, auch maßgeblich, dass Messungen mittels Temperaturdiffusion die Kenntnis der spezifischen Wärme und der Dichte voraussetzen (letztere kann bei TKC mit hoher Genauigkeit bestimmt werden). Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die spezifische Wärme der Keramikwerkstoffe durch die verwendeten Additive beeinflusst wird, ist die direkte Messung der Wärmeleitfähigkeit vorzuziehen, auch wenn die Probenherstellung hierfür aufwendiger ist.

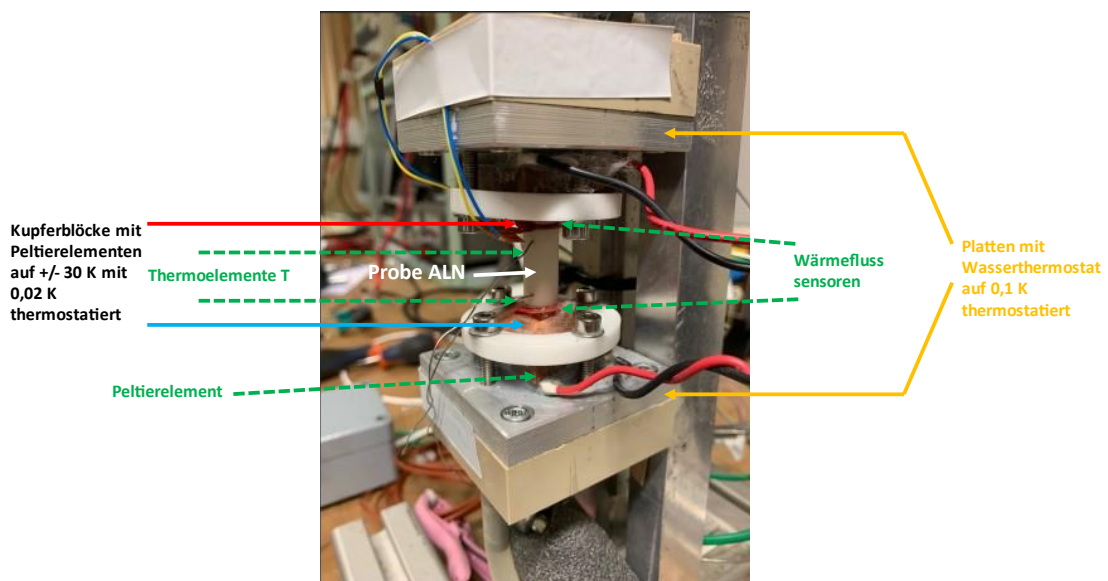


Abbildung 3: Aufbau zur Messung der Wärmeleitfähigkeit

Das Messprinzip ist vergleichsweise einfach: ein zylindrischer Probenkörper wird zwischen zwei thermostatisierte Wärmereservoirs gespannt. Der Wärmefluss durch den Zylinder wird mittels kalibrierter Sensoren gemessen und der dem Wärmefluss zugrundeliegende Temperaturgradient wird bestimmt, indem zwei Mantelthermoelemente in die vorbereiteten Bohrungen eingebracht werden. Dieser theoretisch (und vielfach in der Literatur erwähnte) Aufbau, analog zu dem einer elektrischen Schaltung, weist jedoch wie die Versuche zeigten Aspekte auf, die sorgfältig beachtet werden wollen:

- Anders bei elektrischen Schaltungen beträgt der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit zwischen guten Leitern und Isolatoren ca. fünf Größenordnungen und nicht zwanzig, so dass parasitäre Wärmeflüsse sorgfältig analysiert werden müssen.
- Die Messung des Temperaturgradienten mittels Thermoelemente beeinflusst den Wärmestrom durch die Probe, deshalb müssen möglichst dünne Thermoelemente verwendet werden, die auch hinreichend tief (mindestens 10 x Durchmesser in der Probe stecken sollten)
- In den Kontaktflächen zu den Wärmereservoirs entstehen Übergangswärmewiderstände, die ein Mehrfaches des Wärmewiderstandes der Probe betragen können.

Der letztgenannte Punkt führte dazu, dass mit einem aufgeprägten Temperaturunterschied zwischen +/- 10 und +/- 30 K und Wärmeleitfähigkeiten von über 100 W/m\*K der Temperaturgradient in der Probe bei 10 – 45 K/m liegt beziehungsweise bei einer Probenlänge von 20 mm und Thermoelementen vom Typ T (Kupfer-Konstantan) elektrische Spannungen von 5-25  $\mu\text{V}$  auf 1% genau gemessen werden müssen. Aus Kostengründen wurde deshalb entschieden, die Messungen und die Entwicklung einer Software (LabView®) zur automatisierten Messung als Unterauftrag an die Universität Lothringen zu vergeben, die auf diesem Gebiet langjährige Erfahrung besitzt.

Abbildung 3 zeigt die, in der zweiten Iteration erstellte Apparatur, mit der die nachfolgend gezeigten Kurven gemessen wurden (Abb.4). Diese unterscheidet sich von dem Vorgängermodell durch die Verwendung von konischen Blöcken zur Probenthermostatierung. Wie man sieht ist der Wärmefluss eine lineare Funktion des Temperaturgradienten und kann direkt aus der Steigung der Kurven  $\Delta\text{Wärmefluss}/\Delta\text{Temperaturgradient}$  abgelesen werden (Alle Einheiten in SI!)

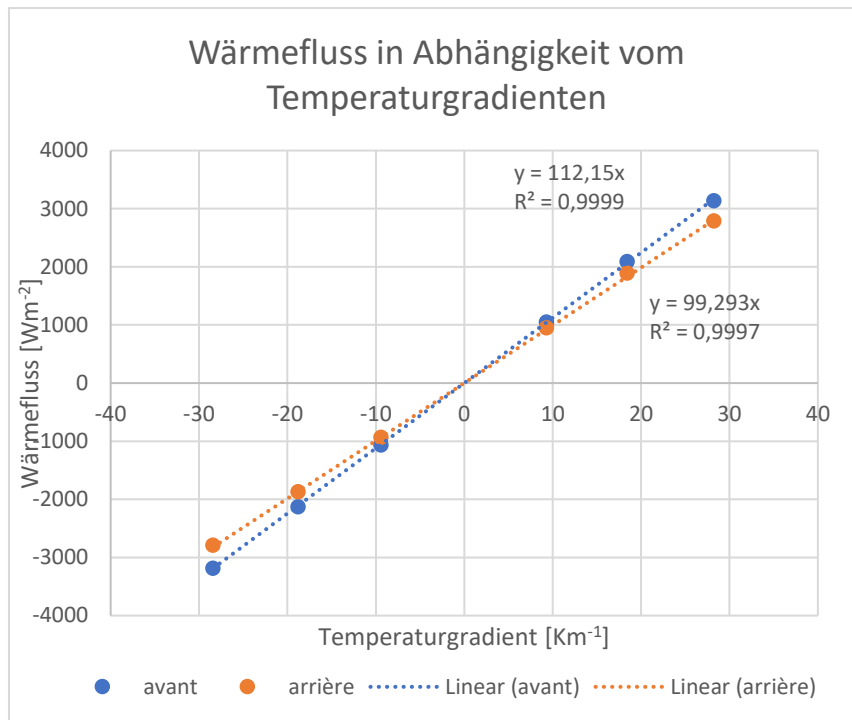


Abbildung 4: Messung des Wärmedurchgangs in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten

Die Unterschiede zwischen den gemessenen Wärmeflüssen unter- und oberhalb der Probe betragen ca. 10 % was sich auf einen unterschiedlich guten Kontakt der Probe mit dem jeweiligen Wärmeflussensor zurückführen lässt. (Die Wärmeflussensoren bestehen aus einem Stack von Thermoelementen, die über die ganze Fläche des Sensors verteilt ist. Wenn der Kontakt innerhalb der Fläche geringfügig ungleichmäßig ist, wird ein geringerer Wärmefluss angezeigt.) Da in unserer Anordnung ein schlechter Kontakt zur Reduzierung des Wärmeflusses führt, liegt der jeweils höhere gemessene Wert näher an der Realität.

### AP3 Gassensor

Das für den Gassensor entwickelte Gehäuse ist in Abbildung 5 gezeigt. In der ersten Iteration wurden die Gehäuse aus gepressten Blöcken gefräst um Werkzeugkosten zu sparen. Damit die Geometrie ohne Verzug gesintert werden kann, ist es notwendig die Gründichte der Ausgangsblöcke ("Halbzeug") durch kalisostatisches Nachpressen unter Vakuum zu homogenisieren. Zwecks besserer Temperierung und Wärmeabfuhr am Peltierelement, ist das Gehäuse so konstruiert, dass die warme Seite des Peltierelementes an die Gehäusewand gekoppelt ist. Für die ersten Versuche wurde beschlossen, die Wasserstoffempfindliche Schicht offen zu lassen. Thermisch besteht offenbar keine Notwendigkeit für zusätzliche Abdeckungen, jedoch ist es möglich, dass zusätzliche metallische Abschirmungen notwendig sind, (s.o.) . Insgesamt wurden 20 Gehäuse an die Projektpartner geliefert.

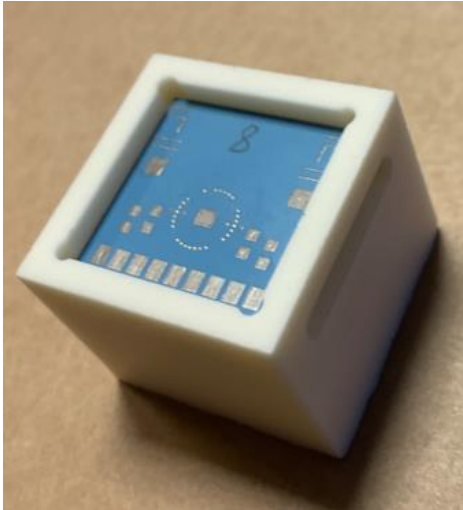


Abbildung 5: Gehäuse mit Sensorplatine

#### AP4-6 Gassensor

TKC hat die Projektpartner mit Aluminiumnitridkomponenten beliefert und Durchführungen (siehe 2. Zwischenbericht). Für einzelne Sensormontagen wurden Gehäuse mit zusätzlichen Öffnungen versehen.

#### AP1 – 6 Werkstoffsensoren

Die wesentliche Aufgabe beim Werkstoffsensoren besteht darin, um den Bereich der Elektroden eine möglichst hohe Temperaturhomogenität zu gewährleisten. Es wurden zwei Entwicklungslinien verfolgt: bei der ersten befanden sich die Elektroden in einer verwirbelten Luftströmung, mit der die Probe angeströmt wurde, bei der zweiten wurde die Wärme mittels Kontakt durch zwei Kupferblöcke übertragen. Hierbei ist es wichtig, dass sich kein elektrisch leitfähiges Material in Kontakt mit der Probe befindet, weil sonst parasitäre Thermospannungen die Messung verfälschen.

Nachdem sich herausstellte, dass die angestrebte Temperaturhomogenität mit der ersten Methode voraussichtlich nicht zu erreichen ist, wurden unter Federführung von FHK Fügetechnik mehrere Sensoren aufgebaut, bei denen der Wärmetransport zur Probe über eine Aluminiumnitridkeramik erfolgte. Einen dieser Sensoren zeigt die Abbildung 6.



Abbildung 6: Werkstoffsensor

Die hauptsächliche Aufgabe von TKC bestand darin, Keramikkomponenten für miniaturisierte Thermoelemente zu entwickeln. Es muss erwähnt werden, dass das Konzept für die Thermoelemente in einer frühen Phase des Projektes entstand, als noch nicht bekannt war, wieweit generell die Thermospannungen von gesputterten Schichten von denen vom massiven Material abweichen können. Die Thermoelemente werden durch zwei in einer Keramikperle steckende Drähte gebildet, die durch die gesputterte Schicht verbunden werden. Bei Thermoelementen vom Typ T (Kupfer-Konstantan) werden die Drähte von 0,2 mm mit Epoxidharz mit der Keramikperle vergossen. Anschließend wird die Stirnseite geschliffen und beim ENAS mit gesputtertem Kupfer beschichtet. Versuche mit einem mit solchen Thermoelementen ausgerüsteten Werkstoffsensor ergaben allerdings Abweichungen von 200 – 300 nV/K, die über denen eines mit geschweißten Thermoelementen ausgerüsteten Sensors lagen, obwohl die Kontakt/Schweißstelle ca. 100 x kleiner war als zuvor. Es konnte noch nicht abschließend geklärt werden, inwieweit hierfür eine vom Bulkwert abweichende Thermospannung der gesputterten Kupferschicht verantwortlich ist. Hier sind noch weitere Untersuchungen notwendig. Eine zweite Elektrode, die auf Platinthermoelementen vom Typ S basiert wurde noch während der Projektverlängerung hergestellt, diese konnte aber noch nicht abschließend getestet werden. Für das Konzept der miniaturisierten Thermoelemente wurde auch außerhalb dieses Projektes Interesse bekundet, so dass die Arbeiten hierzu in jedem Fall weitergeführt werden sollen.

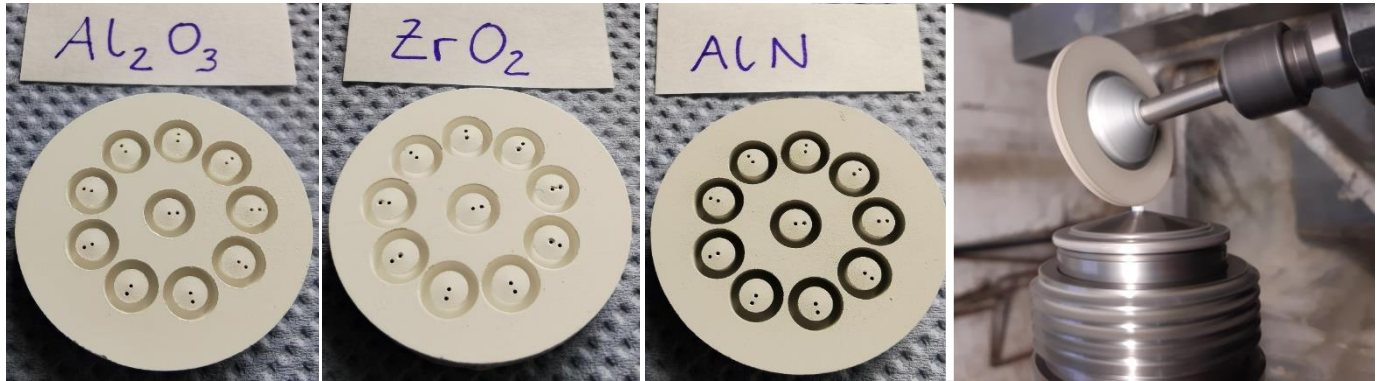


Abbildung 7: Fertigung miniaturisierter Thermoelemente

Die beschriebenen Arbeiten wurden so wirtschaftlich wie möglich durchgeführt und waren im Interesse des Gesamtprojektes notwendig. Die Verwertung der Ergebnisse des Gesamtprojektes steht noch unter dem Vorbehalt der Validierung des Sensors bei den Projektpartnern. Die erarbeiteten Aluminiumnitridhochleistungskeramiken können vielfältig eingesetzt werden, insbesondere weil mit den erreichten Füllgraden deutlich dickwandigere Bauteile hergestellt werden können. Die Möglichkeit über die Technologieführung beim Sinterprozess gezielt die Wärmeleitfähigkeit einzustellen ist ein weiteres wichtiges Ergebnis. Konkurrierende Ergebnisse anderer Stellen sind nicht bekannt geworden.