

## **Projekt-Abschlussbericht**

### **RUBIN-Bündnis SAPHIR**

#### **Verbundprojekt VP 2: SAPHIR ELEKTROKERAMIK**

#### **Teilprojekt TP 2.2: Werkstoffuntersuchung an PTC Keramik mit hohen spezifischen Widerständen (>40k $\Omega$ ·cm) für Hochvolt Keramikheizer**

Zuwendungsgeber:	Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt
Förderkennzeichen:	03RU1U162B
Projektlaufzeit:	01.08.2022 bis 31.07.2025
Berichtslaufzeit:	01.08.2022 bis 31.07.2025

Berichtspflichtiger: Eberspächer catem Hermsdorf GmbH Co. KG

Projektleitung: Tiziana Gruber / Dr. Sebastian Steiner

Autoren: Dr. Sebastian Steiner

Tiziana Gruber

Thomas Fugmann

Jan-Michael Feustel

Yves Knüpfer

Mathias König

Steffen Henning

Thomas Hecker

## Teil I: Zusammenfassung

### Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.

Das auf drei Jahre (vom 01.08.2022 bis 31.07.2025) angelegte Verbundprojekt **RUBIN-SAPHIR-VP2: SAPHIR ELEKTROKERAMIK**, bearbeitet im Teilprojekt **TP 2.2: Werkstoffuntersuchung an PTC Keramik mit hohen spezifischen Widerständen (>40k $\Omega$ ·cm) für Hochvolt Keramikheizer** durch die **Eberspächer catem Hermsdorf GmbH & Co. KG** in enger Zusammenarbeit mit den Bündnispartnern, verfolgte die übergeordnete Zielsetzung, durch gezielte Grundlagenforschung am bestehenden System kosteneffizientere **PTC-Keramiken auf bleihaltiger Bariumtitanatbasis** zu entwickeln und damit die Wettbewerbsfähigkeit sowie die langfristige Sicherung des Produktionsstandorts zu gewährleisten. Parallel dazu sollte das im Projektverlauf generierte Wissen in enger Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) Hermsdorf sowie der Ernst-Abbe-Hochschule (EAH) Jena in deren laufende Entwicklungen zu bleifreien Materialsystemen einfließen. Als zentrales alternatives System wurde **Bismut-Natrium-Titanat (BNT)** identifiziert, mit dem strategischen Ziel, dieses für die Herstellung von PTC-Keramiken im industriellen Maßstab zu erschließen. Damit verfolgte das Projekt einen doppelten Ansatz: Zum einen die Optimierung der etablierten bleihaltigen Bariumtitanat-PTCs hinsichtlich Kostenstruktur, Rohstoffverfügbarkeit und Prozessstabilität, zum anderen die Entwicklung einer zukunftsfähigen, umweltfreundlichen und regulatorisch konformen BNT-Alternative.

Die strategische Ausrichtung des Projekts umfasste mehrere Kernziele: den Ausbau der wissenschaftlich-technischen Innovationsbasis des TRIDELTA Campus, die Entwicklung neuer Werkstoffe und Herstellungsprozesse zur Erfüllung anspruchsvoller Kundenanforderungen, die Vertiefung der Zusammenarbeit zwischen Industrie und Forschung sowie den Aufbau eines gemeinsamen, langfristig nutzbaren technologischen Wissensfundus. Dieser Wissensschatz sollte als Grundlage für neue und verbesserte Produkte dienen, um Marktanteile zu steigern und nachhaltiges Wachstum zu sichern.

Der Projektablauf war in vier klar definierte Themenschwerpunkte/Arbeitspakete gegliedert. Im ersten Schwerpunkt, der Werkstoffentwicklung, stand die systematische Untersuchung des Einflusses von Verunreinigungen in Rohmaterialien auf die elektrischen und funktionalen Eigenschaften der PTC-Keramiken im Vordergrund. Hierbei wurden gezielt Rohstoffe unterschiedlicher Reinheitsgrade eingesetzt, um die Wechselwirkungen zwischen Materialqualität, Prozessparametern und Bauteileigenschaften zu verstehen. Ziel war es, den Einsatz kostengünstigerer, weniger hochreiner Rohstoffe zu ermöglichen, ohne die Leistungsfähigkeit der Endprodukte zu beeinträchtigen. Durch umfangreiche Materialanalysen, darunter Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS), rheologische Untersuchungen, Rasterelektronenmikroskopie und elektrische Charakterisierung, konnte ein detailliertes Bild der Zusammenhänge gewonnen werden. Diese Erkenntnisse eröffnen nicht nur Potenziale zur Kostensenkung, sondern auch neue Spielräume in der Rohstoffbeschaffung und Lieferkettensicherung – sowohl für die bleihaltigen Bariumtitanat-Systeme als auch für die BNT-Alternativen.

Der zweite und dritte Themenschwerpunkt widmeten sich dem keramischen Formgebungsprozess und dem anschließenden Sinterprozess. Im Bereich der Formgebung lag der Fokus auf der Reproduzierbarkeit und Homogenität der Grünlinge, um

eine gleichmäßige Mikrostruktur im Endprodukt zu gewährleisten. Beim Sintern wurden insbesondere die Prozessführung und die gezielte Steuerung kritischer Parameter untersucht. Während bei den bleihaltigen Bariumtitanat-Systemen vor allem der kontrollierte Umgang mit Blei im Vordergrund stand, stellten bei den bleifreien BNT-Materialien insbesondere das Abdampfen volatiler Elemente wie Natrium und Bismut erhebliche Herausforderungen dar. Durch detaillierte Untersuchungen der Abdampfungsmechanismen und die Entwicklung optimierter Temperatur- und Abgasführungen während des Sinterprozesses gelang es, Materialverluste zu minimieren und die Prozessstabilität deutlich zu erhöhen. Diese Prozessoptimierungen sind entscheidend, um reproduzierbare Qualität, hohe Ausbeuten und eine stabile Serienfertigung auch bei komplexen Materialsystemen zu gewährleisten.

Der vierte Themenschwerpunkt mündete in den Aufbau eines Demonstrators. In enger Abstimmung mit den Projektpartnern wurde ein vollständig bleifreies PTC-Bauelement auf Basis von Bismut-Natrium-Titanat im Labormaßstab erfolgreich hergestellt. Dieser Meilenstein belegt nicht nur die technische Machbarkeit, sondern liefert auch eine belastbare Grundlage für die Übertragung der Ergebnisse in den industriellen Maßstab. Die enge Kooperation mit dem IKTS und der EAH erwies sich dabei als Schlüsselfaktor: Das IKTS brachte seine umfassende Expertise in der Werkstoffcharakterisierung, Prozesssimulation und Optimierung ein, während die EAH vor allem im Bereich der Entwicklung und Anpassung bleifreier Materialsysteme sowie bei der Überführung wissenschaftlicher Erkenntnisse in praxisnahe Anwendungen unterstützte. Der kontinuierliche Austausch von Prozessdaten, die gemeinsame Nutzung von Laborinfrastruktur und die Abstimmung der Forschungsansätze führten zu deutlichen Synergieeffekten und beschleunigten den Erkenntnisgewinn erheblich.

Als Ausblick steht nun die Skalierung der Laborergebnisse auf den industriellen Maßstab im Vordergrund. Hierbei sollen die im Projekt entwickelten Prozessparameter und Materialrezepturen – sowohl für die optimierten bleihaltigen Bariumtitanat-PTCs als auch für die BNT-Alternativen – auf großtechnische Anlagen übertragen und unter realen Produktionsbedingungen validiert werden. Parallel dazu ist eine umfassende wirtschaftliche Bewertung der neuen Verfahren und Materialien vorgesehen, um die Wettbewerbsfähigkeit auch unter Kosten- und Nachhaltigkeitsaspekten sicherzustellen. Die Fortführung der engen Zusammenarbeit mit den Forschungspartnern wird dabei als essenziell angesehen, um die erzielten Fortschritte kontinuierlich zu optimieren, neue Herausforderungen frühzeitig zu adressieren und die Innovationsdynamik aufrechtzuerhalten.

Insgesamt hat das Projekt eine solide wissenschaftlich-technische Basis geschaffen, die nicht nur die Innovationskraft des TRIDELTA Campus stärkt, sondern auch die Grundlage für eine nachhaltige Produktentwicklung im Bereich bleifreier PTC-Keramiken bildet. Die erzielten Ergebnisse eröffnen neue Perspektiven für die industrielle Anwendung und leisten einen wichtigen Beitrag zur technologischen Unabhängigkeit, ökologischen Verantwortung und Marktposition der beteiligten Unternehmen.

Aufgrund der wirtschaftlichen Lage muss die Eberspächer catem Hermsdorf zum 31.12.2025 die Produktion (vorübergehend) einstellen. Auf mittlere Sicht wird eine Wiederaufnahme der Produktion angestrebt, wenn das wirtschaftliche Umfeld deutliche Signale einer Erholung im Elektroautomobilsektor zeigt. Der Projektträger wurde über diesen Umstand bereits umfänglich in Kenntnis gesetzt.

## Teil II: Ausführlicher Sachbericht

### Werkstoffuntersuchung an PTC Keramik mit hohen spezifischen Widerständen (>40 kΩ·cm) für Hochvolt Keramikheizer

#### 2.1.5.1.EP Dotierungshomogenität

Dieses AP wurde mit Zustimmung des Projektträgers und des Verbundes gestrichen.

#### 2.1.5.2.EP Einfluss Akzeptordotierung auf die elektr. Eigenschaften

2,5 PM / Dez. 23 – Feb. 24; Mai 24 – Feb. 25

In diesem Arbeitspaket soll durch unterschiedliche Mangankonzentrationen die Auswirkungen auf den gesamten Kurvenverlauf bei PTCs mit hohen spezifischen Widerständen untersucht und bewertet werden. Im Besonderen ist ein höherer maximaler Widerstand ( $R_{\max}$ ) bei gleichem minimalem Widerstand ( $R_{\min}$ ) gewünscht, da der  $R_{\max}$  für die Eigensicherheit des PTCs im Heizer verantwortlich ist.

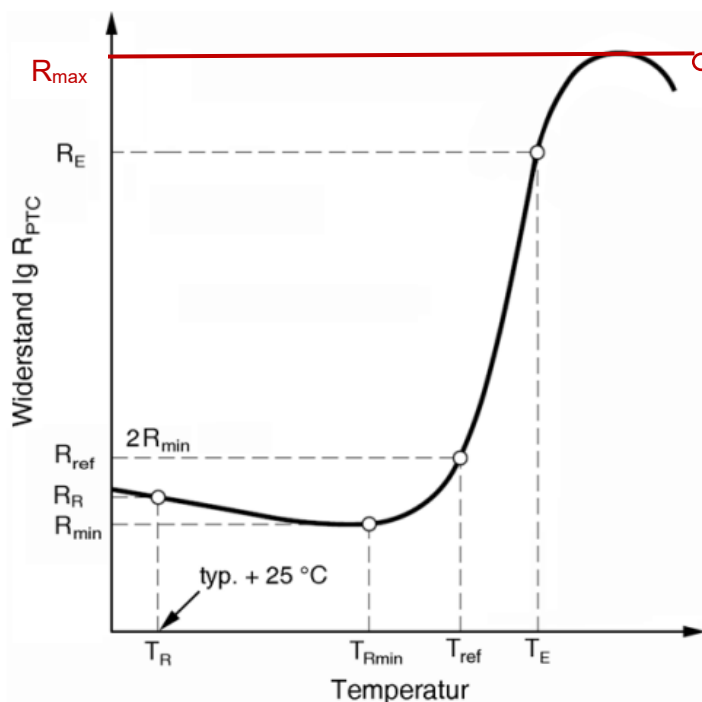


Abbildung 1: Darstellung einer R-T-Kennlinie eines PTCs mit  $R_{min}$  als minimaler Widerstand und  $R_{max}$  als maximaler Widerstand der Funktion

Je größer der Abstand von  $R_{min}$  und  $R_{max}$ , desto größer die Eigensicherheit des PTCs im Heizer. Je nach Heizer-Typ, Verbau des PTCs und Spannungsbereich des Heizers, sind Differenzen zwischen drei und fünf Zehnerpotenzen gewünscht. Durch gezielte Zugabe von Mangan soll diese Differenz, unter Beibehaltung der übrigen (elektrischen) Kennwerte wie  $R_{min}$ ,  $T_{ref}$  (Bezugstemperatur) und Oberflächentemperatur  $T_{sf}$ , erhöht werden.

Hierfür wurde eine Zusammensetzung mit zwei veränderten Mangangehalten gewählt, die ausgehend von einem bekannten Rezept um jeweils 0,0025 mol-% mehr Mangan enthalten. Später im Projektverlauf sollen noch eine weitere Zusammensetzungen getestet werden.

Im Technikum wurden pro Versatz jeweils 5 kg Gesamtmenge eingewogen, in einer Rührwerkskugelmühle „Labstar“ der Firma Netzsch homogenisiert, gemahlen und anschließend getrocknet. Nach dem Trocknungsvorgang wurde das Pulver durch ein 630 µm Edelstahlsieb gerieben um größere Agglomerate zu vermeiden und einen gleichmäßigen Kalzinationsprozess sicher zu stellen. Nach der Kalzination in Glühtiegeln bei über 900°C und einer mehrstündigen Haltezeit wird im späteren Projektverlauf das gewonnene Pulver erneut in der Rührwerkskugelmühle gemahlen und mit Organik, wie Presshilfsmittel und Binder, versetzt. Bis zum Ende des Berichtszeitraums ist der Kalzinationsprozess abgeschlossen worden. Weitere Arbeiten wurden in diesem Arbeitspaket nicht durchgeführt, diese folgen im nächsten Berichtsjahr.

Im letzten Berichtszeitraum wurde bis zur Kalzinatherstellung beziehungsweise des Feinmahlers folgender Manganvariationen aus **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** berichtet:

*Tabelle 1: Zusammensetzung der PTCs. Der Mangangehalt der Rezepturen als relativer Faktor bezogen auf die Ausgangsrezeptur mit Faktor 1.*

Rezeptname	HV190/L096/22	HV190/L095/22	HV190/L094/22
<b>Mangan Faktor [1]</b>	1,000	1,056	1,111

Nach Herstellung des Feinmahl-Schlickers wurde das Pressgranulat mittels eines Technikumssprühturms der Firma Dorst hergestellt und auf einer klassischen Trockenpresse in flache rechteckige Grünlinge geformt. Nach der folgenden Sinterung konnten bereits erhebliche Unterschiede im Widerstandsniveau festgestellt werden. Bereits eine Erhöhung des Mangangehaltes um den Faktor 1,056 erbrachte eine Steigerung des  $R_{25}$  um etwa Faktor 1,6. Die Spannungsfestigkeit war nur bei dem Ausgangsversatz L096 mit 1000 V etwas niedriger als die anderen beiden Rezepturen, welche bei etwa 1160 V bis 1199 V lagen. Zudem wurde festgestellt, dass mit steigendem Mangangehalt  $T_{Rmin}$ ,  $T_B$ ,  $T_{corr25}$  abgesenkt werden, während es nahezu keinen Einfluss auf  $T_{sf}$  gab. Außerdem sind die elektrischen Kennwerte der Versätze L095 und L094 nahezu identisch, so dass von einer Maximalgrenze von elektronisch wirksamen Akzeptoren ausgegangen werden kann. Konkret wurde die  $T_{sf}$  bei L094 um etwa 8 K geringer gemessen im Vergleich zu den beiden anderen Versätzen mit etwa 219 °C bei 450 V.  $T_{Rmin}$  steigt von etwa 150 °C bei L096 über 176 °C bei L095 auf 178 °C bei L094. Gleiches zeigt sich bei  $T_B$ , und  $T_{corr25}$  hier sind die Unterschiede bei etwa 10 K und 15 K.

Die Zugabe von Mangan erhöht des Widerstandsniveau und senkt  $T_{Rmin}$ ,  $T_B$ ,  $T_{corr25}$ , verrundet also die R-T-Kurve.

In einer weiteren Dotierreihe wurden Mangan und Lanthan, wie in Abbildung 2 dargestellt, variiert, also sowohl Donator als auch Akzeptor. Die Grundrezeptur (ein Achtstoffsystem) wurde aus der Serienanwendung im Automobilbereich entlehnt. Damit gehen relativ hohe Stoffmengenanteile an Blei aufgrund der geforderten Heizleistung einher. Außerdem wurde die Reaktion auf verschiedene Sinterbedingungen untersucht. Durch den hohen Bleianteil war der Spielraum jedoch relativ eng, um sinnvoll messbare Widerstandswerte zu erhalten. Es wurden 16 Versätze, bei denen 4 verschiedene Lanthangehalte mit 4 verschiedenen Mangangehalten kombiniert wurden, hergestellt.

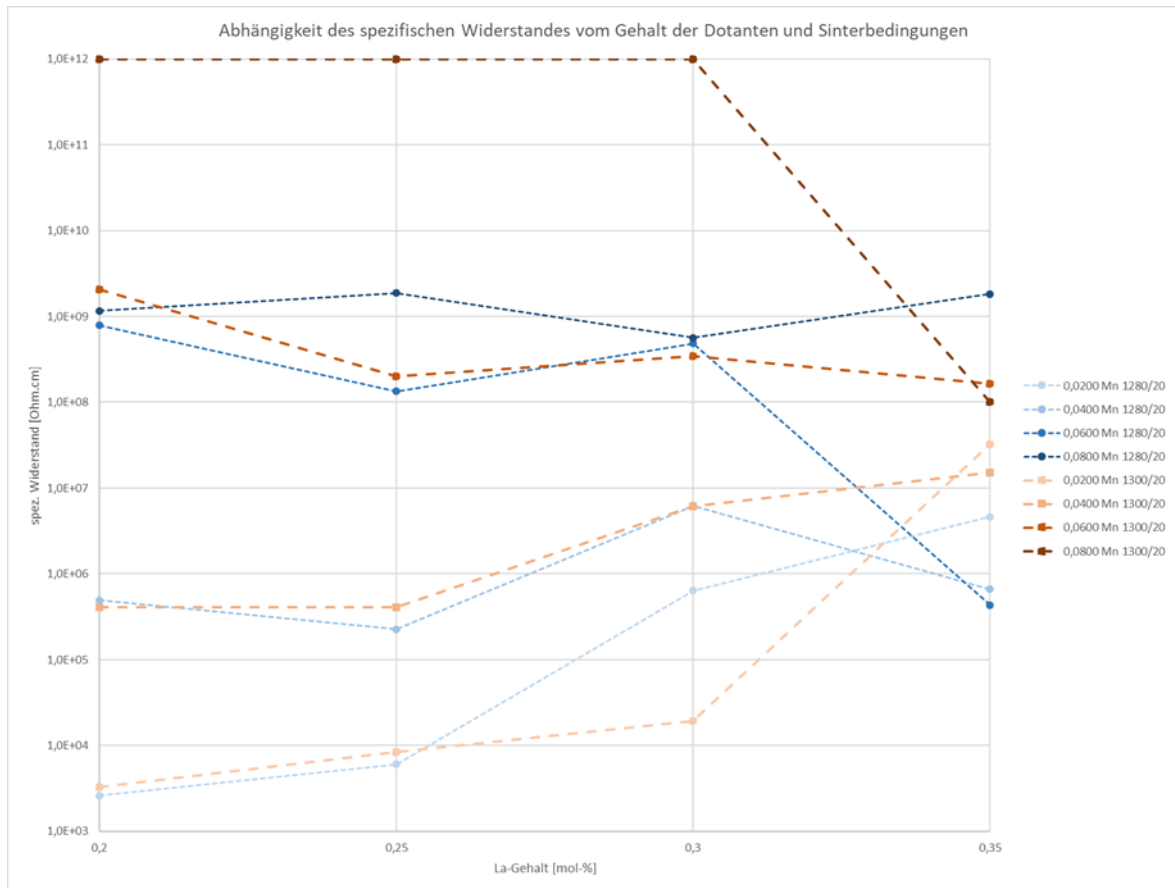


Abbildung 2: Variation der Donator- bzw. Akzeptordotierung

Es zeigt sich, dass die Funktion des spezifischen Widerstandes von beiden Dotanten abhängt und konkav geformt ist, also ein Minimum ausbildet. Aufgrund der geringen Dichte an Messpunkten und, bedingt durch den Bleigehalt, relativ hohen Streuungen ergaben sich keine „glatten“ Kurvenverläufe. Der minimale spezifische Widerstand verschiebt sich mit steigendem Mangangehalt zu höheren Lanthangehalten. Gleiches Verhalten konnte bei niedrigeren Sinterbedingungen beobachtet werden. Die geringe Formstabilität von Substraten mit dem höchsten getesteten Lanthangehalt von 0,35 mol-% war nicht erwartungsgemäß. Die gesinterten Substrate haben sich sehr stark gewölbt, zum Teil um mehr als die vierfache Substratdicke.

Für bessere Ergebnisse muss die Versuchsreihe im erweiterten Umfang wiederholt werden. Dazu wird die Variation von Lanthan in den Grenzen von 0,18 bis 0,44 mol-% mit einer Schrittweite von 0,02 mol-% empfohlen, beim Mangan von 0,0000 bis 0,0800 mol-% in Schritten von 0,0100 mol-%. Dabei muss auch auf die geometrischen Anforderungen Rücksicht genommen werden, um eine perspektivische Anwendung zu ermöglichen. Mögliche Ansätze hierzu wären eine Reduzierung des Siliziumanteils oder eine Co-Dotierung mit Niob.

### 2.1.5.3.EP Untersuchung d. Schlickerstabilität der Rohmischung und Feinmahlung

4,2 PM / Apr. 23 – Jan. 24; Apr. 24 – Jun. 25

Im Rahmen dieser Arbeitspakets wurden systematische Untersuchungen zu den Einflüssen physikalischer Materialkennwerte, prozesstechnischer Parameter sowie eingesetzter Hilfsstoffe auf die Schlickerstabilität sowohl in der Rohmischung als auch nach der Feinmahlung durchgeführt. Ziel war es, die Abhängigkeiten zwischen diesen Einflussgrößen und der Stabilität des Schlickers quantitativ und qualitativ zu erfassen und zu bewerten.

Für eine optimale Verarbeitbarkeit des Schlickers und zur Sicherstellung einer homogenen Granulatqualität im unmittelbar nachfolgenden Sprühgranulationsprozess ist es essenziell, dass sich die suspendierten Feststoffpartikel während der Verarbeitungszeit nicht absetzen. Unerwünscht sind sowohl Entmischungen in der chemischen Zusammensetzung als auch Volumengradienten in Viskosität und Oberflächenspannung, da diese zu Inhomogenitäten im Endprodukt führen können.

Neben dem bisher eingesetzten Dispergator KV 5166 wurden drei alternative Produkte – DOLAPIX A88, KV 5182 und KV 5212 – untersucht. Die Hilfsstoffe wurden während des Verschlickerns sukzessive zudosiert, wobei die Dosiermengen gemäß Herstellerangaben stufenweise erhöht wurden. Die Dispergierleistung wurde anhand der Parameter Auslaufzeit und kinematische Viskosität quantifiziert. Ergänzend erfolgte ein qualitativer Ablauftest auf einer schräg gestellten Aluminiumoxidplatte zur visuellen Beurteilung der Dispergiertüte.

Das Produkt DOLAPIX A88 wurde aufgrund einer unerwünschten chemischen Reaktion mit dem Dotierstoff Manganacetat – erkennbar an der Bildung von Braunstein während der Zudosierung – aus der weiteren Betrachtung ausgeschlossen.

Der Dispergator KV 5182 zeigte sehr gute Ablaufeigenschaften und nur vereinzelte, schlecht dispergierte Feststoffrückstände auf der Testplatte. Die Auslaufzeit und die kinematische Viskosität lagen geringfügig unterhalb des Referenzwertes (KV 5166). Der pH-Wert des Schlickers betrug ca. 11,6.

Das Produkt KV 5212 erzielte vergleichbar positive Ergebnisse, wies jedoch eine nochmals deutlich reduzierte Auslaufzeit und kinematische Viskosität auf. Der pH-Wert lag hier bei ca. 10,6. Im Prozessschritt der Feinmahlung zeigten alle drei KV-Produkte (KV 5166, KV 5182, KV 5212) eine gleichwertige Leistungsfähigkeit.

Bewertung und Fertigungsvorteile:

- Technisch bietet KV 5212 aufgrund seiner niedrigeren Viskosität und verbesserten Fließeigenschaften eine besonders stabile Schlickerqualität, was zu einer gleichmäßigeren Granulatbildung und reduzierten Prozessschwankungen in der Sprühgranulation führt.
- Wirtschaftlich ist KV 5182 hervorzuheben: Durch den geringeren Verbrauch im Vergleich zu KV 5166 und etwa halbierte Beschaffungskosten ergibt sich ein signifikantes Einsparpotenzial.

- Fertigungsvorteile beider Alternativen umfassen:
  - Reduzierte Gefahr von Düsenverstopfungen in der Sprühgranulation
  - Konstantere Granulatfeuchte und -morphologie
  - Geringerer Energiebedarf beim Sprühtrocknen durch optimierte Fließeigenschaften
  - Weniger Ausschuss und Nacharbeit durch verbesserte Homogenität
  - Stabilere Prozessparameter, was die Automatisierung und Reproduzierbarkeit der Fertigung erleichtert

Insgesamt stützt KV 5212 fachlich den technologischen Vorsprung gegenüber dem bisherigen Standard (KV 5166) und KV 5182, während KV 5182 aus wirtschaftlicher Sicht eine besonders attraktive Option darstellt. Die Wahl des Dispergators kann somit gezielt an die Prioritäten Prozessstabilität oder Kostenoptimierung angepasst werden, ohne die Produktqualität zu kompromittieren.

#### 2.1.5.4.EP Pulverrheologische Eigenschaften des Pressgranulats in Abhängigkeit d. Herstellbedingungen

3,0 PM / Jun. 23 – Dez 23; Sep. 24 – Mai 25

In diesem AP werden unterschiedliche Prozessparameter bei der Sprühgranulation und des Mahlprozesses auf den Einfluss der rheologischen Eigenschaften des Pressgranulats untersucht.

Es wurden Proben aus 3 Versätzen zu Beginn (Silo 1), aus dem Mittelteil (Silo 2) und zu Ende (Silo 3) einer Sprühgranulation aus dem Fertigungsprozess entnommen. Die Proben wurden im Pulverrheometer auf ihre Kompressibilität hin untersucht. Dazu wurde jede Probe mehrfach mit den Spannungen 0; 3; 6; 9 und 45 kPa verdichtet. Der 0-Wert entspricht der Schüttdichte. Der Wert bei 45 kPa stellt den maximal möglichen Lastfall mit der verwendeten Messzelle dar. Jede Messung wurde mit einer frischen Teilmenge der entsprechenden Probe durchgeführt.

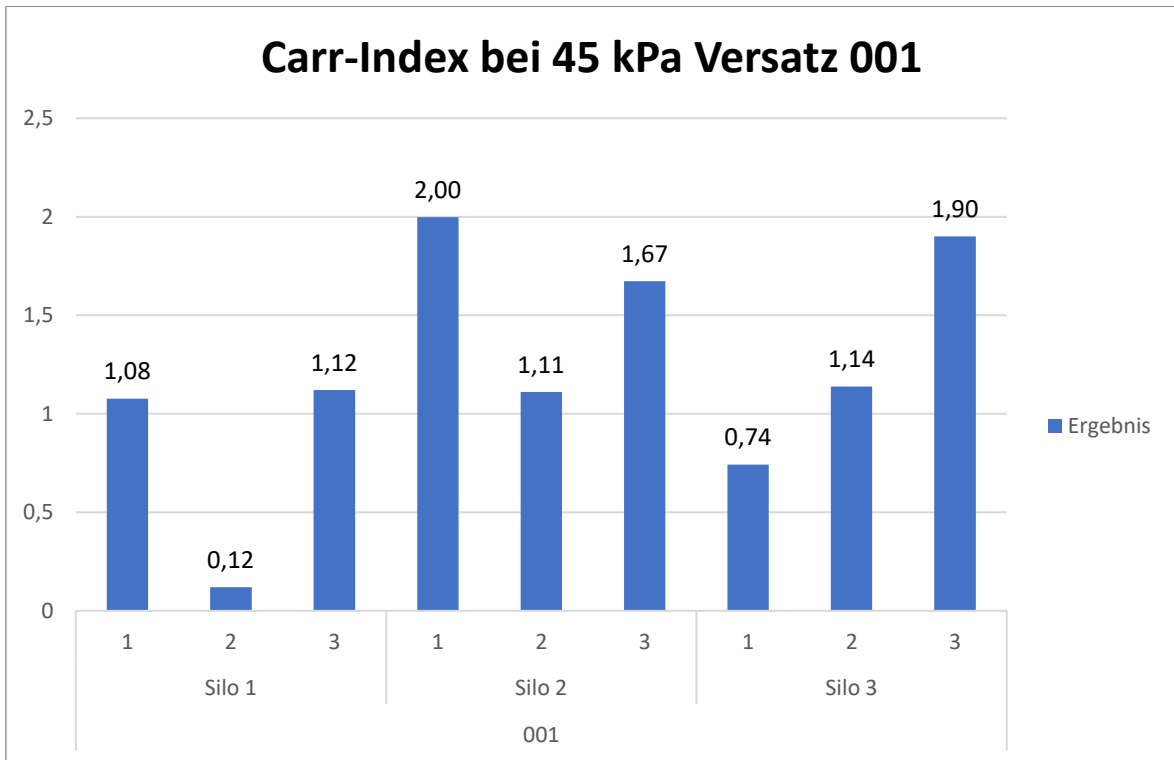


Abbildung 3: Carr-Index des ersten Versatzes

#### Ergebnisse:

In Abbildung 3 ist beispielhaft der Carr-Index des ersten Versatzes aufgeführt. Die Werte schwanken zwischen 0,1 und 2,0. Die erreichte Verdichtung bei der maximal möglichen Spannung sind sehr gering. Auffällig ist der besonders geringe Wert von 0,12 der zweiten Messung im Silo 1. Alle Proben konnten nach der Messung fast rückstandsfrei aus dem Messzylinder ausgegossen werden.

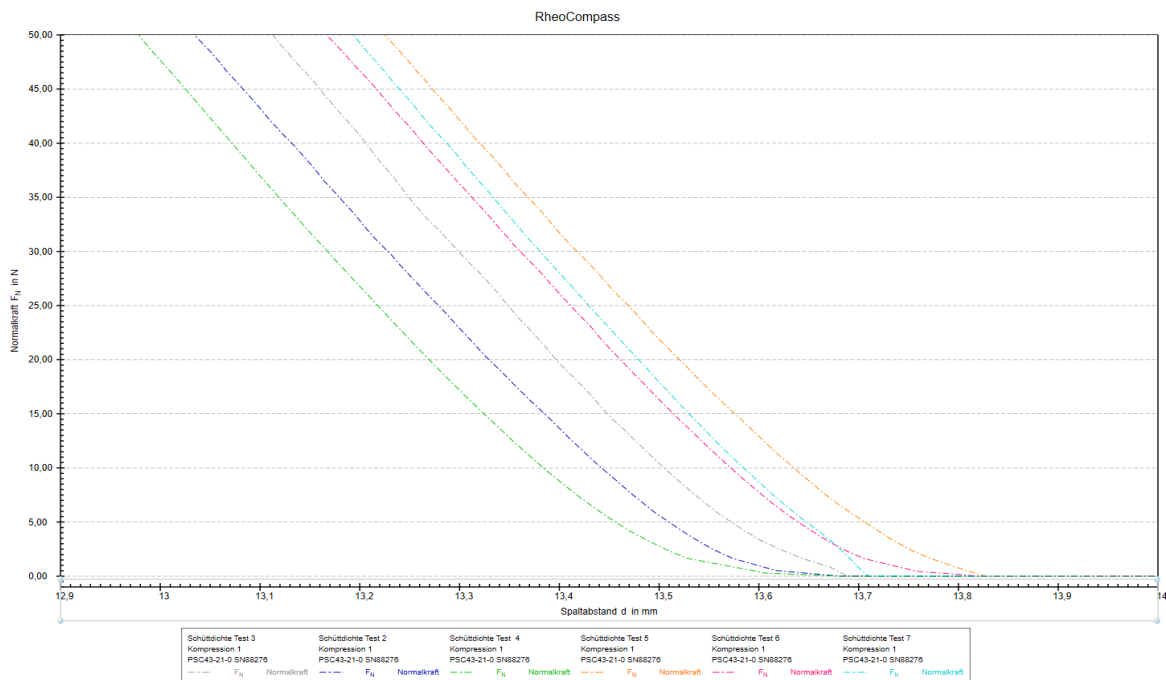


Abbildung 4: Kraft – Spaltabstandskurven Silo 1 45 kPa-Spannung grüne Kurve entspricht Messwert 3 (1,12); hellblau Messwert 2 (0,12) in Abbildung 3

In Abbildung 4 sind Kurven der wirkenden Normalkraft in Abhängigkeit des Spaltabstandes dargestellt. Die Kurven verlaufen im Bereich niedriger Normalkräfte nichtlinear, im Bereich höherer Normalkräfte parallel und linear. Dies bedeutet, dass sich die wirkende Normalkraft direkt proportional zum Spaltabstand ändert. Das gilt für alle Proben im gleichen Maße. Abbildung 5 zeigt REM-Aufnahmen der Pressgranulate aus Silo 1 und Silo 2.

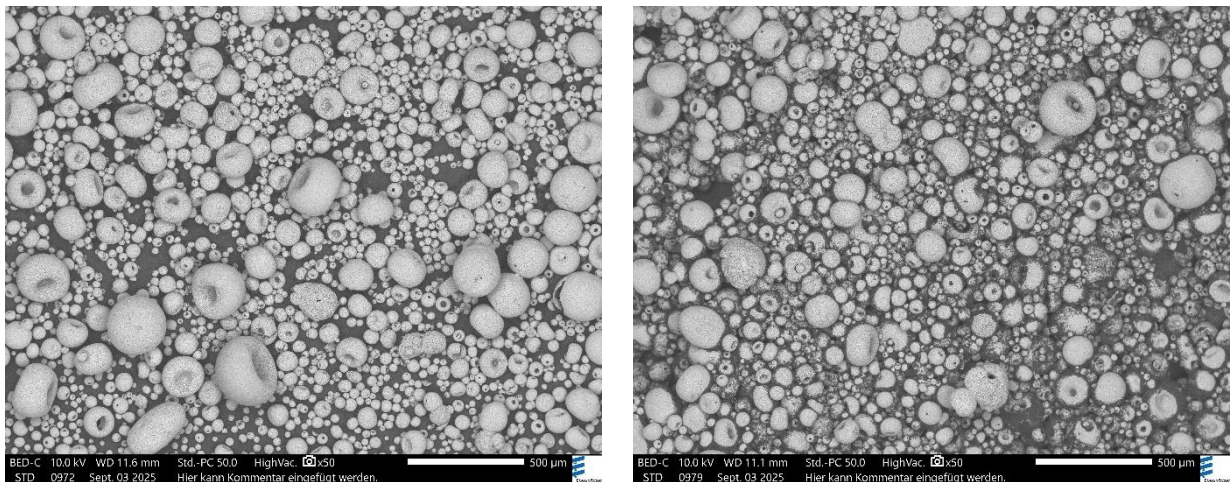


Abbildung 5: REM-Aufnahmen der Pressgranulate aus Silo 1 (links) und Silo 2 (rechts).

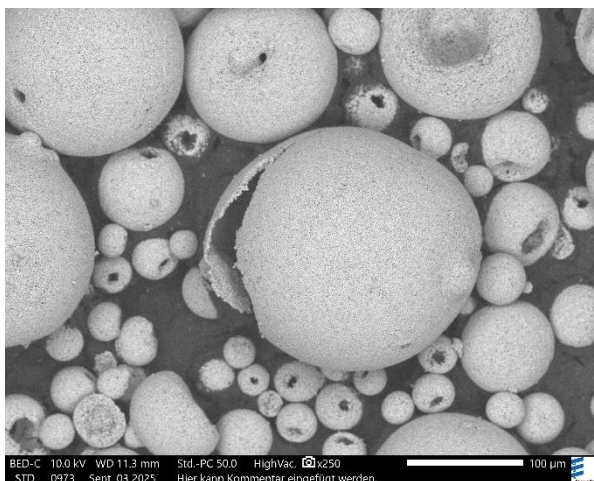


Abbildung 6: Hohle Granalie mit großem Volumen im Silo 1

Das Kornband erscheint bei beiden Proben sehr breit. So sind es 30 – 370 µm im Silo 1 und 40 - 410 µm im Silo 2. Im Silo 1 sind bei genauerer Betrachtung große hohle Granulatkörner zu finden, die den nichtlinearen Verlauf zu Beginn der Verdichtung erklären könnten. Eine Verformung solcher Granalien erfordert nur wenig Kraft, aufgrund des hohen Volumens erfährt die Probe aber eine hohe Verdichtung.

Interpretation der Ergebnisse:

Die Literaturwerte für den Carr-Index sprechen bei Werten unter 10 von freifließenden Pulvern. Das Pressgranulat reagiert auf die aufgebrachte Spannung nicht mit einer bleibenden Verdichtung. Ein Messaufbau, der höhere Spannungen möglich macht, wäre für weitere Untersuchungen von Vorteil.

Betrachtet man den Kurvenverlauf der Proben, so wächst die Verdichtung zu Beginn nichtlinear mit dem Spaltabstand und entspricht eher einer  $1/x$  Funktion. Der Übergang vom nichtlinearen zum linearen Verhalten ist dabei nicht einheitlich, was sich in unterschiedlichen resultierenden Schüttgutedichten bemerkbar macht. Je länger sich der nichtlineare Bereich erstreckt, umso höher ist die resultierende Schüttgutedichte. So ergibt die hellblaue Kurve eine Schüttgutedichte von 1,74, die grüne Kurve einen Wert von 1,81 g/cm<sup>3</sup>. Die Werte liegen auf den ersten Blick nah beieinander. Da die in der Fertigung aufgebrauchten Spannungen deutlich höher sind, kann auch von deutlich unterschiedlichen resultierenden Pressdichten im weiteren Verlauf ausgegangen werden. Das Messsystem verringert den Spaltabstand, bis eine Spannung von 45 kPa in der Probe erreicht wird. Je geringer die absolute Änderung des Spaltabstandes ist, desto geringer ist die Verdichtung. Es müssen demnach einerseits Verhältnisse im Pressgranulat vorherrschen, die der Verdichtung einen Widerstand entgegenstellen, andererseits muss es Verhältnisse geben, die eine große nichtlineare Verdichtung ermöglichen. Eine Ursache könnte eine hohe innere Reibung sein, die ein Abgleiten der Granulat Partikel untereinander erschwert, oder eine hohe Granulathärte, die keine plastische Verformung der Granalien zulässt. Der gegenteilige Fall kann durch die beschriebenen hohlen Granalien hervorgerufen werden. Diese können bei zu geringen Feststoffgehalt gerade zu Beginn des Sprühprozesses entstehen, wenn sich z.B. Spülwasser in den Zuleitungen des Sprühturmes mit den ersten Litern des Feinmahlschlickers vermischt. Da es sich bei den Kurven in Abbildung 4 um Messergebnisse von Proben der gleichen Teilmenge handelt, ist auch die Probenpräparation ein wahrscheinlicher Faktor.

Fazit und voraussichtlicher Nutzen:

Die Charakterisierung der Granulatpulver anhand der Fließeigenschaften erscheint problematisch. Die gezeigten Ergebnisse bezeugen eine sehr gute Fließfähigkeit der Granulate. Eindeutige Unterschiede können anhand der verwendeten Methode nicht gefunden werden. Hinweise auf das Verhalten während des Trockenpressens ergeben sich aus den Verläufen der Aufgebrauchten Kraft über den Spaltabstand.

Die Spannung, die zur Beurteilung der Kompressibilität aufgebracht werden können, ist im Vergleich mit den Presskräften ebenfalls gering und wenig aussagefähig. Eine Charakterisierung der Pulver mittels bildgebender Verfahren erscheint zunächst zielführender, um die Pressgranulate zu prüfen. Die Probennahme erfolgte in der beschriebenen Untersuchung direkt am Sprühturm. Effekte der Entmischung im Vorlagebehälter können so nicht beurteilt werden. Die Probennahme sollte dementsprechend mit einer Schürflanze direkt aus dem Vorlagebehälter erfolgen.

2.1.5.5.EP Einfluss der A/B-Platzverhältnisse auf die elektr. und mech. Eigenschaften

4,4 PM / Dez. 22 – Mai 25

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Analyse der Toleranz eines etablierten PTC-Rezeptes auf bleihaltiger Bariumtitanatbasis mit hohem spezifischem Widerstand ( $\sim 50 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ , abhängig von der Sinterung) gegenüber gezielten Abweichungen bei der Einwaage einzelner Komponenten. Im Fokus steht insbesondere die Bewertung der Auswirkungen auf die

Verschiebung der R-T-Kennlinie. Neben den elektrischen Kennwerten werden auch mechanische Eigenschaften betrachtet.

Versuchsaufbau: Ausgehend vom Basisrezept wurden Rezeptur und Prozessparameter festgelegt. Analog zu Arbeitspaket 2.1.5.2. wurden 5 kg Rohmischung hergestellt und im Technikum bis zum fertigen Kalzinat verarbeitet. Für die Komponenten Strontiumcarbonat, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Bleimennige und Titandioxid wurden definierte Einwaageabweichungen von  $\pm 1$  Ma-% und  $\pm 2$  Ma-% realisiert. Dies ergibt bei fünf Komponenten mit je vier Abweichungen plus Referenz insgesamt 21 Versätze.

Ergebnisse – Elektrische Eigenschaften

- **Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ )**
  - **+ 2 Ma-%:** Verschiebung der R-T-Kurve um ca. 3–5 K zu höheren Temperaturen; NTC-Ast ca. 50 % steiler als bei Referenz und geringerer Überdosierung.
  - **- 1 / - 2 Ma-%:** Deutliche Verschiebung; TRmin + 20 K bzw. + 30 K, TB + 5 K bzw. + 20 K; R25/Rmin-Quotient (unbelastet) um Faktor 2 bzw. 5 erhöht.
  - Keine Änderung bei ca. 50 % der Proben, vermutlich aufgrund Rezepturtoleranz oder Überschuss an A-Plätzen durch Verunreinigungen.
- **Bleimennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )**
  - Erwartete Verschiebung der R-T-Kurve bestätigt, jedoch geringer als prognostiziert (geringe Stoffmengenänderung durch hohe molare Masse).
  - $\pm 1$  Ma-%: TRmin/TB-Verschiebung um 1-2 K;  $\pm 2$  Ma-%: 2-5 K.
  - Kein signifikanter Einfluss darüber hinaus.
- **Bariumcarbonat ( $\text{BaCO}_3$ )**
  - Hauptsächlich Änderung der Steilheit des NTC-Astes (von  $\sim 4,0$  auf bis zu 10,0 bei maximaler Abweichung).
  - Einfluss auf TRmin und TB  $< 2$  K.
- **Strontiumcarbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) und Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ )**
  - Keine signifikanten Änderungen der R-T-Kurve festgestellt. Weitere Versuche zur Bestätigung und Untersuchung mechanischer Parameter geplant.

**Ergebnisse – Mechanische Eigenschaften (Schwindung)**

Die Schwindung wurde in allen drei Raumrichtungen ermittelt:

- **$\text{TiO}_2$** 
  - Überdosierung: Geringere Flächen- und Dickenänderung; Raumvolumen + 0,4 % gegenüber Referenz.
  - Unterdosierung: Größere Schwindung; Raumvolumen - 0,6 %.

- **Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**
  - Überdosierung: Geringere Flächenschwindung, größere Dickenschwindung; Volumen nahezu unverändert.
  - Unterdosierung: Deutlich größere Dickenschwindung; Volumen - 0,6 %.
- **BaCO<sub>3</sub>**
  - Überdosierung: Signifikante Volumenverkleinerung (~ - 0,4 %), vor allem in der Dicke.
  - Unterdosierung: Flächenvergrößerung bei stärkerer Dickenschwindung; Volumen - 0,4 %.
- **SrCO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub>**
  - Nur geringe, nicht relevante Änderungen der Schwindung.

### **Zusammenfassung:**

Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere Abweichungen im Titandioxid- und Bleigehalt deutliche Auswirkungen auf die elektrischen Kennwerte haben, während Bariumcarbonat vor allem die Steilheit des NTC-Astes beeinflusst. Strontium- und Calciumcarbonat wirken sich in den getesteten Toleranzbereichen kaum aus. Mechanisch sind vor allem TiO<sub>2</sub>- und BaCO<sub>3</sub>-Abweichungen relevant, da sie das Raumvolumen messbar verändern.

### **Technischer Nutzen und Verwertbarkeit:**

Die gewonnenen Erkenntnisse liefern eine belastbare Grundlage für die **Prozess- und Rezepturoptimierung** in der PTC-Keramikfertigung. Durch das Verständnis der Toleranzgrenzen einzelner Rohstoffkomponenten können:

- **Rohstoffeinwaagen gezielt optimiert** werden, um Materialkosten zu reduzieren, ohne die Funktionalität zu beeinträchtigen.
- **Prozessfenster definiert** werden, die eine stabile Serienfertigung mit gleichbleibender Produktqualität ermöglichen.
- **Qualitätssicherungsmaßnahmen fokussiert** werden, indem kritische Parameter (z. B. TiO<sub>2</sub>- und Pb-Gehalt) eng überwacht werden, während unkritische Komponenten mit größeren Toleranzen gehandhabt werden können.
- **Ausschussquoten gesenkt** werden, da die Auswirkungen von Fehldosierungen auf elektrische und mechanische Eigenschaften bekannt sind und proaktiv kompensiert werden können.
- **Skalierbarkeit verbessert** wird, da die Erkenntnisse direkt in großtechnische Produktionsprozesse übertragbar sind.

Damit tragen die Ergebnisse unmittelbar zur **Steigerung der Wirtschaftlichkeit**, zur **Erhöhung der Prozesssicherheit** und zur **Verbesserung der Produktperformance** bei und sind somit sowohl technologisch als auch ökonomisch hoch verwertbar.

#### 2.1.5.6.EP Verträglichkeit des Werkstoffsystems mit Verunreinigungen der Großkomponenten

3,2 PM / Okt. 23 – Mrz. 25

Untersuchung der Toleranz des Werkstoffsystems bei Verunreinigung der Großkomponenten mit Elementen aus deren mineralischen Ausgangsmaterialien und Herstellungsprozess., wie z.B. Fe, Na, K, Nb, Mg, Si, P, S, Ca, Ni, Ag. Das Ziel dieses AP ist die Bewertung der maximal zulässigen Verunreinigungen, ohne das Werkstoffsystem zu beeinträchtigen.

Im industriellen Maßstab sind hochreine Komponenten unwirtschaftlich. Das bedingt inhärente und prozessbedingte Verunreinigungen in den einzelnen Rohstoffen für die Bariumtitanatsynthese. Folgerichtig ist der Einfluss von Verunreinigungen aus Großkomponenten um ein Vielfaches größer im Vergleich zu den Kleinkomponenten. Von Interesse sind im Wesentlichen nur die Verunreinigungen, welche die elektronischen Eigenschaften des PTCs nachhaltig beeinflussen. Dazu zählen unter anderem Bismut in  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (inhärent), Niob in  $\text{TiO}_2$  (inhärent), Natrium in  $\text{SiO}_2$  (was als Rieselmittel zugesetzt wird), in den Carbonaten sind vor allem Zink und Kalium auffällig. Außerdem sind allgemein bekannte Verunreinigungen wie beispielsweise Chrom, Nickel, Eisen, Aluminium, Magnesium, Kupfer, Vanadium, Yttrium, Cer zu nennen.

Im ersten Schritt wurde die Auswirkung von zwei verschiedenen Chargen Bleimennige, die sich deutlich im Bismutgehalt unterscheiden, auf die elektrischen Eigenschaften von PTCs untersucht. Dabei wurde neben den einzelnen Versätzen (A, B) auch ein Versatz (C) mit Kompensation des Unterschieds im Bismutgehalt mit den hausintern verwendeten Donatoren und Akzeptoren hergestellt (siehe Abbildung 7). Bismut wirkt als Donator.

In Folge des unterschiedlichen Gehaltes an Bismut zeigt sich bei gleichen Sinterbedingungen eine Erhöhung des Widerstandes um den Faktor von ca. 1,5 bei niedrigerem Bismutgehalt (Differenz ca. 60 Ma.-ppm Bi). Der Versatz C liegt auf gleichem Widerstandsniveau wie Versatz B. Die beiden Versätze A und B unterscheiden sich in  $T_{Rmin}$  um etwa 10 K, während der kompensierte Versatz C nahezu identische Werte zu Versatz B liefert. Auch bei  $T_{sf}$  konnte der Versatz C die Werte von Versatz B treffen.  $T_B$  und  $T_{corr25}$  sind bei allen drei Versätzen nahezu gleich, was zu erwarten war.

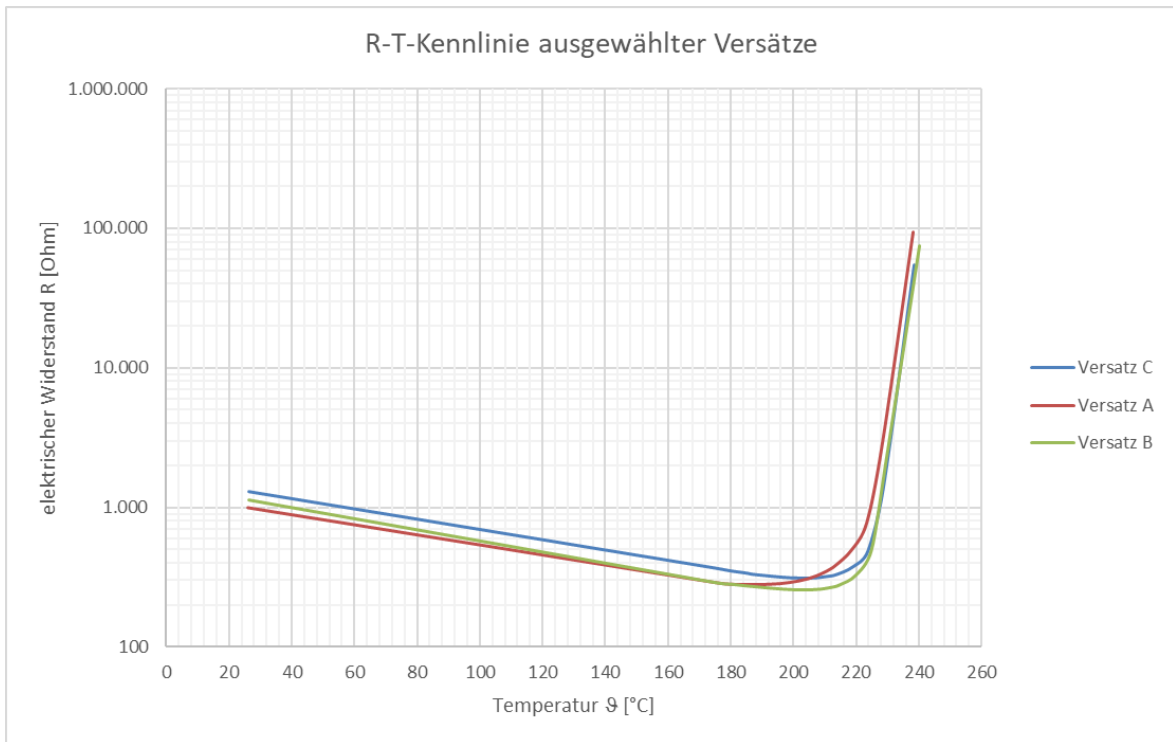


Abbildung 7: R-T Kennlinie ausgewählter Versätze mit variierendem Bi-Gehalten

Im Weiteren wurden neue günstigere Rohstoffe aus dem ostasiatischen und europäischen Raum erprobt. Dies umfasste das Bariumcarbonat und das Titandioxid – die 2 Hauptkomponenten. Die möglichen Einsparpotenziale können in der konkret vorliegenden Rezeptur ca. 50 % auf die gesamte Einwaage betragen – also durchaus lohnenswert unter dem globalen Preisdruck.

Es stellte sich schnell heraus, dass eine gleichzeitige 1:1 Substitution beider Rohstoffe nicht zum gleichen Endprodukt bei gleichem Prozess führt. Genauere Analysen zeigten, dass das Titandioxid aus dem asiatischen Angebotsraum, einen deutlich höheren Anteil an verschiedenen Verunreinigungen aufweist. Im Wesentlichen sind hier die Elemente Natrium, Kalium, Kupfer, Zink, Magnesium mit je einigen 100 c-ppm (Stoffmengen ppm) zu nennen. Diese Elemente bauten derart gut in die Matrix des PTCs ein, dass der elektrische Widerstand um ca. Faktor 10 nach oben schnellte und nicht mehr sinnvoll mit dem Weglassen von der initialen Mangandotierung kompensierbar war. Damit müssen mit entweder deutlich schnelleren Schubzeiten und zum Teil niedrigeren Sintertemperaturen oder einer höherwertigen Titandioxidqualität zu entsprechend höheren Einkaufspreisen kalkuliert werden. Bei Batches der gleichen Versuchsreihe, in dem nur das Bariumcarbonat substituiert wurde, konnten solche gravierenden Abweichungen hinsichtlich elektrischer Eigenschaften nicht festgestellt werden. Die chemische Analyse zeigte keine wesentlichen Unterschiede zum europäischen Marktbegleiter, sodass hier der günstigere Rohstoff aus Asien eingesetzt werden kann.

Beim Titandioxid wurde noch ein weiteres Produkt eines europäischen Lieferanten getestet, welches bereits herstellerseitig mit einem nicht unerheblichen Niob-Gehalt von 100-200 ppm (chargenabhängig) bescheinigt wurde. Auch hier wurde zunächst 1:1 substituiert, was zu einer wesentlichen Erhöhung des Donator-Gehaltes geführt hat. Die Folge waren sowohl moderat erhöhte Sinterbedingungen, als auch eine leicht deformierte R-T-Kennlinie. Vor allem der Leistungsindikator  $T_{Rmin}$  war zu tieferen Temperaturen verschoben, was eine

Verschlechterung der Heizleistung in der Anwendung zur Folge hat. Anschließend wurden in weiteren Batches der inhärente Niob-Gehalt durch Reduzierung der Beigabe des Dotanten Lanthanoxid kompensiert. Damit konnten sämtliche elektrische Werte spezifikationsgetreu im resultierenden PTC-Bauelement eingestellt werden.

Es wurden mehrere Versätze mit unterschiedlichen Niob- und Lanthangehalten hergestellt. Bei der Verarbeitung der Rohstoffe und pulverförmigen Zwischenprodukte wurden keine Unterschiede festgestellt. Hinsichtlich der Sinterparameter konnten auch keine wesentlichen Abweichungen von der Referenz beobachtet werden. Bei sehr hohen Donatorgehalten, welche nur mit Lanthan eingestellt wurden, zeigte sich eine zunehmende Deformation. Durch eine Co-Dotierung mit Niob und Lanthan, aber nominell gleichem Donatorgehalt konnte diese Deformation nicht wahrgenommen werden. Dies deutet an, dass zu hohe Anteile an Lanthan in die siliziumhaltige Flüssigphase zu einem Lanthan-Glas eingebaut wird. Mit der Co-Dotierung ist wohl Lanthan, wie auch Niob, jeweils eine im beobachteten Konzentrationsbereich eine individuelle Löslichkeitsgrenze gegeben, sodass beide Elemente in der Bariumtitanat-Matrix einbauen, vollumfänglich als Donator fungieren und nicht an der Glasbildung beteiligt sind. Nun kann die inhärente Donatorverunreinigung sicher für die Serienproduktion beherrscht werden und spart gleichzeitig teilweise die Zugabe vom teuren Rohstoff Lanthanoxid.

In den Versuchen mit 100%-iger Substitution des Lanthan durch Niob gab es geometrisch keine Auffälligkeiten. Die Sinterbedingungen fielen vergleichbar aus. Im Labor wurden lediglich Unterschiede in  $T_{Rmin}$  und dem Quotienten  $R_{25}/R_{min}(unbelastet)$  festgestellt. Der  $T_{Rmin}$  im Niob-haltigen Batch liegt etwa 4-6 K unterhalb der Batches mit Lanthan als Dotant. Der Quotienten  $R_{25}/R_{min}(unbelastet)$ , der ein Maß für die Einschaltstromüberhöhung darstellt, fällt beim Niob-haltigen Batch mit etwa 3,3 etwas niedriger und damit für die Anwendung im Automobilbereich geeigneter aus als die Lanthan-Variante mit einem Wert von etwa 3,8.

In Gänze kann zusammengefasst werden, dass eine Substitution zu günstigeren Rohstoffen, sowie eine Kompensation von inhärenten Verunreinigungen für einen Großteil industrieller und haushaltsnaher Anwendung durchaus von Relevanz ist, während spezielle Anwendung, wie weitestgehend im Automobilsektor zugegen, die stringente Einhaltung der chemischen Formulierung bedingen.

#### 2.1.5.7.EP Verträglichkeit des Werkstoffsystems mit Verunreinigungen der Kleinkomponenten

2,8 PM / Dez. 23 – Jan. 24; Sep. 24 – Jun. 25

#### **Untersuchung der Toleranz des Werkstoffsystems gegenüber Verunreinigungen in Kleinkomponenten**

In diesem Arbeitspaket wurde die Empfindlichkeit des Werkstoffsystems gegenüber Verunreinigungen in Kleinkomponenten untersucht, die aus den mineralischen Ausgangsmaterialien oder dem Herstellungsprozess stammen können. Relevante Elemente sind u. a. Na, K, Nb, Ni, Cr, P und Bi. Die Ermittlung dieser Verunreinigungen ist von hoher Bedeutung, da bereits Konzentrationen im ppm-Bereich oder die Anreicherung von Kristallwasser die PTC-Kennlinie signifikant beeinflussen können.

Grundsätzlich ist der Einfluss von Verunreinigungen in Kleinkomponenten geringer als bei Großkomponenten, bei denen bereits ppm-Mengen entscheidend sein können. Bei Kleinkomponenten werden in der Regel erst Konzentrationen wirksam, die um zwei bis vier Größenordnungen höher liegen.

**Beispiel Siliziumdioxid:** Das eingesetzte  $\text{SiO}_2$  in Form von Pyrolysekieselsäure enthält prozessbedingt und lagerungsabhängig variable Mengen an Wasser. Schwankungen zwischen 5 % und 20 % wurden festgestellt. Eine hohe Feuchte birgt das Risiko einer Fehleinwaage, wodurch effektiv unterschiedliche Mengen an wirksamem  $\text{SiO}_2$  in den Batch gelangen und die Keramikeigenschaften negativ beeinflussen. Offenlagerung in Umgebungsatmosphäre erhöht den Wassergehalt deutlich. Daher wird vor jeder Verwendung der Glühverlust bestimmt und bei der Einwaage berücksichtigt, um den Nettogehalt an  $\text{SiO}_2$  konstant zu halten.

**Beispiel Mangan:** Mangan wird in der Rezeptur nur in ppm-Größenordnungen eingesetzt. Bei der Verwendung von Manganacetat aus einer Großcharge wurde mit zunehmendem Alter des Rohstoffs eine schleichende Veränderung elektrischer Parameter beobachtet:

- $T_{\text{Rmin}}$  verschob sich um bis zu  $-8$  K.
- Das Sinterprofil musste sukzessive verkürzt werden (von  $\sim 21$  h kalt-kalt auf  $< 16$  h), um spezifikationskonforme R-Werte bei Raumtemperatur zu erreichen.

Diese Effekte deuten auf eine Zunahme von Akzeptoren im Batch hin, verursacht durch Zersetzung des Manganacetats, wodurch effektiv mehr Mangan eingebracht wurde als vorgesehen. Eine frische Charge reduzierte die Effekte, zeigte jedoch ebenfalls nach kurzer Zeit Veränderungen. Die Zersetzung lässt sich auch sensorisch (essigsaurer Geruch) feststellen.

#### Alternativen zu Manganacetat:

- **Mangan(II)-sulfat** (Mono-/Tetrahydrat): wasserlöslich, hygroscopisch; keine geeigneten PTC-Eigenschaften erzielbar, vermutlich aufgrund von Schwefelgehalten im unteren 100-ppm-Bereich, die die PTC-Ausprägung unterdrücken.
- **Mangan(II)-oxid** und **Mangan(II)-carbonat**: nicht wasserlöslich, nicht hygroscopisch; gleichmäßige Dotantenverteilung visuell erkennbar, elektrische Widerstände zunächst stark streuend, in Laborprüfungen jedoch keine signifikanten Unterschiede zur Referenz.

Die Ergebnisse legen nahe, dass Manganacetat perspektivisch durch Manganoxid oder Mangancarbonat ersetzt werden kann, um eine stabilere Ausprägung der elektrischen Eigenschaften in der Serienfertigung zu erreichen.

#### Verwertbarkeit und wirtschaftlicher Nutzen

Die gewonnenen Erkenntnisse haben direkten praktischen und ökonomischen Wert für die industrielle PTC-Keramikfertigung:

- **Prozesssicherheit:** Durch die Identifikation kritischer Verunreinigungsquellen und deren Einflussgrößen können Rohstoffe gezielter geprüft und qualifiziert werden.
- **Qualitätsstabilität:** Die Kontrolle von Feuchtegehalten (z. B. bei  $\text{SiO}_2$ ) und die Auswahl weniger reaktiver Mangansalze minimieren Schwankungen in den elektrischen Kennwerten.

- **Kostenreduktion:** Vermeidung von Ausschuss und Nacharbeit durch stabile Rohstoffqualität; Reduzierung von Prüfaufwand durch gezielte Wareneingangskontrolle.
- **Materialsubstitution:** Der Ersatz hygroskopischer oder instabiler Rohstoffe durch lagerstabile Alternativen senkt das Risiko von Chargenabweichungen und verlängert die Lagerfähigkeit.
- **Skalierbarkeit:** Die definierten Toleranzgrenzen und Kontrollmechanismen lassen sich direkt in großtechnische Produktionsprozesse übertragen und unterstützen eine reproduzierbare Serienfertigung.

Damit tragen die Ergebnisse sowohl zur **technologischen Robustheit** als auch zur **wirtschaftlichen Effizienz** der Fertigung bei und schaffen die Grundlage für eine nachhaltige, qualitätsgesicherte Produktion.

2.1.5.8.EP Einfluss der A/B-Platzverhältnisse auf die Umsetzung

2,2 PM / Dez. 23 – Mai 25

### **Analyse des Umsetzungsgrades im Kalzinationsprozess und Bewertung der Detektionsmethoden**

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden gezielte Untersuchungen zu den in AP 2.1.5.5 – 2.1.5.7 durchgeführten Versuchen vorgenommen. Ziel war es, den Reaktions- bzw. Umsetzungsgrad der Ausgangsrohstoffe im Kalzinationsprozess frühzeitig und zuverlässig zu erfassen. Hierzu kamen titrimetrische Analysen und BET-Oberflächenmessungen zum Einsatz, ergänzt um die Bewertung der eingesetzten Analyse- und Detektionsmethoden.

**Vorgehen und Ergebnisse:** Aufbauend auf den Versuchen aus AP 2.1.5.5 wurden die kalzinierten Batches auf ihren Gehalt an freien Erdalkalicarbonaten und -oxiden untersucht. Beide Parameter wurden titrimetrisch bestimmt; zur Oxidbestimmung erfolgte eine Vorbehandlung der Proben in einer Mikrowelle unter Einwirkung konzentrierter Salzsäure.

Unter stöchiometrischer Einwaage und konstanter Prozessführung ist der niedrigste Gehalt an freien Carbonaten und Oxiden zu erwarten. Abweichungen von der Stöchiometrie führen zu Rückständen. Die Ergebnisse zeigen, dass trotz gezielter Fehleinwaagen von bis zu  $\pm 2$  Ma.-% alle Versätze – mit Ausnahme von  $-2$  Ma.-%  $\text{TiO}_2$  – innerhalb der Spezifikation lagen und nur geringfügig vom Referenzwert abwichen. Variationen bei Mittelkomponenten wirkten sich deutlich schwächer aus als bei Großkomponenten. Unerwartet stiegen Carbonat- und Oxidgehalte unabhängig von Über- oder Unterdosierung leicht an; die Ursache wurde nicht weiter untersucht.

Der Versatz mit  $-2$  Ma.-%  $\text{TiO}_2$  wies als einziger signifikant erhöhte Restgehalte auf (Carbonate ca. dreifach, Oxide ca.  $+20$  % gegenüber Referenz), beide außerhalb der Spezifikation. Dies unterstreicht die besondere Empfindlichkeit gegenüber  $\text{TiO}_2$ -Unterdosierung. Insgesamt zeigt sich eine gewisse Robustheit bei kleinen Einwaageschwankungen, jedoch können sich Effekte addieren, wenn mehrere Komponenten gleichzeitig fehldosiert werden.

**Einfluss gezielter A-Platz-Unterbesetzung** In weiteren Versuchen wurde der A-Platz nur zu 95 % besetzt. Die Umsetzung lag auf dem Niveau regulärer Versätze, da jede Erdalkalikomponente stets  $\text{TiO}_2$  im Überschuss vorfand. Beim Sintern traten jedoch gravierende elektrische Effekte auf: Der Durchgangswiderstand bei Raumtemperatur lag unabhängig von den Sinterparametern jenseits der Messgrenze ( $> 100 \text{ M}\Omega$ ). Dies bestätigt die in der Literatur beschriebene Akzeptorwirkung von A-Platz-Fehlstellen.

**Bewertung der Analysemethoden** Die Titration erfasst freie Carbonate und Oxide zuverlässig, erkennt jedoch keinen Titanüberschuss, der elektrische Eigenschaften stark beeinflussen kann. Literaturvergleiche (Lopez et al., J. Am. Ceram. Soc., 1999) zeigen:

- XRD: zuverlässig ab  $\sim 5 \%$  Carbonatgehalt
- REM/EDX: morphologische Hinweise, aber keine eindeutige Identifikation von Carbonaten
- GC, TGA, XPS: unzureichende Nachweisgrenzen
- FT-IR (DRIFTS): eindeutige Carbonatidentifikation, jedoch kein Nachweis für ungebundenes  $\text{TiO}_2$

Aufgrund der Investitionskosten bleibt die Titration die wirtschaftlich relevanteste Methode, auch wenn sie ungebundenes  $\text{TiO}_2$  nicht erfassen kann.

**Prozessvarianten** Beim Einsatz eines Trockenmischers lag der Restcarbonatgehalt bei  $\sim 5 \%$ . Durch Granulation mit Wasserzugabe konnte dieser auf  $\sim 0,8 \%$  gesenkt werden. Eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur um 40 K führte zu Werten vergleichbar mit der Nassmischung. Dies zeigt, dass die geringere Homogenität beim Trockenmischen durch Prozessanpassungen kompensiert werden kann.

**Schlussfolgerung** Ein ausgewogenes A-/B-Platz-Verhältnis oder ein leichter Ti-Überschuss liefert die besten Umsetzungsgrade und elektrischen Eigenschaften. Die Titration hat sich als praxistaugliche Standardmethode bestätigt; bei hohem Probenaufkommen ist eine Kosten-Nutzen-Abwägung gegenüber FT-IR (DRIFTS) sinnvoll.

### **Wirtschaftlicher Nutzen und Verwertbarkeit**

Die Ergebnisse haben unmittelbare Relevanz für die industrielle Fertigung:

- **Früherkennung von Prozessabweichungen:** Durch die titrimetrische Analyse können fehlerhafte Umsetzungen bereits nach der Kalzination erkannt und korrigiert werden, bevor kostenintensive Folgeprozesse starten.
- **Reduzierung von Ausschuss und Nacharbeit:** Die Identifikation kritischer Parameter (z. B.  $\text{TiO}_2$ -Unterdosierung) minimiert das Risiko elektrisch unbrauchbarer Chargen.
- **Optimierung der Rohstoffnutzung:** Erkenntnisse zu Toleranzgrenzen ermöglichen gezieltere Einwaagen und vermeiden unnötige Materialverluste.
- **Flexibilisierung der Prozessführung:** Nachweis, dass Trockenmischung mit angepassten Parametern vergleichbare Ergebnisse liefert, eröffnet kostengünstigere Produktionsoptionen.

- **Investitionssicherheit:** Bestätigung der Titration als kosteneffiziente Standardmethode vermeidet unnötige Anschaffungen teurer Spezialanalytik.

Damit leisten die Untersuchungen einen direkten Beitrag zur **Steigerung der Prozesssicherheit**, zur **Senkung der Produktionskosten** und zur **Erhöhung der Ausbeute** – zentrale Faktoren für die wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit in der Serienfertigung von PTC-Keramiken.

#### 2.1.5.9.EP Strukturaufklärung der PTC-Werkstoffe

4,2 PM / Jun. 23 – Jun. 25

In diesem AP werden Methoden zur Aufklärung der Strukturen von Kalzinaten, Granulaten, Grünlingen und gesinterten Keramiken für PTC-Keramiken optimiert und in den anderen Arbeitspaketen eingesetzt. Dazu werden die Einflüsse der Parameter für die Probenvorbereitung (z.B. Keramographie, Ätzen, Aufschlüsse) und die eigentlichen Analysemethoden (optische Untersuchungen, spektroskopische Methoden) optimiert und bei Bedarf neu entwickelt.

In diesem Teil des Projektes sollen Unterschiede in der Kornstruktur der PTC-Materialien, sowie der Kontaktschicht im REM untersucht werden. Die Untersuchungen finden sowohl an PTCs aus eigener Fertigung, als auch an Produkten von Mitbewerbern statt. Diese sollen als Second Source in die späteren Heizer verbaut werden und müssen gewissen Anforderungen gerecht werden. Zusätzlich können aus den verschiedenen Proben der Mitbewerber Rückschlüsse auf die eigenen Produkte gezogen werden, um zum Beispiel mögliche Optimierungen in eigene Produkte einfließen zu lassen.

Die Untersuchungen finden überwiegend am hauseigenem REM, einem JEOL JSM-IT210 InTouchScope, statt.

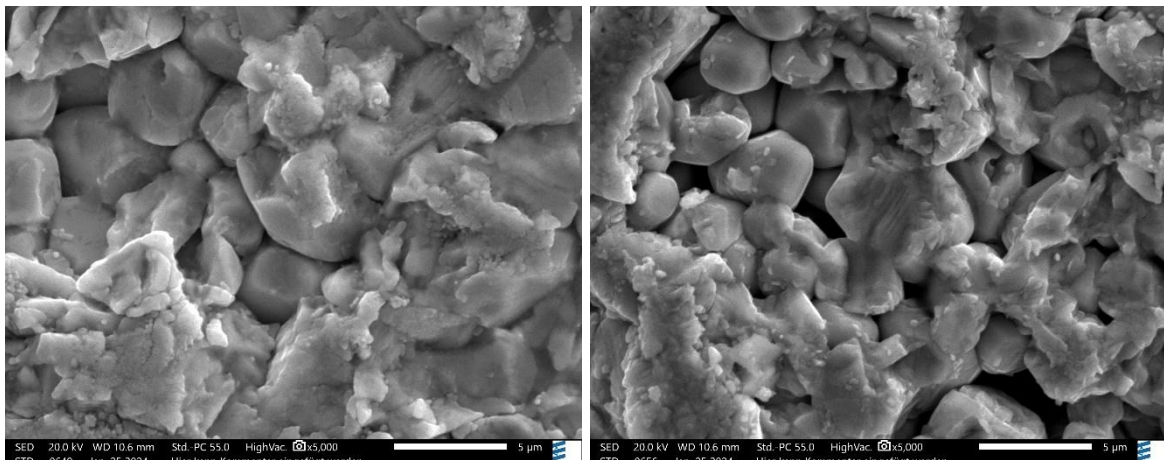


Abbildung 8: REM-Aufnahme der Kornstruktur von li. Eberspächer und re. Mitbewerber

In Abbildung 8 ist zu erkennen, dass bei den PTCs des Mitbewerbers die Korngröße kleiner als bei den eigenen ist. Außerdem ist die Porosität auf dem rechten Bild deutlich größer

und die Versinterung der Körner ist nicht so stark ausgeprägt. Das spiegelt sich auch in der geringeren Bruchfestigkeit wider. Weiterhin wurde in diesem Zusammenhang die Zusammensetzung der beiden Proben mittels einer EDX-Messung verglichen. Es hat sich gezeigt, dass die Grundzusammensetzung ähnlich ist, was bei einem Vergleichsprodukt mit gleicher Anwendung zu erwarten ist. Dennoch sind Abweichungen in den Masseprozenten zu erkennen. Hier ist vor allem der Calcium-Gehalt auffällig, welcher beim Mitbewerber nur die Hälfte beträgt. Unterschiede bei den Feinkomponenten sind mittels EDX nicht messbar, da diese sich im ppm-Bereich bewegen und damit unterhalb der Nachweisgrenze des Detektors liegen.

Große Unterschiede haben sich auch in den Siebdruckschichten gezeigt. Die Oberfläche des Mitbewerbers hat eine sehr kristalline Struktur, was auf eine zu hohe Einbrenntemperatur hinweist. Hier zeigt sich auch eine eher feinkörnigere Struktur und größere Porosität als die eigenen. Die genaue Ursache für die Unterschiede sind unklar, da keine Parameter über die Einbrennbedingungen und die Zusammensetzung der verwendeten Siebdruckelektrode bekannt sind.

Mit dem REM können auf Grund der limitierenden Detektorempfindlichkeit nur sehr schwer Spurenelemente nachgewiesen werden. Übliche Nachweisgrenzen liegen bei Zehntelprozent für schwere Elemente und bei ca. 1 ma.-% für leichte Elemente. Wesentlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der PTC-Keramik haben jedoch die Donator- und Akzeptor-Dotanten, welche im Promille- bzw. Zehntelpromillebereich dosiert werden. Weiterhin kommt erschwerend hinzu, dass die Hauptpeaks von Barium und Titan sich gegenseitig überlagern und sich auch naheliegende intensivere Peaks der Dotanten verschmelzen.

Diese physikalischen Grenzen des vorhandenen REMs erfordern den Einsatz sensitiverer Messtechnik, wie z.B. der Atomabsorptionsspektroskopie, die ebenfalls im hausinternen Labor verfügbar ist. Diese erfordert jedoch eine deutlich aufwändigere Probenpräparation. Ebenso steht es um die ICP-OES, die über ein externes Labor zugänglich gemacht wurde. Es bedarf eines chemischen Aufschlusses des Pulvers bzw. der Keramik. Gleichzeitig geht bei diesen Methoden die Information über den Ort weitestgehend verloren.

Eine Alternative mit Ortsauflösung kann die  $\mu$ -RFA darstellen. Dies ist eine sehr schnelle Analysemethode ohne notwendige Probenpräparation. Es wurden verschiedene Batches mit mutmaßlicher Fehleinwaage zum IKTS, welches über diese Geräte verfügt, eingeschickt und analysiert. Mit den gewonnenen Ergebnissen wurden die Fehleinwaagen in ersten Schritt bestätigt. Die Kompensation dieser und erneuten Präparation der Batches zeigten jedoch weiterhin nicht die gewollten Eigenschaften. Somit muss im Umkehrschluss angenommen werden, dass auch die  $\mu$ -RFA nicht über die notwendige Genauigkeit verfügt, um Fehleinwaagen sicher zu erkennen und Kompensationen in der Fertigung zu ermöglichen.

Für die ICP-OES wurden die Proben mittels Lithiumborataufschluss in ein säurelösliches Glas überführt. Der Aufschluss wurde für Rohstoffe und gesinterte, gemörserte Keramik verwendet. Während bei den Rohstoffen plausible Ergebnisse erzielt worden waren, ergab der Vergleich der Auswertung von gesinteter Keramik zur eingewogenen Rezeptur zum Teil drastische Abweichungen von bis zu 160 %. Dies legt den Schluss nahe, dass Rückstände beim Aufschluss vorhanden waren. Ohne Abweichung wurde Strontium detektiert, was vermutlich jedoch ein zufälliges Artefakt zu sein scheint. Aus Kostengründen wurde dieser Weg nicht weiter intensiviert. In dieser Testreihe wurden auch PTCs vom Markbegleiter für gleiche Anwendungen analysiert. Grundsätzlich konnte eine

vergleichbare Zusammensetzung festgestellt werden. Auffällig waren ein extrem hoher Aluminiumanteil von etwa 20.000 ppm, sowie eine Co-Dotierung mit Niob und Yttrium, während Lanthan lediglich knapp über der Nachweisgrenze gefunden wurde. Auch der Siliziumanteil war höher im Vergleich zur hauseigenen Keramik, was sich nicht mit einem praktischen Nutzen vereinbaren lässt.

Die AAS ist als hausinterne Methode verfügbar und wurde daher umfangreich für die Strukturentwicklung einbezogen. Für die Qualitätskontrolle der zugekauften Rohstoffe wurden bereits umfassend Aufschlüsse mit Erfolg entwickelt und zählen zum Standardrepertoire. Diese waren Ausgangspunkt für Tests zum Aufschließen der gesinterten Keramik. In Summe wurden 10 verschiedene Aufschlüsse getestet, welche in Tabelle 2 kurz skizziert sind.

Tabelle 2: Auflistung der getesteten Aufschlussmethoden

Nr.	Aufschluss	Ergebnis
1	Kochen in 7 %-iger Salpetersäure mit Chlorid-Puffer	ohne nennenswert wahrnehmbare Reaktion
2	Kochen in konz. Salpetersäure (69 %) und 30 %-iger Wasserstoffperoxidlösung	ohne nennenswert wahrnehmbare Reaktion
3	Schmelzaufschluss mit Kaliumcarbonat bei 900 °C und anschließender Zugabe von konz. Flusssäure (48 %)	gelblicher Rückstand
4	Schmelzaufschluss mit Natriumtetraborat bei 1000 °C und anschließender Zugabe von ca. 10 %-iger Salpetersäure	gelblicher Rückstand
5	Mikrowellendruckaufschluss mit Königswasser bei 175 °C	relativ viel weißer Filterrückstand, PTC-Bruchstücke sind größtenteils erhalten
6	Mikrowellendruckaufschluss mit Königswasser und konz. Flusssäure bei 175 °C	weißer Filterrückstand, PTC-Bruchstücke sind teilweise nicht aufgelöst
7	Mikrowellendruckaufschluss mit Königswasser, konz. Perchlorsäure (70 %) und konz. Flusssäure bei 200 °C	gelbliche Lösung mit wenigen schwarzen Flocken
8	Mikrowellendruckaufschluss mit Königswasser und konz. Tetrafluorborsäure (50-55 %) bei 200 °C	weißer Filterrückstand
9	Mikrowellendruckaufschluss mit Königswasser und konz. Schwefelsäure (96-98%) bei 200 °C	wenig weißer Filterrückstand, allerdings Filterpapier durch Schwefelsäure zersetzt
10	Mikrowellendruckaufschluss mit Königswasser, konz. Flusssäure und konz. Perchlorsäure, sowie Natriumtetraboratlösung (1:1 mit Wasser) bei 200 °C	weißer Filterrückstand, Natriumtetraborat löst sich nicht vollständig auf

Bei allen Aufschlüssen wurde die Keramik nicht vollständig gelöst. Die besten Ergebnisse mit geringstem Rückstand zeigten sich bei den Aufschlüssen 7, 9 und 10. Versuch 9 erfordert spezielles und sehr kostenintensives Filterpapier, was durch die konzentrierte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Bei Versuch 10 müsste die Formulierung der

Reagenzien weiter angepasst werden, sodass sich das Natriumtetraborat vollständig auflösen und wirken kann. Somit bleibt als geeignetste Variante die Nr. 7 übrig, welche jedoch einige nicht unerhebliche Sicherheitsrisiken birgt.

So können zukünftig kalzinierte Pulver und gesinterte Keramiken aufgelöst und hinsichtlich Spurenelementen, also im Wesentlichen willentlich zugegebenen Dotanten, analysiert werden. Dies stellt eine sehr gute Ergänzung zur Analyse mittels EDX für die Großkomponenten dar.

#### 2.1.5.10.EP Eigenschaftsänderung unter konstanter und zyklischer elektr. Spannungsbelastung

1,6PM / Nov. 23 – Jun. 25

In diesem AP werden die Änderungen der elektrischen Eigenschaften der PTC-Keramik unter konstanter sowie zyklischer elektr. Spannungsbelastung untersucht. Elektrokeramiken unterliegen einem Alterungsprozess bei Spannungsbelastung. Ziel dieses AP ist es, diesen Altersprozess näher zu untersuchen. PTC-Elemente durchlaufen in ihrer Anwendung als Heizelemente viele Tausend Einschaltvorgänge

Es wurden PTC-Elemente mit einer bleifreien Aluminiumsiedbrücke-Elektrode bei unterschiedlichen Peak-Temperaturen eingebrannt und einer zyklischen Spannungsbelastung von 510 V über 15.000 Zyklen ausgesetzt. Jeder Zyklus beinhaltet einen Phasendurchgang von tetragonal zu kubisch.

Um den Einfluss auf die Keramik und Elektrode zu bewerten, wurden vergleichende Messungen des

Widerstand bei Raumtemperatur  $R_{25}$

Einschaltstrommessung bei 350 V und 510 V

sowie Makroaufnahmen der Oberfläche vor und nach dem Schaltester vorgenommen.

Ergebnisse:

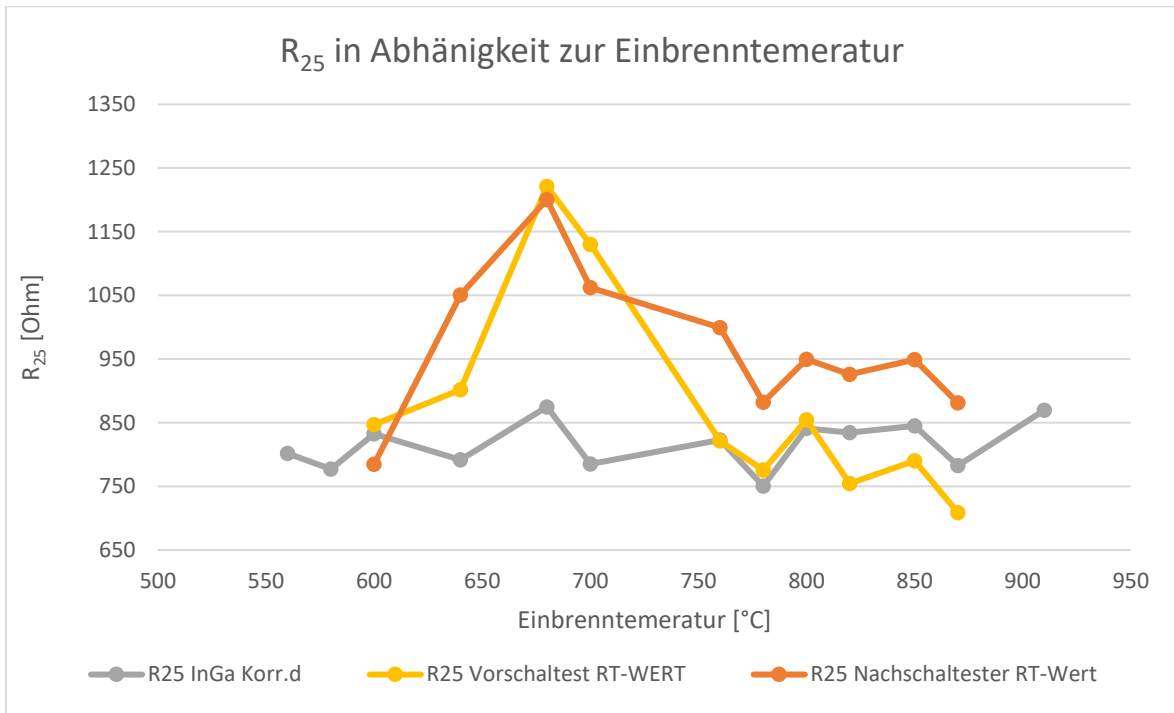


Abbildung 9:  $R_{25}$  – Werte der spannungsbelasteten Proben

Die in Abbildung 9 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellten  $R_{25}$ -Werte zeigen bereits durch die Spannungsbelastung der Eingangsprüfungen einen veränderten Wert. Es wurden  $T_{sf}$  und Einschaltstrom Messungen vor Beginn der zyklischen Spannungsbelastung aufgenommen. Der durchgeführte Schalttest führt bis auf die Einbrenntemperatur von 600 °C zu höheren  $R_{25}$ -Werten, wobei die Änderung im Temperaturbereich guter Kontaktbildung oberhalb 800 °C stärker ausfällt.

Die Proben, welche bereits vor dem Schalttest hohe  $R_{25}$ -Werte aufwiesen, erhöhen sich tendenziell weniger als niederohmige Proben.

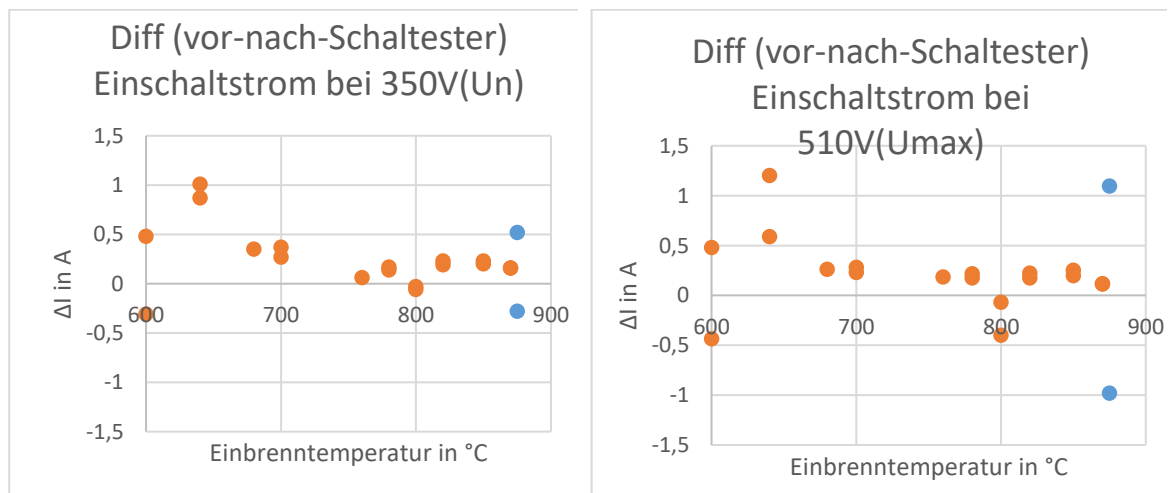


Abbildung 10 Einschaltstrom und Änderung des Einschaltstroms vor und nach dem Schalttest bei 350V und 510V; die blauen Punkte stellen Referenzproben mit der aktuell verwendeten Al-Paste dar

Abbildung 10 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt die Differenzen vor und nach dem Schalttest. Auffällig ist, dass die Änderung der Einschaltströme der untersuchten Paste im Vergleich zu den Referenzproben wenig von der Spannung abhängt. Bei einem festen Widerstand fließt bei höherer Spannung auch ein höherer Strom. Dem ist hier nicht so. Um den Strom konstant zu halten, muss der Widerstand mit der Spannung

ansteigen. Die Differenz der Einschaltströme der Referenzproben erhöht sich mit der Einschaltspannung, was für einen Ohm'schen Kontakt spricht.

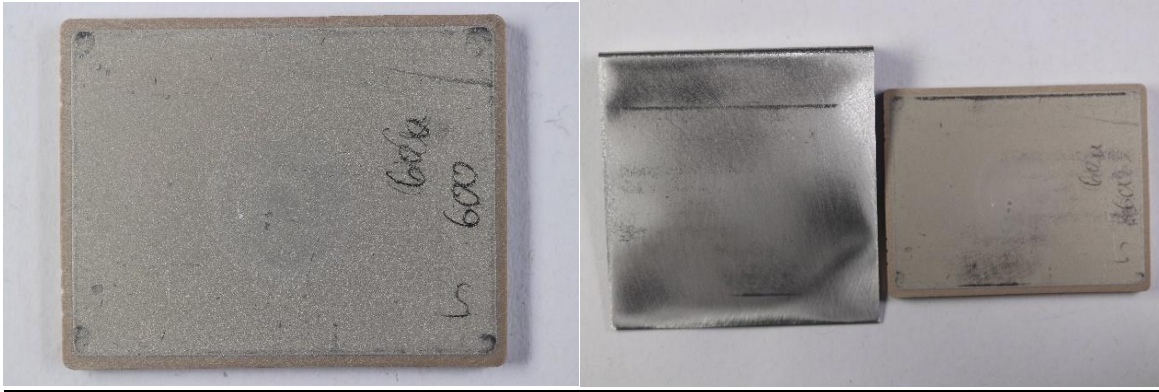


Abbildung 11: Probe vor und nach dem Schalttest. Die Kontaktierung erfolgte überwiegend am Rand der Proben.

Die Abbildung 11 zeigt exemplarisch eine Probe vor und nach dem Schalttest. Die Kontaktierung erfolgte überwiegend am Rand der Probe und ist als unkritisch zu bewerten.

Interpretation der Ergebnisse:

Die beobachtete Änderung des  $R_{25}$ -Wertes nach dem Schaltetest könnte nach Meinung des Autors im Zusammenhang mit der Verteilung der Domänenstruktur stehen. Eine Erhöhung des  $R_{25}$ -Wertes geht entweder mit einem höher werdenden Kontaktwiderstand oder mit der Erhöhung der Schottky-Barrieren einher. Da die Kontaktierung überwiegend am Rand, die anschließende  $R_{25}$  Messung aber mittig auf der Elektrode kontaktiert, macht eine Erhöhung durch Oxidation, also Fremdschichten, unwahrscheinlich. Die Ladungsträgerkonzentration ist durch die Dotierung der Keramik festgelegt. Die Einbausituation im Gitter kann sich bei den erreichten Temperaturen im Schalttest nicht ändern, auch die Defektchemie bleibt bei so niedrigen Temperaturen gleich. Bei jedem Phasenübergang von der kubischen zur tetragonalen Phase bildet sich aber die Domänenstruktur neu. Der Zustand, dass die Hälfte aller Barrieren kompensiert werden, entspricht dem Idealzustand im Gleichgewicht. Es besteht nun die Möglichkeit, dass durch rasche Abkühlung dieser Zustand nicht wieder erreicht wird und die Zahl der Barrieren erhöhenden Ladungen überwiegt, was zu einem Widerstandsanstieg führt. Der Umstand, dass hohe  $R_{25}$ -Werte weniger beeinflusst werden, lässt sich im Rahmen dieser Annahme erklären. Bei hochohmigen Proben ist die Zahl der Schottky-Barrieren, die keinen Elektronenfluss zulassen, bereits erhöht. Eine zusätzliche Erhöhung hat einen geringen Effekt auf den Widerstand, denn zu hohe Barrieren bleiben zu hoch, wo hingegen bei leitfähigen Proben der Anteil passierbarer Barrieren stark abnimmt.

Fazit und voraussichtlicher Nutzen:

Die Alterung der untersuchten Proben liegt mit 0/-0,5 A Änderung des Einschaltstroms bei geringen Raten. Tendenziell zeigen die Proben, bei denen die Kontaktbildung unvollständig abgelaufen ist, etwas höhere Änderungen. Ein vollständig ausgebildeter Kontakt ist Voraussetzung für geringe Alterung, was die geringen Änderungen des Einschaltstroms der Proben um 800°C zeigen. Eine Erhöhung des  $R_{25}$  durch die Schaltzyklen bedeutet nicht automatisch einen geringeren Einschaltstrom, was die überwiegend positiven Differenzen zeigen. Da aber besonders der Einschaltstrom zur Charakterisierung der möglichen Leistungsauskopplung und Belastung des Bordnetzes in KFZ dient ist eine Sortierung nach

$R_{25}$  unsinnig. Diese Erkenntnis wird in die zukünftige Qualitätsbewertung und Warenausgangskontrolle einfließen. Der  $R_{25}$  kann eher zur Beurteilung der Kontaktbildung herangezogen werden. In Verbindung mit Einschaltstrommessungen kann beurteilt werden, ob der vorliegende Kontakt ohmschen Charakter hat oder ein Spannungsabhängiger Übergangswiderstand vorliegt.

#### 2.2.6.1.EP Grenzen der Prozessierbarkeit von Al-basierten Dickschichtpasten

3,8PM / Dez. 22 – Feb. 24; Jul. 24 – Dez. 24

In diesem AP werden einzelne Prozessparameter von Al-basierten Dickschichtpasten (Absprung, Rakelgeschwindigkeit, Trocknung) untersucht. Die Prozessparameter haben einen Einfluss auf die Oberflächengestalt der Elektrode und damit auf ihre Fähigkeit elektrische Energie in den PTC hinein und thermische Energie aus dem PTC heraus zu transportieren. Ziel ist es, die Grenzen der Prozessparameter der vorliegenden Al-Dickschichtpasten zu ergründen und mittels optischen 3D-Profilometer zu bewerten. Als Bewertungskriterium dienen die Oberflächengestalt, so wie die Rauheitsgrößen der ISO 4287 und ISO 13565.

Ergebnisse:

Untersuchungsgröße Absprung:

Der Absprung beschreibt den Abstand zwischen Siebunterseite und Druckgutoberfläche. Je höher der Absprung ist, umso höher sind die resultierenden Rückstellkräfte des Siebes. Dies äußert sich in kurzen Auslösezeiten und geringen Schleppen.

Es wurden PTCs mit einem Absprung von 1,0 mm und 2,5 mm bedruckt. Absprünge deutlich unterhalb 1,0 mm führten zu sehr langen Schleppen und einem schlechten Auslöseverhalten, Absprünge über 2,5mm führen zu Dehnungen, die eine plastische Verformung des Siebgewebes zur Folge haben und somit unter einem wirtschaftlichen Gesichtspunkt unzulässig sind.

Im Ergebnis unterscheiden sich die so hergestellten Siebdruckschichten nur unwesentlich. Von den betrachteten Parametern lieferten nur die Rvk-Werte (Anteil an Tälern im Profil) und Kenngrößen der Welligkeit erwähnenswerte Unterschiede.

In Abbildung 12 und Abbildung 13 sind getrocknete Siebdruckschichten dargestellt.

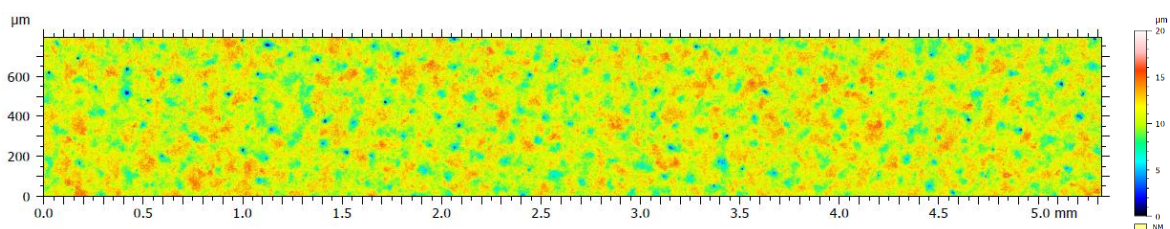


Abbildung 12: Oberfläche getrocknete Schicht 1mm Abspr.

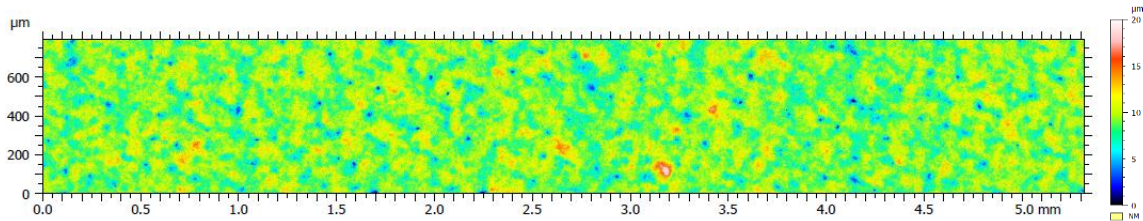


Abbildung 13: Oberfläche getrocknete Schicht 2,5mm Abspr.

Es ist gut sichtbar, dass die Oberfläche der 2,5 mm Absprung Probe einen höheren Anteil an gleich hohen Flächen aufweist. Entsprechend sind die Rvk-Werte in Tabelle 3 für diese Oberfläche etwas geringer.

Tabelle 3: Rvk Werte getrocknet vs. gebrannt

	getrocknet	gebrannt
Absprung [mm]	Rvk [ $\mu\text{m}$ ]	
1,0	$2,21 \pm 0,26$	$2,65 \pm 0,29$
2,5	$2,01 \pm 0,21$	$2,44 \pm 0,99$

Tabelle 4: Wa, Wt und Wmr Werte in Abhängigkeit des Absprungs

	getrocknet	gebrannt	getrocknet	gebrannt	getrocknet	gebrannt
Absprung [mm]	Wa [ $\mu\text{m}$ ]		Wt [ $\mu\text{m}$ ]		Wmr [%] $c=1\mu\text{m uHP}$	
1,0	$0,48 \pm 0,06$	$0,48 \pm 0,06$	$2,95 \pm 0,45$	$3,33 \pm 0,28$	$25,79 \pm 13,06$	$22,12 \pm 5,23$
2,5	$0,58 \pm 0,06$	$0,58 \pm 0,06$	$3,60 \pm 0,51$	$3,91 \pm 0,65$	$18,90 \pm 10,31$	$16,34 \pm 4,64$

Die Welligkeit hingegen steigt bei höheren Absprüngen. Hervorzuheben ist der Wmr -Wert. Er beschreibt den Anteil des geschnittenen Profils in einer Tiefe von 1,0  $\mu\text{m}$  unter dem höchsten Punkt. Dieser ist für den 2,5 mm Absprung niedriger. Die Häufigkeit an erhabenen Elementen ist bei Oberflächen mit 1,0 mm Absprung höher. Demnach liegen in dieser Schnittebene auch mehr Profilanteile, was den Wert gegenüber den Oberflächen mit 2,5 mm Absprung erhöht. Die Welligkeit ist zwar gemessen an den Z-Werten höher, die Anzahl an erhabenen Elementen auf der Oberfläche dafür niedriger, wie es auch in Abbildung 13 ersichtlich ist.

Untersuchungsgröße Rakelgeschwindigkeit:

Die Rakelgeschwindigkeit regelt die Zeit, die der Paste beim Durchgang durch die Siebmaschen zur Verfügung steht und damit direkt die Scherrate, welche die Paste erfährt. Da die Siebdruckpaste strukturviskos ist, wird die Paste mit unterschiedlicher Viskosität auf die Keramik appliziert.

Es wurden PTCs mit Druckgeschwindigkeiten von 30 mm/s und 210 mm/s hergestellt.

Die untersuchten Größen zeigen keine signifikanten Unterschiede in der Ausbildung von Oberflächengestalt, Welligkeit und Rauigkeit.

Untersuchungsgröße Trocknung:

Die Trocknung der Siebdruckpasten erfolgt im Wesentlichen in 2 Schritten. Dem Nivellieren und dem eigentlichen Austreiben der flüchtigen Lösemittel. Das Nivellieren beschreibt ein Verlaufen der Siebdruckpaste und kann entweder gezielt durch eine bewusst gewählte Umgebungstemperatur unterhalb der Verdampfungstemperatur der Lösemittel verlängert werden, oder ungesteuert während des Trocknungsprozesses stattfinden. Es wurde der Einfluss von Temperatur und Zeit untersucht, sowie eine Trocknung mittels K-NIR Strahlern. Der Energieeintrag ist dabei so groß, dass praktisch keine Nivellierzeit zur Verfügung steht. Das Verdampfen der Lösemittel erfolgt unmittelbar.

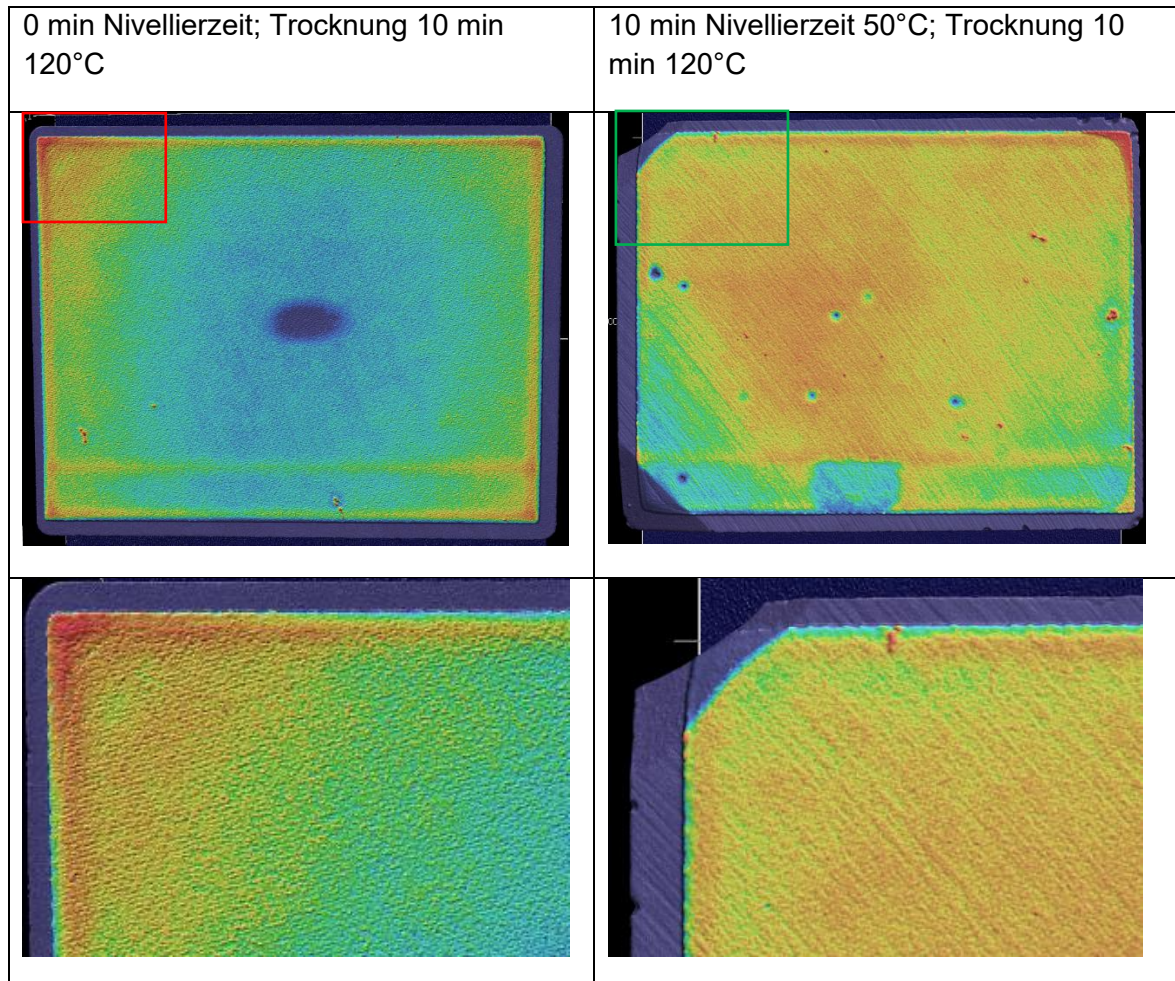


Abbildung 14: 3D Oberflächen unterschiedlich getrockneter Proben / Strukturbestimmend sind wahrscheinlich die Siebdruckmaschen und die Substratoberfläche

Tabelle 5: Wa, Wt und Wmr Werte in Abhängigkeit der Nivelierzeit

	getrocknet	gebrannt	getrocknet	gebrannt	getrocknet	gebrannt
Nivellierzeit	Wa [ $\mu\text{m}$ ]		Wt [ $\mu\text{m}$ ]		Wmr [%] c= 1 $\mu\text{m}$ uHP	
0 min	0,54 $\pm$ 0,07	0,59 $\pm$ 0,08	3,30 $\pm$ 0,55	3,67 $\pm$ 0,54	20,30 $\pm$ 10,84	18,59 $\pm$ 1,56
10min bei 50°C	0,6 $\pm$ 0,10	0,72 $\pm$ 0,11	3,36 $\pm$ 0,58	4,53 $\pm$ 0,68	20,34 $\pm$ 11,30	18,49 $\pm$ 2,35

Tendenziell zeigt sich, anders als erwartet, eine höhere Welligkeit bei längerer Nivelierungsdauer und höherer Temperatur. Die Siebdruckschicht zieht sich scheinbar zusammen und bildet flächige Erhebungen, wie ein Vergleich mit den Topographiedarstellungen zeigt.

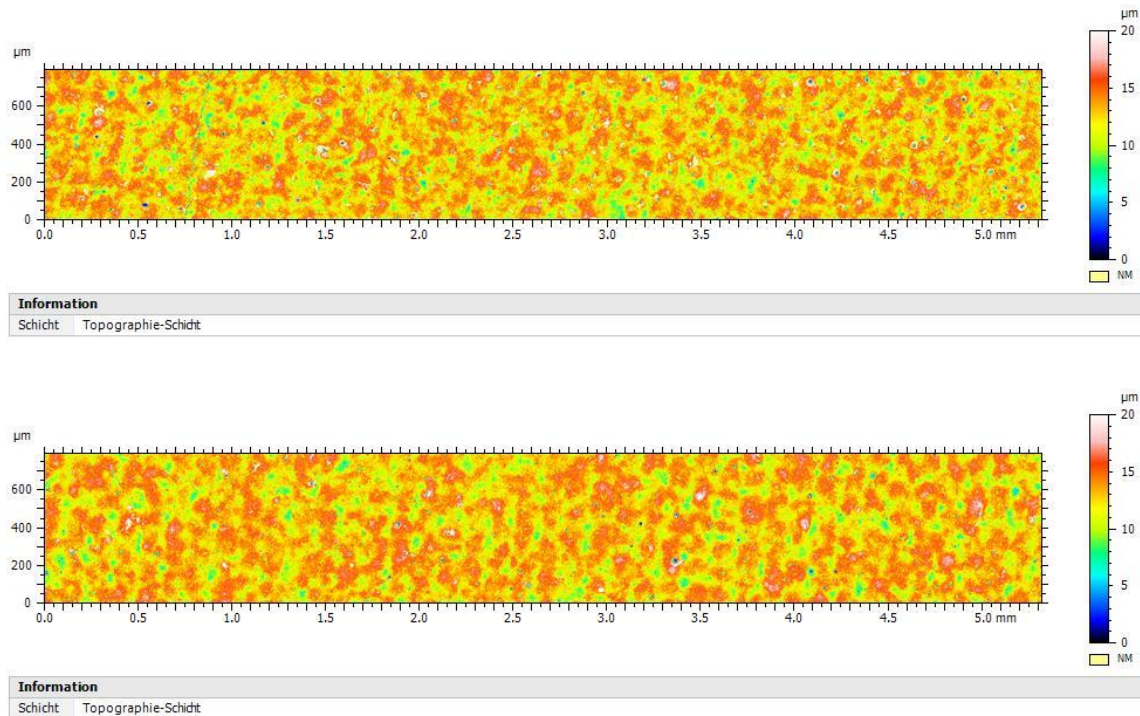


Abbildung 15: Topographie der Oberfläche gebrannt 0 min Nivellierzeit (oben) und 10 min Nivellierzeit bei 50 °C (unten)

In Tabelle 6 sind Werte der im Trockenschrank und K-NIR getrockneten Proben gegenübergestellt. Die K-NIR Trocknung erzeugt durchweg höhere Werte. Tabelle 6 zeigt Rauwerte und Welligkeit K-NIR/ im Trockenschrank.

Tabelle 6: Rauwerte und Welligkeit K-NIR/ Trockenschrank

	Ra [ $\mu\text{m}$ ]	R3z [ $\mu\text{m}$ ]	Rk [ $\mu\text{m}$ ]	Rpk [ $\mu\text{m}$ ]	Rvk [ $\mu\text{m}$ ]	Wt [ $\mu\text{m}$ ]	Wa [ $\mu\text{m}$ ]
K-NIR	$1,89 \pm 0,11$	$10,61 \pm 0,64$	$5,60 \pm 0,35$	$2,84 \pm 0,57$	$3,17 \pm 0,40$	$2,30 \pm 0,48$	$0,46 \pm 0,10$
Trocksch.	$1,49 \pm 0,08$	$9,60 \pm 0,61$	$4,39 \pm 0,23$	$2,19 \pm 0,33$	$2,74 \pm 0,41$	$1,69 \pm 0,37$	$0,33 \pm 0,10$

Eine zu kurze bzw. nicht vorhandene Trockenzeit führt demnach zu höheren Rauheiten und Welligkeiten.

Interpretation der Ergebnisse:

Die untersuchten Prozessparameter Absprung, Druckgeschwindigkeit und Trocknung wirken unterschiedlich stark auf die Oberfläche der Elektrode ein. Die Trocknung wurde als ausschlaggebend für die Oberfläche identifiziert. Effekte der anderen Parameter werden durch die Trocknung egalisiert, solange es sich um eine konventionelle Trocknung mit Warmluft handelt.

Fazit und voraussichtlicher Nutzen

Den durchgeführten Messungen zufolge steigt die Welligkeit bei länger dauernder Nivellierung. Anders liegt der Sachverhalt bei der Verwendung energiereicher Strahlung. Diese verhindert ein Nivellieren der Siebdruckschicht, der Zustand direkt nach dem Druck wird quasi eingefroren. Die dargestellten Oberflächen zeigen neben den durch das Siebgewebe erzeugte Oberflächenprofil ebenfalls Spuren der Vorprozesse. So sind auf den großflächigen Abbildungen auch Schleifriefen und der Einfluss der Ebenheit der

geschliffenen Platte erkennbar. Diese wirken sich zusätzlich auf die Oberfläche aus. Die gewonnen Erkenntnisse können zur Justierung der Oberfläche verwendet werden. Ist z.B. ein Klemmkontakt in der Anwendung vorgesehen ist eine hohe Rauheit bei niedriger Welligkeit von Vorteil, da viele Rauspitzen mit einer hohen Zahl von Kontaktpunkten einhergehen. In diesem Fall wäre eine kurze Trocknung mit K-NIR Strahlern unter Verwendung eines Siebes mit geringer Maschenweite vorteilhaft.

#### 2.2.6.2.EP Einfluss der Pastenviskosität auf das Druckbild

3,2PM / Mai. 23 – Dez. 23; Jul. 24 – Mai. 25

In diesem AP soll der Einfluss der Pastenviskosität auf das Druckbild der Elektrode untersucht werden. Hierfür sollen Viskositätskurven aufgenommen und bewertet werden. Ziel ist es, Vorgaben für die Viskosität in einem definierten Scherratenbereich machen zu können, um optimale Druckergebnisse hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und Oberfläche zu erzielen.

Es wurden Versuche mit der Standardpaste und verdünnten Varianten durchgeführt. Hierfür wurde zunächst eine Messmethode am Rheometer entwickelt, um Fließkurven und Klebrigkeit aufzunehmen. Die Pasten wurden dann verdrückt und die Oberflächen beurteilt. In den Tabellen Tabelle 7 und Tabelle 8 sind die Methoden im Detail beschrieben und die getesteten Pastenvarianten aufgeführt.

*Tabelle 7: Versuchsparameter für die durchgeführten Pastenversuche*

Fließkurve		Tack	
System	Platte / Platte d 25mm	System	Platte / Platte d 25mm
Temperatur	25°C	Temperatur	25°C
Scherrate Min	0,01 1/s	Abzugsgeschw.	20 [mm/s]
Scherrate Max	800 1/s		
Anzahl Messpunkte	80	Anzahl Messpunkte	500
Logarithmische Rampe	10 – 0,01s	Spaltabstand Start	0,3 mm
Spaltabstand	0,3 mm	Spaltabstand Ende	2 mm

Tabelle 8: Versuchskonfigurationen der verwendeten Siebdruckpaste

EPOX Paste 3428	Masse [g]		Massenanteil [wt%]
	Verdünner	Gesamtmasse	
50	0	50	0
49,5	0,5	50	1
47,5	2,5	50	5
45	5	50	10

Ergebnisse:

In Abbildung 16 sind die Fließkurven der Varianten dargestellt. Die Ruheviskosität und Fließgrenze wird, wie erwartet, reduziert. Das scherverdickende Verhalten bei niedrigen Scherraten bleibt teilweise erhalten und zwar auch bei der hochverdünnten Variante mit 10 wt%. Dieser Aspekt ist vorteilhaft, da er einer Entmischung entgegenwirkt. Die ausgeprägte Strukturviskosität der Original-Zusammensetzung wird abgebaut und ist bei der 10 wt% Variante deutlich reduziert.

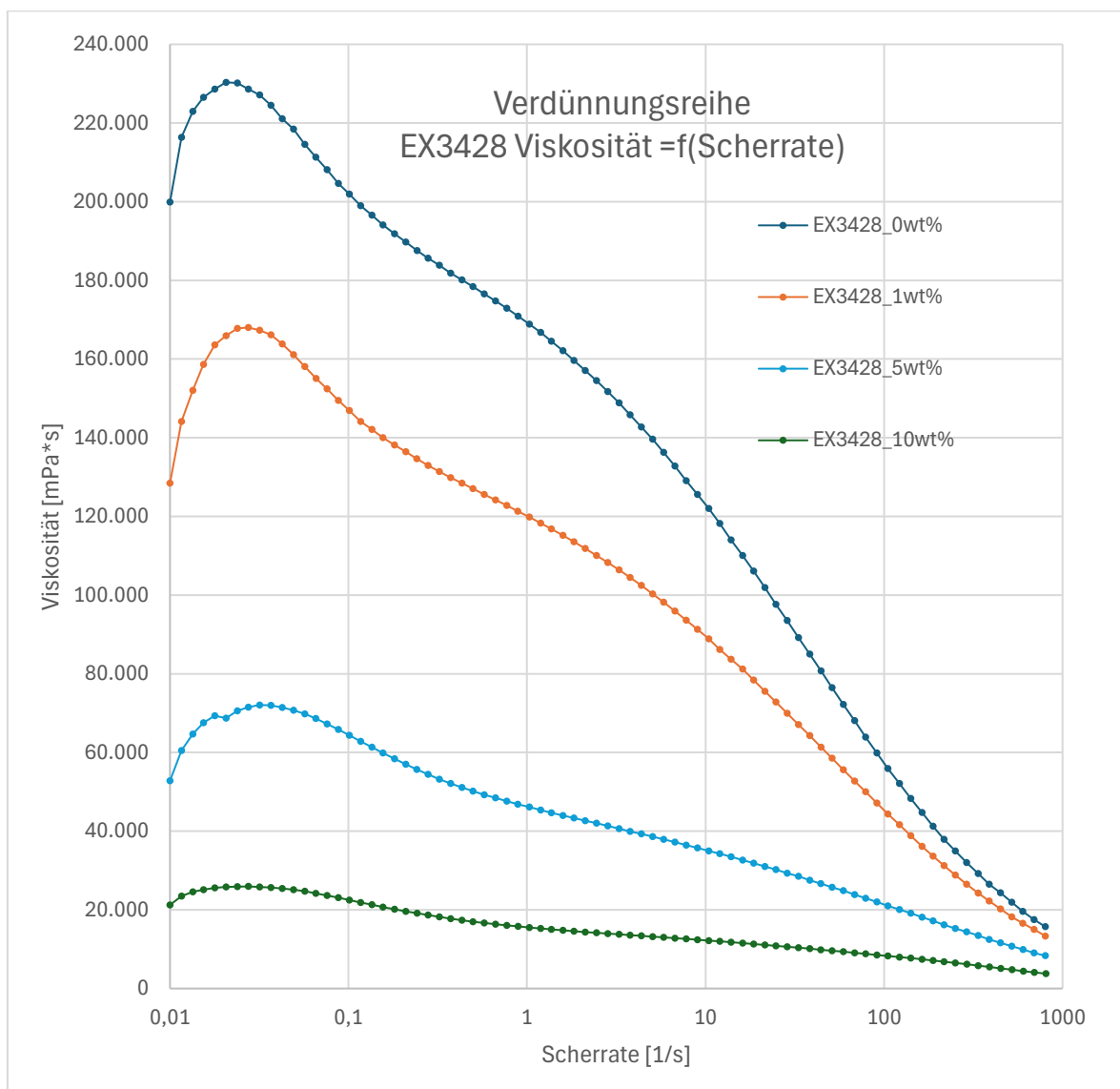


Abbildung 16: Verdünnungsreihe Viskosität

Abbildung 17 zeigt die Abzugswerte der Tack-Versuche. Je geringer die Viskosität ist, umso geringer sind die nötigen Abzugskräfte. Die Position der Kraftminima liegt in allen Fällen bei etwa 0,33 mm Spaltabstand. Das bedeutet, dass sich der Anstieg der Kurven bis zum Erreichen der Kraftminima wenig unterscheidet und alle Varianten eine ähnliche Steifigkeit aufweisen. Nach einem raschen Kraftabfall streben die Kräfte weniger stark gegen 0 N. Alle Varianten zeigen demnach eine Klebrigkeit, die mit der Verdünnung abnimmt. Die Flächeninhalte der Kurven werden mit der steigenden Verdünnung geringer und damit die zu leistende Arbeit, die notwendig ist, um die Oberflächen voneinander zu trennen. Bei allen Varianten liegen die 0-Werte der Kraft bei etwa 1 mm Spaltabstand.

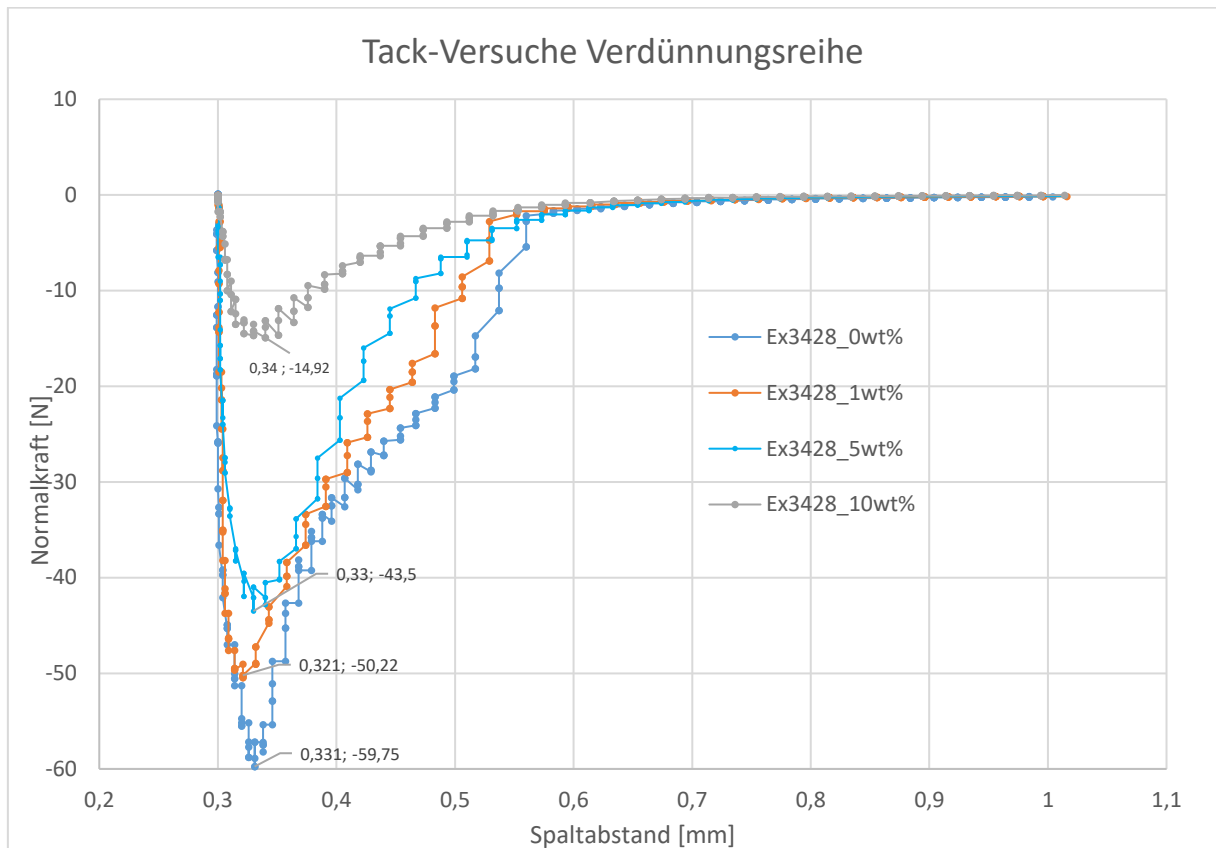


Abbildung 17: Tack-Versuche Verdünnungsreihe

Bewertung der Druckbilder anhand Profilometermessungen:

Es wurden an jeweils 10 Proben Profilmessungen durchgeführt. Die Messwerte zeigen, dass die Verdünnung auf die Rauheit nur wenig Einfluss hat. Einen Trend zu geringeren Welligkeiten kann jedoch beobachtet werden, was sich anhand fallender  $W_a$ -Werte bemerkbar macht. Die steigende Anzahl von Spitzen auf dem Primärprofil sind ebenfalls durch eine geringere Welligkeit zu erklären. Die Profilabschnitte, die vorher Flanken der Welligkeit dargestellt haben, können jetzt Spitzen tragen.

Tabelle 9: Oberflächenparameter der Verdünnungsreihe

[wt%]	Ra[ $\mu\text{m}$ ]	R3z [ $\mu\text{m}$ ]	Rk [ $\mu\text{m}$ ]	Rpk [ $\mu\text{m}$ ]	Rvk [ $\mu\text{m}$ ]	Wa [ $\mu\text{m}$ ]	PPc [1/cm]
0	1,38	7,20	4,12	1,91	2,31	0,73	563,13
1	1,35	7,08	4,04	1,88	2,23	0,65	581,95
5	1,34	7,28	4,03	1,90	2,24	0,58	610,52
10	1,37	7,71	4,06	2,02	2,34	0,59	638,53

In den folgenden Abbildungen sind Oberflächentopographien und Profilschnitte der Varianten an Probe 1 dargestellt. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass die Struktur der Siebmaschen mit zunehmender Verdünnung verschwindet.

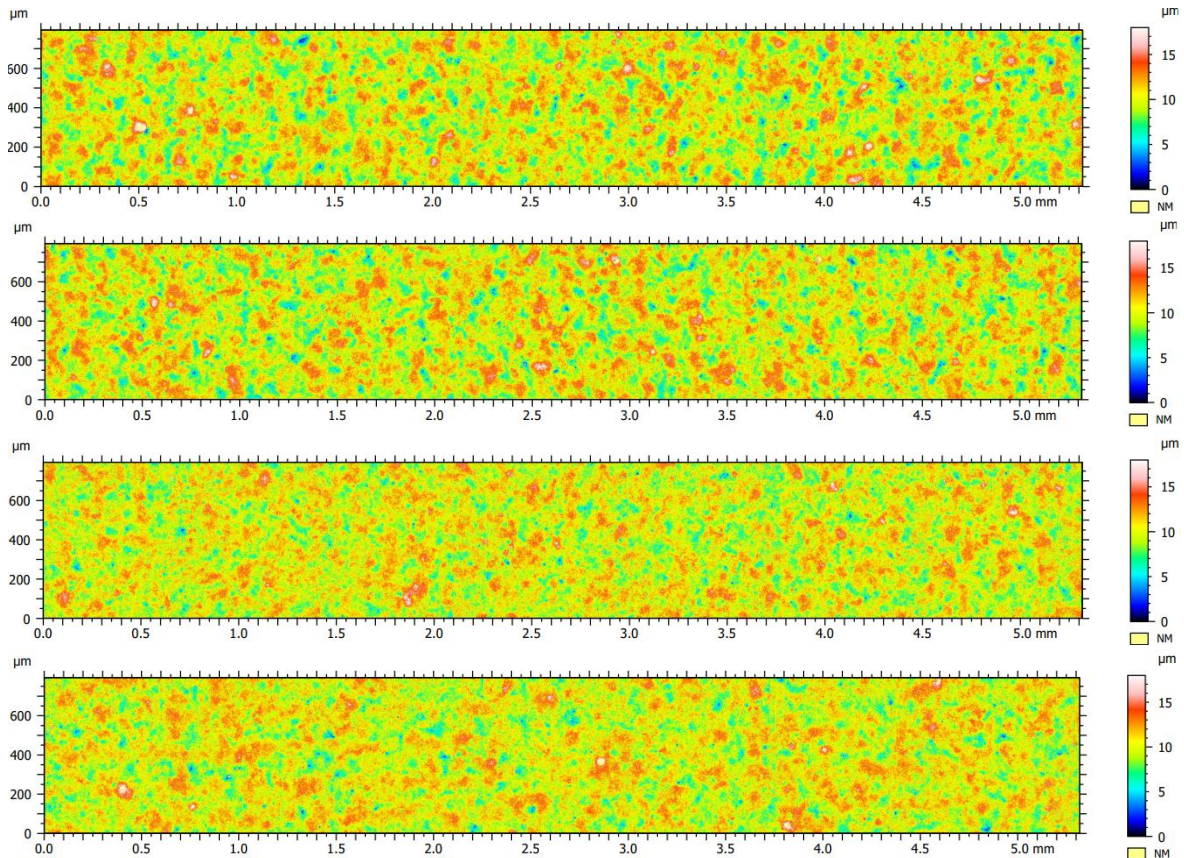
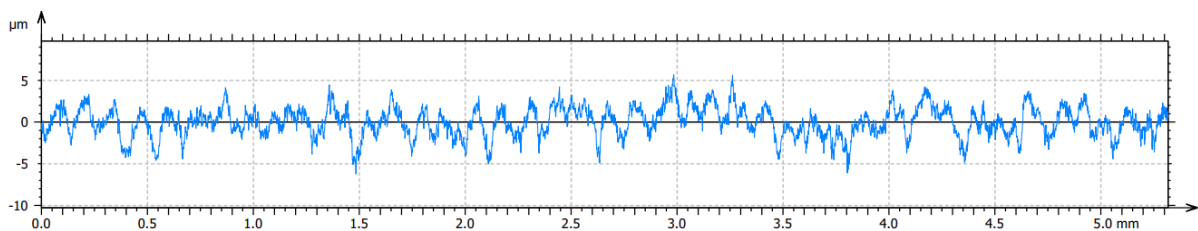


Abbildung 18: Oberflächentopografie Probe 1

Ein Vergleich von Einzel Profillinien der Varianten 0 wt% und 10 wt% verdeutlicht diesen Sachverhalt noch einmal.



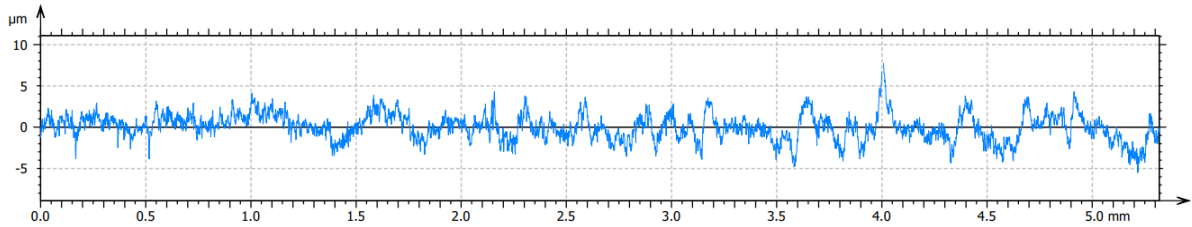


Abbildung 19 Einzel Profillinien der Varianten 0wt% und 10 wt%

Ein weiterer Aspekt der verschwindenden Maschenstruktur des Siebes ist die Zunahme der Isotropie der Oberfläche. Man kann anstatt der Maschenstruktur ebenso von einer Textur der Oberfläche sprechen, die durch die Verdünnung reduziert wird. Die Polfiguren der unverdünnten Variante zeigt einen Isotropiewert von etwa 90% für die 5 wt% und 10 wt% Variante.

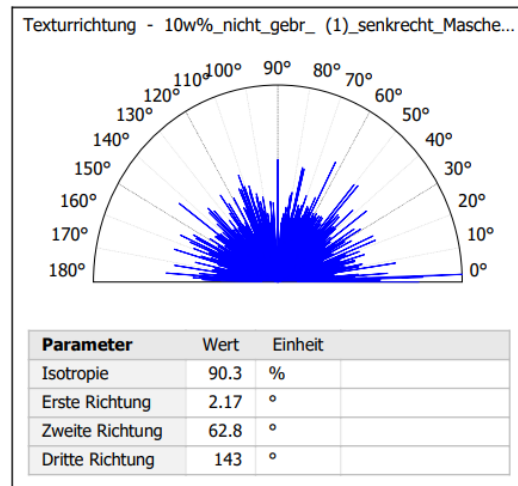
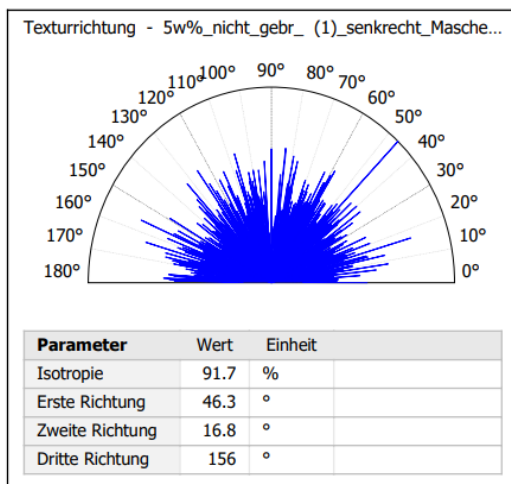
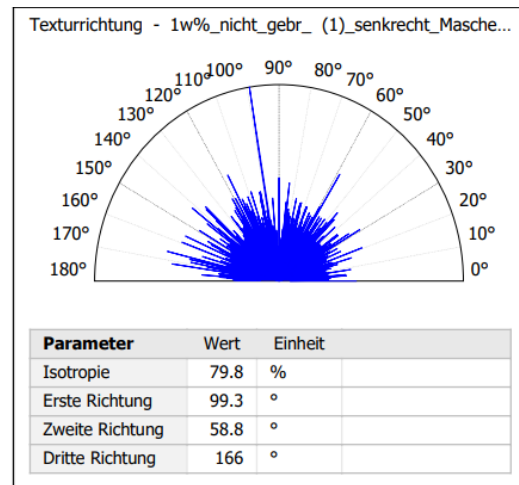
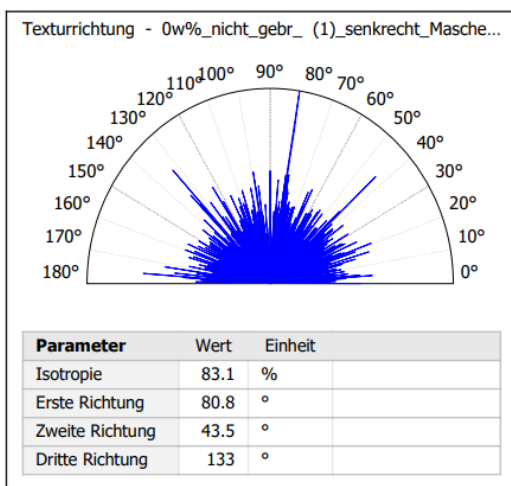


Abbildung 20: Polfiguren

Die Reduzierung der Welligkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Spitzenzahl wirkt sich positiv auf die Kontaktfläche der Siebdruckschicht aus. Die geringer werdende Texturierung muss im Kontext der Weiterverarbeitung der PTC-Elemente bewertet werden. Da die PTC-Elemente häufig verklebt oder geklemmt werden, kann ein Texturabbau auch negativ sein.

Interpretation der Ergebnisse:

Bei hoher Scherung strebt die Viskosität unabhängig von der Verdünnung ähnlichen Werten zu. Es werden zudem ähnliche Werte der Rauheit gemessen. Dieses Ergebnis steht im

Einklang mit der unter 2.2.6.1 gemachten Beobachtung, dass die Oberfläche weitestgehend unabhängig von der Druckgeschwindigkeit ist. Die erwartete geringere Viskosität wurde dort durch höhere Rakelgeschwindigkeiten erzeugt. In diesem Versuch durch Verdünnen. Das Ergebnis ist ähnlich. Da bei hoher Scherung der Unterschied der Viskosität geringer wird, ist der Einfluss auf die Oberfläche entsprechend gering. Die 0 N Werte der Klebrigkeit bei etwa 1,0 mm Spaltabstand erklären das schlechte Auslöseverhalten und die langen Schleppen bei Absprünge unterhalb 1,0 mm unter 2.2.6.1. Erste Probemessungen zeigen zudem eine geringere Schichtdicke. Diese fällt von etwa 20 µm bei 0 wt% auf 13 µm bei 10 wt%.

Fazit und voraussichtlicher Nutzen:

Eine Reduzierung der Viskosität der Siebdruckpaste durch eine Zugabe von 1,0 bis 5,0 wt% Verdünner kann empfohlen werden. Zum einen würde die nötige Abzugsarbeit dadurch deutlich verringert, was bei genügend hohem Absprung ein besseres Auslöseverhalten bedeutet. Die reduzierte Ruheviskosität bei Erhalt der Scherverdickung würde Vorteile bei der Dosierung über ein Dosiersystem mit sich bringen. Durch den höheren Lösemittelanteil kann die Trocknungszeit verlängert werden, was gerade beim Einsatz der K-NIR-Trocknung zu einer Reduzierung der Rauheit führen könnte. Zur Qualitätsprüfung können die Scherraten zwischen 0,01 1/s und 1,0 1/s sowie 100 1/s und 800 1/s empfohlen werden. Im unteren Scherratenbereich sollte gemessen werden, um die Lagerfähigkeit zu beurteilen. Im hohen Scherratenbereich sollte gemessen werden, um die Eigenschaften beim Siebdruck zu beurteilen. Das Verhältnis beider Viskositäten liefert eine Aussage über den notwendigen Strukturabbau.

2.2.6.3.EP Untersuchungen zum Einbrennverhalten von Al-basierten Dickschichtpasten

3,0 PM / Jun. 23 – Nov. 23 ; Apr. 24 – Mrz. 25

In diesem Arbeitspaket wird das Einbrennverhalten Al-basierter Dickschichtpasten untersucht. Beim Einbrennen der Pasten kommt es zum einen zu einer Reaktion an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Keramik, die einen möglichst guten ohmschen Kontakt zum Ergebnis haben soll. Zum anderen versintern die Al-Partikel zu einer festen, möglichst leitfähigen Elektrode. Ziel des AP ist, den Einfluss von Temperatur und Zeit auf die genannten Vorgänge mittels Widerstandsmessungen zu ermitteln.

Es wurden Einbrennversuche im Temperaturbereich zwischen 760 °C bis 910 °C durchgeführt und anhand der Farbänderung, dem spezifischen Widerstand der Siebdruckschicht, sowie dem Übergangswiderstand bewertet. Die Messung des spezifischen Widerstandes der Siebdruckschicht erfolgte mittels Van-der-Pauw-Messmethode an einem selbst entwickelten Messstand. Ergänzend wurden REM-Untersuchungen an ausgewählten Proben der Temperaturreihe erstellt und TG-Messungen mit produktionsnahen Temperaturprofilen aufgenommen. Ziel der TG-Untersuchungen war es, Informationen über die Entbinderung und die Oxidationsneigung der Siebdruckschicht in Abhängigkeit der Heizrate zu gewinnen.

Ergebnisse:

Abbildung 21 zeigt den entwickelten Messstand der zur Bestimmung der spez. Widerstände genutzt wurde. Die Methode ist unabhängig von Probengeometrie und Elektrodenanordnung und bietet somit Vorteile bei der Vermessung verschiedener Produkte.

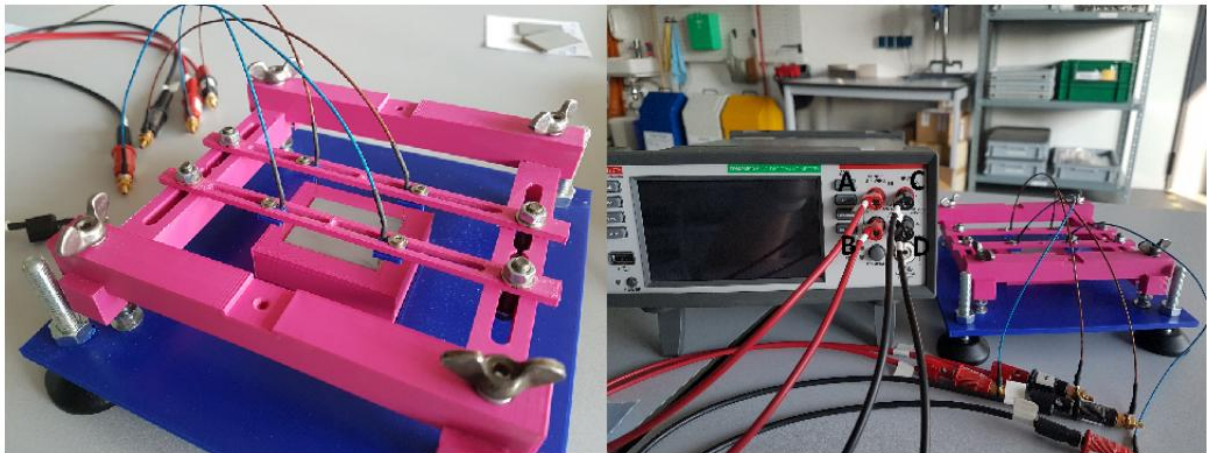


Abbildung 21 : Selbstgebaute Messstation zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes

Abbildung 22 zeigt den spezifischen Widerstand der Elektrode gemessen an Proben der Einbrennversuche. Es bilden sich bereits bei den niedrigen Einbrenntemperaturen leitfähige Schichten. Das Optimum liegt bei etwa 950 °C. Die beste Kontaktierung zur Keramik bildet sich bei etwa 820 °C aus, wie in Abbildung 23 gezeigt wird.

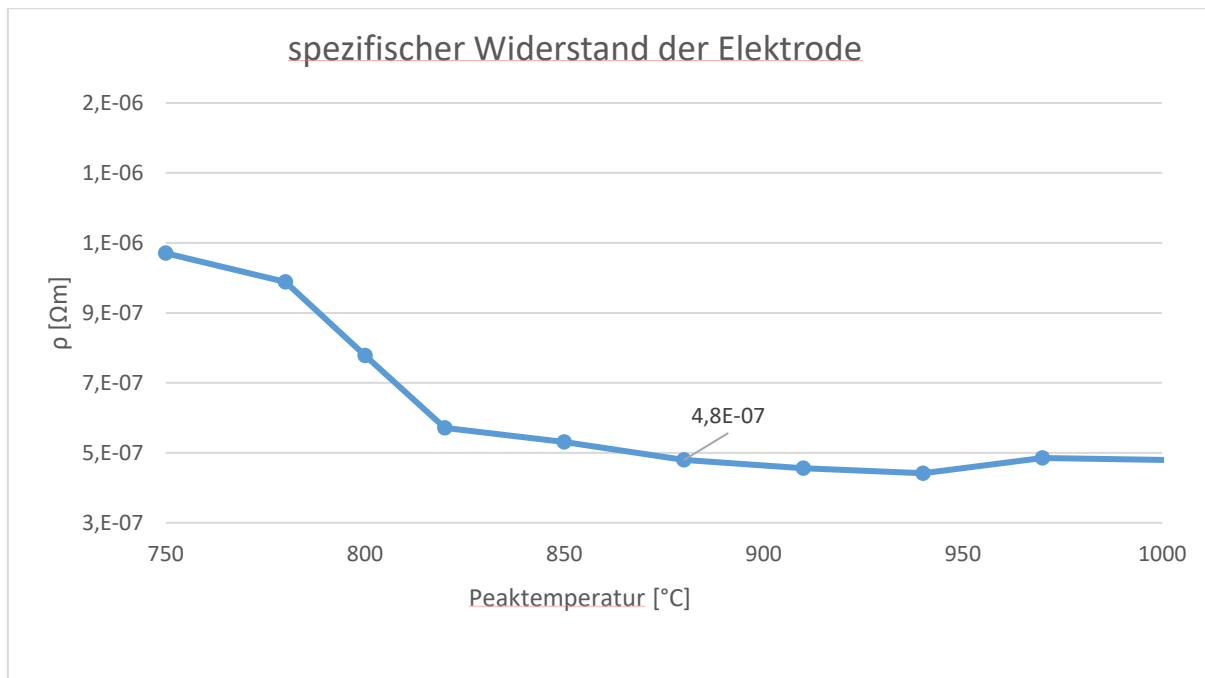


Abbildung 22: Spezifischer Widerstand der Elektrode

Die graue Kurve liefert die um die Dicke korrigierten spezifischen Widerstände der PTC-Keramik vor dem Planparallelschleifen. Als Elektrode wurde ein Eutektikum aus Indium und Gallium verwendet, welches bei Raumtemperatur flüssig ist. Je stärker die Widerstände der

Proben der jeweiligen Temperatur sich dem Wert der grauen Kurve nähern, desto besser ist der Elektrodenkontakt zur Keramik.

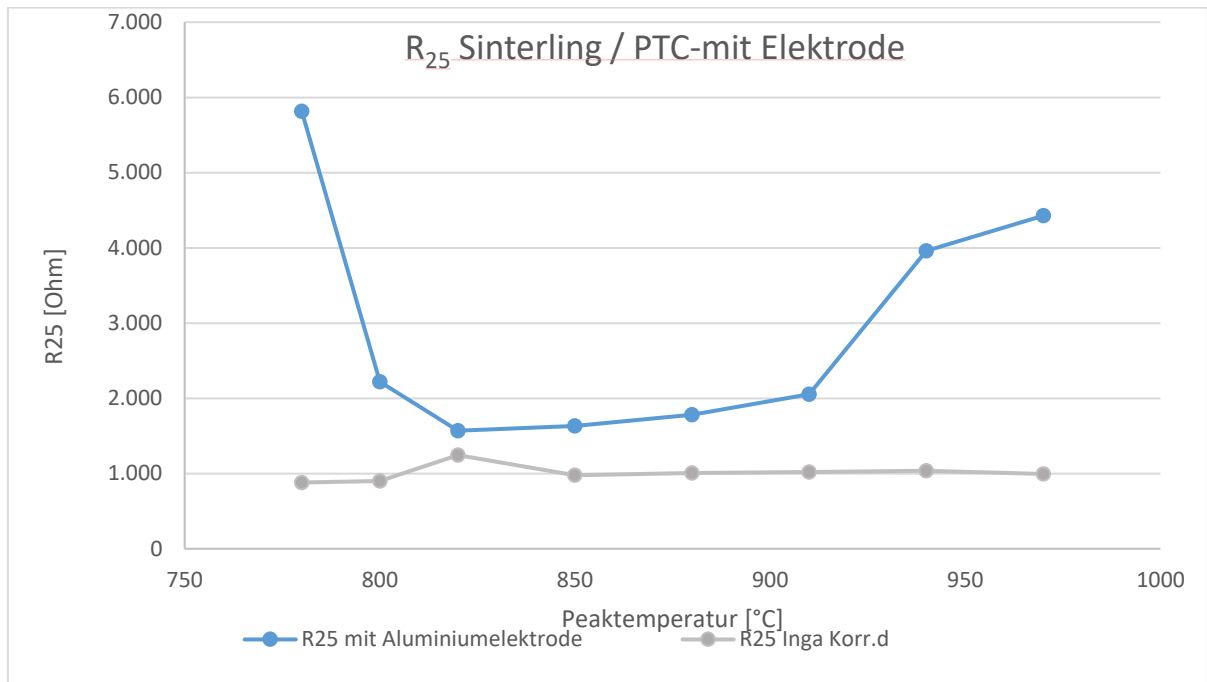


Abbildung 23: Vergleich der  $R_{25}$  Werte von Sinterling (InGa) und PTC mit (Al) Elektrode

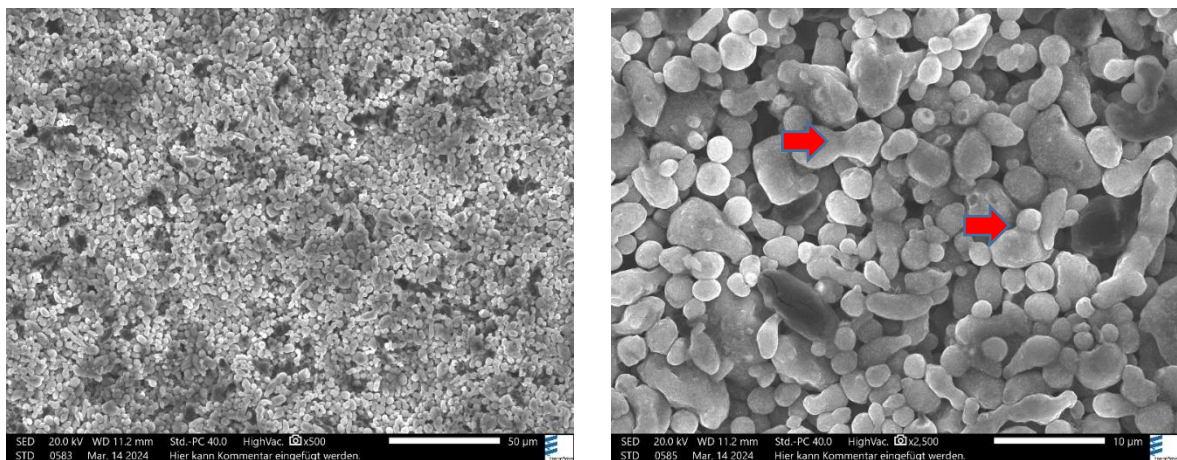


Abbildung 24: Oberfläche der Probe für 850 °C Einbrenntemperatur

Abbildung 24 zeigt die Oberfläche der Probe für 850 °C Einbrenntemperatur. Die hellen Bereiche in der Übersichtsaufnahme (links) sind oxidierte Oberflächen. Diese nehmen mit steigender Einbrenntemperatur zu. In der Vergrößerung erschienen Sinterhalse zwischen den Partikeln der Siebdruckschicht.

Die TG-Kurven in Abbildung 25 ähneln sich im Temperaturbereich bis 800 °C stark. Die anfänglich zu beobachtende Masseänderung ist dem Verlust von Lösemitteln und der Entbinderung der Siebdruckpaste zuzuschreiben. Das Entbinderungsverhalten ist demnach wenig abhängig von der Heizrate. Deutliche Unterschiede sind im Verhalten über 800 °C sichtbar. Je geringer die Heizrate auf Peak-Temperatur, desto stärker ist die Massezunahme durch Oxidation der Aluminiumpartikel.

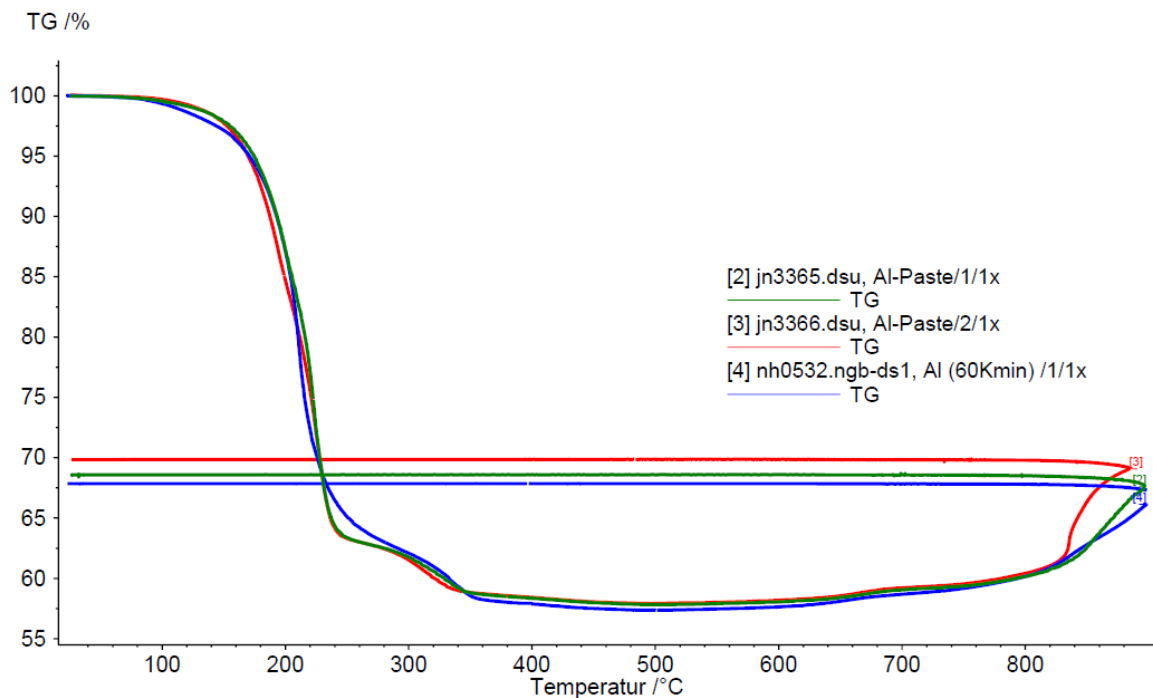


Abbildung 25: TG der Al-Paste: Blau -Maximal; Grün – Nominal; Rot – Minimal

Interpretation der Ergebnisse:

Das Optimum des Schichtwiderstandes und die günstigste Einbrenntemperatur liegen nicht im selben Temperaturbereich. Ab einer Temperatur von ca. 800 °C beginnt die Siebdruckschicht zu oxidieren. Ab Temperaturen über 900 °C steigt der Kontaktwiderstand an. Dieser Effekt steht wahrscheinlich in Verbindung mit der Reoxidation der Korngrenzen.

Fazit und voraussichtlicher Nutzen:

Die gewonnen Ergebnisse finden Anwendung im Design des Einbrennregimes der Produktionsöfen. Eine Peaktemperatur von ca. 820 °C stellt einen guten Kompromiss zwischen erreichbarer Schichtleitfähigkeit und Kontaktwiderstand dar. Einer rasche Entbinderung ist der TG-Messung zufolge unproblematisch. Schnelles Aufheizen auf Peaktemperatur führt zu geringerer Oxidation der Oberfläche. Eine Messung des Schichtwiderstandes allein genügt zur Qualitätsbeurteilung allein nicht, da gute Leitfähigkeiten bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen vor ausreichenden Kontaktwiderständen erreicht werden können.

#### 2.2.6.4.EP Kontaktbildungsmechanismen von Al-basierten Dickschichtpasten

2,6PM / Aug. 23 – Dez. 23; Jul. 24 – Apr. 25

Ziel des Arbeitspaketes ist es, die Kontaktbildungsmechanismen in Bezug auf die Oberflächenbeschaffenheit der PTC-Keramik zu untersuchen.

Neben der Konzentration der  $[O^{2-}]$  ist ein guter Kontakt zwischen den Aluminiumpartikeln und der Keramikoberfläche zwingend notwendig, um einen geringen Übergangswiderstand zu gewährleisten. Es ist untersucht worden, welchen Einfluss die Oberfläche der planparallel geschliffenen Keramiken auf den spezifischen Widerstand bei 25 °C ( $R_{spez.-25}$ )

hat. Als Proben dienten bereits metallisierte PTC-Elemente, die nachweislich einen zu hohen  $R_{\text{spez.}-25}$  aufwiesen, deren keramisches Grundmaterial aber eindeutig fehlerfrei war. Der zu hohe Widerstand ist auf einen zu hohen Übergangswiderstand zurückzuführen.

Durch die Verwendung dieser Proben konnte der Einfluss der Oberfläche auf die Metallisierung beurteilt werden. Die erste Metallisierung wurde dazu entfernt, die Probe präpariert und ein zweites Mal metallisiert. Als Vergleichswert diente dann der  $R_{\text{spez.}-25}$  erste zu zweiter Metallisierung. Zunächst wurde die Oberfläche von Standard geschliffenen PTC-Platten ohne Metallisierung mittels REM charakterisiert.

In Abbildung 26 ist die geschliffene Oberfläche eines PTC dargestellt. Deutlich sichtbar sind die Schleifriefen und zwischen den Schleifriefen ausgebrochene Körner.

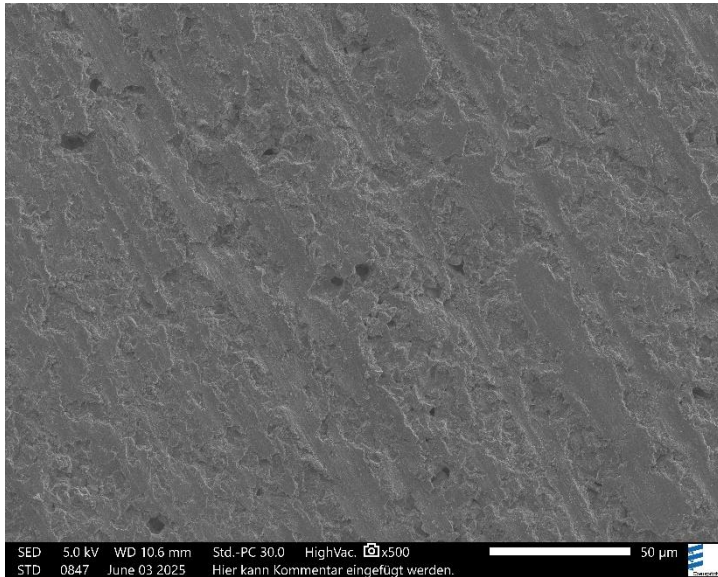


Abbildung 26 REM-Aufnahme geschliffene PTC-Oberfläche x500

In Abbildung 27 ist zu erkennen, dass sich in den Schleifriefen stark kompaktiertes keramisches Pulver konzentriert, wahrscheinlich erzeugt während des Schleifprozesses.

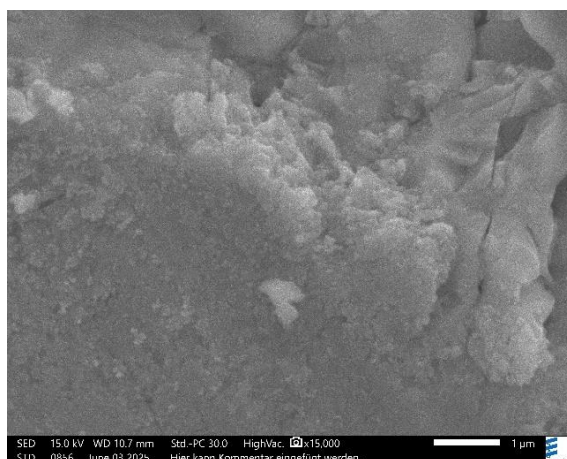


Abbildung 27: Kompaktierte Partikel in einer Schleifriefe, angrenzend Bruchflächen.

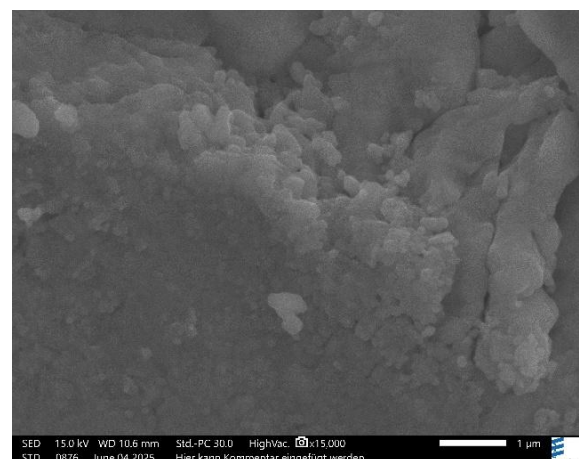


Abbildung 28: Gleiche Stelle nach dem Einbrennen, die Schleifpartikel sind versintert und bilden eine Zwischenschicht.

In Abbildung 28 ist dieselbe Stelle noch einmal nach dem Einbrennprozess abgebildet. Es ist gut erkennbar, dass die Partikel bereits bei den niedrigen Temperaturen von 880 °C

miteinander versintern. Die Schleifpartikel weisen Durchmesser im Nanometerbereich auf. Versintern die Partikel in den Schleifriefen während des Einbrennprozess miteinander, besteht die Gefahr der Bildung einer Zwischenschicht zwischen Al-Elektrode und Keramik-Grundkörper.

Es wurde nun untersucht, welchen Einfluss die Schleifparameter und die Reinigung auf die Oberfläche und das vorhanden sein der Schleifpartikel haben. Der Standard Schleifprozess wurde in 2 Varianten abgewandelt. In Variante 1 wurde die Zustellung am Ende des Prozesses auf 50 µm reduziert, in Variante 2 ein Ausfeuern durchgeführt, d.h. ein Überschleifen ohne jede Zustellung. In einem 3. Versuch wurde die Ultraschallbehandlung verlängert. Es wurde 120 min bei 37 Hz geschallt.

Ergebnisse:

In Tabelle 10 sind Oberflächenparameter der Varianten aufgeführt. Die geringe Zustellung und das Ausfeuern reduzieren die Rauheit der Oberfläche. Auffällig ist die geringer werdende Welligkeit. Anders verhält es sich bei den geschallten Proben. Hier steigt die Rauheit und Welligkeit stark an. Der Grund dafür ist ein Auswaschen der Schleifpartikel. Die Schleifriefen werden freigelegt.

Tabelle 10: Oberflächenparameter der geschliffenen / geschallten PTC-Platten

	Ra [µm]	R3z [µm]	Rk [µm]	Rpk [µm]	Rvk [µm]	Wa [µm]
Originaloberfläche	0,853	6,61	2,47	0,874	1,84	0,228
Zustellung 50µm	0,868	6,14	2,53	0,661	1,76	0,167
Ausfeuern	0,777	5,73	2,31	0,692	1,48	0,115
120 min Ultraschall	1,47	10,4	4,2	1,43	3,18	0,618

In Abbildung 29 sind Mikroskop Bild, Topographie und Intensitätsschicht einer Standard geschliffenen Probe dargestellt. Deutlich sind die mit Partikeln gefüllten Schleifriefen als reflektierende Streifen sichtbar.

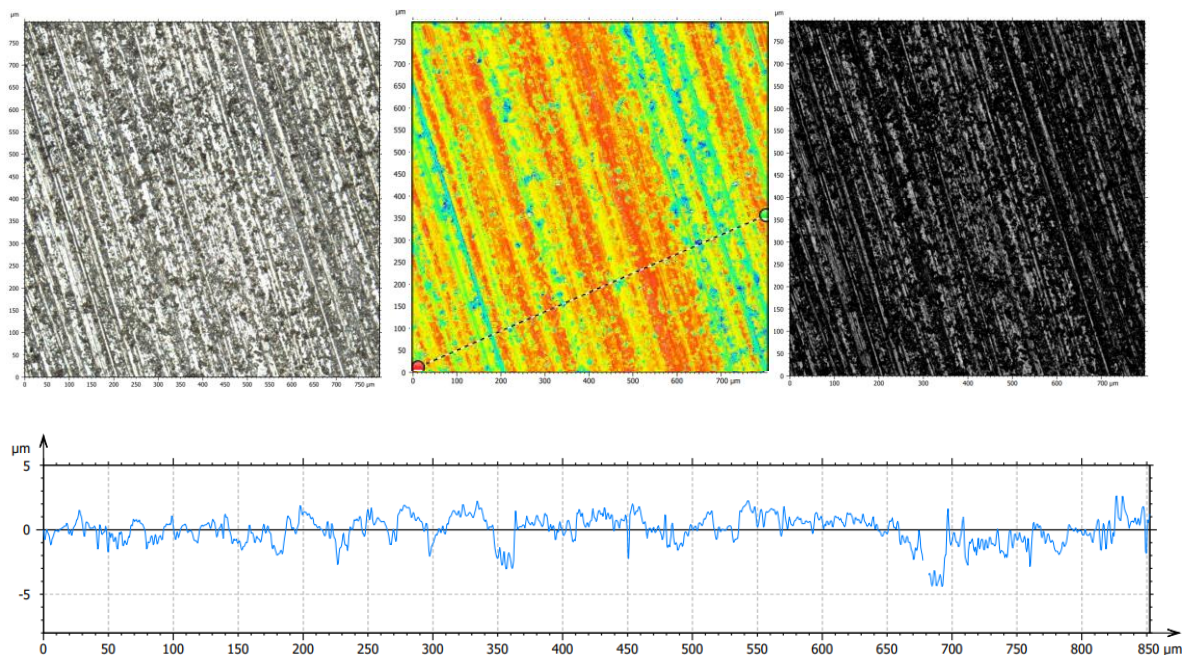


Abbildung 29: Mikroskop-, Topographie- und Intensitätsdarstellung einer Standard geschliffenen PTC-Platte

Im Kontrast dazu steht die mit Ultraschall behandelte Oberfläche. Im Mikroskop-Bild und im Intensitätsbild sind die Schleifriefen nur noch teilweise erkennbar.

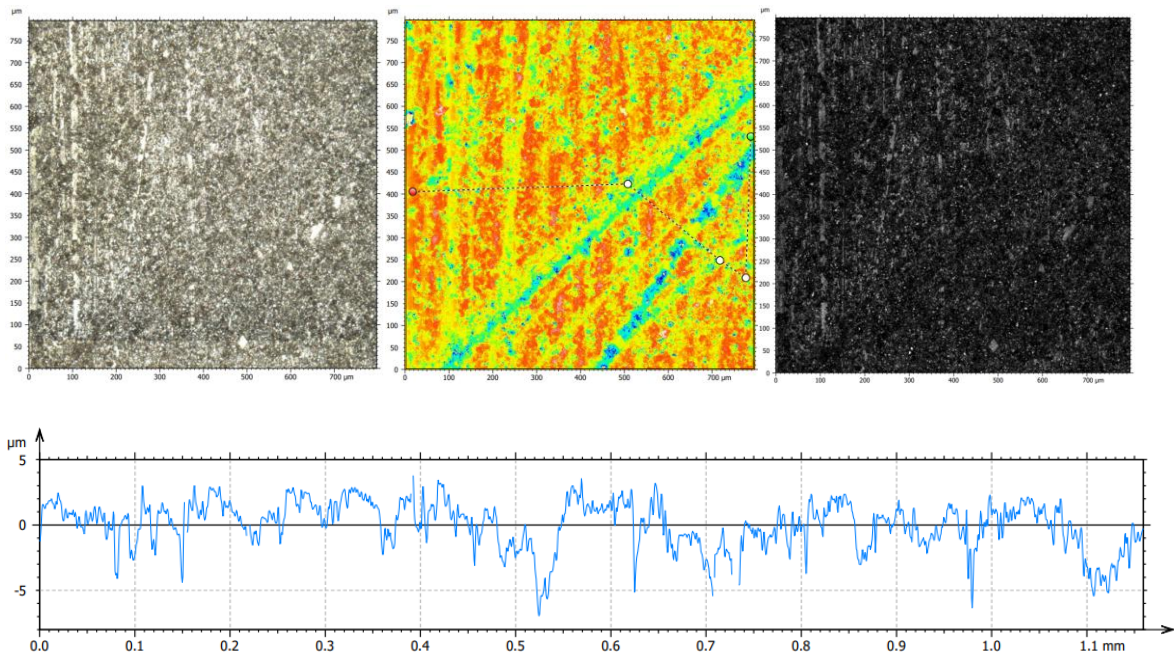


Abbildung 30: Mikroskop-, Topographie- und Intensitätsdarstellung der durch Ultraschall gereinigten Probe

Die Topographiedarstellung zeigt eindeutig, dass diese noch vorhanden sind, aber nicht mehr reflektieren. Keramiken sind fast immer opak und „verschlucken“ Licht. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das keramische Grundmaterial frei liegt, da nur noch wenig reflektierende Bereiche vorhanden sind.

Tabelle 11: Ergebnisse des 2. Metallisierungsversuchs

Datenblatt Rspez.25 Soll	[kOhm*cm]		
OG	85,0		
MW	58,6		
UG	41,0		
Versuchsergebnisse	1.Metallisierung	2.Metallisierung	Differenz [%]
Standard geschliffen	111,3	100,3	10
50µm Zustellung	108,0	80,7	25
Ausfeuern	115,3	76,2	34
Ultraschall	109,1	68,9	37

Tabelle 11 zeigt die Versuchsergebnisse der 2. Metallisierung. Mit einer entsprechend eingestellten Oberfläche ist es möglich, den spezifischen Widerstand an die im Datenblatt geforderten Werte anzunähern und die geforderte Spezifikation zu erreichen.

Interpretation der Ergebnisse:

Die Ergebnisse der Rauheits- und Widerstandsmessung zeigen, dass eine geringere Rauheit und Welligkeit zwar vorteilhaft für die Kontaktierung sind, aber nicht ausschlaggebend. Maßgebend ist der direkte Kontakt zum keramischen Grundmaterial, wie die Ergebnisse der Ultraschall behandelten Proben zeigen.

Fazit und voraussichtlicher Nutzen:

Über die Gestaltung der Oberfläche und insbesondere der Sauberkeit kann Einfluss auf den Kontaktwiderstand genommen werden. Die keramischen Partikel, welche beim Schleifprozess entstehen, müssen entfernt werden, um eine Zwischenschichtbildung durch Versintern während des Einbrennens zu verhindern. Es wird davon ausgegangen, dass ein Grenzwert an nötiger Kontaktfläche zum keramischen Grundmaterial existiert. Die PTC-Platten dürfen also einen gewissen Belegungsgrad an Schleifpartikeln an der Oberfläche aufweisen, bevor ein Übergangswiderstand kritisch hoch wird. Eine geeignete Methode, um den Belegungsgrad zu bewerten, könnte eine Auswertung der Intensitätsbilder ermöglichen. Je höher der Anteil der reflektierenden Bereiche ist, umso höher ist der Belegungsgrad. Der Materialabtrag bei geringer Zustellung und Ausfeuern am Ende des Schleifprozess ist im Vergleich zum Standardprozess sehr gering. Bei gleichbleibend hoher Zuführung von Kühlschmierstoff können so schon ein Großteil der erzeugten Partikel abtransportiert werden. Im Falle der Anlagen zum Durchlaufschleifen ist eine Verringerung der Abtragsrate nicht möglich. In diesem Fall muss der Volumenstrom an Kühlschmiermittel erhöht werden, z.B. durch eine angepasste Geometrie der Schleifscheiben und Kühlmittelpumpen.

2.2.6.5.EP     Untersuchung zur Stromtragfähigkeit von aluminiumbasierten Dickschichten

2,4PM / Okt. 23 – Jan. 24; Sep. 24 – Mai 25

In diesem AP sollen aus den vorhergegangenen AP 2.2.6.1 bis 2.2.6.3 die Einflüsse und Unterschiede auf die Stromtragfähigkeit genauer untersucht werden. Dazu werden neben applikationsnahen Methoden Teststrukturen entwickelt und gedruckt, die eine Bewertung der Stromtragfähigkeit anhand von Strom und Temperaturmessungen zulassen.

Die Stromtragfähigkeit beschreibt eine Stromdichte im Querschnitt eines Leiters, die zu einer noch zulässigen Erwärmung des Leiters führt. Ausgehend von dieser Definition wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der die Bewertung der Stromtragfähigkeit von Dickschichtelektroden zulässt.

Es wurden Teststrukturen mittels Siebdruck auf Substrate aufgebracht und die Querschnittfläche mit einem Profilometer vermessen. Die eigentliche Messung erfolgte durch Kurzschließen der Teststruktur unter Messung der Temperatur mit einer IR-Kamera.

Die Erwärmung des Leiters konnte so bei einer definierten Stromdichte bestimmt werden.

Es wurden Versuche mit unterschiedlich dicken Schichten auf HV215-Substraten und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchgeführt.

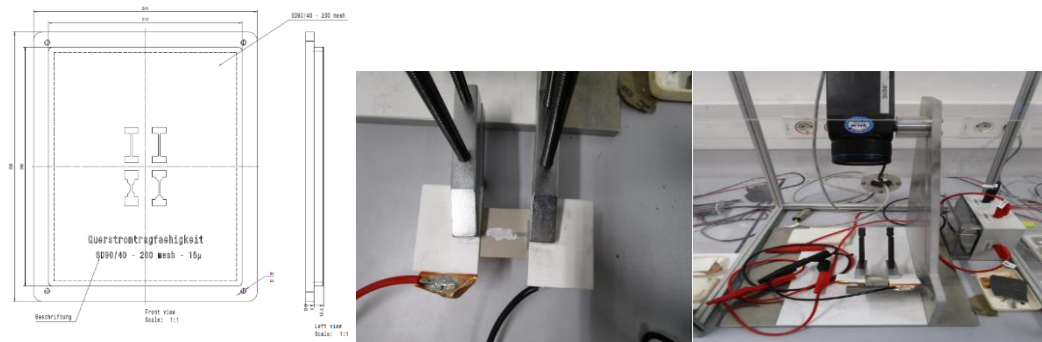


Abbildung 31: Sieblayout der Teststruktur; kurzgeschlossene Teststruktur auf HV215; Versuchsaufbau mit IR-Kamera.

Mittels verschiedener Siebbespannungen und denen in AP 2.2.6.2 verwendeten verdünnten Siebdruckpasten, konnten Teststrukturen unterschiedlicher Schichtdicke hergestellt werden.

Details sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Erreichte Schichtdicken bei verwendeten Siebbespannungen und Verdünnungen der Siebdruckpaste

Substrat	Siebgewebe	Verdünnung [wt%]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Querschnittsfläche [ $\mu\text{m}^2$ ]
PTC HV215	SD90/40	0	24,8	21200
	SD90/40	5	19,8	17200
	SD75/36	5	13	12000
	SD75/36	10	9,2	9200
AlOx	SD90/40	0	36,6	32600
	SD90/40	5	31,4	30400
	SD75/36	5	29,2	26800
	SD75/36	10	24,6	24400

Wie oben beschrieben wurde mittels IR-Kamera die Temperatur in der Mitte der kurzgeschlossenen Teststruktur nach 300 s bestimmt.

Ergebnisse:

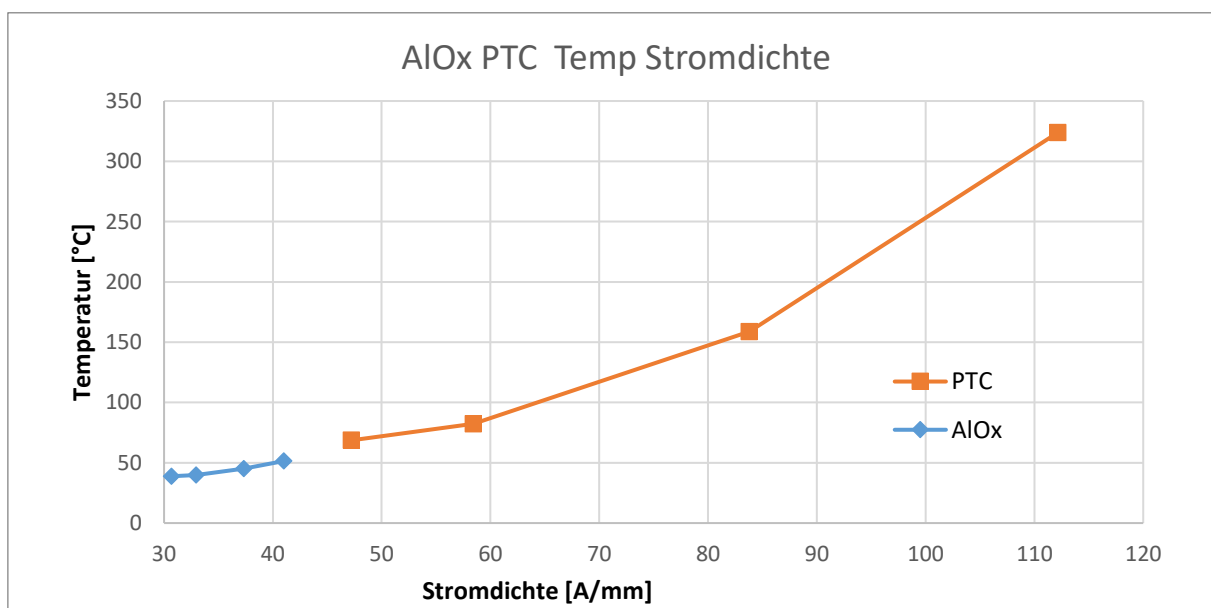


Abbildung 32: Vergleich der Temperatur zur Stromdichte von AlOx-Substraten gegenüber PTCs

Das Diagramm in Abbildung 32 zeigt die gemessene Temperatur der Testsubstrate. Trotz der unterschiedlichen Substratmaterialien zeigt sich eine zusammenhängende Kurve, die eine quadratische Abhängigkeit zeigt.

Interpretation der Ergebnisse:

Der Grund für die materialunabhängige Erwärmung der Teststruktur liegt in der ausreichend langen Messdauer und der Strombegrenzung auf 1,0 A. Die lange Messdauer führt zu einer Durchwärmung der Substrate. Die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität spielen damit eine untergeordnete Rolle, da die Temperaturdifferenz zwischen Elektrode und Substrat sehr klein wird und ein Wärmestrom somit zu vernachlässigen ist. Durch die Strombegrenzung auf 1,0 A ist die Erwärmung nur noch von der Querschnittfläche abhängig.

Das Strom-Wärme-Gesetz liefert den Zusammenhang zwischen Stromstärke  $I^2$  und freiwerdender Wärme  $Q_w$  mit  $R$  als Widerstand der Teststruktur und  $t$  der Messzeit von 300 s.

$$Q_w = I^2 * R * t$$

Die Temperaturdifferenz  $\Delta_\vartheta$  ergibt sich aus der Wärme und der Wärmekapazität  $C_\vartheta$ . Aus

$$\Delta_\vartheta = \frac{Q_w}{C_\vartheta}$$

wird mit der spezifischen Wärmekapazität  $c_{pAl}$  und der Masse  $m_{Al}$  der Teststruktur

$$C_\vartheta = c_{pAl} * m_{Al}$$

Ersetzt man nun noch die Masse mit dem Leiterquerschnitt  $A_{Quersch}$ , der Dichte  $\rho_{Al}$  und der Länge  $l$  der Elektrode

$$m_{Al} = A_{Quersch} * \rho_{Al} * l$$

Wird  $Q_w$  zu

$$Q_w = \Delta_\vartheta * c_{pAl} * A_{Quersch} * \rho_{Al} * l$$

und somit

$$\Delta_\vartheta * c_{pAl} * A_{Quersch} * \rho_{Al} * l = I^2 * R * t$$

Ersetzt man nun noch den Widerstand der Elektrode  $R$  mit der allgemeinen Formel eines elektrischen Leiters mit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma_{Al}$

$$R = \frac{1}{\sigma_{Al}} * \frac{l}{A_{Quersch}}$$

folgt

$$\Delta_\vartheta * c_{pAl} * A_{Quersch} * \rho_{Al} * l = I^2 * \frac{1}{\sigma_{Al}} * \frac{l}{A_{Quersch}} * t$$

Da die Länge des Leiters auf beiden Seiten der Gleichung im Zähler steht und  $I^2 = 1$  ist entfallen diese als Einflussgrößen. Außer dem Leiterquerschnitt sind alle Größen konstant bzw. Materialkenngrößen. Nach weiterer Umformung erhält man

$$\Delta\vartheta = \frac{1}{\sigma_{Al} * c_{pAl} * \rho_{Al}} * \frac{1}{A_{Quersch}^2} * t$$

Die Temperaturdifferenz ist also nur noch vom Leiterquerschnitt abhängig, da t für alle Messungen 300 s betrug.

Fazit und voraussichtlicher Nutzen:

Ab Stromdichten von ca. 90 A/mm<sup>2</sup> werden Temperaturen von bis zu 200 °C gemessen. Bei 200 °C liegt die Einsatzgrenze der meisten Kunststoffe und Silikonkleber, die bei der Montage der PTC-Elemente Verwendung finden. Standard PTC-Elemente zeigen eine deutlich größere Querschnittsfläche und laufen somit keine Gefahr zu überhitzen. Bei Streifenelektroden oder segmentierten Elektroden können die gewonnenen Werte als Orientierung für Design und Werkstoffauswahl dienen.

Die angewandte Methode liefert die Möglichkeit verschiedene Siebdruckpasten zu vergleichen. Es zeigt sich, dass die Materialkennwerte neben dem Leiterquerschnitt entscheidend sind.

#### 2.2.6.6.EP Alternative Dickschichtpastensysteme für HV-PTC Kontaktschichten

2,0 PM / Apr. 23 – Mai 24

In diesem AP sollen alternative Dickschichtpasten, wie bleifreie Al-Pasten auf ihr Einbrennverhalten, ihre Viskosität und ihre Prozessierbarkeit untersucht werden. Ziel des AP ist die Beurteilung der Eignung einer bleifreien Al-Paste im Vergleich zu konventionellen Pb-haltigen Pasten.

Im ersten Schritt wurden jeweils 25 PTCs je Paste auf dem EKRA M2H Drucker bedruckt und bei 875 °C mit 10 Minuten Haltezeit eingebrannt. Es erfolgte anschließend eine Messung des Durchgangswiderstands  $R_{25}$ , des spezifischen Widerstands der Kontaktschichten, der Oberflächentemperatur  $T_{sf}$  bei drei verschiedenen Spannungen (350 V, 650 V und 850 V), Messung der RT- Kurve, der Durchbruchsspannung und es wurden die Rauheitswerte der Kontaktschichten bestimmt.

Darauffolgende Untersuchungen konzentrierten sich auf das Einbrennverhalten bzw. die Kontaktbildung innerhalb der Siebdruckschicht bei verschiedenen Temperaturen, sowie die elektrischen Eigenschaften und die Oberfläche.

Ergebnisse:

Die ersten Untersuchungen bei einer einzelnen Einbrenntemperatur von 875 °C wurden im Zwischenbericht 2024 bereits dargelegt. Abschließend sollen hier die wesentlichen Punkte

genannt werden und noch einmal auf die neueren Erkenntnisse bezüglich der Viskosität und der temperaturabhängigen Messungen eingegangen werden.

Die beiden untersuchten Siebdruckpasten zeigten ein unterschiedliches Einbrennverhalten bei 875 °C. Die Paste der Firma Ferro zeigte höhere spezifische Widerstände der Siebdruckschichten und Durchgangswiderstände. Das Gegenteil war bei der zweiten Paste von Sun-Chemicals der Fall. Gleiches lässt sich über die unbelasteten RT-Kurven berichten. Die Oberflächentemperaturen waren entsprechend niedriger bei den Ferro Proben und höher bei den Sun Proben. Die Proben der Ferro Paste weisen, verglichen mit der aktuellen Produktion, ähnliche Rauheiten auf, die Sun Proben deutlich höhere Rauheiten. Die Siebdruckschicht der Ferro Proben löst sich im Wasser vom Substrat. Aus diesem Grund erfolgte keine weitere Untersuchung mit dieser Paste, da eine Reinigung, z.B. nach dem Besäumen der Keramiken, Teil der Prozesskette ist. Die Proben der Sun-Paste bestanden den Test auf Spannungsdurchbruch bis 800 V erfolgreich.

### Vergleich der Viskositäten

Die Fließkurven der Siebdruckpasten sind in Abbildung 33 dargestellt. Die Sun-Chemical-Paste zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Standard-Siebdruckpaste allerdings mit einer geringeren Scherverdickung zwischen 0,01 und 0,1 1/s. Dies macht sich im Erscheinungsbild der Paste im Gebinde bemerkbar, bei der eine Entmischung sichtbar wird.

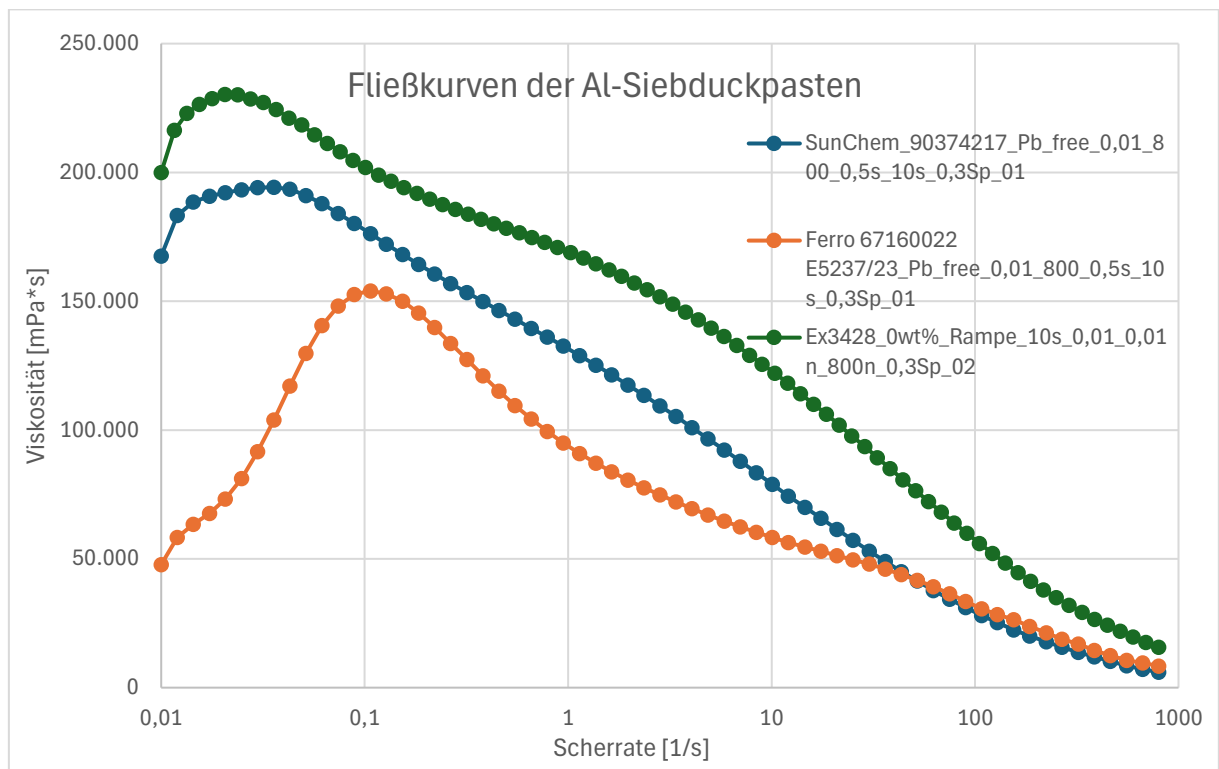


Abbildung 33 Fließkurven der Untersuchten Al-Siebdruckpasten System PP25 0,01-800[1/s] T25°C

Die Ferro-Paste zeigt eine im Vergleich hohe Scherverdickung bis ca. 0,1 1/s. Dies spricht für eine gute Lagerfähigkeit, macht aber ein sorgfältiges Aufrühren und ein entsprechend langes Rollen der Siebdruckpaste auf dem Sieb notwendig. Pasten mit solchen Fließkurven neigen zum Emporklettern an Rührern und benötigen trotz der geringen Ruheviskosität hohe Drehmomente beim Aufrühren. Eine Verwendung in Dosiersystemen über Schläuche kann problematisch sein. Alle Pasten zeigen überwiegend scherverdünnendes Verhalten. Im Resultat werden Viskositäten erreicht, die der Produktionspaste entsprechen.

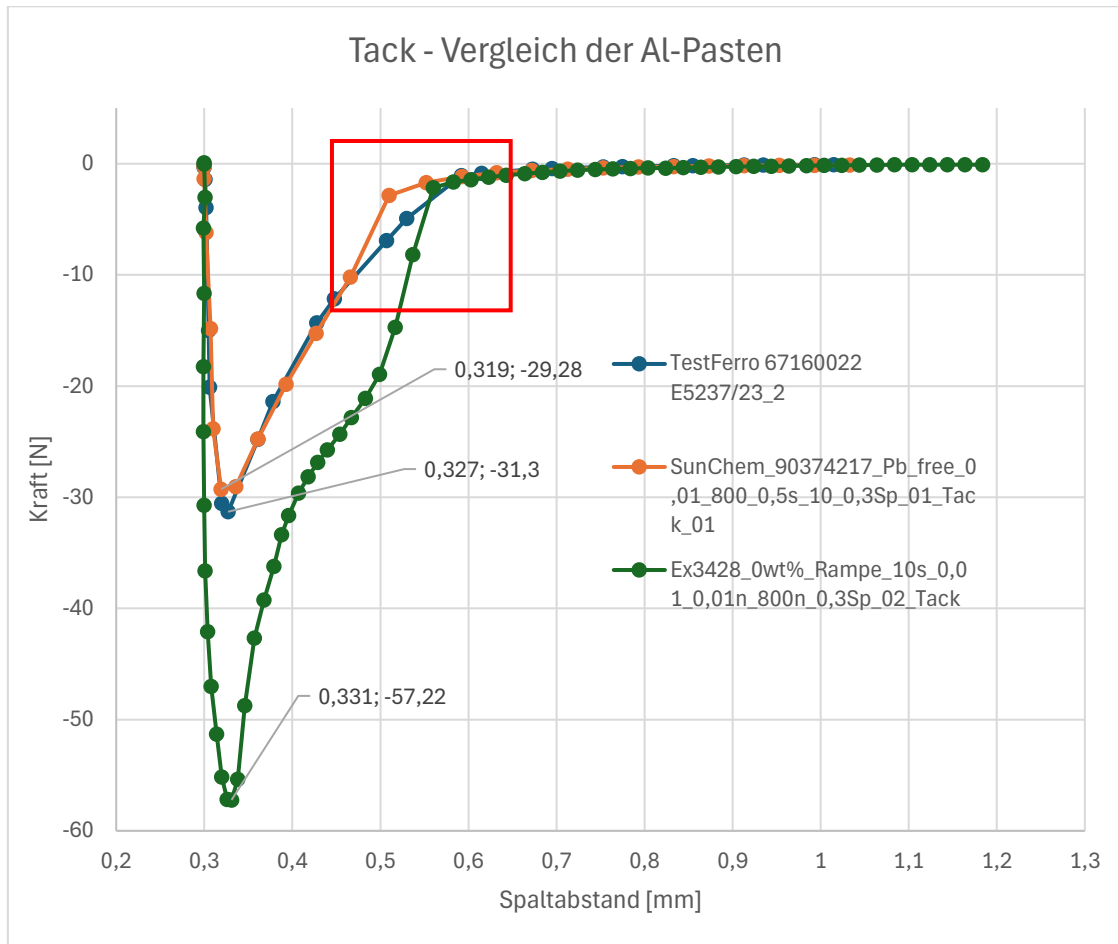


Abbildung 34: Tack-Messungen der untersuchten Al-Pasten

Die Tack-Messungen in Abbildung 34 wirken vielversprechend. Die Klebrigkeit der Versuchspasten ist deutlich geringer als die der Produktionspaste. Dies lässt auf geringere Schleppen und ein gutes Auslöseverhalten schließen. Der rot umrahmte Bereich des Diagramms zeigt, dass die Ferro-Paste stetig dem 0 N-Wert entgegenstrebt. Die beiden anderen Pasten zeigen eine Unstetigkeit im Kraftverlauf. Für den Druckprozess bedeutet dies, dass das Sieb im Falle der Ferro-Paste ein gleichmäßiges Ablösen erfährt. Die beiden anderen Pasten werden sich abrupt vom Druckgut lösen, wenn der Abstand zwischen Sieb und Druckgut groß genug wird.

### Ergebnisse Einbrennversuche

Im AP 2.2.6.3 ist der spezifische Widerstand der Elektrode der aktuellen Produktionspaste dargestellt. Anders als es Abbildung 35 zeigt, fiel der Widerstand dort allmählich mit der Einbrenntemperatur ab. Die hier gezeigten Messwerte liefern ein anderes Verhalten. Bereits bei sehr geringen Temperaturen von nur 580 °C bilden sich leitfähige Kontakte.

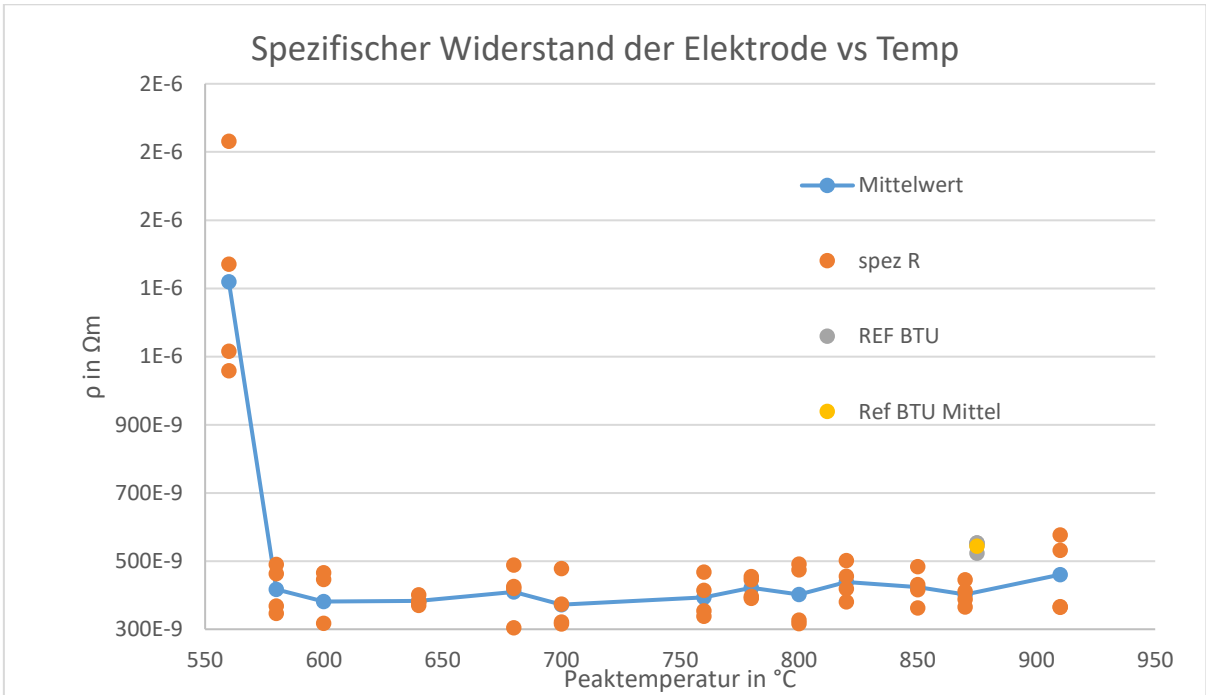


Abbildung 35: Spezifischer Widerstand bei verschiedenen Einbrenntemperaturen

Dass ein leitfähiger Kontakt nicht zwingend mit einer guten Kontaktierung zur Keramik einhergeht, zeigt Abbildung 36. Der hier dargestellte Durchgangswiderstand zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit. In Blau dargestellt ist der Verlauf der metallisierten Keramik, die graue Kurve zeigt den Vergleichswert. Kurvenschnittpunkte bedeuten, dass Ausgangswiderstand und gemessener Widerstand nach dem Einbrennen gleich sind. Besonders auffällig ist der hohe Widerstandsbereich zwischen 600 °C und 800 °C.

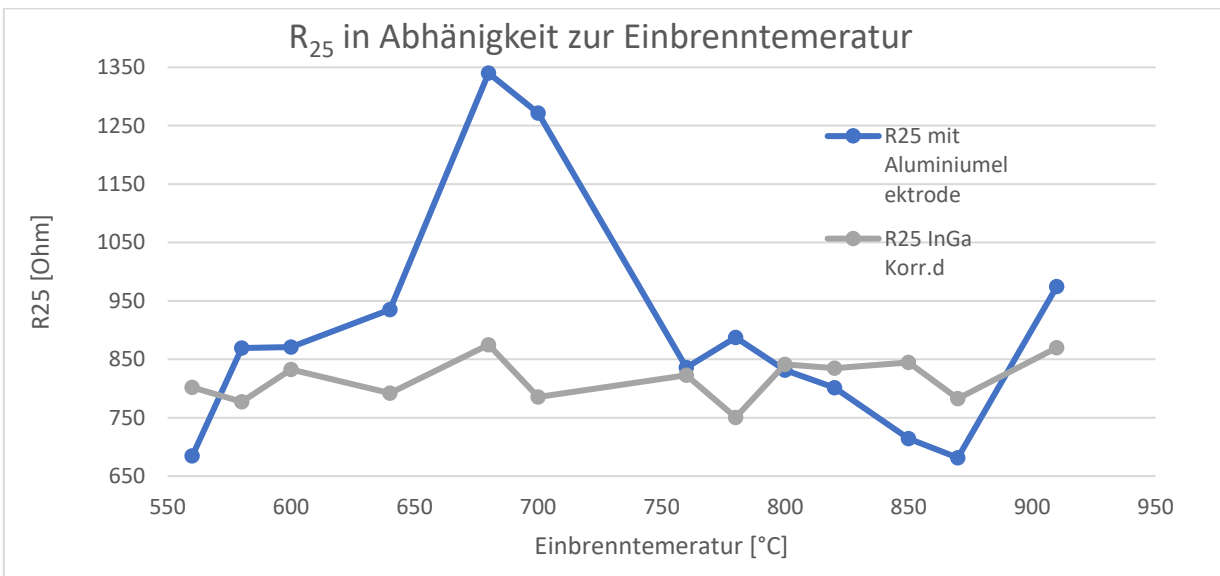


Abbildung 36:  $R_{25}$  Abhängigkeit zur Einbrenntemperatur

Abbildung 37 zeigt Lichtbildaufnahmen der entsprechenden Proben. Die steigenden Widerstände gehen mit einer Farbverschiebung ins bräunliche einher, bis bei besserer Kontaktierung die Elektrode wieder metallisch glänzend wirkt.

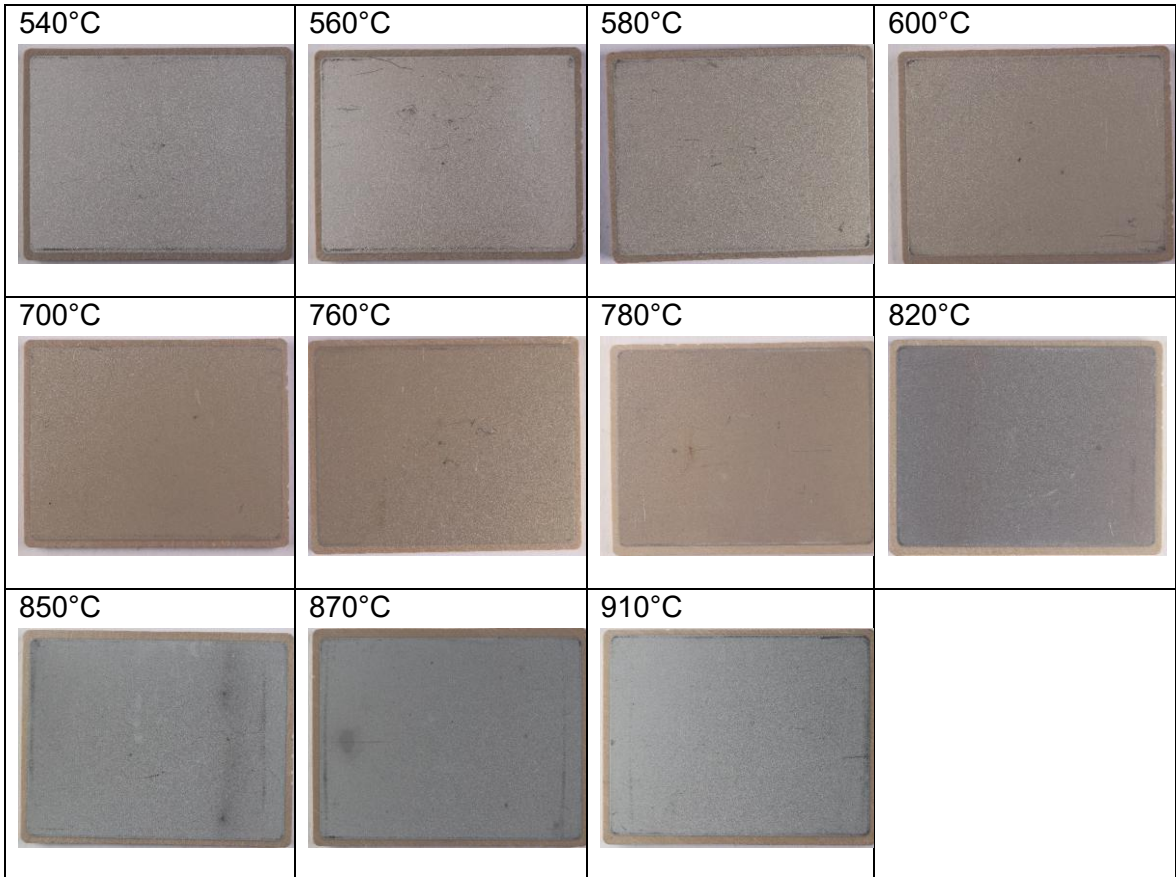


Abbildung 37: Oberflächen der eingebrannten Proben. Deutlich sichtbarer Farbumschlag zwischen 600 °C und 800 °C

Passend zum Farbumschlag verhält sich die Rauheit der Oberfläche und die Oberflächentemperatur wie in Abbildung 38 und

Abbildung 39 gezeigt wird.

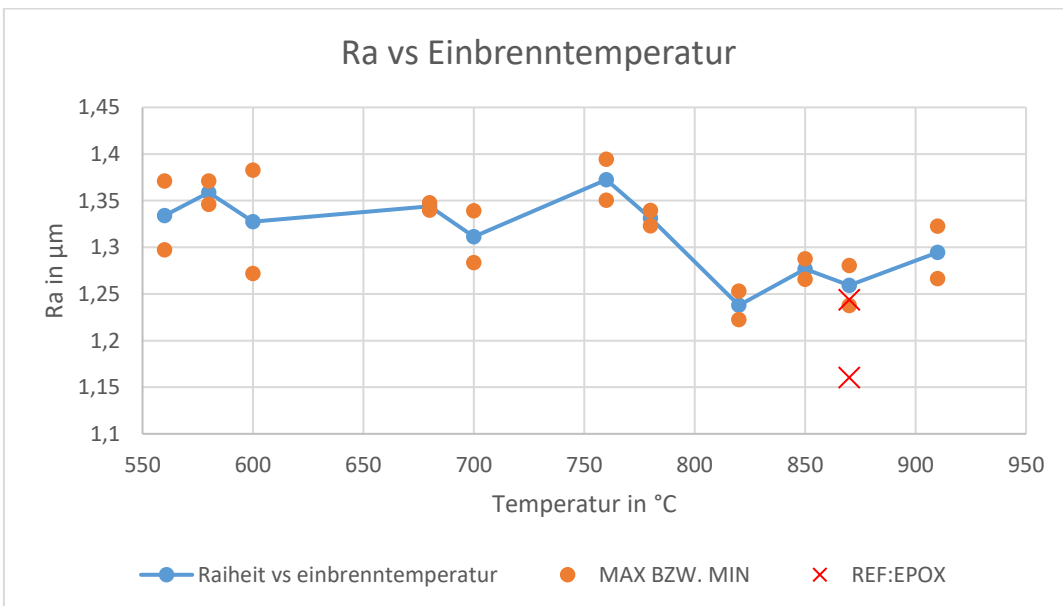


Abbildung 38: Mittenrauwert der eingebrannten Proben. Reduzierte Rauheit ab ca. 800 °C

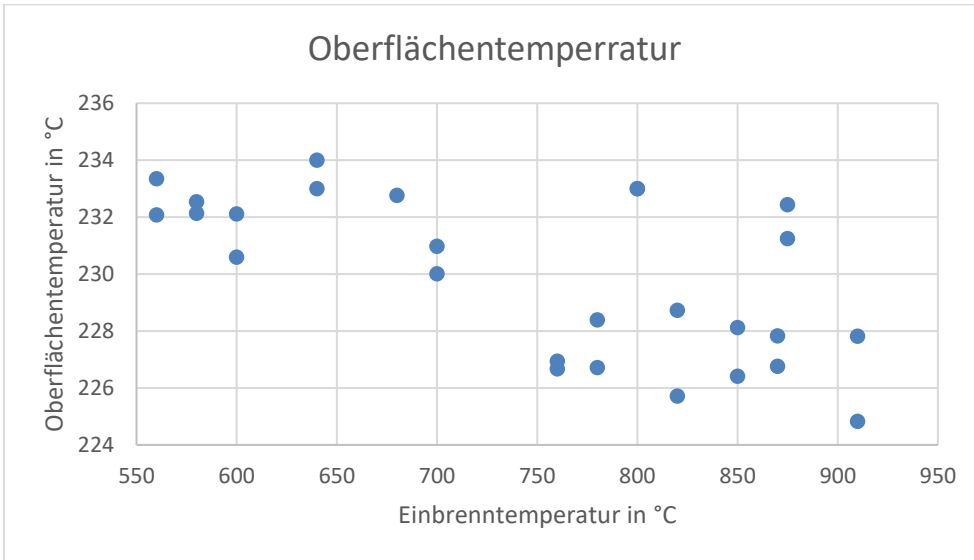


Abbildung 39: Oberflächentemperatur der eingebrannten Proben. Tendenziell niedrigere Temperaturen ab 760 °C

Unabhängig von der Einbrenntemperatur stellt sich der Einschaltstrom und damit der berechnete  $R_{min}$  dar, wie in Abbildung 40 zu sehen ist.

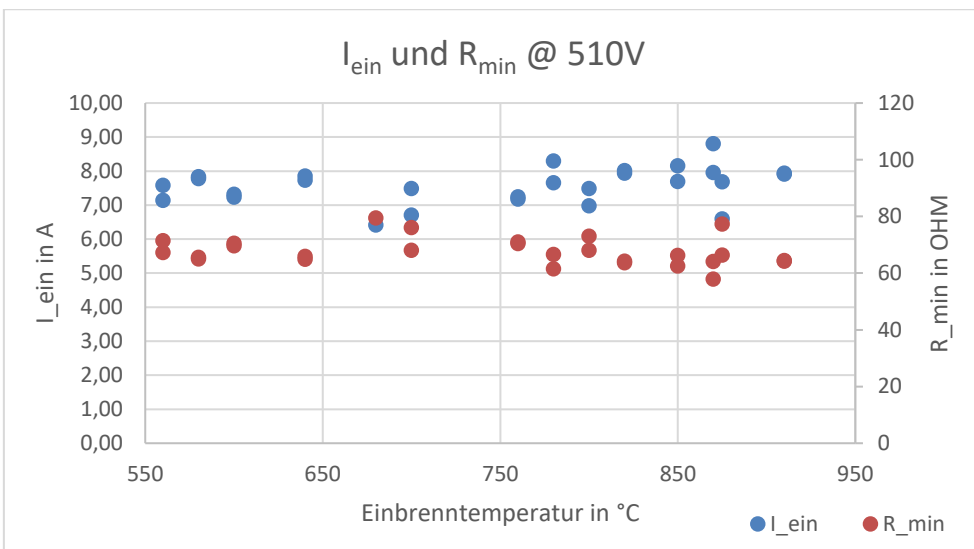


Abbildung 40 Einschaltstrom  $I_{ein}$  und  $R_{min}$  bei 510 V bei verschiedenen Einbrenntemperaturen

Interpretation der Ergebnisse:

Aufgrund der gut erreichbaren Schichtleitfähigkeit bei sehr niedrigen Einbrenntemperaturen kann von sehr reaktiven Pulvern in der Sun-Chemical-Paste ausgegangen werden. Anders als es die Literatur von Aluminiumpulvern beschreibt, versintern die Partikel bereits weit unterhalb der Schmelztemperatur von Aluminium. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass ein sehr starkes Reduktionsmittel in der Paste vorhanden sein muss, welches die Oxidhaut um die Al-Partikel zerstört und ein Sintern ermöglicht. Die beobachtete Abhängigkeit des  $R_{25}$ , der Rauheit sowie der Oberflächentemperatur, zeigen aber, dass dennoch Temperaturen von über 800 °C für stabile Kontaktbildung notwendig sind. Der gemessene Einschaltstrom ist weitestgehend unabhängig von der Einbrenntemperatur, die Oberflächentemperatur und der  $R_{25}$  aber nicht. Dies zeigt, dass oberhalb und unterhalb von 800 °C unterschiedliche Verhältnisse am Übergang Metallisierung zu Keramik vorliegen. Der Einschaltstrom wird im Vergleich zum  $R_{25}$  bei hohen Spannungen ermittelt.

Spannungsabhängige Widerstandsbarrieren spielen dann eine untergeordnete Rolle. Für die Wärmeentwicklung im oberflächennahen Bereich liegt aber offenbar eine Abhängigkeit vor. Der nicht vollständig ausgebildete Kontakt zur Keramik verursacht eine höhere Wärmeentwicklung.

Fazit und voraussichtlicher Nutzen:

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass eine Kontaktierung mit einer bleifreien Al-Siebdruckschicht möglich ist. Das Prozessfenster, welches zum Einbrennen zur Verfügung steht, ist vergleichsweise eng. Bei nicht Einhalten der notwendigen Einbrenntemperatur kann es zu starken Widerstandsänderungen in beide Richtungen kommen. Das Ansteigen des  $R_{25}$  bei gleichzeitigem Ansteigen der Oberflächentemperatur ist untypisch und bedarf weiterer Untersuchungen. Eine voraussichtliche Anwendung liegt aber nahe.

### 2.3.3.1.EP Einfluss der Sinterbedingungen auf die elektrischen Eigenschaften

4,2 PM / Jan. 23 – Apr. 25

Es wurden zwei unterschiedliche Faktoren beim Sintervorgang und deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hochohmiger PTCs untersucht. Zunächst wurde der Einfluss der Maximaltemperatur der Durchlauföfen bei konstanter Durchlaufzeit untersucht. Hierbei wurden die Widerstände von drei Versätzen mit gleicher Zusammensetzung (Nr. 3278, Nr. 3337, Nr. 3418) bei vier bzw. fünf Peak Temperaturen verglichen.

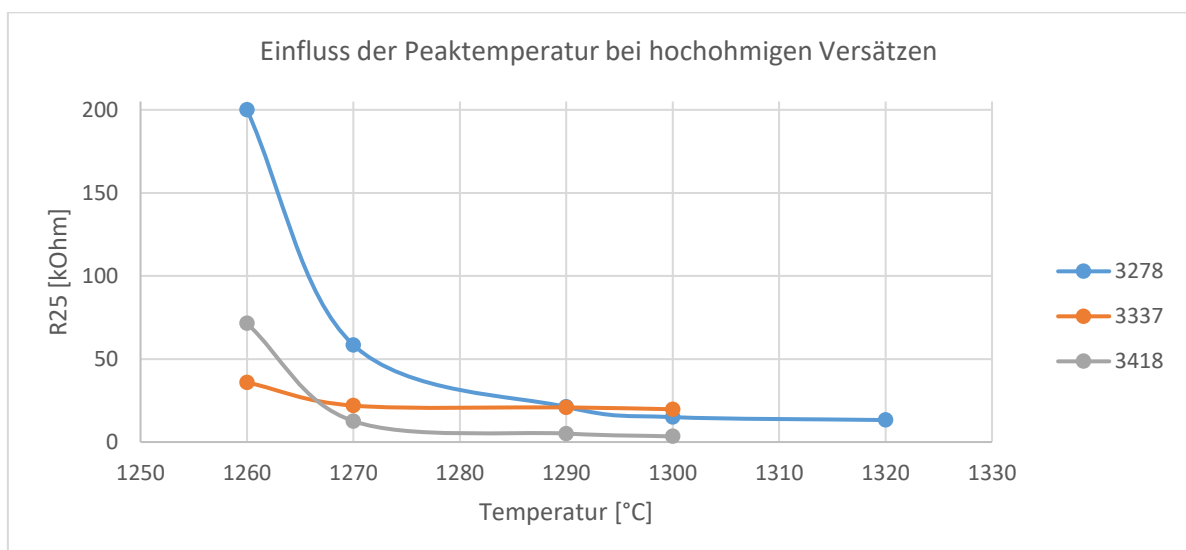


Abbildung 41: Einfluss der Maximaltemperatur auf den  $R_{25}$

In Abbildung 41 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ist zu erkennen, dass Temperaturen unterhalb von 1290 °C den Widerstand des PTCs um den bis zu 10-fachen Widerstand ansteigen lassen, während die Widerstände zwischen 1290 °C und

1320 °C nahezu konstant bleiben. Ein Temperaturdelta von 30 K ermöglicht später einen großen Spielraum für Versuche, um Krümmungen bzw. Wölbung des PTCs zu verringern.

Zudem wurde der Einfluss der Sinterhilfsmittel auf die elektrischen Eigenschaften untersucht. Für den Sintervorgang werden die PTCs in 16 Lagen und 12 Stapeln in Sinterkapseln platziert, wovon die oberste Lage mit jeweils mit einem geriffelten Zirkonoxidplättchen beschwert wurde, um die Krümmung der obersten Lage möglichst gering zu halten. Das  $ZrO_2$ -Plättchen versintert nicht mit dem PTC-Werkstoff, aber es kommt zu einer Widerstandserhöhung der obersten PTC-Lage. Herstellungsbedingt kommt es bei den Einzel-Plättchen zu einer hohen Dickenvarianz, weswegen im Rahmen dieses Arbeitspaketes nach Alternativen gesucht wurde. Die 12 Plättchen wurden durch eine einzelne 4,0 mm dicke Zirkonoxidplatte ersetzt, wodurch sich sowohl der Rüstaufwand für die Sinterkapsel reduzieren ließ, als auch die Streuung der  $R_{25}$ -Werte innerhalb der Sinterkapsel deutlich reduziert wurde (siehe Abbildung 42).

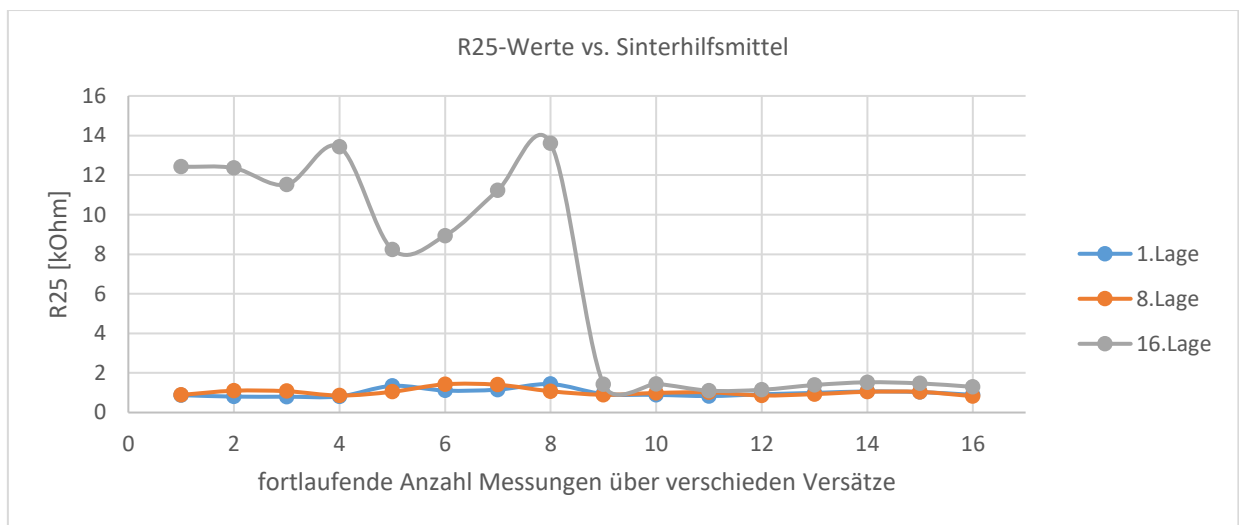


Abbildung 42: Vergleich der  $R_{25}$ -Werte nach Änderung des Sinterhilfsmittels (links 12 Plättchen, rechts 4,0 mm Platte)

Im nächsten Schritt sollen in dem AP Dilatometer Messungen an verschiedenen Versätzen durchgeführt werden, um das Schwindungsverhalten des Werkstoffs genauer zu untersuchen und um die Schwindungsphase zu beruhigen. Dies sollte letztendlich die Krümmung/Wölbung der Platten möglichst gering und beherrschbar halten. Anhand der Ergebnisse aus diesem Zeitraum und zusammen mit den Dilatometer Ergebnissen soll nachfolgend die Verteilung der Ober- und Unterhitze optimiert werden, um die Streuung des Widerstands weiter zu minimieren.

Im letzten Berichtszeitraum wurden zwei unterschiedliche Einflussfaktoren auf die elektrischen Eigenschaften hochohmiger PTCs untersucht. Zuerst wurde der Einfluss der Maximaltemperatur der Durchlauföfen bei konstanter Durchlaufzeit untersucht. Hierbei wurden die Widerstände von drei Versätzen mit gleicher Zusammensetzung (Nr. 3278, Nr. 3337, Nr. 3418) bei vier bzw. fünf Peak-Temperaturen verglichen. Zudem wurde der Einfluss der Sinterhilfsmittel auf die elektrischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind dem Zwischenbericht 2023 zu entnehmen.

Im Berichtsjahr 2024 wurde die Auswirkung des Herdraumdruckes (HRD) auf die elektrischen Eigenschaften des PTCs an zwei verschiedenen Rezepturen untersucht. Die wesentlichen Folgen an zwei ausgewählten Versätzen sind in Abbildung 43 dargestellt. Durch die Variation des Herdraumdruckes konnte maßgeblich auf den Leistungsindikator

$T_{Rmin}$  Einfluss genommen werden. Durch die Erhöhung des  $T_{Rmin}$  konnte die Leistung der PTCs respektive die Leistung der Heizer messbar gesteigert werden.

Muster-Nr.	HRD	Versatz 3525 (381)		Versatz 3542 (410)	
		TRmin(MIN)	TRmin (MAX)	TRmin(MIN)	TRmin (MAX)
3A4	-1,50 Pa	181 °C	184 °C	183 °C	186 °C
3A5	-0,20 Pa	182 °C	186 °C	185 °C	188 °C
3A6	0,30 Pa	186 °C	190 °C	190 °C	194 °C

Abbildung 43: Einfluss des Herdraumsdruckes auf  $T_{Rmin}$

### 2.3.3.2.EP Einfluss der Sinterparameter auf die mechanischen Eigenschaften

3,0 PM / Dez. 23 – Jan. 24; Mai 24 – Jun. 25

In diesem AP werden die Einflüsse unterschiedlichster Sinterbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften der PTC-Werkstoffe untersucht. Dabei werden die Abhängigkeiten zwischen Sinterparametern (Haltezeit bei Peaktemperatur, Peaktemperatur, Aufheiz- und Abkühlrate) und den sich ergebenden mechanischen Werkstoffeigenschaften in systematische Zusammenhänge gebracht.

Zu diesem Arbeitspakt sollen Untersuchungen zu wichtigen mechanischen Eigenschaften einer PTC-Keramik angestellt werden. Die mechanischen Eigenschaften einer PTC-Keramik sind zunächst von sekundärem Interesse. Die elektrische Funktionalität des Bauteils steht im Vordergrund. Die mechanischen Eigenschaften sind jedoch essenziell beim Verbau der keramischen Elemente. Es kommt regelmäßig zum Bruch durch die einwirkende, mechanische Belastung. Um grundlegende Informationen zu den mechanischen Eigenschaften zu erhalten, wurden Versuche zur Bruchfestigkeit geplant. Zudem wurden die Sinterparameter variiert, um deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu ergründen. Es zeigte sich in erster Betrachtung, dass nur ein enges Prozessfenster zur Verfügung steht, in dem die primären elektrischen Eigenschaften erreicht werden können. Durch Variation der Rezeptur können die maßgeblichen Prozessparameter verschoben werden, sodass auch die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in Betracht gezogen werden können.

Für initiale Versuche wurde ein Versatz aus der Serienproduktion gewählt. Die Grünlinge wurden unmittelbar nach dem Pressen separiert und im Technikum unter definierten Bedingungen gesintert. Wegen der Übertragbarkeit auf die Serienöfen, welche ausschließlich Plattenschuböfen sind, wurden die Aufheiz- und Abkühlraten nicht berücksichtigt, da diese aufgrund des technischen Aufbaus der Öfen nur in engen Grenzen variiert werden können. Die Gründichte wurde in diesem Versuch nicht berücksichtigt. Es wurden lediglich die Peaktemperatur und die Haltezeit bei dieser verändert. Bei jedem Sinter-Setup wurden 100 gesinterte Platten erzeugt. Es wurden sowohl geschliffene Keramiken als auch solche im „as-fired“ Zustand im 3-Punkt-Biegeversuch gebrochen. Dafür wurde eine einfache Einspannung mit drei Festlagern verwendet, wobei die Auflagepunkte abgerundet sind. Im as-fired Zustand wurden die Peaktemperaturen von 1300 °C bis 1340 °C in 20 K Schritten bei gleichbleibender Haltezeit geändert und bei 1320 °C die Haltezeiten zwischen 20 min und 30 min in 5 min Schritten variiert. Die Ergebnisse der 5 Versuchspunkte sind in Abbildung 44 dargestellt. Es zeigten sich stets lineare Zusammenhänge. Dies lässt sich in Bezug auf das Kapitel 2.3.3.3. durch den

zunehmenden Porenabbau in Folge der fortschreitenden Korngrenz- und Volumendiffusion erklären. Dabei war der Anstieg über die Haltezeit mit  $m = 3,9 \text{ MPa je min}$  leicht höher im Vergleich zum Anstieg über die Temperatur mit  $m = 3,5 \text{ MPa je K}$ . Dem ist allerdings nicht allzu viel Gewicht zuzuschreiben, da der Weibullmodul mit etwa 4,1 im Mittel auf eine sehr breite Streuung hinweist.

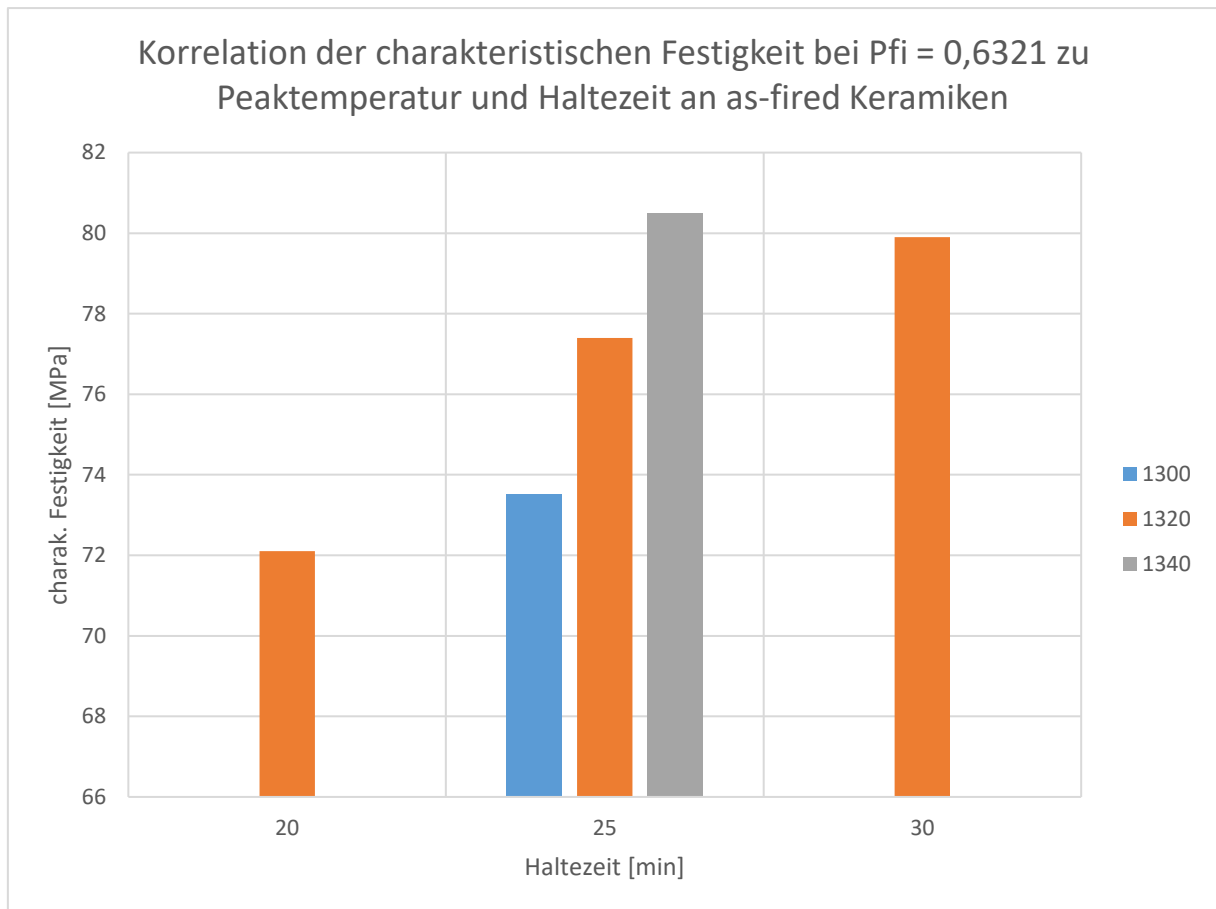


Abbildung 44: Korrelation der charakteristischen Festigkeit bei  $P_{fi} = 0,6321$  zu Peaktemperatur und Haltezeit an as-fired Keramiken

Im Gegensatz hierzu lassen sich bei den geschliffenen Keramiken keine logischen Korrelationen ableiten, wie Abbildung 45 zeigt. Einzig ein grundsätzlich höheres Niveau der charakteristischen Festigkeit von etwa 114 MPa im Mittel im Vergleich zu 77 MPa ist feststellbar. Dies lässt sich wie folgt erklären. Die ungeschliffene Keramik ist nicht ideal eben, sodass während des 3-Punkt-Biegeversuchs Torsionsspannungen eingetragen werden und somit die aufgenommene Bruchspannung niedriger erscheinen lässt. Außerdem werden durch den Schleifprozess grobe Oberflächendefekte, die als Rissinitiationsstelle fungieren, abgetragen. Gleichzeitig hinterlässt das gebundene Schleifkorn feine Schleifspuren, Rillen, von denen aus Risse entspringen können. Auch in dieser Messreihe indiziert der Weibullmodul mit etwa 6,0 im Mittel relativ breit streuende Einzelmesswerte. Hauptgrund in dem höheren Weibullmodul der geschliffenen Platten im Vergleich zu den as-fired Proben wird in dem Mangel an zusätzlicher Torsionsspannung gesehen.

Abschließend kann eine eindeutige Handlungsempfehlung nur in ganzheitlicher Betrachtung mit den Veränderungen der tatsächlichen Produktionskosten durch Anpassung der Sinterparameter und den damit einhergehenden Stromkosten sowie den dadurch erforderlichen Rezepturanpassungen, welche im Wesentlichen nur durch relativ

teure Dotanten (vor allem seltene Erden) erzielt werden kann, ausgesprochen werden. Rein aus fachlicher Sicht wird der Weg als positiv bewertet.

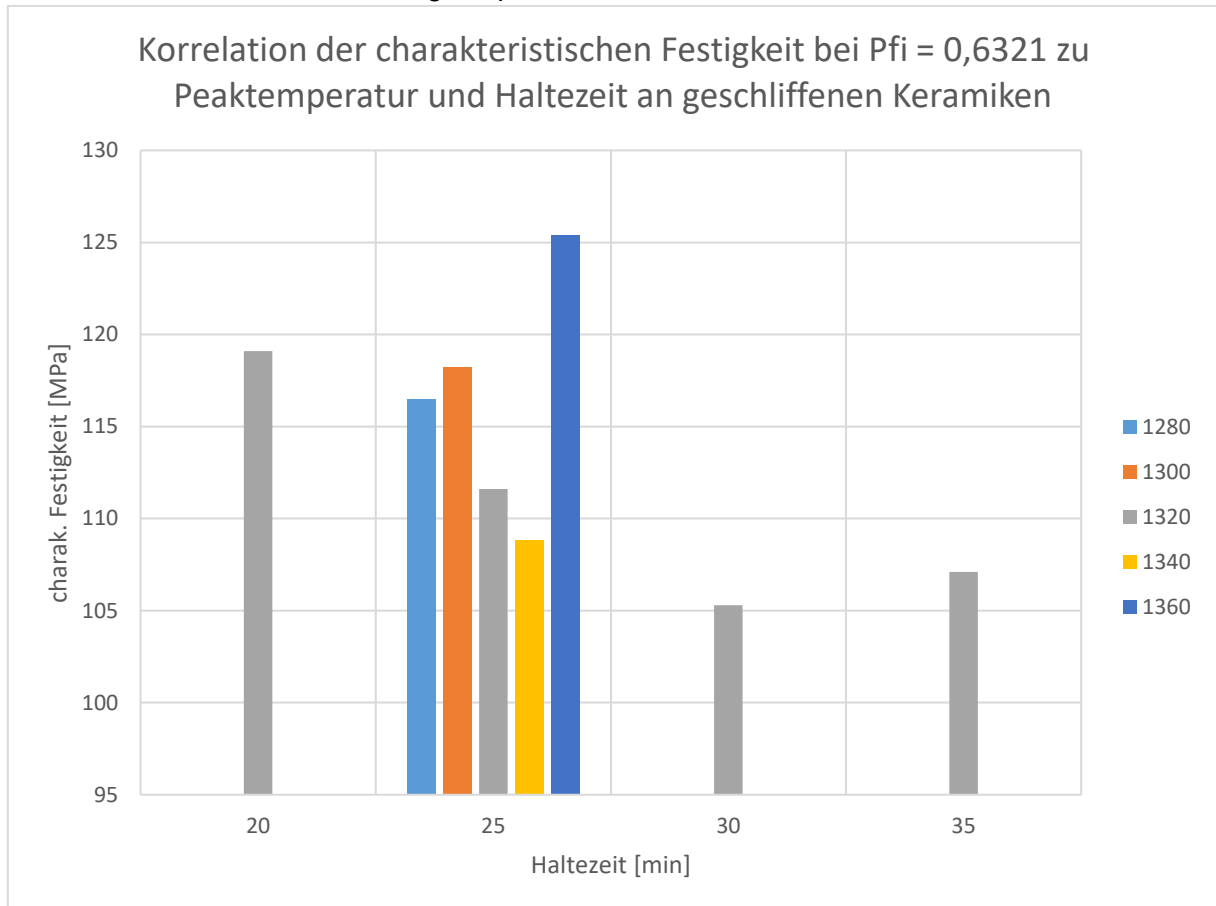


Abbildung 45: Korrelation der charakteristischen Festigkeit bei  $P_{fi} = 0,6321$  zu Peaktemperatur und Haltezeit an geschliffenen Keramiken

### 2.3.3.3.EP Einfluss der Korngröße auf das Schwindungsverhalten

3,4 PM / Jun. 23 – Apr. 24; Aug. 24 – Apr. 25

In diesem Arbeitspaket werden die gewonnenen Pulver aus AP 2.1.5.3 und AP 2.1.5.4 nach dem Sinterprozess auf deren Schwindungsverhalten hin untersucht. Ziel des AP ist es die Schwindung anhand der aus den Arbeitspaketen gewonnenen Erkenntnisse abschätzen zu können und den Einfluss der Korngröße auf die tatsächliche Schwindung während des Sinterprozesses zu bestimmen.

Die Herstellung maßhaltiger Keramiken ist die Basis für den Entfall von Konfektionierungsprozessen und den damit verbundenen Kosten, was vor allem bei Großserien und Massenfertigung besonders attraktiv ist. Dazu gilt es das Schwindungsverhalten gegenüber verschiedenen Prozessparametern zu untersuchen. Wesentliche bekannte Parameter aus dem Lehrbuch sind Primärkorngröße, Sintertemperatur und Grenzflächenspannung. Außerdem spielen noch der Diffusionskoeffizient, die Dicke der Diffusionsschicht und das Atomvolumen eine Rolle. Produktionsbegleitend lassen sich lediglich Korngröße und Sintertemperatur kostengünstig ermitteln. Darüber hinaus kann beim Pressen die Gründichte variiert werden, was einen Einfluss auf die Grenzflächenspannung hat. Einen weiteren Beitrag zur

Grenzflächenspannung kann die Sinteratmosphäre leisten. Diese wurde in diesem Projekt nicht willentlich manipuliert und stets unter umgebungsatmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Aufgrund der Umstellung des Messsystems zur Partikelgröße konnten lediglich 73 Versätze aus der Produktion analysiert werden. Davon fielen 26 Versätze mit einem unerwartet und deutlich überhöhten d90 Wert auf.

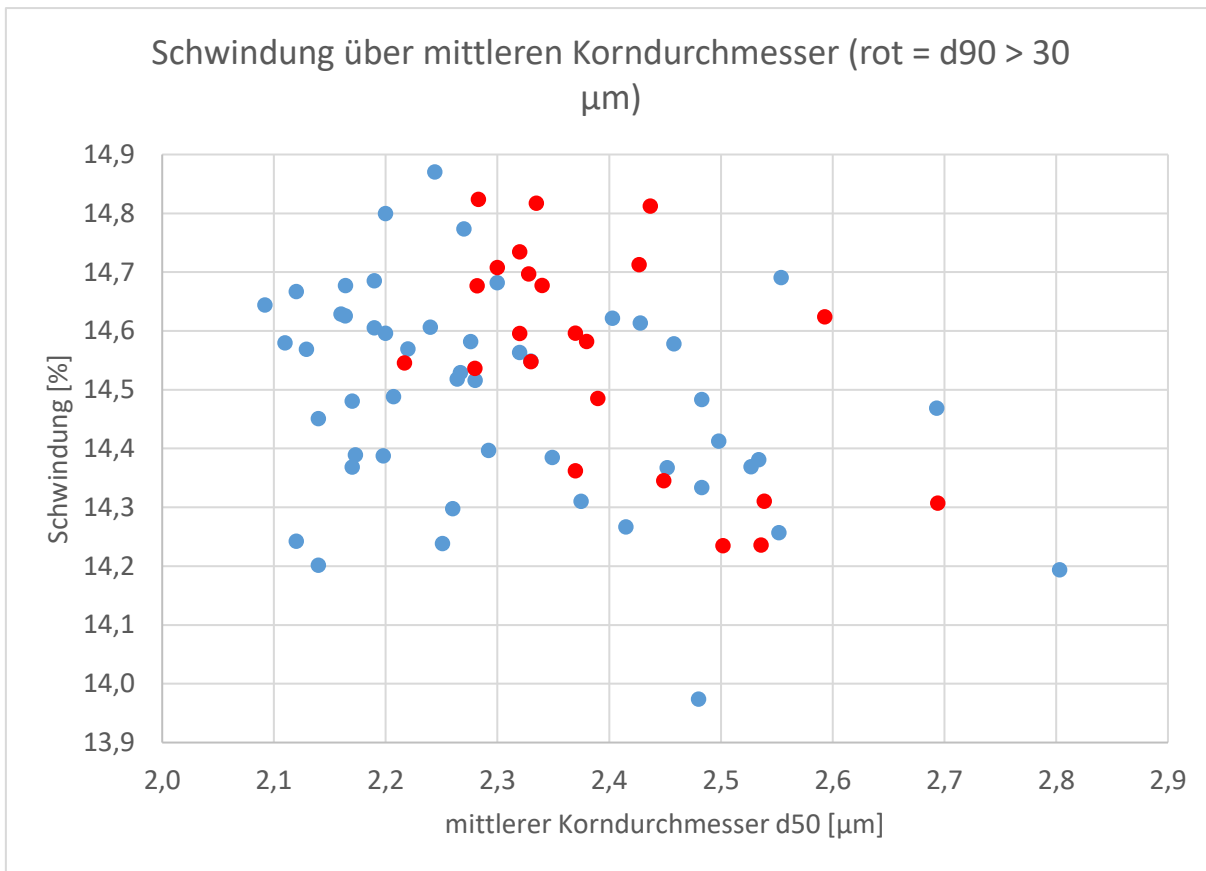


Abbildung 46: Schwindung gegen mittleren Korndurchmesser der 73 untersuchten Versätze. Die Versätze mit überhöhtem d90 Wert sind in rot dargestellt.

Bei der ersten Gegenüberstellung der 73 Versätze zeigte sich keine Korrelation. Dies änderte sich nicht nach dem Hervorheben der 26 Versätze mit Überkorn. Der Einfluss von weiteren Parametern ist naheliegend.

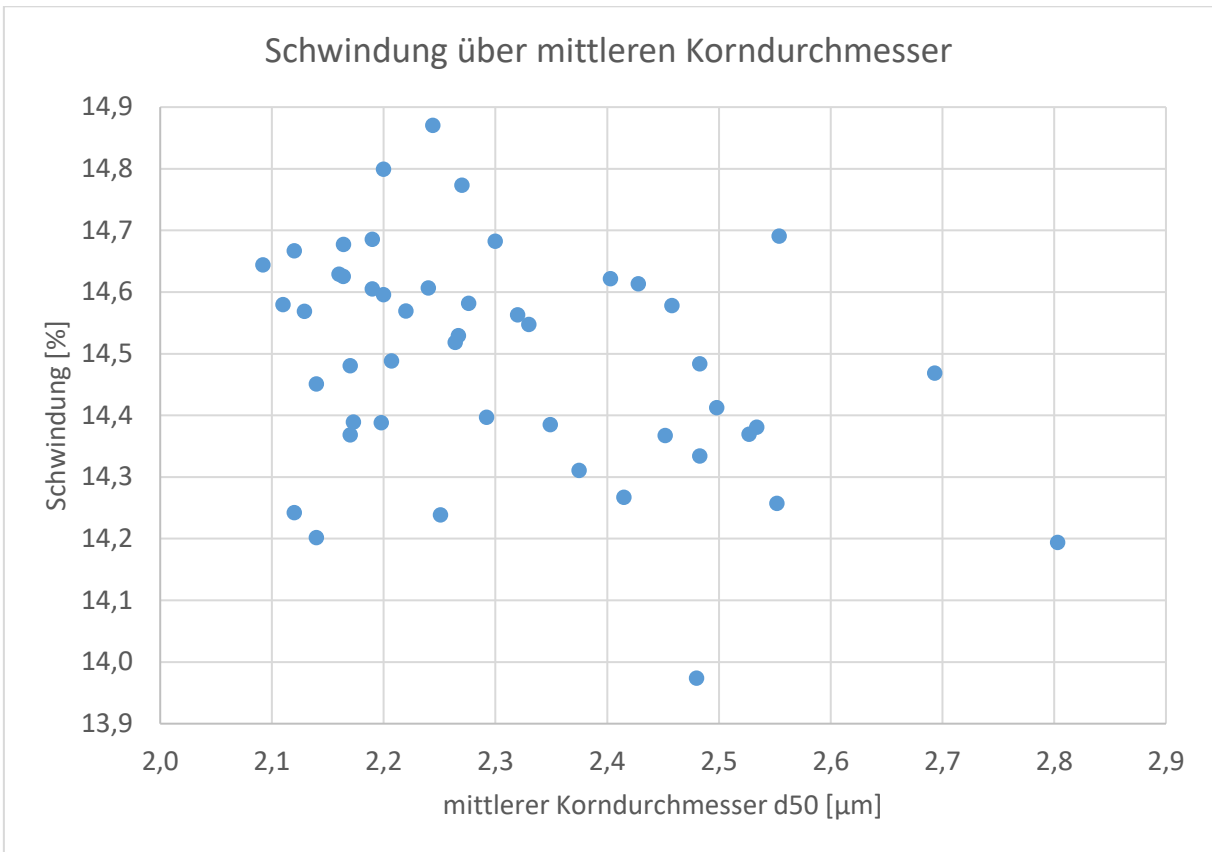


Abbildung 47: Schwindung gegen mittleren Korndurchmesser ohne Versätze mit Überkorn

Zur besseren Darstellung wurden in Abbildung 47 die 26 Versätze mit Überkorn weggelassen.

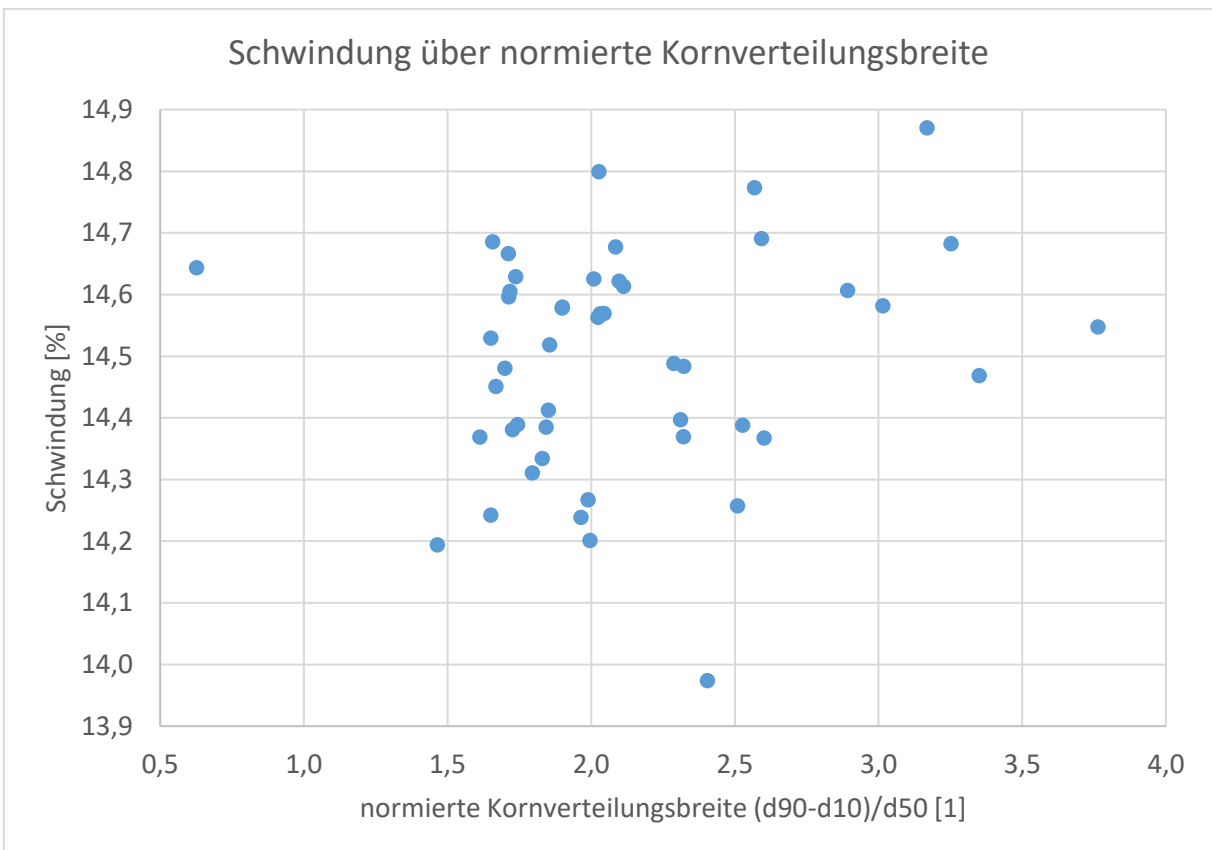


Abbildung 48: Schwindung über normierte Kornverteilungsbreite

In der nächsten Stufe wurde die Kornverteilungsbreite über den mittleren Korndurchmesser d50 normiert. Hierbei kann eine linear steigende Tendenz bei starker Streuung der Einzelwerte interpretiert werden. Die Streuung suggeriert das Vorhandensein weiterer einflussreicher Parameter.

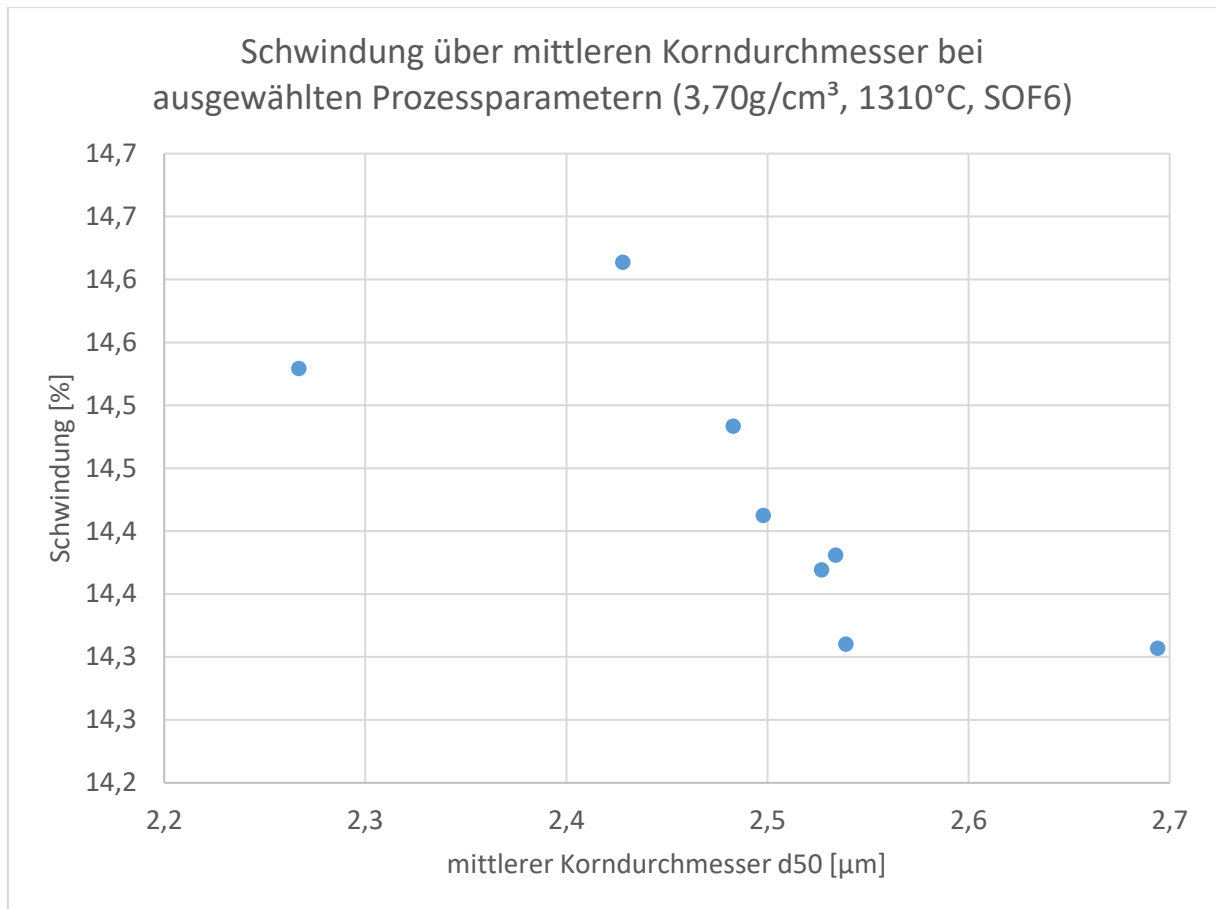


Abbildung 49: Schwindung über mittleren Korndurchmesser bei ausgewählten Prozessparametern

Werden nun einige Prozessparameter fixiert, wie hier zum Beispiel bei einer Peaktemperatur von 1310 °C und dem Sinteraggregat SOF6 (siehe Abbildung 49), zeigt sich bis auf 2 Ausreißer deutlich eine linear fallende Abhängigkeit. Dies lässt sich über die freie Energie erklären, die in Pulvern mit größeren Partikeln, also mit geringerem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, geringer ist.

Bei anderen Parameterkombinationen war entweder die Datenlage statistisch nicht ausreichend oder eine Korrelation nicht hinreichend erkennbar.

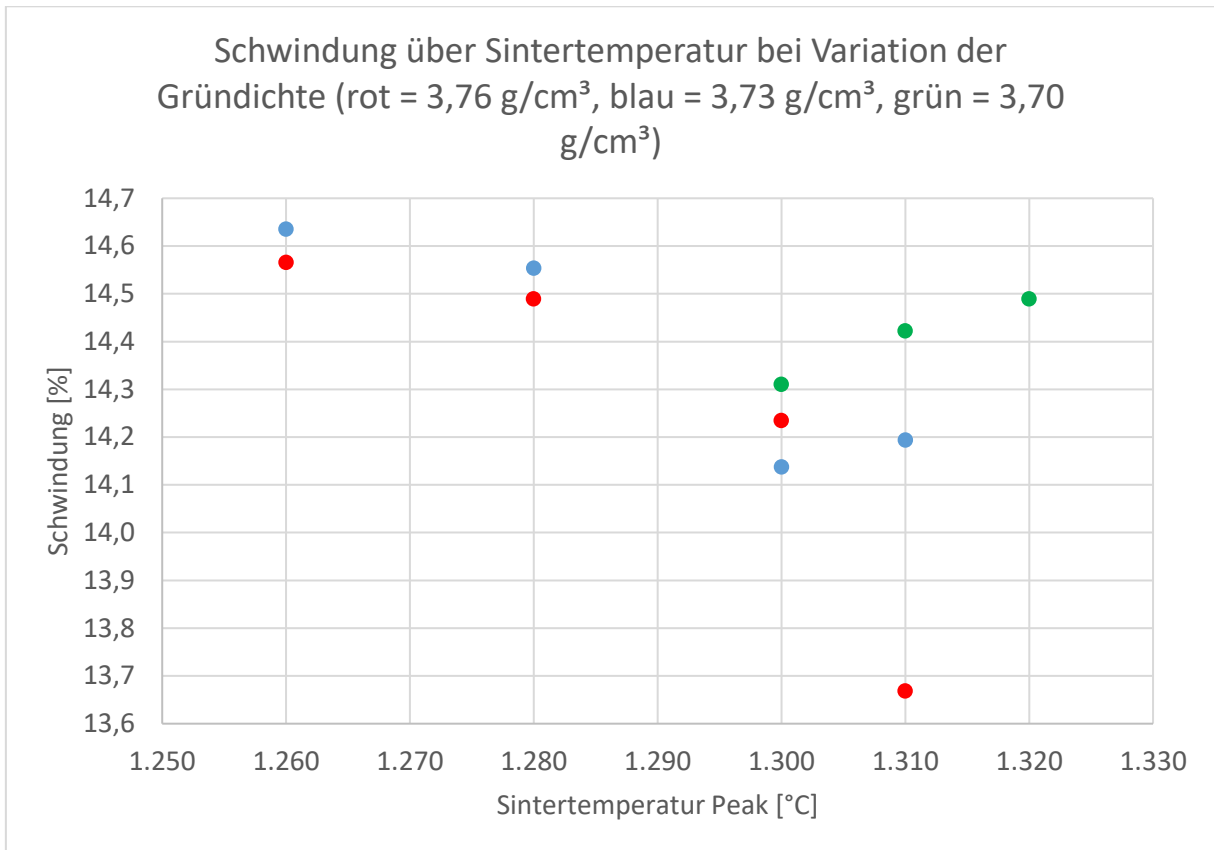


Abbildung 50: Schwindung über Sintertemperatur bei Variation der Gründichte

Bei weiterer Gegenüberstellung von Schwindung zu Peaktemperatur beim Sintern, kategorisiert nach Gründichte (siehe Abbildung 50), zeigten deutliche Zusammenhänge. Die Schwindung sank bei zunehmender Gründichte und gleichbleibender Peaktemperatur, was allerdings nur bei 1300 °C eine Ausnahme fand. Mit zunehmender Sintertemperatur sank die Schwindung bei höhere Gründichte, nahm jedoch bei geringerer Gründichte erwartungsgemäß zu. Bei der mittleren Gründichte war zunächst bis 1300 °C eine Abnahme der Schwindung zu erkennen. Mit Sinterungen bei höherer Temperatur lag die Schwindung wieder auf höherem Niveau. Die sinkende Schwindung kann durch die Auskristallisation der Glasphase und der damit verbundenen Volumenzunahme erklärt werden. Dabei wandelt sich das eingebrachte SiO<sub>2</sub> in die Fresnoit-Phase (Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) um. Zusätzlich führt die steigende Gründichte zu einer Zunahme innerer mechanischer Spannung, was zu einer Begünstigung der Schwindung führen soll, sich jedoch nicht in den vorhandenen Daten sichtbar widerspiegelt. Der weitere Temperaturanstieg sorgt für eine Verbesserung der Korngrenz- und Volumendiffusion und damit einhergehenden weiteren Porenabbau, was sich bei Versätzen mit niedriger Gründichte, sowie bei mittlerer Dichte mit Temperaturen ab 1300 °C zeigte.

Die gewonnenen Erkenntnisse bieten einen direkten Mehrwert für die industrielle Fertigung:

- **Optimierung der Sinterparameter:** Die klare Abhängigkeit der Schwindung von Gründichte und Peaktemperatur ermöglicht eine gezielte Einstellung der Sinterkurven, um Maßhaltigkeit und Formstabilität zu verbessern.

- **Qualitätssteigerung:** Durch die gezielte Steuerung der Glasphasenbildung (Fresnoit) kann die Mikrostruktur gezielt beeinflusst und die mechanische Stabilität der Bauteile erhöht werden.
- **Prozesssicherheit:** Das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Dichte, Temperatur und Schwindung reduziert das Risiko ungewollter Maßabweichungen und minimiert Ausschuss.
- **Energie- und Kosteneffizienz:** Die Identifikation optimaler Temperaturbereiche erlaubt eine Reduzierung der Sinterzeiten oder -temperaturen, ohne die Produktqualität zu beeinträchtigen, was Energie- und Betriebskosten senkt.
- **Skalierbarkeit:** Die Ergebnisse sind direkt auf großtechnische Produktionsprozesse übertragbar und unterstützen eine reproduzierbare Serienfertigung mit konstant hoher Qualität.

Damit tragen die Untersuchungen sowohl zur technologischen Robustheit als auch zur wirtschaftlichen Wettbewerbsfähigkeit bei, indem sie eine präzise Prozessführung, geringere Fertigungskosten und eine höhere Ausbeute ermöglichen.

#### 2.4.4.1.EP Untersuchung zur Metallisierung und Kontaktierung bleifreier PTC-Bauelemente

1,2 PM / Sep. 24 – Mai 25

Ein gemeinsames Ziel innerhalb des Verbundprojektes war es, einen bleifreie Alternative zu herkömmlichen, bleihaltigen PTC Keramiken zu entwickeln. Neben der Keramik, mussten dementsprechend auch die Pasten bleifrei sein. In AP 2.2.6.3 bis AP 2.2.6.6 wurde bereits auf bleifreie Alternativen für die aktuell genutzte, bleihaltige Al-Paste eingegangen. Ziel dieses Arbeitspaketes war unter anderem die Funktionalität eines bleifreien PTC Keramik-Pasten Systems genauer zu beleuchten.

In Zusammenarbeit mit der Ernst-Abbe Hochschule Jena wurden bleifreie PTCs mit bleifreier Paste versehen und eingebrannt. Ziel war es, die Übergangswiderstände zwischen PTC Substrat und Siebdruckpaste so gering wie möglich zu halten. Erwartet wurde eine ähnlich gute Anbindung, wie sie bereits für bleihaltige Substrate und bleihaltige Al-Siebdruckpasten erfolgt.

Die so hergestellten Demonstratoren wurden bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur vermessen. Zusätzlich wurden Messungen im belasteten Zustand durchgeführt. Initial wurden vergleichbare Ergebnisse für den  $R_{25}$ , sowie für den Einschaltstrom  $I_{ein}$  und die resultierende Oberflächentemperatur erreicht. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Anbindung der verwendeten Kombination aus bleifreiem Substrat und bleifreier Siebdruckpaste vergleichbare Anbindungsmechanismen aufweist.

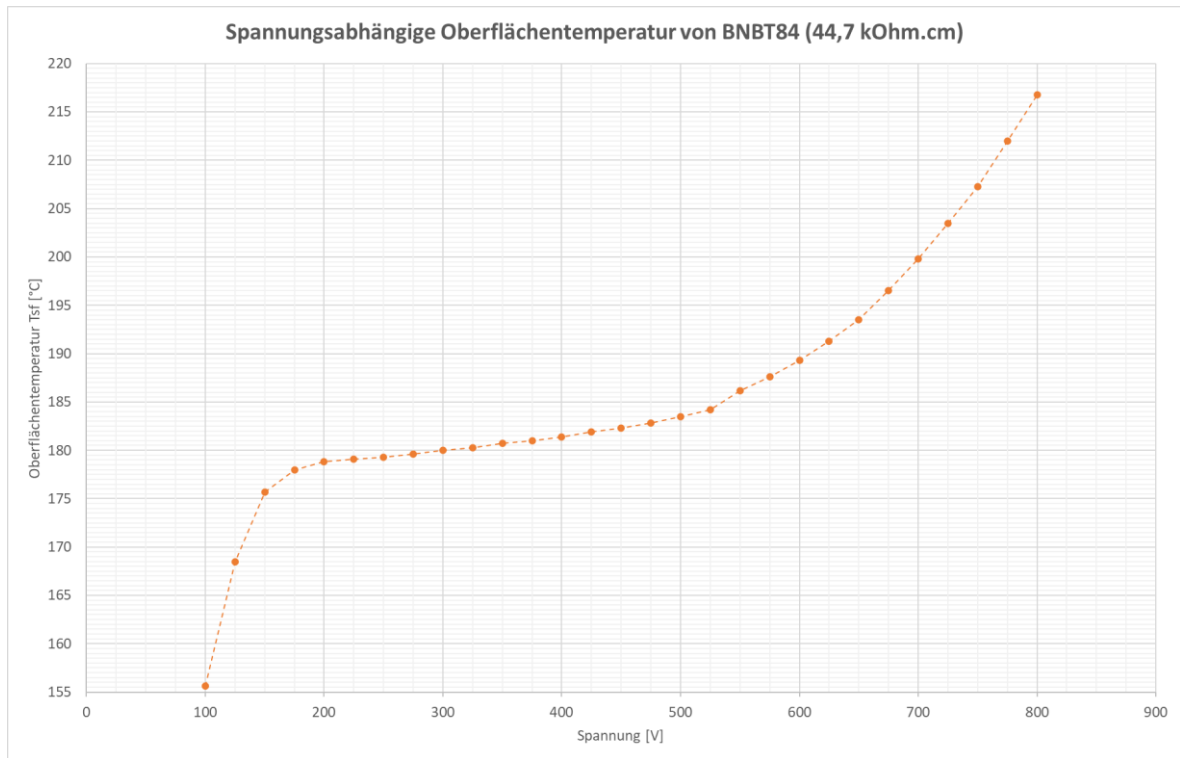


Abbildung 51: Spannungsabhängige Messung der Oberflächentemperatur eines bleifreien PTCs mit bleifreier Siebdruckpaste

In Abbildung 51 ist die Messung der Oberflächentemperatur eines bleifreien PTCs mit variierender angelegter Spannung dargestellt. Im Bereich zwischen 150 V und 500 V zeigt sich in annähernd lineares Verhältnis zwischen angelegter Spannung und resultierender Oberflächentemperatur. In diesem Spannungsbereich zeigt der vollständig bleifreie Demonstrator bereits Eigenschaften, die für eine Anwendung als Heizelement ausreichend sind.

Im weiteren Versuchsverlauf konnten die Ergebnisse reproduziert werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung völlig bleifreier, nutzbarer PTC-Keramiken durchaus möglich und sehr vielversprechend ist. An dieser Stelle kann mit weiterer Forschung angeknüpft werden.

#### 2.5.5.1.EP Etablierung einer Messmethodik zur Pulverrheologie

2,1PM / Dez. 22 – Mär. 22; Aug. 24 – Jun. 25

Ziel des AP ist es, eine Pulverschierzelle zur Charakterisierung von Pulvern als Wareneingangsprüfung zu etablieren und Pulver anhand des Fließverhaltens zu bewerten. Das Fließverhalten von Pulvern hat einen entscheidenden Einfluss auf die Verarbeitung dieser im großtechnischen Maßstab.

Im Zwischenbericht 2024 wurde dargelegt, dass eine Bewertung der Pressgranulate aufgrund hoher aufzubringender Spannungen und einer sehr guten Fließfähigkeit problematisch ist. Aus diesem Grund wurde der Schwerpunkt der Arbeiten auf die Bewertung von Rohstoffpulvern gelegt und soll am Beispiel des  $\text{TiO}_2$  aufgezeigt werden.

An fünf verschiedenen Chargen  $\text{TiO}_2$  von Venator und Toho wurden je zwei Messungen pro Charge mit dem Standardprogramm am Anton Paar C320 Rheometer durchgeführt.

Dieses Programm misst mit 3, 6 und 9 kPa als Anscherschubspannung jeweils drei Zyklen An- und Abscheren.

Aus diesen Messungen wurden die Mohr'schen Spannungskreise erstellt und Druckfestigkeit  $\sigma_c$ , Verfestigungsspannung  $\sigma_1$ , Fließfähigkeit  $f_{fc}$ , und der innerer Reibungswinkel des stationären Fließens  $\varphi_{sf}$  bestimmt.

Die Auswertung erfolgt bezogen auf die Verfestigungsspannung, um den Bezug auf die im TiO<sub>2</sub> vorliegende tatsächliche Belastung darzustellen.

Ergebnisse:

Abbildung 52 zeigt die Druckfestigkeit in Abhängigkeit der Verfestigungsspannung.

Bei gleicher angelegter Anschersubspannung ist die Verfestigungsspannung bei Toho-TiO<sub>2</sub> geringer als bei Venator-TiO<sub>2</sub>. Die Medianwerte des Venator-TiO<sub>2</sub> zeigen mit steigenden Anscherspannungen eine Tendenz zur Nichtlinearität. Abbildung 53 zeigt die Einzelmesswerte. Je höher die Anscherspannung liegt, desto geringer wird die Streuung der Messwerte. Toho-TiO<sub>2</sub> streut besonders bei höheren Anscherspannungen weniger, was für homogenere Pulver spricht.

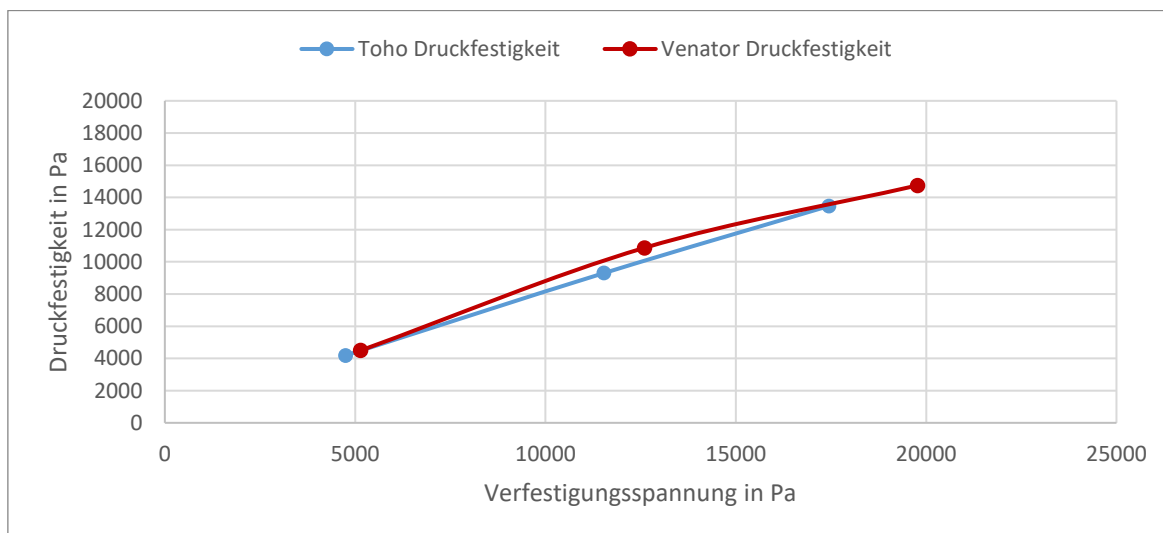


Abbildung 52: Druckfestigkeit  $\sigma_c$  über Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  der TiO<sub>2</sub>-Qualitäten Toho HT0514 und Venator TRHP2, gemessen bei den drei Vorbelastungen 3, 6 und 9 kPa: Darstellung der Medianwerte

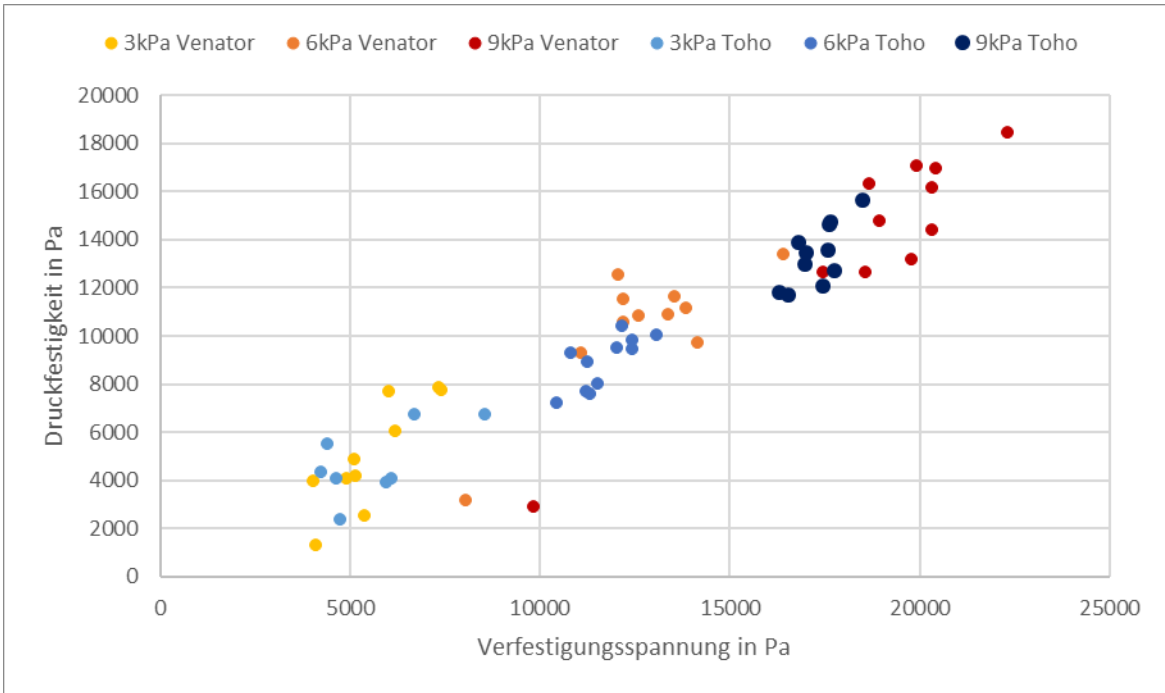


Abbildung 53: Druckfestigkeit  $\sigma_c$  über Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  der  $TiO_2$ -Qualitäten Toho HT0514 und Venator TRHP2, gemessen bei den drei Vorbelastungen 3, 6 und 9 kPa: Darstellung der einzelnen Messpunkte

Die Fließfunktion ist die Druckfestigkeit  $\sigma_c$  in Abhängigkeit der Verfestigungsspannung  $\sigma_1$ , als charakteristische Kennzahl für die Fließfähigkeit wird das Verhältnis

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c}$$

definiert. Je größer  $ff_c$  ist, desto leichter ist ein Schüttgut zum Fließen zu bringen. Ein Wert unter 1 gilt als nicht fließend, einer zwischen 1 und 2 als sehr kohäsiv, zwischen 2 und 4 als kohäsiv, zwischen 4 und 10 als leicht fließend und über 10 als frei fließend.

Beide  $TiO_2$ -Qualitäten weisen Fließfähigkeiten im sehr kohäsiven Bereich auf. Bei niedrigen Verfestigungsspannungen liegen einige Messpunkte sogar im nicht fließenden Bereich.

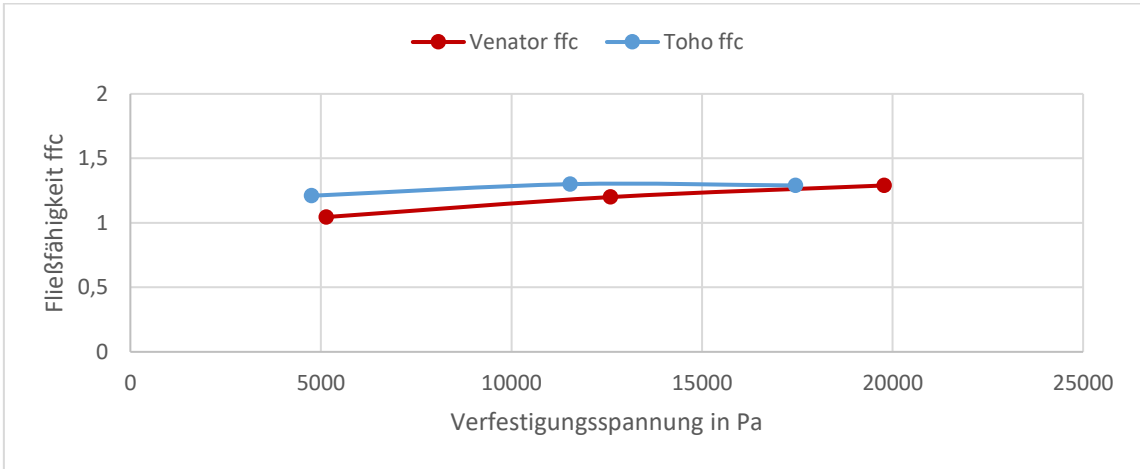


Abbildung 54: Fließfähigkeit  $ff_c$  über Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  der  $TiO_2$ -Qualitäten Toho HT0514 und Venator TRHP2, gemessen bei den drei Vorbelastungen 3, 6 und 9 kPa: Darstellung der Medianwerte

Das TiO<sub>2</sub> von Venator zeigt im Median einen leichten Anstieg der Fließfähigkeit mit der Verfestigungsspannung, wird unter Belastung also etwas fließfähiger. Das TiO<sub>2</sub> von Venator zeigt eine nahezu konstante Fließfähigkeit auf. Beide Kurven sind in Abbildung 54 dargestellt.

Den inneren Reibungswinkel des stationären Fließens  $\varphi_{sf}$  bestimmt man über das Verhältnis von Schub- und Normalspannung im Anscherpunkt:

$$\varphi_{sf} = \arctan \frac{\tau_{an}}{\sigma_{an}}$$

In der Praxis ergibt sich aus diesem Winkel der steilste Haufen, der bei der vorliegenden Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  mit diesem Schüttgut herstellbar ist. Je Größer der Winkel wird desto höher sind die Bindungskräfte zwischen den Pulverpartikeln.

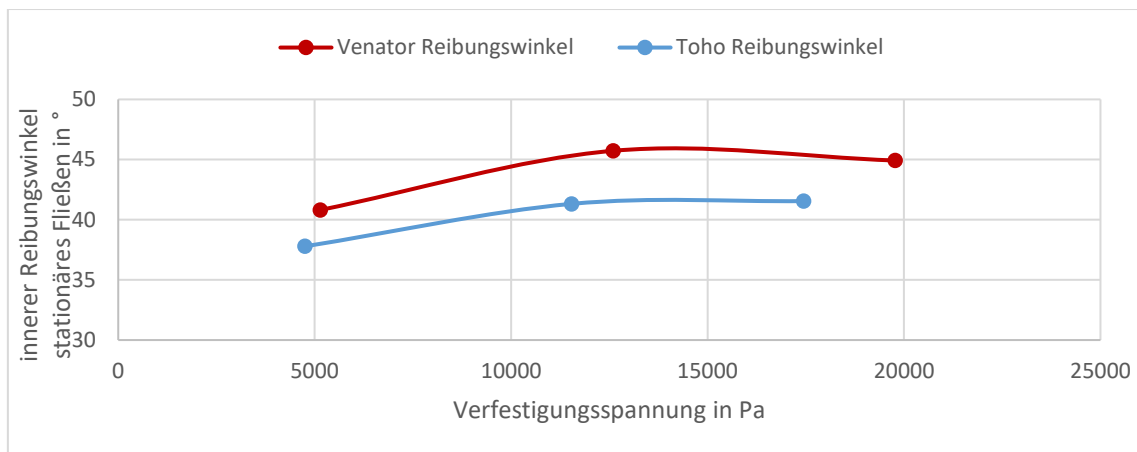


Abbildung 55: Innerer Reibungswinkel am Anscherpunkt  $\varphi_{sf}$  über Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  der TiO<sub>2</sub>-Qualitäten Toho HT0514 und Venator TRHP2, gemessen bei den drei Vorbelastungen 3, 6 und 9 kPa: Darstellung der Medianwerte

Der innere Reibungswinkel des stetigen Fließens  $\varphi_{sf}$  nimmt bei beiden Materialien im Median von 3 kPa auf 6 kPa Anscherschubspannung zu und bleibt dann bei 9 kPa Anscherschubspannung konstant. Mit dem Titan von Venator ergeben sich steilere Winkel. Siehe Abbildung 55.

Interpretation der Ergebnisse:

Die Messungen zeigen, dass eine Verarbeitung des Venator Titans voraussichtlich anspruchsvoller ist, als eine Verarbeitung des Toho Titans. Höhere Druckfestigkeiten, geringere Fließfähigkeit und ein steilerer Reibungswinkel des stationären Fließens untermauern diese Aussage. Messungen bei höheren Anscherschubspannungen ergeben geringere Streuungen und lassen eine bessere Unterscheidung der Pulver zu. Das Standardprogramm soll dazu verändert werden. Weitere Messungen sollen für TiO<sub>2</sub> bei den Anscherschubspannungen 6 kPa, 9 kPa, 12 kPa und 15 kPa durchgeführt werden, um den Kennwertverlauf in den höheren Verfestigungsspannungsbereichen abzubilden. Um den im Dosiersystem vorliegenden Verfestigungsfall konkret abzubilden, soll für alle Rohstoffe bei Anscherschubspannungen gemessen werden, dies sich aus dem Gewicht des Materials bei voller Beladung des jeweiligen Silos und zwei beziehungsweise einem Drittel dieses Gewichts ergeben.

Diese Belastung berechnet sich folgendermaßen:

Kraft, die das Gewicht des Materials ausübt:

$$F = m_{\text{Rohstoff}} * 9,81 \frac{m}{s^2}$$

Aus dieser Kraft kann dann die durch das Gewicht ausgeübte Normalspannung berechnet werden:

$$\sigma_{\text{Normal}} = \frac{F_{\text{Rohstoff}}}{A_{\text{Siloquerschnitt}}}$$

Fazit und voraussichtlicher Nutzen:

Die Bewertung von Rohstoffen mittels Messungen von Pulverrheologischen Kenngrößen konnte am Beispiel des Titandioxid-Pulvers zweier Hersteller erprobt werden. Es zeigt sich, dass Voraussagen über die Verarbeitbarkeit und Homogenität gemacht werden können. Regelmäßige Messungen können in Verbindung mit Informationen aus der Fertigung zu einer Datenbasis führen, die eine Wareneingangsprüfung ermöglicht.

#### 2.5.5.2.EP Spezifische Oberfläche als Indikator für den Umsetzungsgrad

Nach einigen initialen Versuchen innerhalb dieses Arbeitspaketes wurde festgestellt, dass die BET weniger aussagekräftig als die Titrationsmethode ist. Die BET-Oberfläche reagiert nicht auf Maschinenfehler, die eine Erhöhung der Restcarbonat- und Restoxidgehalte verursachen. Nach ausreichender Beurteilung der Daten und Ergebnisse, lässt sich abschließend sagen, dass die Messungenauigkeit der Methodik zu groß ist, um zur Beurteilung der vollständigen Umsetzung genutzt werden. Daher wurde dieses Arbeitspaket beendet.

## Abbildungsverzeichnis:

ABBILDUNG 1: DARSTELLUNG EINER R-T-KENNLINIE EINES PTCs MIT $R_{\min}$ ALS MINIMALER WIDERSTAND UND $R_{\max}$ ALS MAXIMALER WIDERSTAND DER FUNKTION .....	3
ABBILDUNG 2: VARIATION DER DONATOR- BZW. AKZEPTORDOTIERUNG .....	5
ABBILDUNG 3: CARR-INDEX DES ERSTEN VERSATZES.....	8
ABBILDUNG 4: KRAFT – SPALTABSTANDSKURVEN SILO 1 45 KPA-SPANNUNG GRÜNE KURVE ENTSPRICHT MESSWERT 3 (1,12); HELLBLAU MESSWERT 2 (0,12) IN ABBILDUNG 3 .....	8
ABBILDUNG 5: REM-AUFNAHMEN DER PRESSGRANULATE AUS SILO 1 (LINKS) UNS SILO 2 (RECHTS).....	9
ABBILDUNG 6: HOHLE GRANALIE MIT GROßEM VOLUMEN IM SILO 1.....	9
ABBILDUNG 7: R-T KENNLINIE AUSGEWÄHLTER VERSÄTZE MIT VARIIERENDEM BI-GEHALTEN.....	14
ABBILDUNG 8: REM-AUFNAHME DER KORNSTRUKTUR VON LI. EBERSPÄCHER UND RE. MITBEWERBER.....	19
ABBILDUNG 9: $R_{25}$ – WERTE DER SPANNUNGSBELASTETEN PROBEN .....	23
ABBILDUNG 10 EINSCHALTSTROM UND ÄNDERUNG DES EINSCHALTSTROMS VOR UND NACH DEM SCHALTTEST BEI 350V UND 510V; DIE BLAUEN PUNKTE STELLEN REFERENZPROBEN MIT DER AKTUELL VERWENDETEN AL-PASTE DAR .....	23
ABBILDUNG 11: PROBE VOR UND NACH DEM SCHALTTEST. DIE KONTAKTIERUNG ERFOLGTE ÜBERWIEGEND AM RAND DER PROBEN.....	24
ABBILDUNG 12: OBERFLÄCHE GETROCKNETE SCHICHT 1MM ABSPR. ....	25
ABBILDUNG 13: OBERFLÄCHE GETROCKNETE SCHICHT 2,5MM ABSPR. ....	26
ABBILDUNG 14: 3D OBERFLÄCHEN UNTERSCHIEDLICH GETROCKNETER PROBEN / STRUKTURBESTIMMEND SIND WAHRSCHEINLICH DIE SIEBDRUCKMASCHEN UND DIE SUBSTRATOBERFLÄCHE.....	27
ABBILDUNG 15: TOPOGRAPHIE DER OBERFLÄCHE GEBRANNT 0 MIN NIVELLIERZEIT (OBEN) UND 10 MIN NIVELLIERZEIT BEI 50 °C (UNTEN) .....	28
ABBILDUNG 16: VERDÜNNUNGSREIHE VISKOSITÄT .....	30
ABBILDUNG 17: TACK-VERSUCHE VERDÜNNUNGSREIHE .....	31
ABBILDUNG 18: OBERFLÄCHENTOPOGRAFIE PROBE 1 .....	32
ABBILDUNG 19 EINZEL PROFILLINIEN DER VARIANTEN 0WT% UND 10 WT%.....	33
ABBILDUNG 20: POLFIGUREN .....	33
ABBILDUNG 21 : SELBSTGEBAUTER MESSSTAND ZUR ERMITTLUNG DES SPEZIFISCHEN WIDERSTANDES.....	35
ABBILDUNG 22: SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER ELEKTRODE .....	35
ABBILDUNG 23: VERGLEICH DER $R_{25}$ WERTE VON SINTERLING (INGA) UND PTC MIT (AL) ELEKTRODE.....	36
ABBILDUNG 24: OBERFLÄCHE DER PROBE FÜR 850 °C EINBRENNTEMPERATUR.....	36
ABBILDUNG 25: TG DER AL-PASTE: BLAU -MAXIMAL; GRÜN – NOMINAL; ROT – MINIMAL .....	37
ABBILDUNG 26 REM-AUFNAHME GESCHLIFFENE PTC-OBERFLÄCHE X500 .....	38
ABBILDUNG 27: KOMPAKTIERTE PARTIKEL IN EINER SCHLEIFRIEFE, ANGRENZEND BRUCHFLÄCHEN.....	38
ABBILDUNG 28: GLEICHE STELLE NACH DEM EINBRENNEN, DIE SCHLEIFPARTIKEL SIND VERSINTERT UND BILDEN EINE ZWISCHENSCHICHT.....	38
ABBILDUNG 29: MIKROSKOP-, TOPOGRAPHIE- UND INTENSITÄTSDARSTELLUNG EINER STANDARD GESCHLIFFENEN PTC-PLATTE	39
ABBILDUNG 30: MIKROSKOP-, TOPOGRAPHIE- UND INTENSITÄTSDARSTELLUNG DER DURCH ULTRASCHALL GEREINIGTEN PROBE	40
ABBILDUNG 31: SIEBLAYOUT DER TESTSTRUKTUR; KURZGESCHLOSSENE TESTSTRUKTUR AUF HV215; VERSUCHSAUFBAU MIT IR- KAMERA. ....	42
ABBILDUNG 32: VERGLEICH DER TEMPERATUR ZUR STROMDICHTHE VON AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SUBSTRATEN GEGENÜBER PTCs .....	42
ABBILDUNG 33 FLIEßKURVEN DER UNTERSUCHTEN AL-SIEBDRUCKPASTEN SYSTEM PP25 0,01-800[1/s] T25°C.....	45
ABBILDUNG 34: TACK-MESSUNGEN DER UNTERSUCHTEN AL-PASTEN .....	46
ABBILDUNG 35: SPEZIFISCHER WIDERSTAND BEI VERSCHIEDENEN EINBRENNTEMPERATUREN .....	47
ABBILDUNG 36: $R_{25}$ ABHÄNGIGKEIT ZUR EINBRENNTEMPERATUR .....	47
ABBILDUNG 37: OBERFLÄCHEN DER EINGEBRANNTEN PROBEN. DEUTLICH SICHTBARERER FARBUMSCHLAG ZWISCHEN 600 °C UND 800 °C.....	48
ABBILDUNG 38: MITTENRAUWERT DER EINGEBRANNTEN PROBEN. REDUZIERTE RAUHEIT AB CA. 800 °C .....	48

ABBILDUNG 39: OBERFLÄCHENTEMPERATUR DER EINGEBRANNTEN PROBEN. TENDENZIELL NIEDRIGERE TEMPERATUREN AB 760 °C.....	49
ABBILDUNG 40 EINSCHALTSTROM $I_{\text{EIN}}$ UND $R_{\text{MIN}}$ BEI 510 V BEI VERSCHIEDENEN EINBRENNTEMPERATUREN.....	49
ABBILDUNG 41: EINFLUSS DER MAXIMALTEMPERATUR AUF DEN $R_{25}$ .....	50
ABBILDUNG 42: VERGLEICH DER $R_{25}$ -WERTE NACH ÄNDERUNG DES SINTERHILFSMITTELS (LINKS 12 PLÄTTCHEN, RECHTS 4,0 MM PLATTE).....	51
ABBILDUNG 43: EINFLUSS DES HERDRAUMSDRUCKES AUF $T_{\text{RMIN}}$ .....	52
ABBILDUNG 44: KORRELATION DER CHARAKTERISTISCHEN FESTIGKEIT BEI $P_{\text{FI}} = 0,6321$ ZU PEAKTEMPERATUR UND HALTEZEIT AN AS-FIRED KERAMIKEN.....	53
ABBILDUNG 45: KORRELATION DER CHARAKTERISTISCHEN FESTIGKEIT BEI $P_{\text{FI}} = 0,6321$ ZU PEAKTEMPERATUR UND HALTEZEIT AN GESCHLIFFENEN KERAMIKEN.....	54
ABBILDUNG 46: SCHWINDUNG GEGEN MITTLEREN KORNDURCHMESSER DER 73 UNTERSUCHTEN VERSÄTZE. DIE VERSÄTZE MIT ÜBERHÖHEM $d_{90}$ WERT SIND IN ROT DARGESTELLT. ....	55
ABBILDUNG 47: SCHWINDUNG GEGEN MITTLEREN KORNDURCHMESSER OHNE VERSÄTZE MIT ÜBERKORN.....	56
ABBILDUNG 48: SCHWINDUNG ÜBER NORMIERTE KORNVERTILUNGSBREITE.....	56
ABBILDUNG 49: SCHWINDUNG ÜBER MITTLEREN KORNDURCHMESSER BEI AUSGEWÄHLTEN PROZESSPARAMETERN.....	57
ABBILDUNG 50: SCHWINDUNG ÜBER SINTERTEMPERATUR BEI VARIATION DER GRÜNDICHTE.....	58
ABBILDUNG 51: SPANNUNGSABHÄNGIGE MESSUNG DER OBERFLÄCHENTEMPERATUR EINES BLEIFREIEN PTCs MIT BLEIFREIER SIEBDRUCKPASTE.....	60
ABBILDUNG 52: DRUCKFESTIGKEIT $\sigma_c$ ÜBER VERFESTIGUNGSSPANNUNG $\sigma_1$ DER $\text{TiO}_2$ -QUALITÄTEN TOHO HT0514 UND VENATOR TRHP2, GEMESSEN BEI DEN DREI VORBELASTUNGEN 3, 6 UND 9 kPa: DARSTELLUNG DER MEDIANWERTE.....	61
ABBILDUNG 53: DRUCKFESTIGKEIT $\sigma_c$ ÜBER VERFESTIGUNGSSPANNUNG $\sigma_1$ DER $\text{TiO}_2$ -QUALITÄTEN TOHO HT0514 UND VENATOR TRHP2, GEMESSEN BEI DEN DREI VORBELASTUNGEN 3, 6 UND 9 kPa: DARSTELLUNG DER EINZELNEN MESSPUNKTE.....	62
ABBILDUNG 54: FLIEßFÄHIGKEIT $ff_c$ ÜBER VERFESTIGUNGSSPANNUNG $\sigma_1$ DER $\text{TiO}_2$ -QUALITÄTEN TOHO HT0514 UND VENATOR TRHP2, GEMESSEN BEI DEN DREI VORBELASTUNGEN 3, 6 UND 9 kPa: DARSTELLUNG DER MEDIANWERTE.....	62
ABBILDUNG 55: INNERER REIBUNGSWINKEL AM ANSCHERPUNKT $\phi_{\text{SF}}$ ÜBER VERFESTIGUNGSSPANNUNG $\sigma_1$ DER $\text{TiO}_2$ -QUALITÄTEN TOHO HT0514 UND VENATOR TRHP2, GEMESSEN BEI DEN DREI VORBELASTUNGEN 3, 6 UND 9 kPa: DARSTELLUNG DER MEDIANWERTE.....	63