

Schlussbericht des Verbundes

- öffentlich einsehbar -

KoHSE

Komponentenentwicklung für Hochvoltheizer-Systeme in der Elektromobilität

Wenn zur Wahrung berechtigter Interessen des Zuwendungsempfängers (ZE) oder Dritter oder aus anderen sachlichen Gesichtspunkten bestimmte Einzelheiten aus dem Bericht vertraulich zu behandeln sind (z. B. Wahrung der Priorität bei Schutzrechtsanmeldungen), so hat der ZE den Zuwendungsgeber (ZG) ausdrücklich darauf hinzuweisen.

Zuwendungsempfänger: MAHLE International GmbH Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) Karlsruher Institut für Technologie (KIT) PMCTec GmbH	Förderkennzeichen: 01MV22002A 01MV22002D 01MV22002C 01MV22002B
Kontakt Konsortialführer: MAHLE International GmbH Dr. Hans Heinrich Angermann Pragstr. 26-45 70376 Stuttgart	Tel.: 0173 3093700 Email: hans- heinrich.angermann@mahle.com
Laufzeit des Vorhabens: von: 01.07.2022 bis: 30.06.2025	
Datum Bericht: 30.09.2025	

Inhalt

1.	Kurzdarstellung.....	3
1.1.	Aufgabenstellung	4
1.2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	5
1.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	6
	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden.....	8
	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	8
1.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	11
2.	Eingehende Darstellung	11
2.1.	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	11
2.2.	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	40
2.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	42
2.4.	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	44
2.5.	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	46
2.6.	Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 11 der Nebenbestimmungen.....	48

1. Kurzdarstellung

Im Folgenden wird unter Hochvolt Spannungen ≥ 400 V, insbesondere ≥ 800 V verstanden.

Das Fördervorhaben KoHSE wurde in fünf Arbeitspakete unterteilt. Im AP1 erfolgte die werkstoffphysikalische Materialforschung bzgl. bleihaltiger PTC-Keramiken (AP1.1), die werkstoffphysikalische Materialforschung bzgl. bleifreier PTC-Keramiken (AP1.2) und die Erforschung und Entwicklung neuer Metallisierungen für PTC-Keramiken (AP1.3). Im AP2 wurden nach einer Rohstoffauswahl zu Beginn des Projekts neue Wege zur Pulveraufbereitung im kg-Maßstab, zur Kalzination und zur Granulatherstellung erforscht sowie zur Fertigung von Prototypen-PTC-Keramiken entwickelt. Die Bereitstellung eines sicheren und leistungsfähigen Hochvolt (HV)-PTC-Heizers für die Anwendung bei 800 V beinhaltete das AP3. Hochvolt-Messtechnik und Testmethoden für die PTC-Keramiken und für PTC-Heizer wurden im AP4 entwickelt. Alle vier APs mündeten in das finale Arbeitspaket 5, die Herstellung eines 800 V PTC-Heizer-Demonstrators.

Arbeitspaket 1 – Werkstoffphysikalische Materialforschung und Metallisierungsentwicklung

Im AP1.1 und AP1.2 wurden die Einflüsse der Variation der Werkstoffzusammensetzung und der Herstellung auf die elektrischen Eigenschaften der PTC-Keramiken untersucht. Im AP1.1 (bleihaltig) konnten mit der Zusammensetzung KoHSE-5 die Ziele des Projektes bzgl. der elektrischen Eigenschaften der PTC-Keramiken mit einem PTCR-Sprung über mindestens 3 Größenordnungen, einen PTC-Übergang im T-Bereich 160-200 °C sowie einer Spannungsfestigkeit ≥ 1400 V für eine 800 V Anwendung erreicht werden. Die Keramikdicke konnte auf 2,0 mm reduziert werden. Im AP1.2 (bleifrei mit BiNa-Zugabe) wurden die Problemfelder solcher Zusammensetzungen identifiziert. Bzgl. Metallisierungen (AP1.3) wurden eine Vielzahl von alternativen, teils disruptiven Beschichtungen appliziert und validiert. Letztlich wurden als mögliche alternative Metallisierungen Ag ohne Basisschicht sowie Al mit Applikation mittels Siebdrucks und thermischen Spritzens identifiziert.

Arbeitspaket 2 – Pulver- und Granulataufbereitung, Fertigung Prototypensteine

Im AP2.1 wurde zunächst ein Überblick über das Marktangebot der für die PTC-Herstellung relevanten Rohstoffe erworben und Musterchargen in unterschiedlicher Reinheit angefordert. Dabei stellte sich die Beschaffung und Qualität von TiO_2 als besonders kritisch heraus. Über Anmusterung an Tablettenproben und Messung der PTCR-Eigenschaften wurden die erforderlichen Industriereinheiten identifiziert und die erforderlichen Rohstoffmengen beschafft. Anschließend wurden in AP2.2 bis AP2.5 die Einzelschritte der industriellen Fertigung Mischmahlung, Kalzinierung, Feinmahlung und Granulation untersucht. Es konnte eine leistungsfähige wässrige Prozessroute für 15 kg Granulat für die Pb-haltige PTC-Zusammensetzung im Technikumsmaßstab entwickelt werden, die die geforderten Leistungsmerkmale eines riesel- und pressfähigen Granulats mit Schüttdichte $\geq 1,2$ g/cm³, Ausflusszeit ≤ 20 s/50 g, Druckdurchgang Pressen $\geq 75\%$, Grünfestigkeit $\geq 0,5$ MPa erfüllt. In AP2.6 erfolgte das Upscaling der Technologie im Hinblick auf mögliche kosten- und eigenschaftsoptimierende Verbesserungen. Letztlich wurden 100 kg Granulat gefertigt, dessen Evaluierung allerdings in die Zeit nach Projektende fiel. Bzgl. Fertigung von Prototypen-PTCs im AP2.7 wurden relevante Geräte und Prozessparameter identifiziert, so dass eine Fertigung von Prototypensteinen für den Einbau in Heizelemente erfolgen konnte.

Arbeitspaket 3 – Heizer-Entwicklung

Die Heizer-Entwicklung bestand aus 6 Unterarbeitspaketen. Das AP3.1 hatte alternative Fügeverfahren PTC-Keramik/stromführendes Element zum Inhalt. Das Ag-Sintern wurde als technisch funktionierende Lösung gefunden. Im AP3.2 wurde eine zuverlässige HV-Isolation entwickelt. Al₂O₃-Isolierkeramik stellte sich als zielführend heraus. Im AP3.3 wurde eine kosteneffiziente Elektronik durch Optimierung der IGBT-Leistungsschalter entwickelt. Eine verringerte Bordnetzbelastung durch Reduzierung der Einschaltstrompeaks wurde angestrebt. Das AP3.4 befasste sich mit dem PTC-Keramik Design. Versuche zur partiellen Beschichtung waren nicht zielführend. Unter Benutzung der Ergebnisse von 1.1 wurden letztlich KoHSE5-PTC-Keramiken für eine Betriebsspannung von 800 V mit einer Dicke von 2,0 mm als neues Design adaptiert. Im AP3.5, ganzheitliche Simulation, konnte eine Simulation des gesamten Heizers nach dem Bottom-Up Prinzip erreicht werden. Das AP3.6 befasste sich mit einer Plattformlösung, da die Zielfahrzeuge des vorliegenden Aufrufs Busse und LKWs waren, OEM-Anfragen für Heizer solcher Fahrzeuge nur in geringerer Stückzahl erfolgten und deswegen eine MAHLE-Entwicklung bisher unterblieb. Es konnte eine Synergie mit Kei-Cars und ihren PTC-Heizsystemen von ca. 4 kW Leistung gefunden werden.

Arbeitspaket 4 – HV-Messtechnik und Messmethoden

Die Entwicklung der Messtechnik erfolgte bei verschiedenen Konsortialteilnehmern. Beim Konsortialführer konnten alle relevanten Messmethoden für PTC-Keramiken implementiert werden. Es wurde ebenfalls ein TSUV-Test (Thermal Shock Under Voltage) für den Test von bis zu vier PTC-Heizern eingerichtet.

Arbeitspaket 5 – Herstellung eines Demonstrators und Test (MAHLE)

Es wurden zum Ende des Projekts Heizelemente in den folgenden Variationen aufgebaut: Heizelemente mit bleihaltigen KoHSE5-PTCs, Heizelemente mit diversen Metallisierungen und Heizelemente mit einem Design ohne stromführende Al-Schiene. Die Heizelemente konnten erst nach Beendigung des KoHSE-Projekts auf Leistung vermessen und ggf. ein Demonstrator aufgebaut werden.

1.1. Aufgabenstellung

Ziel des Gesamtvorhabens war es, Komponenten für Hochvolt (HV)-PTC-Heizersysteme für den elektrisch betriebenen Schwerlast- und gewerblichen Personenbeförderungsverkehr zu entwickeln. Um diese Fahrzeuge als rein elektrisch betrieben darstellen zu können, wird eine Erhöhung der Bordnetzspannung hin zu Hochspannung (≥ 800 V) angestrebt.

Kernstück der HV-Heizersysteme sind Bauteile aus dotierter Bariumtitanat (BaTiO₃)-Keramik, so genannte {PTC-Steine}, die einen stark positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstands (PTCR) in einem gewünschten Temperaturbereich aufweisen. Diese werden für die Erzeugung von Wärme in elektrisch betriebenen Fahrzeugen benötigt. Zum einen wird Wärme für die Klimatisierung des Innenraums in der kalten Jahreszeit, zum anderen für die ideale Temperierung der Batterie gebraucht. Die optimale Temperierung der Batterie sowohl im Lade-, als auch Fahrzustand erhöht die Lebensdauer und die Reichweite der Fahrzeuge.

Das Vorhaben wurde entlang der gesamten Wertschöpfungskette beginnend bei der Entwicklung von Pb-haltigen und Pb-freien PTC-Materialien über Pulveraufbereitung und Granulierung, Entwicklung einer Hochvolt-Messtechnik, Entwicklung von technischen Lösungen zur Reduzierung der kapazitiven Belastungen des Bordnetzes, der Berücksichtigung der Hochvolt-Bauteilsicherheit und notwendiger Schnittstellen sowie der Erarbeitung einer Plattformlösung für den Schwerlast- und gewerblichen Personenbeförderungsverkehr geplant. Schlussendlich sollte eine Demonstration der Projektergebnisse anhand eines HV-Heizerprototypen erfolgen.

Zu Beginn des Projektes wurde von MAHLE für die zentralen materialphysikalischen Forschungsarbeiten im AP1.1 und AP1.2 je ein Lastenheft erstellt, das die zu erreichenden elektrischen und thermischen Kennwerte der PTC-Keramiken definierte. Aufgrund des guten Projektfortschritts wurde das Lastenheft für AP1.1 ungefähr zu Mitte des Projekts dahingehend verschärft, dass die PTC-Bauteildicke von 2,8 mm herkömmlicher PTC-Steine von den zunächst 2,5 mm weiter auf 2,0 mm unter Beibehaltung der thermischen und elektrischen Kennwerte für eine 800 V Anwendung reduziert werden sollte. Dies erforderte eine Erhöhung der Durchbruchfeldstärke auf ≥ 700 V/mm.

Die Aufgabenstellungen für das AP1.3 - Metallisierung - sowie für die anderen Arbeitspakete 2-5 ergaben sich ebenfalls aus dem Vergleich zu kommerziellen PTC-Keramiken und PTC-Heizern.

1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Verbundprojekt wurde im Rahmen der BMWK-Förderinitiative zur Förderung von Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektromobilität (Elektro-Mobil) durchgeführt und ist dem Themenfeld elektrifizierter Schwerlast- und Personenverkehr zugeordnet.

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung einer innovativen technischen Lösung für die elektrische Heizung des Fahrgastinnenraums und der Batterien von batteriebetriebenen Fahrzeugen (BEV – Battery Electric Vehicle) im Schwerlast- und gewerblichen Personenbeförderungsverkehr mittels elektrischer PTC-Heizer für Hochvolt-Bordnetzspannungen von 800 V bis 1200 V.

Das Projektkonsortium bestehend aus Projektpartnern aus Forschungseinrichtungen (Fraunhofer IKTS, Karlsruher Institut für Technologie KIT), KMU (Fa. PMCtec) und GU (Fa. MAHLE GmbH) ermöglichte ein Bearbeiten entlang der gesamten Wertschöpfungskette von der Materialforschung, Technologie- und Systementwicklung bis hin zur Anwendung.

Um die Gesamtvorhabensbeschreibung zu erarbeiten, wurden intensive Gespräche unter den Konsortialteilnehmern geführt. Ausgehend vom status quo der Materialforschung, der PTC-Bauteilherstellung, dem Design und der Eigenschaften von PTC-Heizern sowie dem Stand der Messtechnik wurden die Projektziele entwickelt und die dafür erforderlichen Arbeitspakete definiert.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung des Vorhabens wurde in gemeinsamer Absprache durchgeführt. Es wurden fünf Arbeitspakete mit entsprechenden Unter-Arbeitspaketen (vgl. Kapitel 2.1) definiert. Während des

Vorhabens dienen in persona Projekttreffen im dreimonatigen Rhythmus, sowie dazwischenliegende online Regeltermine für einen regelmäßigen Austausch der Informationen und boten eine Fläche für Diskussionen.

1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Bei elektrisch betriebenen Fahrzeugen ist die elektrische Heizung ein wesentliches Element im Thermomanagement-System. Nicht nur in der Startphase ist der elektrische Heizer von großer Bedeutung, sondern auch im Fahrbetrieb, um bei kalten Umgebungstemperaturen die Aufrechterhaltung wichtiger systemrelevanter Aggregate, wie z. B. Batterie, Elektronik, Sensoren sowie die Kabineninnenraumtemperierung sicherzustellen. Bei elektrisch betriebenen Fahrzeugen ist ein elektrischer Heizer auch zumeist die einzige Möglichkeit, ein Fluid (Luft oder Kühlwasser) aufzuheizen.

Beim elektrischen Heizer gibt es zwei Varianten:

- 1) Luftseitiger elektrischer PTC-Heizer (Fig. 1): Dieser Heizer kann sich im Klimagerät befinden. Der Heizer dient zur Erwärmung der Luft zum Beispiel zur Beheizung des Fahrzeuginnenraumes. Nahezu 100 % der elektrischen Heizleistung können höchst effizient zur Erwärmung der Luft für den Fahrzeuginnenraum genutzt werden. In einigen Sonderfällen kann ein luftseitiger Heizer auch zur Batteriebeheizung genutzt werden.
- 2) Kühlmittelseitiger elektrischer Heizer (PTC- oder Dickschichtheizer): Dieser Heizer ist im Kühlmittelkreislauf integriert und erwärmt das Kühlmittel. Das erwärmte Kühlmittel strömt dann über Kühlmittelrohre /-schläuche in das Klimagerät. Dort befindet sich ein Kühlmittel/Luft-Heizkörper und erwärmt die Luft (zur Beheizung des Fahrzeuginnenraumes). Durch die Integration des kühlmittelseitigen Heizers in den Kühlmittelkreislauf können zusätzlich auch andere Komponenten mit dem elektrischen PTC-Heizer aufgeheizt werden, z. B. die Fahrzeugbatterie. Ebenso kann aber auch Abwärme von im Kühlmittelkreislauf befindlichen Komponenten, z.B. Leistungselektronik, Antriebsmotor, etc., „aufgesammelt“ werden. Bzgl. der Aufwärmung des Innenraumes ist die Effizienz und Spontanität des kühlmittelseitigen Heizers geringer als beim luftseitigen Heizer. Erst muss das kalte Kühlmittel aufgeheizt werden und zudem gibt das Kühlmittel eine gewisse Menge Wärme an die kalte Umgebung ab.

Neben den klassischen Anwendungen der PTC-Technologie als Luft- und Kühlmittelheizer gewinnt die Anwendung zur Temperierung und Kühlung von Li-Ionen – und Feststoffbatterien rasch an Bedeutung. Batteriekühlplatten für herkömmliche Li-Ionen Batterien sind bereits Stand der Technik. Zusätzlich werden PTC-Heizer zur sicheren und schnellen Temperierung von Feststoffbatterien auf die jeweilige Betriebstemperatur von 30° C bis 70° C (je nach Batteriezelltechnologie) bevorzugt.

Da die elektrischen Heizer (luftseitig und kühlmittelseitig) von der Antriebsbatterie des Fahrzeuges gespeist werden, sind aktuell Spannungsbereiche von 150-400 V vorgesehen. Zunehmend werden aber Spannungsbereiche von 800 V und mehr gefordert.

Die Heiztechnologie der elektrischen Heizer wird in vielen Fällen durch PTC-Heizelemente dargestellt (schematischer Aufbau siehe Fig. 2). Bei den luftseitigen Heizern sind PTC-Halbleiter-Heizelemente zwingend vorgegeben. Dies gründet sich auf deren eigensicherer Abregelung und dem damit

einhergehenden Überhitzungsschutz solcher Heizelemente für die Innenraumbeheizung. Bei den kühlmittelseitigen Heizern können auch alternative Heiztechnologien wie Widerstands- oder Dickschichtheizelemente eingesetzt werden. Der Überhitzungsschutz muss dann aber durch zusätzliche Überwachungseinrichtungen sichergestellt werden.

Die PTC Heizelemente sind im Wesentlichen Kaltleiter aus dotierter BaTiO₃-Keramik und besitzen in einem anwendungsnahen Temperaturbereich von 140 °C bis 220 °C (in diesen Bereich fällt die so genannte ferroelektrische Curie-Temperatur T_c , welche über die Materialzusammensetzung eingestellt werden kann) einen sehr stark temperaturabhängigen elektrischen Widerstand, d. h. mit zunehmender Temperatur nimmt der elektrische Widerstand des halbleitenden Keramik-Elementes über mehrere Größenordnungen zu (PTC-Effekt, Fig. 3). Dadurch stellt sich unabhängig von den Randbedingungen, d. h. angelegter Spannung, Nominalwiderstand, Luftmenge bzw. Kühlmittelmenge am PTC-Element, Lufttemperatur bzw. Kühlmitteltemperatur, eine sehr ähnliche Temperatur am PTC-Heizelement ein. Die Temperatur ist also in etwa immer gleich, aber die Heizleistung passt sich den Randbedingungen an. Durch geeignete Auswahl der $R(T)$ -Kennlinie der PTC-Heizelemente wird eine Überhitzung - auch im Fehlerfall - verhindert, z. B. wenn kein Kühlmittel vorhanden ist oder eine zu geringe Luftmenge über den Heizer strömt.

Stand der Technik sind Pb-haltige PTC-Materialien für nominelle Betriebsspannungen bis ca. 400 V. Eine Anpassung an den Betrieb ≥ 800 V erfolgt bisher durch Erhöhung der Bauteildicke auf 2,8 mm.

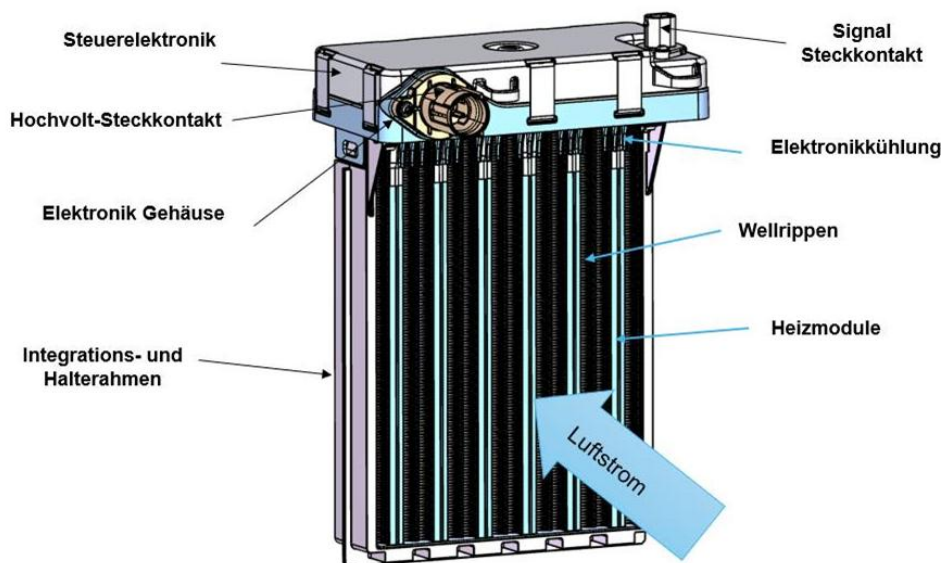


Fig. 1 Exemplarische Darstellung eines luftseitigen elektrischen Heizers (MAHLE-Bild)

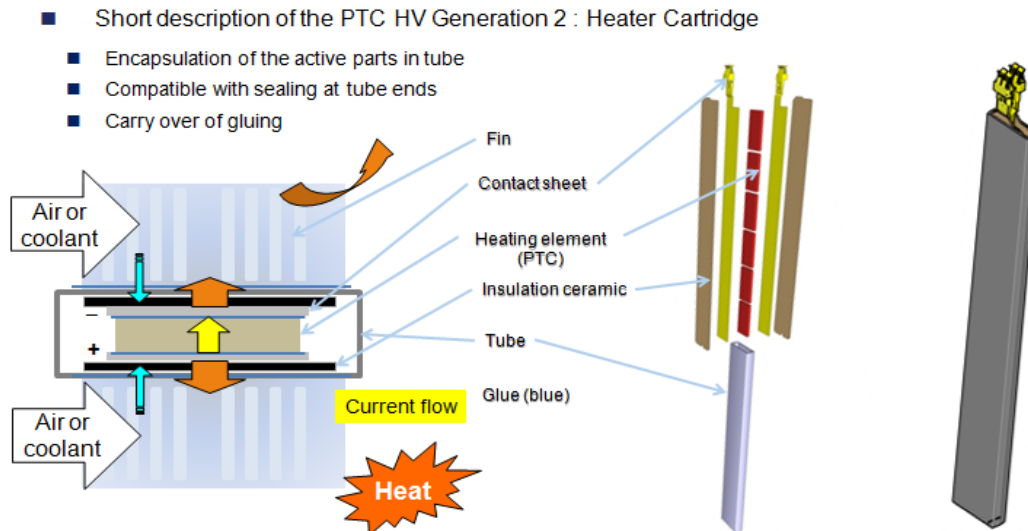


Fig. 2 Heutige Ausführung eines HV-PTC-Heizermoduls zur Erwärmung der Luft (MAHLE-Bild)

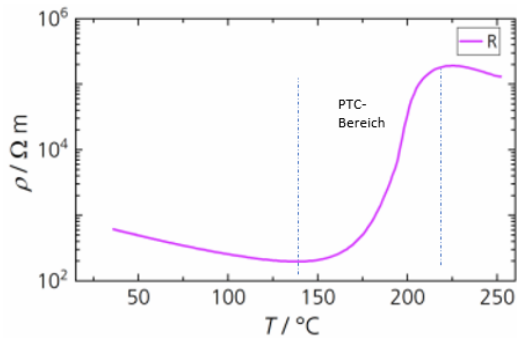


Fig. 3 R(T)-Kurve, hier spez. elektrischer Widerstand ρ , eines kommerziellen PTC-Steins für 350 V

Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Als Ausgangspunkt für die Arbeiten im Verbund, insbesondere für das am Ende des Projekts bearbeitete AP5 – Bau eines HV-PTC-Heizerdemonstrators - dienten das Design und die Verfahren, die die MAHLE GmbH für die Fertigung von PTC-Heizern zu Beginn des Vorhaben benutzte.

Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

MAHLE: Es gibt eine Vielzahl von wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen zum Thema PTC-Keramiken und deren Metallisierungen. Beispielhaft genannt seien zwei frühe wegweisende Artikel:

- W. Heywang: Semiconducting Barium Titanate, Journal of Materials Science 6 (1971) 1214-1226
- G. H. Jonker: Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate, Solid-State Electronics Pergamon Press 7 (1964) 895-903

Darüber hinaus wurden die bekannten öffentlich zugänglichen Informationsdienste benutzt.

1 Wissenschaftliche Arbeiten (Papers, Journals):

2 Bücher & Fachmonografien:

3 Digitale Fachportale & Bibliotheken:

ScienceDirect (Elsevier): Zugriff auf Papers zu PTC-Keramiken, Verfahrensentwicklung, Sintern

SpringerLink: Fachartikel über Materialanalytik, BNT-Keramiken, Additivwirkung (z. B. Nb, Mn, Ca)

Wiley Online Library: Elektrokeramiken, Prozessparameter, Feinsinterung

IEEE Xplore: Schaltungstopologien/Simulationen mit PTC-Verhalten

4 Dokumentationsdienste & zentrale Nachweissysteme:

FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur

Google Scholar – Literatur-Recherche und Zitationsanalyse

Scopus – Abstract- und Zitationsdatenbank

5 Labordatenbanken & Materialdatenblätter:

Herstellerdatenbanken (Sigma-Aldrich, Thermo Fisher, Merck)

Interne Datenbanken KIT-Institut für Angewandte Materialien IAM-KWT

IKTS: Es wurde eine umfassende Literatur- und Patentrecherche durchgeführt sowie diverse Informations- und Dokumentationsdienste genutzt. An dieser Stelle werden nur die wichtigsten Verweise aufgeführt:

- Affleck, L.; Leach, C. (2005): Microstructures of BaTiO₃ based PTC thermistors with Ca, Sr and Pb additions. In *Journal of the European Ceramic Society* 25 (12), pp. 3017–3020. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.178.
- Bell, Jon G.; Graule, Thomas; Stuer, Michael (2021): Barium titanate-based thermistors: Past achievements, state of the art, and future perspectives. In *Applied Physics Reviews* 8 (3), p. 31318. DOI: 10.1063/5.0048697.
- Ebert, Julian N.; Rheinheimer, Wolfgang (2022): Electric field induced degradation of high-voltage PTCR ceramics. In *Open Ceramics* 11, p. 100280. DOI: 10.1016/j.oceram.2022.100280.
- Heywang, W. (1961): Bariumtitanat als Sperrschichtableiter. In *Solid-State Electronics* 3 (1), pp. 51–58. DOI: 10.1016/0038-1101(61)90080-6.
- Prohinig, Jennifer M.; Reichmann, Klaus; Bigl, Stephan (2021b): The role of SiO₂ in semiconducting BaTiO₃-based ceramics: Extension of the Jonker model and effect on the

electrical properties. In *Open Ceramics* 7, p. 100138. DOI: 10.1016/j.oceram.2021.100138.

Informations- und Dokumentationsdienste:

- Citavi; Copyright © 2025 by Swiss Academic Software GmbH. All rights reserved.
- SCOPUS - multidisziplinäre Literatur-Datenbank von Elsevier
- ISI Web of Science - incl. Conference Proceedings
- SciFinder-n
- ProQuest eBook Library
- PatBase Patentdatenbank
- Espacenet, Patentsuche der European Patent Organisation

KIT: Für die Bearbeitung und Bewertung der Route B zur Herstellung bleifreier Hochvoltheizer-Keramiken wurden sowohl Fachliteratur aus wissenschaftlichen Publikationen als auch projekteigene technische Dokumentationen und elektronische Dokumentationsdienste genutzt.

6 Wissenschaftliche Arbeiten (Papers, Journals):

Xu, Y. (1991). *Ferroelectric Materials and Their Applications*. North-Holland.

Heywang, W., Jonker, G. H., & van der Zaag, P. J. (2003). *Positive Temperature Coefficient Resistors*. Springer.

Li, J. F., Wang, K., Zhu, F. Y., Cheng, L. Q., & Yao, F. Z. (2013). "(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based lead-free ferroelectric materials: Chemistry, strain behavior, and electrical properties." *Journal of the American Ceramic Society*, 96(12), 3677–3696.

Zhou, Z. et al. (2020). "Temperature-stable and high-resistance (Ba,Bi,Na)TiO₃-based ceramics for energy applications." *Ceramics International*, 46(5), 6378–6386.

7 Bücher & Fachmonografien:

Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. Wiley.

Park, B. H. (Ed.). (2008). *Advanced Ceramic Materials*. Bentham Science Publishers.

8 Digitale Fachportale & Bibliotheken:

ScienceDirect (Elsevier): Zugriff auf Papers zu PTC-Keramiken, Verfahrensentwicklung, Sintern

SpringerLink: Fachartikel über Materialanalytik, BNT-Keramiken, Additivwirkung (z. B. Nb, Mn, Ca)

Wiley Online Library: Elektrokeramiken, Prozessparameter, Feinsinterung

IEEE Xplore: Schaltungstopologien/Simulationen mit PTC-Verhalten

9 Dokumentationsdienste & zentrale Nachweissysteme:

FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur

Google Scholar – Literatur-Recherche und Zitationsanalyse

Scopus – Abstract- und Zitationsdatenbank

10 Labordatenbanken & Materialdatenblätter:
 Herstellerdatenbanken (Sigma-Aldrich, Thermo Fisher, Merck)
 Interne Datenbanken KIT-Institut für Angewandte Materialien IAM-KWT

1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit innerhalb des Konsortiums ist im Kapitel 2.1 ausführlich dargestellt. Über das Projektkonsortium hinaus gab es keine Zusammenarbeit einzelner Partner mit dritten Stellen.

2. Eingehende Darstellung

2.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Tabelle 2.1: Verwendung Teilvorhaben Konsortialführer MAHLE

Geplantes Ergebnis	Erzieltes Ergebnis
Arbeitspaket 1.3 – Metallisierung Entwicklung einer HV-geeigneten Metallisierung	Die bei kommerziellen Metallisierungen häufig angewendete CrNi-Ag-Beschichtung ist HV geeignet, aber auch teuer. Es wurden eine Vielzahl von alternativen Beschichtungen realisiert und getestet. Zielführend könnten Ag-Beschichtungen ohne CrNi, Al-Siebdruck-Metallisierungen und thermische Spritzschichten sein.
Arbeitspaket 2.7 – Pulver- und Granulataufbereitung Erstellung einer Pilotlinie für PTC-Steinherstellung und Fertigung von PTC-Prototypensteine	Die Fertigungsschritte zur Herstellung von PTC-Elementen in größeren Stückzahlen wurden systematisch betrachtet. Es wurden Versuche durchgeführt, um unterschiedliche Herstellungsverfahren miteinander zu vergleichen, (z.B. Linear- und Rundtaktpressverfahren). Es wurden Maschinenkonzepte erarbeitet, untersucht und auf Wirtschaftlichkeit verglichen. Es wurden Verfahren und Arbeitsabläufe entwickelt, um Granulate und Bauteile in Labor- und Vorserienvolumen fertigen zu können. Es wurden Granulatchargen in Labormengen hergestellt, welche für die weitere Evaluierung genutzt wurden. Weiterhin wurden eine Vielzahl von Prototyp-PTC-Elementen hergestellt und zahlreiche Varianten der Herstellungsparameter untersucht, um die sensiblen elektrischen Eigenschaften wie gewünscht beeinflussen zu können. Geeignete Parameter wurden gefunden und für die Herstellung der PTC-Prototypenbausteine verwendet.
Arbeitspaket 3 – PTC-Heizerentwicklung Entwicklung von sicheren, kosteneffizienten und bordnetzschonenden HV-Heizersystemen für BEV-Fahrzeuge für Busse und LKW	<ul style="list-style-type: none"> - Die entwickelte direkte Anbindung des PTCs auf der Keramik mittels Sintern oder Kleben ist als

zielführend nachgewiesen.

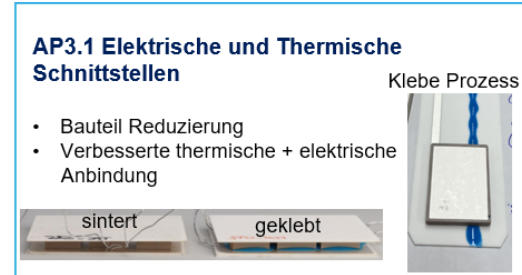


Fig. 4 : Folie zum AP3.1

- Mit Al_2O_3 Isolierkeramiken muss nur noch die Luftstrecke zur Auslegung der Abstände berücksichtigt werden und reduziert so Bauraum und Material.

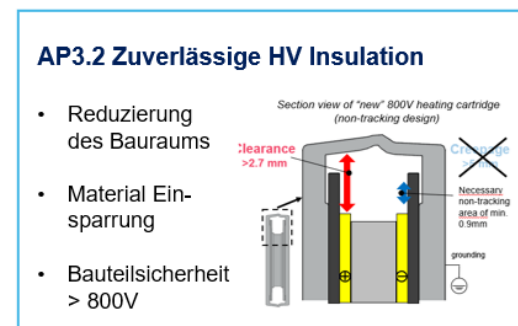


Fig. 5: Folie zum AP3.2

- Die entwickelte Boost Funktion in Vollbrückenschaltung hat das Potential zur Reduzierung der Bordnetzbelastungen und reduziert den Elektronikaufwand.

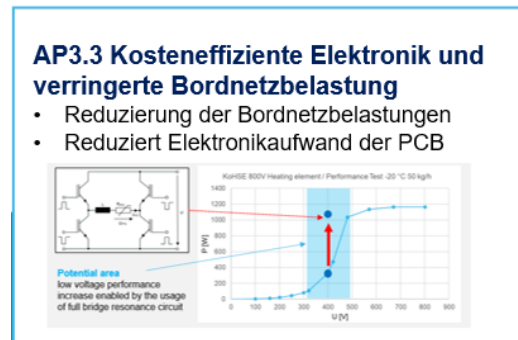


Fig. 6: Folie zum AP3.3

- Die in AP1.1 entwickelten PTCs haben das Potential zur Reduzierung des Materialaufwandes bei Erhöhung der Bauteilsicherheit im ganzen Heizer.

AP3.4 PTC Design zur Kostenreduzierung + Bauteilsicherheit

- EBD Erhöhung am PTC
- Material Einsparung
- Bauteilsicherheit
- Know How Aufbau

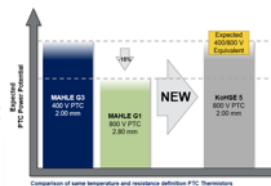


Fig. 7: Folie zum AP3.4 (EBD: el. Durchbruchfeldstärke)

- Eine ganzheitliche Simulationsmethodik trägt zur Reduzierung des Entwicklungsaufwandes bei und erhöht die Bauteilsicherheit.

AP3.5 Ganzheitliche Simulation

- Ganzheitliche Methodik
- Erhöhung der Bauteilsicherheit
- Reduzierung Entwicklungsaufwand
- Systemische Optimierung



Fig. 8: Folie zum AP3.5

- Eine Markt Plattformenlösung konnte identifiziert werden und liefert so Lösungen für die Effizienzsteigerung der Kabinen-Beheizung im Bus und Trucksegment.

AP 3.6 Plattformlösung für Schwerlastverkehr und Bus

- Harmonisierung der Anforderungen
- Generierung einer Plattformenlösung
- Lösungen zur Effizienzsteigerung der Kabinenbeheizung für Truck und Bus
- Systemische Optimierung

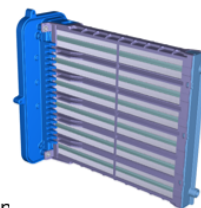


Fig. 9: Folie zum AP3.6

Arbeitspaket 4 – Entwicklung Messtechnik für HV-PTC-Heizer

Entwicklung und Aufbau HV-angepasster Testmethoden und Prüfplätze für Werkstoffproben, PTC-Keramiken und -Heizer für Bordnetzspannungen von 800 V.

Entwickelte / umgesetzte Messverfahren:

- Unloaded Curve (R(T))
- Loaded Curve R(T), U (Impulsmethode mit Impuls < 1ms)
- Einschaltstrommessung (R_{min} Bestimmung)
- Schichtwiderstandsmessung
- Impedanzmessung (Kleinsignal)
- Oberflächen Temperaturmessung
- $U_{BD,real}$ Bestimmung
- TSUV Test (Heizer)



Fig. 10: Universal HV-Testprüfstand

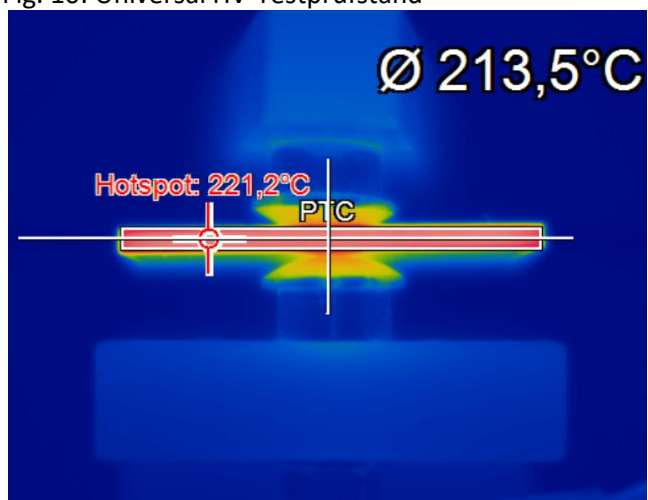


Fig. 11: Oberflächen-Temperaturmessung

Arbeitspaket 5 - Aufbau HV-Heizer-Demonstrator

Aufbau eines ersten Heizers als Demonstrator im Prototypenstatus. Es sollen alle Aspekte der vorangegangenen Arbeitspakete und die Ergebnisse der im AP 4 erarbeiteten Messmethoden einfließen.

Es wurden acht Heizelemente am Ende des KoHSE-Projekts aufgebaut (in einem HV-PTC-Heizer sind sechs Heizelemente enthalten):

- Zwei Heizelemente mit KoHSE5-PTCs
- Drei Heizelemente mit neuem Design
- Drei Heizelemente mit Beschichtungsvariationen

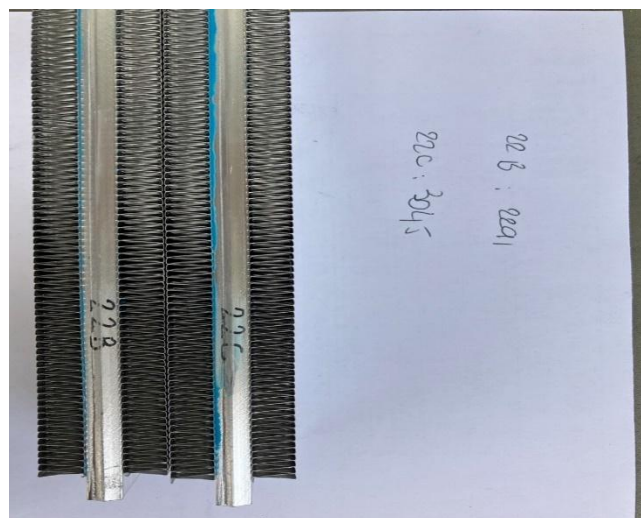


Fig. 12 Heizelemente mit KoHSE5-PTCs



Fig. 13 Drei Heizelemente mit neuem Design (links) und drei Heizelemente mit Beschichtungsvariationen (rechts)

Die Heizelemente und somit auch der Demonstrator können erst nach KOHSE-Ende vermessen und getestet werden. Dazu dient der in Fig.14 gezeigte, eigens dafür entwickelte Messaufbau mit der Heizelementaufnahme und der Medien Versorgung sowie in Fig. 15 die entwickelten Features in der Testelektronik.



Fig. 14 Messaufbau mit der Heizelementaufnahme und der Medien Versorgung



Fig. 15 Test Ansteuer-Elektronik mit in AP 3.3 erarbeitete Features

Tabelle 2.2: Verwendung Teilvorhaben IKTS

Geplantes Ergebnis	Erzieltes Ergebnis
Arbeitspaket 1.1 – Pb-haltige PTC-Keramiken	Ausgehend von einer aus der Literatur bekannten Startzusammensetzung wurde der Einfluss von Donor-,

Intensive werkstoffphysikalische Weiterentwicklung Pb-haltiger PTC-Werkstoffe für Bordnetzspannungen von mind. 800 V: Einstellung der $R(T)$ -Kennlinien für HV-Anwendungen (Widerstand, Temperaturbereich, PTCR-Sprung), Verringerung der Permittivität gegenüber Niedervolt-PTC-Bauteilen, Erhöhung der Durchschlagfestigkeit

Akzeptor- und isovalenter Dotierung sowie von SiO_2 -Zugabe und Sinterbedingungen auf das PTCR-Verhalten, die Durchbruchfeldstärke und die Gefügestruktur untersucht.

1. Die Donordotierung mit Yttrium bestimmt den Grundwiderstand der Keramik:

- Minimaler Raumtemperatur-Widerstand bei $x_Y = 0,3\%$
- Weitere Erhöhung führt zur Unterbindung des nötigen Kornwachstums

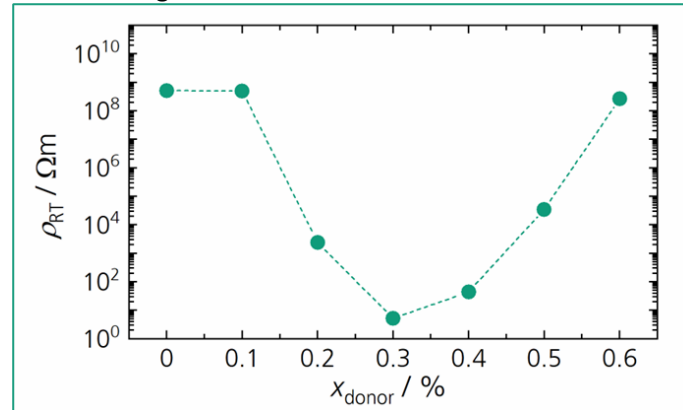


Fig. 16: Lage und Änderung des spezifischen Raumtemperaturwiderstands ρ_{RT} in Abhängigkeit vom Donorgehalt

2. Die Akzeptordotierung mit Mangan bestimmt das Profil des PTCR-Sprungs:

- Erhöhter Mangangehalt erhöht den spezifischen Widerstand
- Erhöhter Mangangehalt führt zu steilerem Sprung

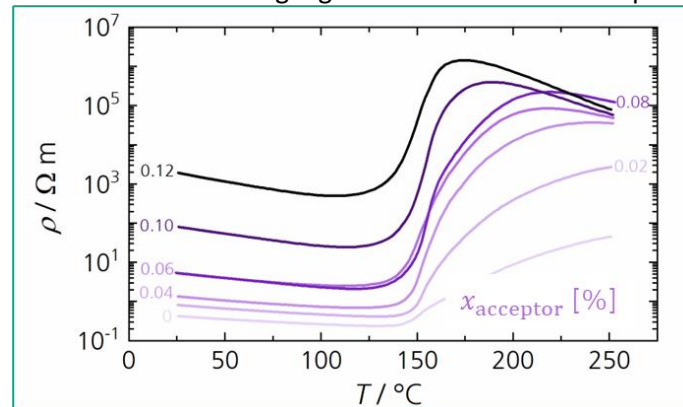


Fig. 17: Temperaturabhängiger Verlauf des spezifischen Widerstands für Proben mit variiertem Akzeptorgehalt

3. Die Einstellung der Curietemperatur kann über eine isovalente Dotierung erfolgen:

- Pb erhöht die Curietemperatur um ca. 3,8 K/% und ist notwendig für erhöhte Curietemperaturen, verringert aber die Durchschlagfestigkeit und erhöht die Permittivität
- Sr verringert die Curietemperatur um ca. 4 K/% und weist begrenzte Gefüge-verfeinernde Eigenschaften

auf, allerdings ohne signifikanten Einfluss auf die Durchschlagfestigkeit

- Ca verringert die Curietemperatur um ca. 1,8 K/% und homogenisiert und verfeinert das Gefüge deutlich, was bei höheren Anteilen $x_{Ca} > 12\%$ zu erhöhter Durchschlagfestigkeit führt

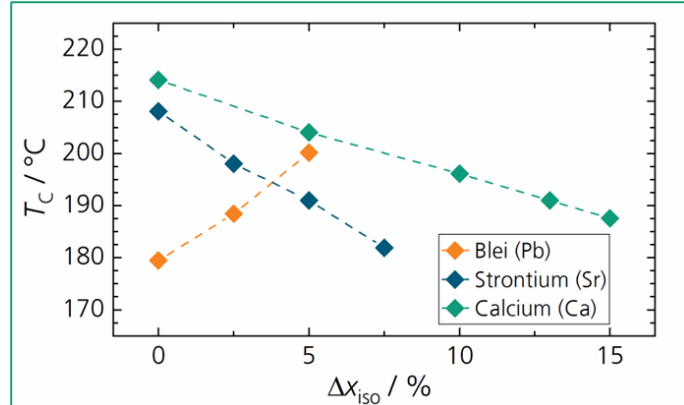


Fig. 18: Verschiebung der Curie Temperatur T_C in Abhängigkeit zur Änderung der isovalenten Dotierungen Δx_{iso} für Blei (Pb), Strontium (Sr), Calcium (Ca)

4. Die Zugabe von SiO_2 ermöglicht die Herstellung von PTC-Keramiken bei verringerter Sintertemperatur und mit erhöhter Durchbruchfeldstärke:

- Verringerung der effektiven Sintertemperatur von $1400\text{ }^\circ\text{C}$ auf $1275\text{ }^\circ\text{C}$
- Homogenisierung des Gefüges durch Flüssigphasensinterung
- Allgemeine Verfeinerung des Gefüges und damit Erhöhung der Durchbruchfeldstärke bis $w_{\text{SiO}_2} = 0,9\%$
- Um 50 % verringerte Permittivität durch SiO_2 -Zugabe von $w_{\text{SiO}_2} = 0,9\%$
- Verringertes Widerstandlevel mit erhöhtem, aber flacherem PTCR-Sprung

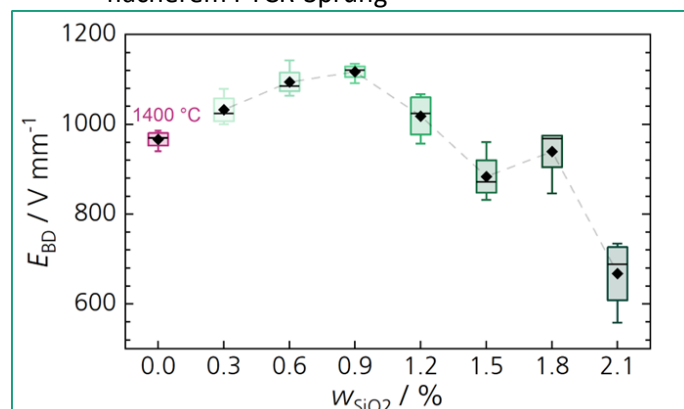
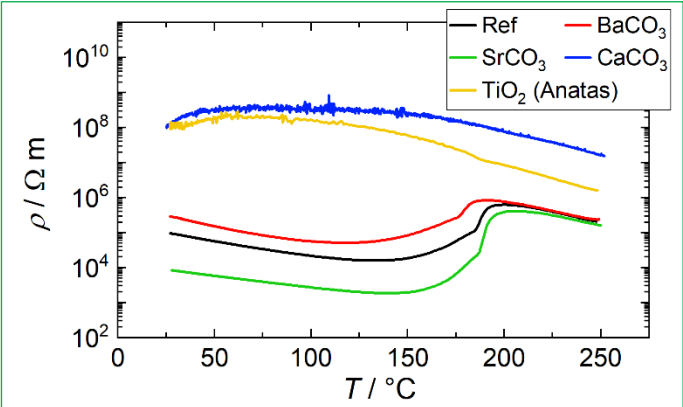

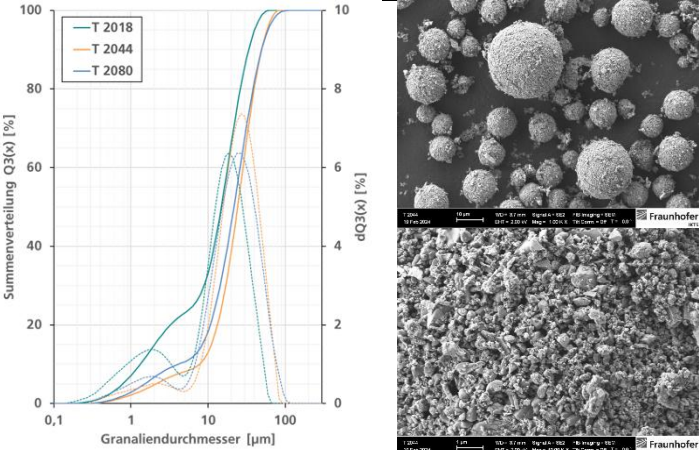
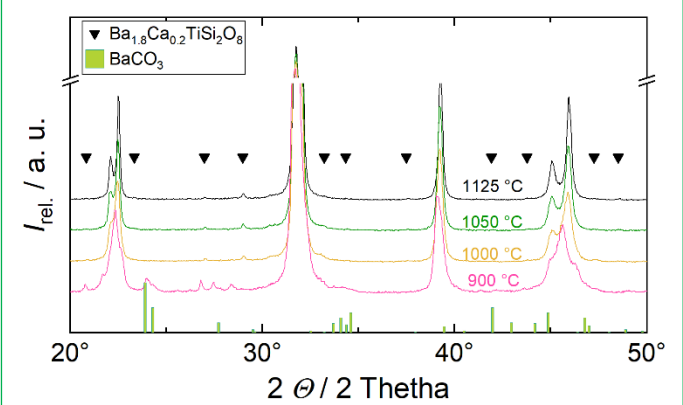


Fig. 19: Boxplots der Durchbruchfeldstärke E_{BD} von Proben mit einem Glasgehalt von 0,3 Gew.-% bis 2,1 Gew.-% gesintert bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$, sowie von Proben mit 0 Gew.-% Glasgehalt gesintert bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$

	<p>5. Die Einstellung der Sinterparameter ist entscheidend für die Feineinstellung des Widerstandslevels, des PTCR-Verhaltens und der Mikrostruktur:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Höhere Sintertemperatur verstärkt das Kornwachstum und erhöht das Widerstandslevel - Längere Haltezeit verstärkt das Kornwachstum und erhöht das Widerstandslevel - Der Einfluss der Kühlrate auf das PTCR-Verhalten ist entscheidender als der Einfluss der Heizrate - Verringerte Kühlrate verstärkt das Kornwachstum und erhöht das Widerstandslevel - Höhere Sintertemperaturen mit verringerter Kühlrate bei verkürzter Haltezeit ist vorteilhaft für die Durchschlagfestigkeit <p>Im Ergebnis der Untersuchungen wurde eine finale Werkstoffzusammensetzung „KoHSE_5“ für die Technologie- und Bauteilentwicklung in AP2 abgeleitet.</p> <p>Endergebnis: Erhöhung der Durchschlagfestigkeit von 420 V/mm auf 750 V/mm bei relevantem Widerstandslevel und der geforderten Curietemperatur, sowie vereinfachter Zusammensetzung.</p>
<p>Arbeitspaket 2.1 – Rohstoffauswahl Ermittlung geeigneter Industrierohstoffe, die die Anforderungen der Materialentwicklung (Reinheit, PTC-Verhalten, etc.) und der industriellen Umsetzung (Verfügbarkeit im kg-Maßstab, geringe Kosten, etc.) erfüllen und eine skalierbare Verarbeitung im kg-Maßstab ermöglichen</p>	<p>Durch den Projektpartner PMCTec wurden verschiedene Industrierohstoffe ausgewählt. Im vorliegenden AP wurde deren Einfluss auf das PTCR-Verhalten im Vergleich zu einer Referenzzusammensetzung untersucht. Dabei ist der Einfluss der Rohstoffreinheit abhängig von Art der Verunreinigung:</p> <ul style="list-style-type: none"> - BaCO₃ (SrO~ 1.4 %): leichter Anstieg des Widerstands - SrCO₃ (BaO~ 2 %): Verringerung des Widerstands - CaCO₃: führt zum Verlust von Leitfähigkeit und PTCR-Sprung durch kritische Verunreinigungen wie Mg⁽²⁺⁾, Al⁽³⁺⁾, Fe⁽³⁺⁾, Mn^(2+/3+) - TiO₂ (Anatas): führt zum Verlust der PTCR-Eigenschaften, auf Grund des herstellungsbedingten hohen K-Gehalt (K⁺ ~ 0.1%)  <p>Fig. 20: Temperaturabhängiger Verlauf des spezifischen Widerstands für Proben nach Austausch je eines hoch reinen Rohstoffs mit einem Industrierohstoff, sowie der Referenz Ref aus hoch reinen Rohstoffen</p>

	<p>Endergebnis: Das PTCR-Verhalten wird maßgeblich durch die Verunreinigungen der Rohstoffe beeinflusst (chargenabhängiges Zusammenspiel aus Donor, Akzeptor und Isovalenz). Eine Korrektur des PTCR-Verhaltens kann über Anpassung von Zusammensetzung und Prozessparametern erfolgen. Dies erscheint bei den vorgeschlagenen Ba- und Sr-Industrierohstoffen sinnvoll. Die vorgeschlagenen Ca- und Ti-Industrierohstoffe sind nicht geeignet.</p>																																																
<p>Arbeitspaket 2.2 – Technologieentwicklung Mischmahlung Erforschung einer Prozesstechnologie zur Mischmahlung von Rohstoffen im Bereich von 3-10 kg</p>	<p>Im Rahmen des Arbeitspakets 2.2 wurde eine Prozesstechnologie zur Mischmahlung von Rohstoffen im Bereich von 3 bis 10 kg erforscht und erfolgreich entwickelt. Die Mischmahlung wurde mit der Werkstoffzusammensetzung aus AP1.1 für bleihaltige PTC-Werkstoffe durchgeführt.</p> <p>Die Übertragung der Mischmahl- und Trocknungsprozesse erfolgte vom Labor- in den Technikumsmaßstab. Dabei wurde die wässrige Mischmahlung mittels einer Rührwerkskugelmühle realisiert. Die Rücktrocknung des Mahlschlickers zu einer homogenen Feststoffmischung (lockere Granulate) erfolgte über Sprühtrocknung.</p> <div data-bbox="667 987 1378 1178" style="text-align: center;">  <p>Rührwerkskugelmühle Suspension Sprühtrockner Einpunktabzug Granulat</p> </div> <p>Fig. 21: Skalierung Mischmahlung/Sprühtrocknung</p> <p>Für die wässrige Mischmahlung wurden die Suspensionszusammensetzung, die Prozessparameter sowie ein detaillierter Ablaufplan im Technikumsmaßstab definiert. Zur Qualitätssicherung wurden prozessbegleitende Charakterisierungen festgelegt und mehrfach durchgeführt. Diese umfassten unter anderem die Partikelgrößenverteilung, die spezifische Oberfläche (BET) sowie die Fluideigenschaften der Suspension wie Dichte und Viskosität sowie die Granulatgrößen-Verteilung. Die rückgetrockneten Granulate wurden hinsichtlich der Granulatgrößenverteilung charakterisiert.</p> <table border="1" data-bbox="660 1686 1378 2058"> <thead> <tr> <th>Rezeptur Granulatcharge</th> <th>KoHSE_2 T 2018</th> <th>KoHSE_4 T 2044</th> <th>KoHSE_5 T 2080</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Zielmenge (Kalzinat)</td> <td>5 kg</td> <td>10 kg</td> <td>16 kg</td> </tr> <tr> <td>Rohstoffmasse</td> <td>5,78 kg</td> <td>11,54 kg</td> <td>18,62 kg</td> </tr> <tr> <td>Glaszusatz</td> <td>-</td> <td>0,3 Ma%</td> <td>0,9 Ma%</td> </tr> <tr> <td>Dispergator-Gehalt</td> <td>-</td> <td>1,1 Ma%</td> <td>1,0 Ma%</td> </tr> <tr> <td>Feststoffgehalt</td> <td>39 Ma%</td> <td>49 Ma%</td> <td>49 Ma%</td> </tr> <tr> <td>Binder-Gehalt</td> <td>0,75 Ma%</td> <td>0,75 Ma%</td> <td>0,75 Ma%</td> </tr> <tr> <td>Granaliendurchmesser</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>d_{10}</td> <td>1,4 μm</td> <td>7,7 μm</td> <td>4,1 μm</td> </tr> <tr> <td>d_{50}</td> <td>15 μm</td> <td>24 μm</td> <td>22 μm</td> </tr> <tr> <td>d_{90}</td> <td>32 μm</td> <td>49 μm</td> <td>49 μm</td> </tr> <tr> <td>Ausbeute</td> <td>86%</td> <td>93%</td> <td>93%</td> </tr> </tbody> </table>	Rezeptur Granulatcharge	KoHSE_2 T 2018	KoHSE_4 T 2044	KoHSE_5 T 2080	Zielmenge (Kalzinat)	5 kg	10 kg	16 kg	Rohstoffmasse	5,78 kg	11,54 kg	18,62 kg	Glaszusatz	-	0,3 Ma%	0,9 Ma%	Dispergator-Gehalt	-	1,1 Ma%	1,0 Ma%	Feststoffgehalt	39 Ma%	49 Ma%	49 Ma%	Binder-Gehalt	0,75 Ma%	0,75 Ma%	0,75 Ma%	Granaliendurchmesser				d_{10}	1,4 μm	7,7 μm	4,1 μm	d_{50}	15 μm	24 μm	22 μm	d_{90}	32 μm	49 μm	49 μm	Ausbeute	86%	93%	93%
Rezeptur Granulatcharge	KoHSE_2 T 2018	KoHSE_4 T 2044	KoHSE_5 T 2080																																														
Zielmenge (Kalzinat)	5 kg	10 kg	16 kg																																														
Rohstoffmasse	5,78 kg	11,54 kg	18,62 kg																																														
Glaszusatz	-	0,3 Ma%	0,9 Ma%																																														
Dispergator-Gehalt	-	1,1 Ma%	1,0 Ma%																																														
Feststoffgehalt	39 Ma%	49 Ma%	49 Ma%																																														
Binder-Gehalt	0,75 Ma%	0,75 Ma%	0,75 Ma%																																														
Granaliendurchmesser																																																	
d_{10}	1,4 μm	7,7 μm	4,1 μm																																														
d_{50}	15 μm	24 μm	22 μm																																														
d_{90}	32 μm	49 μm	49 μm																																														
Ausbeute	86%	93%	93%																																														

	 <p>Fig. 22: Mischmahlung (wässrig) im Technikumsmaßstab, o.: Rezeptur und resultierende Granulateigenschaften ausgewählter Mischmahlungsansätze, u.l.: Granuliengrößenverteilung, u.r.: FESEM-Aufnahmen des mischgemahlene und sprühgetrockneten Granulats T2044 („KoHSE_4“) und der Granulienoberfläche mit homogener Rohstoffverteilung</p> <p>Die erfolgreiche Reproduktion der Ergebnisse konnte mit mehreren Werkstoffzusammensetzungen belegt werden. So wurden mit der „KoHSE_2“-Rezeptur ca. 3 kg, mit „KoHSE_4“ ca. 11 kg und mit „KoHSE_5“ ca. 16 kg granulierten Rohstoffmischung hergestellt.</p>
<p>Arbeitspaket 2.3 – Kalzination Ermittlung geeigneter Kalzinationsbedingungen zur Mischkristallbildung</p>	<p>Die Kalzination beeinflusst die Mischkristallbildung und die Entstehung von Nebenphasen. Außerdem ist sie für die Verteilung der Dotierelemente und die Partikelgröße mit verantwortlich. Im vorliegenden AP wurden folgende Parameter variiert</p> <ul style="list-style-type: none"> - Temperatur - Tiegelgröße - Haltezeit <p>Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Bei $T_{\text{Kalz}} \geq 1000 \text{ °C}$ für 2 h sind alle Carbonate umgesetzt, die Mischkristallbildung ist abgeschlossen, es treten keine Nebenphasen auf (Abb. 20) - Eine erhöhte Kalzinationstemperatur und längere Haltezeiten führen zur stärkeren Ausprägung der tetragonalen Kristallstruktur und damit zu einem Absenken des Raumtemperaturwiderstands - Für eine Bearbeitung im Technikumsmaßstab und zur Erhöhung des Durchsatzes wurde die Pulvermenge beim Ausbrand/Kalzination von 800 g auf 1500 g erhöht

	 <p>The figure shows XRD patterns for $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (black line) and BaCO_3 (green line) at four different calcination temperatures: 900 °C (pink), 1000 °C (yellow), 1050 °C (green), and 1125 °C (black). The x-axis is labeled $2\theta / 2\text{ Theta}$ and ranges from 20° to 50°. The y-axis is labeled $I_{\text{rel.}} / \text{a. u.}$. Several peaks are marked with black triangles (▼) at approximately 22°, 24°, 26°, 28°, 32°, 34°, 38°, 42°, and 46°. The BaCO_3 peaks are most prominent at 900 °C and decrease in intensity as the temperature increases, indicating its decomposition into the $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiSi}_2\text{O}_8$ phase.</p>
<p>Arbeitspaket 2.4 – Feinmahlung Erforschung einer Prozesstechnologie zur Feinmahlung von PTC-Werkstoffen</p>	<p>Im Rahmen des Arbeitspakets 2.4 wurde eine Prozess- technologie zur Feinmahlung von PTC-Werkstoffen erforscht und erfolgreich entwickelt. Die Feinmahlung erfolgte mit Kalzinat aus AP2.3 hergestellt aus den mischgemahlene und granulierten Rohstoffen aus AP2.2 unter Verwendung der Werkstoffzusammensetzung aus AP1.1 für bleihaltige PTC-Werkstoffe.</p> <p>Die Übertragung des Feinmahlprozesses vom Labor- in den Technikumsmaßstab wurde erfolgreich umgesetzt. Dazu wurde die wässrige Feinmahlung mit einer Rührwerks- kugelmühle durchgeführt, die eine kontrollierte und effiziente Mahlung der Kalzinate gewährleistet. Dabei konnten sowohl die Mahlfeinheit als auch die spezifische Oberfläche (BET) gezielt durch die Steuerung des Energie- eintrags während des Mahlprozesses eingestellt werden. Diese Anpassungen ermöglichten eine präzise Kontrolle der Partikeleigenschaften und sicherten eine hohe Reproduzier- barkeit der Ergebnisse bei größerem Maßstab.</p> <p>Zur Definition der wässrigen Feinmahlung wurden die Zusammensetzung der Suspension, eine Auswahl geeigneter Additive, die relevanten Prozessparameter sowie ein detaillierter Ablaufplan für den Technikumsmaßstab festgelegt. Prozessbegleitende Charakterisierungen, insbesondere die Partikelgrößenverteilung, die spezifische Oberfläche (BET) sowie die Fluideigenschaften der Suspension (Feststoffgehalt, Dichte, Viskosität), wurden durchgeführt, um die Prozessstabilität und das Mahlergebnis kontinuierlich zu sichern.</p>

Rezeptur	KoHSE_2 T 2033.1	KoHSE_2 T 2033.2	KoHSE_4 T 2055	KoHSE_5 T 2086
Granulatcharge				
Mühle	Planetenkugelmühle		RWKM	RWKM
Dispergator-Gehalt	1,1 Ma%		1,2 Ma%	1,1 Ma%
Feststoffgehalt	54 Ma%		48 Ma%	47 Ma%
Energieeintrag	-	-	1,1 kWh/kg	1,2 kWh/kg
BET	7,0 m ² /g	5,6 m ² /g	6,7 m ² /g	7,8 m²/g
Partikelgröße				
d ₁₀	0,43 µm	0,47 µm	0,47 µm	0,51 µm
d ₅₀	0,84 µm	0,92 µm	0,98 µm	1,03 µm
d ₉₀	1,56 µm	1,68 µm	1,90 µm	1,95 µm

Fig. 24: Feinmahlung (wässrig) im Technikumsmaßstab, Parameter und resultierende BET- und Partikelgrößenverteilung ausgewählter Ansätze

Die erzielten Ergebnisse konnten erfolgreich mit mehreren Werkstoffzusammensetzungen reproduziert werden. Dabei wurden Kalzinate aus verschiedenen Rezepturen verarbeitet: ca. 2 kg aus der Rezeptur „KoHSE_2“, ca. 10 kg aus „KoHSE_4“ und ca. 15 kg aus „KoHSE_5“.

<p>Arbeitspaket 2.5 – Granulation Ermittlung geeigneter Prozessparameter für die Sprühtrocknung Pb-haltiger (und Pb-freier Werkstoffe) zur Herstellung riesel- und pressfähiger Granulate</p>	<p>Im Arbeitspaket 2.5 wurden geeignete Prozessparameter für die Sprühtrocknung von Pb-haltigen Werkstoffen ermittelt, um riesel- und pressfähige Granulate aus dem feingemahlten Schlicker aus AP 2.4 herzustellen.</p> <p>Die Übertragung des Trocknungsprozesses vom Labor- in den Technikumsmaßstab wurde erfolgreich durchgeführt. Aufbauend auf der wässrigen Feinmahlung mittels Rührwerkskugelmühle (siehe AP 2.4) erfolgte die Sprühtrocknung zur Herstellung pressfertiger Granulate. Die Granulate wurden dabei gezielt optimiert, um eine verbesserte Verdichtungseignung beim uniaxialen Pressen zu gewährleisten.</p> <p>Für die Definition der Granulation wurden die Suspensionszusammensetzung, die Auswahl geeigneter Binder, Additive und Plastifikatoren sowie die Prozessparameter der Sprühtrocknung detailliert festgelegt. Insbesondere zeigte der Einsatz organischer Presshilfsmittel (Plastifikatoren) keinen negativen Einfluss auf die PTCR-Charakteristik, führte jedoch zu einer deutlichen Verbesserung der Verdichtungseigenschaften. So konnte der Druckdurchgang bei der Verdichtung erhöht werden, während die übrigen Materialeigenschaften auf einem konstant hohen Niveau blieben.</p> <p>Ein strukturierter Ablaufplan für den Technikumsmaßstab sicherte die Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit.</p> <p>Die prozessbegleitenden Charakterisierungen umfassten die Granulatgrößenverteilung, die spezifische Oberfläche (BET), Granulateigenschaften wie Schüttdichte, Ausflusszeit, Druckdurchgang und Grünfestigkeit. Ein weiterer Fokus liegt</p>
--	--

auf der Ausbeute zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit. Diese Untersuchungen wurden mehrfach prozessbegleitend durchgeführt, um die Qualität der Granulate sicherzustellen.

Rezeptur Granulatcharge	KoHSE_2 T 2033.1	KoHSE_2 T 2033.2	KoHSE_4 T 2055.1	KoHSE_4 T 2055.2	KoHSE_5 T 2086
BET	7,0 m ² /g	5,6 m ² /g	6,7 m ² /g		7,8 m²/g
Dispergator-Gehalt	1,1 Ma%		1,2 Ma%		1,1 Ma%
Organik-Gehalt	1,0 Ma%		1,0 Ma%	1,5 Ma%	1,0 Ma%
Binder Plastifikator	-		-	1,5 Ma%	-
Granaliengröße					
d₁₀	20 µm	21 µm	17 µm	16 µm	20 µm
d₅₀	40 µm	42 µm	32 µm	32 µm	37 µm
d₉₀	71 µm	76 µm	59 µm	60 µm	70 µm
Ausbeute	62 Ma% (0,35 kg)	55 Ma% (0,50 kg)	71 Ma% (3,2 kg)	74 Ma% (3,4 kg)	70 Ma% (10,3 kg)

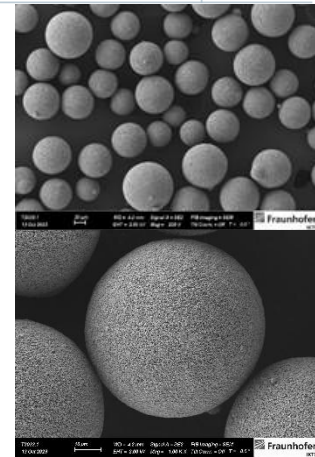
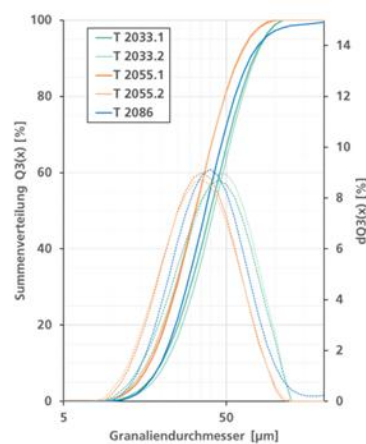


Fig. 25: Herstellung riesel- und pressfähiger Granulate im Technikumsmaßstab, o.: Rezeptur und resultierende Granulateigenschaften ausgewählter Feinmahlungsansätze, u.l.: Granaliengrößenverteilung, u.r.: FESEM-Aufnahmen des feingemahlene und sprühgetrocknetem Granulat T2033.1 („KoHSE_2“)

Die Ergebnisse konnten erfolgreich mit mehreren Werkstoffzusammensetzungen reproduziert werden. Dabei wurden Kalzinate aus verschiedenen Rezepturen verarbeitet. Es konnten somit ca. 1 kg pressfertiges Granulat aus „KoHSE_2“, ca. 6 kg aus „KoHSE_4“ und ca. 10 kg aus „KoHSE_5“ hergestellt werden.

Als Meilenstein (M2a) wurde die Herstellung von Mustergranulaten im 3-10 kg Maßstab für Pb-haltige PTC-Werkstoffe im Vorfeld festgelegt und während des Projektes erreicht. Die Mustergranulate erfüllten die geforderten Eigenschaften deutlich:

- Schüttdichte $\geq 1,5 \text{ g/cm}^3$ (Ziel $\geq 1,2 \text{ g/cm}^3$)
- Ausflusszeit $\leq 9 \text{ s/50 g}$ (Ziel $\leq 20 \text{ s/50 g}$)
- Druckdurchgang $\geq 91 \%$ (Ziel $\geq 75 \%$)
bei Verwendung von Plastifikatoren sogar $\geq 94 \%$
- Grünfestigkeit $\geq 1,1 \text{ MPa}$ (Ziel $\geq 0,5 \text{ MPa}$)

Der Meilenstein (M2b) für Pb-freie PTC-Werkstoffe konnte aufgrund unzureichender Fortschritte in der Pb-freien

	<p>Materialentwicklung (AP1.2) nicht erreicht werden. Die verfügbaren Ressourcen wurden in Abstimmung mit dem Gesamtkonsortium stattdessen für die Optimierung der Route für Pb-haltige Werkstoffe und eine zusätzliche Reproduktion unter Verwendung der besonders erfolversprechenden „KoHSE_5“-Rezeptur genutzt.</p>
<p>Arbeitspaket 2.7 – Fertigung Prototypensteine Erforschung einer Pilotlinie zur Herstellung von PTC-Steinen für den Einbau in PTC-Heizer über die Prozessschritte: Pressformgebung, Sinterung, mechanische Bearbeitung und Metallisierung</p>	<p>Aus den in AP 2.5 entwickelten Granulaten wurden über uniaxiale Pressformgebung Grünteile mit lateralen Abmessungen von 60 mm x 50 mm und einer Dicke von 3.7 mm gefertigt. Über Entbinderung und Sinterung entstanden daraus Bauteile mit lateralen Abmessungen von ca. 50 mm x 40 mm und einer Dicke von ca. 3 mm. Folgende Ergebnisse wurden erreicht:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Erfolgreiche Entwicklung einer Hartbearbeitungstechnologie (Sägen und Schleifen) zur Herstellung von Prototypensteinen mit 28,8 mm x 19,5 mm x 2 mm innerhalb der geforderten Toleranzen - PTC-Verhalten der Bauteile durch veränderten Fertigungsprozess (Überführung Labormaßstab auf Technikumsmaßstab) und veränderte Probengeometrie stark beeinflusst - Im Vergleich zu Werkstoffproben aus AP1.1 kommt es zu einer Verringerung des Raumtemperatur-Widerstands von 10.000 Ωm (Werkstoffproben Labormaßstab) auf 1.000 Ωm (Werkstoffproben Technikumsmaßstab) - Weitere Verringerung des Raumtemperatur-Widerstands von 1.000 Ωm (Werkstoffproben Technikumsmaßstab) auf 10 Ωm (Bauteile) bei gleicher Sinterung bei 1300 °C für 1 h - Deutlich verringerte Durchschlagfestigkeit vom Labormaßstab zum Technikumsmaßstab und weiter zu Bauteilen - Bei der Sinterung von Bauteilen sind aufgrund der Größe verringerte Heiz- und Kühlraten sowie erhöhte Sintertemperaturen und Haltezeiten notwendig als bei Werkstoffproben. Diese beeinflussen das Gefüge und das PTCR-Verhalten stark: weitere Optimierung notwendig - Metallisierung zeigt starken Einfluss auf PTCR-Verhalten, Al-Siebdruck Elektroden senken Widerstandsniveau deutlich, geringerer Effekt bei CrNi-Ag-Elektroden <p>Endergebnis: Prototypensteine für Einbau in Heizersystem AP5 gefertigt und übergeben (Fig. 26).</p>

	
<p>Arbeitspaket 3.1 – Elektrische und thermische Schnittstellen für den sicheren Betrieb Entwicklung und Charakterisierung der Montagetechnik für PTC-Steine mit dem Ziel eines sicheren Betriebes unter den definierten elektrischen und thermischen Einsatzbedingungen</p>	<p>Fig. 26: PTC-Prototypensteine mit CrNi-Ag-Elektrode</p> <p>Im Rahmen des Arbeitspakets 3.1 wurde das Druck-beaufschlagte Niedrigtemperatur-Silber-Sintern (Temperatur $\leq 300\text{ °C}$ & Druck $\leq 20\text{ MPa}$) für die Montage von Hochvolt-PTC-Steinen getestet und weiterentwickelt. Zusätzlich wurden Proben mit speziellen Klebstoff- und Weichlotverbindungen als Referenz aufgebaut und getestet. Die Ergebnisse wurden mit thermischen sowie elektrischen Messungen, Scherversuchen und Schliffbild-Analysen bewertet. Die Parameter für eine haftfeste Silber-Sinter-Verbindung von PTC-Stein und metallisierter Aluminiumoxid-Keramik wurden für verschiedene Temperaturen für $2 \times 2 \times 2,8\text{ mm}^3$ große gesinterte PTC-Steine ermittelt.</p> <p>In der folgenden Grafik sind die mittleren Scherkräfte über der Temperatur während des Scherens aufgetragen. Für die Klebstoffverbindung standen jedoch zum Zeitpunkt des Abschlussberichts nur die Datenblattwerte zur Verfügung und sind mit der waagerechten, gestrichelten Linie dargestellt. Experimentelle Untersuchungen sind geplant, werden jedoch erst später durchgeführt. Die gelöteten Proben weisen die höchste Scherfestigkeit bei Raumtemperatur auf. Diese Verbindung versagt jedoch bei Temperaturen von 175 °C. Da der PTC-Stein im Arbeitspunkt eine Oberflächentemperatur von ca. 200 °C aufweist, kann die Weichlotverbindung nicht verwendet werden. Die Sinterverbindung ist erwartungsgemäß sehr temperaturstabil. Bei Temperaturen über 200 °C nimmt die Haftfestigkeit sogar noch zu.</p>

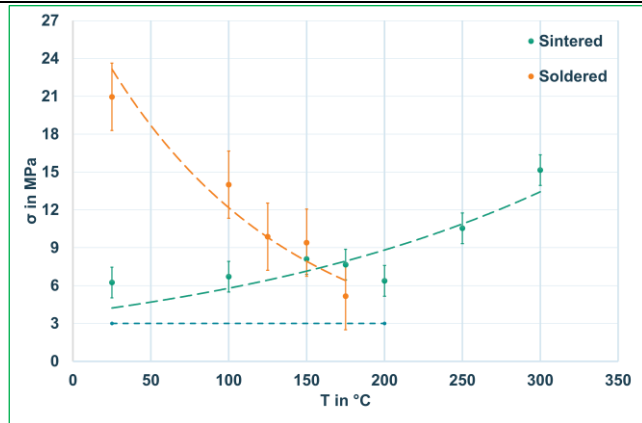


Fig. 27: Scherkräfte in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Scherwerte der Sinterverbindung über den positiven Temperatur-Einsatzbereich deuten bereits auf eine stabile Verbindung hin. Für belastbarere Aussagen wurde ein Hochvolt-PTC-Stein der Standardgröße im Sandwich-Aufbau zwischen zwei metallisierte Al_2O_3 -Keramiken gesintert, siehe Fig. 28. Das Sandwich wurde zwischen zwei Aluminium-Kühlrippen des Projektpartners MAHLE geklemmt und zyklisch betrieben. Ein Zyklus bestand aus 150 s Erwärmen und 200 s Abkühlen. Für das Aufheizen wurde eine Spannung von 800 V DC auf den PTC-Stein geschaltet. Beim Abkühlen wurde sofort nach dem Wegschalten der Versorgungsspannung Luft durch die Kühlrippen geblasen. Nach 1000 Zyklen war der Heizer immer noch intakt. Nur der Widerstand nach 1,5 s nach dem Einschalten hatte sich leicht erhöht. Auf die stationäre Temperatur des PTCs hatte das keinen Einfluss. Eine Erhöhung der Temperatur mit der Lebensdauer führt im schlimmsten Fall zu einer Absenkung der Heizleistung. In jedem Fall ist ein sicherer Betrieb, d.h. keine Erhöhung der PTC-Temperatur, gewährleistet. Das entscheidende Kriterium für den Einsatz von PTC-Heizern ist somit erfüllt!

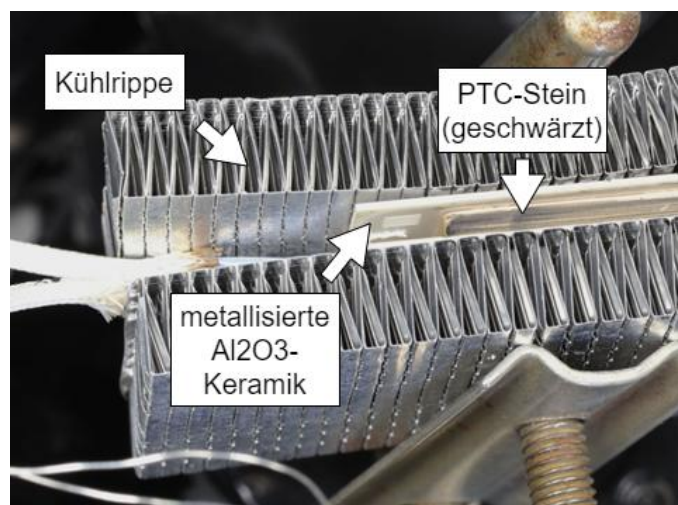


Fig. 28: Aufbau für das Powercycling des PTC-Heizers

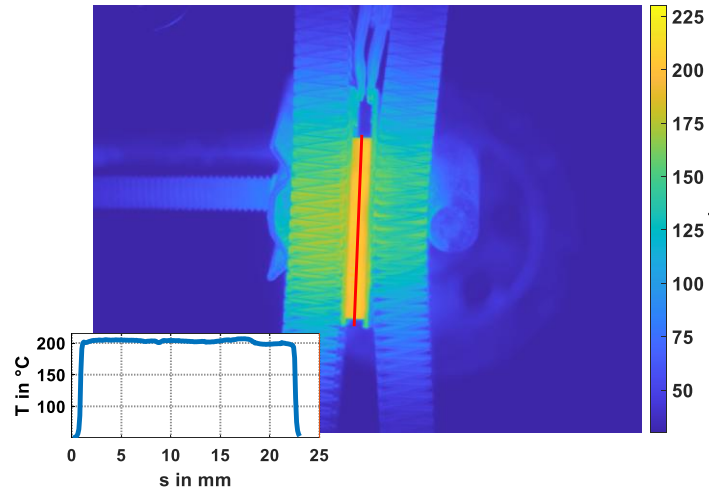


Fig. 29: IR-Aufnahme des PTC-Heizers im stationären Arbeitspunkt

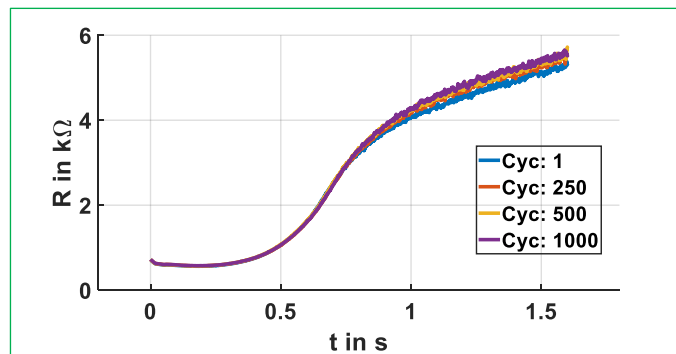


Fig. 30: Erhöhung des Heizer-Widerstands unmittelbar nach dem Einschalten des PTC-Heizers mit zunehmender Betriebsdauer

Arbeitspaket 4.1 – Messtechnik

Werkstoffentwicklung

Erforschung, Errichtung, Validierung und Verwendung entwicklungsbegleitender elektrischer Messtechnik zur Charakterisierung von PTC-Werkstoffproben

Es wurden vier Messaufbauten zur werkstoffentwicklungsbegleitenden elektrischen Charakterisierung von PTC-Werkstoffproben umgesetzt:

- Messaufbau zur Messung von Permittivität, Verlustwinkel und Widerstand bei kleinen Signalamplituden („unloaded curves“) im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 250 °C (siehe Fig. 31)
- Messaufbau für Impedanzspektroskopie bei Frequenzen von 1 kHz bis 1 MHz im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 250 °C
- Messaufbau für die Bestimmung des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (bis 1000 V) und der Temperatur (Raumtemperatur bis 250 °C) mittels Kondensatorentladungen („loaded curves“)
- Messaufbau zur Bestimmung der Durchbruchfeldstärke U_{BD} (bis 3 kV)

Insbesondere die Messaufbauten (a) und (d) wurden kontinuierlich mit hohem Probendurchsatz betrieben. Die

Messplätze (b) und (c) kamen für ausgewählte Werkstoffproben zum Einsatz, um ein tiefgehendes Verständnis des Werkstoffverhaltens zu erlangen



Fig.31: Probenhalter zur Bestimmung von „unloaded curves“

Tabelle 2.3: Verwendung Teilvorhaben KIT

Geplantes Ergebnis	Erzieltes Ergebnis
Arbeitspaket 1.2 – Pb-frei PTC-Keramiken Entwicklung einer HV-geeigneten Blei-Frei Material Route A	<p>Es wurden BT-BNT-PTC-Materialien (BT: Bariumtitanat, BNT: Bismut-Natriumtitanat) hergestellt, die mit unterschiedlichen Mengen an Mangan (= Akzeptor) und Kalzium (= Donator) dotiert wurden, wobei die Dotierungen sowohl als Donator als auch als Akzeptor fungieren können. Die Dotierung mit diesen Elementen kann die Curie-Temperatur erhöhen; zudem wird die Beweglichkeit der Ladungsträger beeinflusst, was wiederum die elektrische Leitfähigkeit sowie die temperaturabhängigen Eigenschaften verändert. Eine Dotierung mit Mn führt zu einem Anstieg des Widerstands (siehe Fig.32 a), während eine Erhöhung des Ca-Gehalts den Widerstand verringert (siehe Fig. 32 b)) und somit die Leitfähigkeit verbessert.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="448 1377 853 1675"> <p>a)</p> </div> <div data-bbox="906 1377 1311 1675"> <p>b)</p> </div> </div> <p>Fig. 32: temperaturabhängiger spezifischer Widerstand mit und ohne Mn-Dotierung (a) sowie mit unterschiedlicher Menge an Ca-Dotierung (b)</p> <p>Diese Materialoptimierung (Anpassung Donator und Akzeptordotierung) ist entscheidend für den Einsatz in Hochspannungsanwendungen, bei denen sowohl thermische Stabilität als auch eine Strombegrenzung gefordert sind. Proben, die über den modifizierten Herstellungsprozess synthetisiert wurden, zeigen hohe Durchbruchsspannungen von > 1500 V. In Fig. 33 ist die</p>

Temperatur- und Stromabhängigkeit der applizierten Spannung dargestellt.

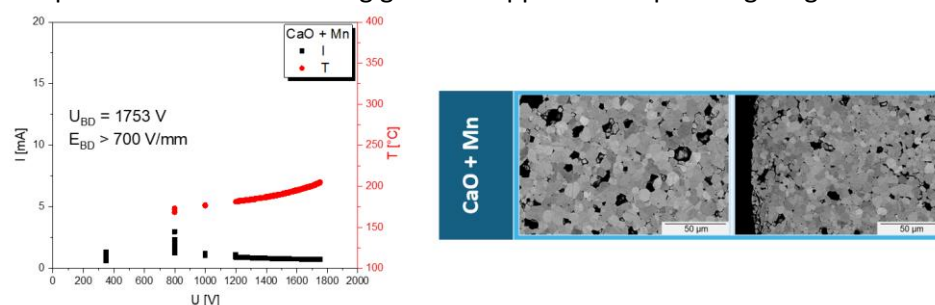


Fig. 33: UBD-Messung der Route A und Mikrostruktur

Arbeitspaket 1.2

– Pb-frei PTC-Keramiken
Entwicklung einer HV-geeigneten Blei-Frei Material
Route B

1.2.1 Donor- und Akzeptordotierungen (Route B)

Die Donatordotierung Niob (Nb^{5+}) kann sowohl fest als auch flüssig zugegeben werden. Bei kleinen Batch-Mengen ($< 50 \text{ g}$) ist die flüssige Form prozesssicherer. Eine Dotierung mit mehr als 0,4 mol% Nb führt zu einem deutlich erhöhten Grundwiderstand, der außerhalb der Spezifikationsgrenzen liegt. Nb-Dotierungen zwischen 0,1 und 0,3 mol% beeinflussen den Grundwiderstand kaum, wobei bei 0,1 mol% Nb die Temperatur T_{Ref} etwa $10 \text{ }^\circ\text{C}$ höher liegt als bei 0,3 mol%. Ca als Donator wurde bei der Route B nicht zugegeben.

Bei der Akzeptordotierung mit Mn^{2+} oder Fe^{3+} sind deutlich kleinere Mengen notwendig (etwa zehnmal weniger als beim Donator). Sie werden generell in flüssiger Form nach dem Kalzinieren zugegeben, um gezielt die Korngrenzen zu benetzen. Eine Mn-Dotierung bis 0,04 mol% verbessert den PTC-Sprungverlauf (steilerer Anstieg, höhere Sprunghöhe). So lässt sich die Steigung (α) und Sprunghöhe gezielt beeinflussen.

1.2.2 Einstellung PTC-Übergang (Route B)

Die Curie-Temperatur, welche den Beginn des PTC-Bereichs markiert, lässt sich durch die gezielte Zugabe von Bismut (Bi) und Natrium (Na) steuern.

Die Sprunghöhe sowie der Temperaturkoeffizient α können sowohl durch definierte Akzeptor-Dotierungen als auch durch die gezielte Wahl von Prozessparametern wie Sinterdauer und Sintertemperatur beeinflusst werden. Eine Verkürzung der Sinterzeit oder eine Absenkung der Sintertemperatur führt zu einem erhöhten Grundwiderstand, was in einer reduzierten Sprunghöhe im PTC-Bereich resultiert. Gleichzeitig zeigt sich, wie in Fig. 34 dargestellt, eine Verstärkung des NTC-Verhaltens, sowohl unterhalb der Curie-Temperatur (ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$) als auch nach dem Erreichen des Widerstandsmaximums.

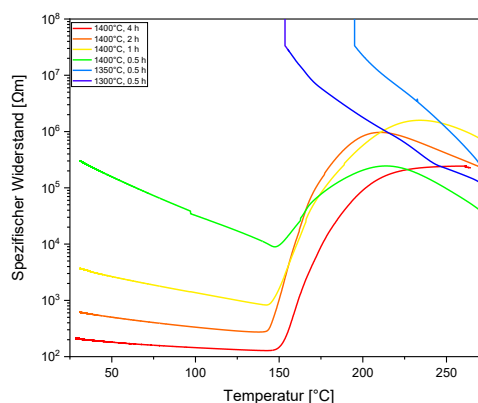


Fig. 34: Widerstands-Temperaturkurven bei Variation der Sintertemperatur von $1300\text{-}1400 \text{ }^\circ\text{C}$ und Haltezeiten von $0,5\text{-}4 \text{ h}$

1.2.3 Erhöhung Durchbruchspannung (Route B)

Erste Tablettenproben erreichten Durchbruchspannungen über 800 V (UBD = 1500 V und Durchbruchfeldstärke von 625 V/mm) bei 2,5 mm Dicke. Hotspots traten im Hochvoltbereich auf und wurden auf eine inhomogene Korngrößenverteilung zurückgeführt – insbesondere auf große Randkörner (bis 10 μm) infolge von Bismutverlusten. Durch gezielte Anpassung von Prozess- und Sinterparametern konnten diese Bismutverluste deutlich reduziert und eine homogene Mikrostruktur erzielt werden. Zusätzlich ließ sich durch Variation der Stöchiometrie das Hotspot-Verhalten weiter minimieren. Fazit: Die Durchschlagfestigkeit wurde erfolgreich gesteigert, und der Meilenstein M1b konnte sicher erreicht werden.

1.2.4 Optimierung Gefügeausbildung (Route B)

Die Zusammensetzung $\text{Ba}_{0.9}(\text{Bi}_{0.505}\text{Na}_{0.495})_{0.1}\text{Nb}_{0.003}\text{Ti}_{1.017}\text{O}_{3+p}$, gesintert bei 1400 °C für 4 h, zeigte eine inhomogene Korngrößenverteilung mit großen Randkörnern (bis 10 μm) und feinkörnigem Inneren (ca. 1 μm). Ursache ist ein Bismutverlust im Randbereich. Der PTC-Effekt tritt, wie in Fig. 35 zu sehen, ausschließlich in diesem Bereich auf; nach Abschleifen der Randschicht verschwindet er nahezu.

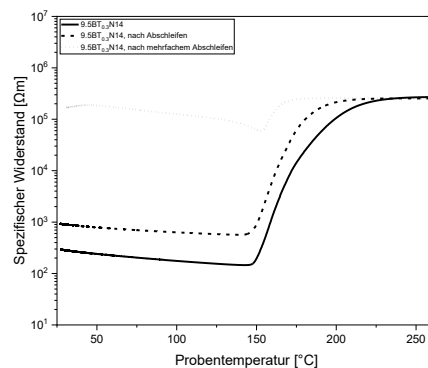


Fig. 35: PTC-Messung für $\text{Ba}_{0.9}(\text{Bi}_{0.505}\text{Na}_{0.495})_{0.1}\text{Nb}_{0.003}\text{Ti}_{1.017}\text{O}_{3+p}$ nach Sinterung bei 1400 °C für 4 h und mehrfachem Abschleifen der Randschicht, was zu einem Rückgang des PTC-Effektes führt.

Zur Homogenisierung der Mikrostruktur wurden Prozessparameter optimiert:

- Flüssige Zugabe von Na- und Nb-Dotierstoffen verbesserte die Dotierungsverteilung.
- Optimierte Mahlparameter mit Wechsel auf Mahlung in der Planetenkugelmühle ermöglichten eine Reduktion der Sinter Temperatur.

Da bei 1300 °C kein PTC-Effekt beobachtet wurde, wurde weiterhin die Stöchiometrie variiert. Es zeigte sich, dass ein Bi/Na-Verhältnis < 1 (Na-Überschuss) und max. 0,05 mol Bi die PTC-Ausbildung und Mikrostruktur deutlich verbessern.

Ergebnisse bei Variation von BiNa-Zugaben:

- 10 mol% $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.7}$: EBD = 708 V/mm, mittlere Korngröße = 9 μm
- 10 mol% $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.8}$: EBD = 622 V/mm, mittlere Korngröße = 13 μm

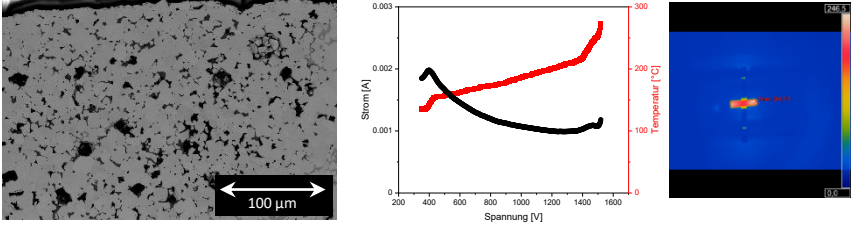
	<ul style="list-style-type: none"> • 15 mol% Bi_{0.5}Na_{0.7}: EBD = 790 V/mm, Korngröße ≈ 7 μm • 15 mol% Bi_{0.5}Na_{0.8}: EBD = 672 V/mm, Korngröße ≈ 7 μm <p>Fazit: Durch gezielte Stöchiometrie- und Prozessoptimierung konnten homogene Mikrostrukturen, ausgeprägte PTC-Eigenschaften und hohe Durchschlagfestigkeiten (EBD) erreicht werden, wie in Fig. 36 zu sehen.</p>  <p>Fig. 36: Bei einer Zugabe von 15 Mol.-% Bi_{0.5}Na_{0.8} ergibt sich die Zusammensetzung Ba_{0.805}(Bi_{0.5}Na_{0.8})_{0.15}Nb_{0.003}Ti_{1.017}O_{3+p}. Dieses Material wurde bei 1300 °C für 4 h gesintert, wodurch eine homogene Mikrostruktur (d_{Korn,Rand} = 8 μm und d_{Korn,Mitte} = 7 μm) erreicht werden konnte (links). Die Probe zeigt bei den Hochvoltmessungen ein homogenes Aufheizverhalten (erkennbar an der gleichmäßigen Wärmeverteilung über dem Probenquerschnitt) und eine Breakdown-Feldstärke von E_{BD} = 672 V/mm (rechts).</p>
<p>Arbeitspaket 1.2.2 –1.2.5 Prozess Entwicklung und Optimierung zur Herstellung für Pb-Frei PTC-Keramiken Route A</p>	<p>Für eine erfolgreiche und reproduzierbare Herstellung der Pb-freien PTC-Keramiken wurde die traditionelle Mischoxidroute modifiziert und enthält nun die folgenden Prozessschritte:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Vormahlen der Ausgangspulver 2) Mischmahlen mit Zugabe von CaO und Na in wässriger Lösung 3) Kalzination 4) Feinmahlen mit Zugabe von Mn in wässriger Lösung 5) Pressen 6) Sintern <p>Vorteile der modifizierten Mischoxidroute sind:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Durch Vormahlen der Rohstoffe wird eine feinere und gleichmäßigere Verteilung erreicht. Das verbessert die Reaktivität der Mischungen und reduziert lokale Inhomogenitäten in der Keramik. Mittels XRD lassen sich die Einstellung der gewünschten Perowskit-Phase ohne störende Nebenphasen überprüfen. - Die Verwendung von wässrigen Lösungen (z. B. für Ca²⁺- und Mn²⁺-Verbindungen) erlaubt, die Komponenten präziserer und gleichmäßigerer hinzuzufügen. Da bereits kleine Mengen an zusätzlichem Akzeptor das PTC-Verhalten signifikant beeinflussen, ist eine präzise Zugabe erforderlich. - Die modifizierte Route ermöglicht eine Herstellung von Mikrostrukturen mit kleineren und homogeneren Körnern. Die Ausbildung der Mikrostruktur hat einen direkten Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, da die Korngrenzen isolierendes Verhalten zeigen.
<p>Arbeitspaket 1.4 – Prozess Entwicklung und Optimierung zur Herstellung für Pb-Frei PTC-Keramiken</p>	<p><u>1.4.1 Dielektrische und elektromechanische Charakterisierung</u> Für die entwicklungsbegleitende Charakterisierung von PTC-Werkstoffen wurde ein modularer Messplatz (Fig. 37) zur temperaturabhängigen Widerstands- und frequenzabhängigen Impedanzmessung aufgebaut.</p>



Fig. 37: Modularer Messplatz zur temperaturabhängigen Widerstands- und Impedanzmessung

Ziel war die präzise Analyse des PTC-Effekts und der Impedanzverläufe bis 300 °C.

Der Aufbau umfasst:

- Einen DAQ973A-Datenlogger (Keysight), der bis zu acht Proben zeitgleich erfasst,
- einen Memmert-Ofen zur Temperaturführung bis 300 °C,
- temperaturbeständige Litzendrähte zur stabilen Probenkontaktierung,
- zwei Thermoelemente (Typ J) zur präzisen Temperaturüberwachung,
- sowie einen MFA-Impedanzanalysator (Zurich Instruments) für Messungen im Bereich 1 Hz–5 MHz.

Die Kombination der beiden Messmethoden erlaubt eine umfassende Bewertung der elektrischen Eigenschaften – sowohl makroskopisch (Widerstandsverlauf) als auch mikroskopisch (z. B. Korngrenzenimpedanzen, dielektrische Relaxation).

Vor Inbetriebnahme wurde das System erfolgreich auf Signalstabilität, Temperaturverteilung und Messgenauigkeit geprüft. Es dient nun als flexible Plattform für die präzise Charakterisierung und Optimierung von PTC-Materialien.

Der Messplatz wurde sowohl für die in AP 1.2 gezeigten Ergebnisse des temperaturabhängigen Widerstandsverhalten verwendet, als auch zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften mittels temperaturabhängigen Impedanzanalyse. Hier konnte die Charakterisierung der Korngrenzen- und Kornmechanismen, sowie deren Einfluss auf das PTC-Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht werden. Mittels Impedanzspektroskopie (EIS) wurden die elektrischen Eigenschaften von BT-BNT, mit Ca und Mn dotiert, über einen breiten Frequenzbereich untersucht. Durch die Analyse der Impedanzmessungen in Abhängigkeit der Temperatur konnten verschiedene elektrische Leitfähigkeitsmechanismen differenziert werden, wie beispielsweise der Einfluss der Dotierungselemente Ca und Mn, wie in Fig. 38 zu sehen.

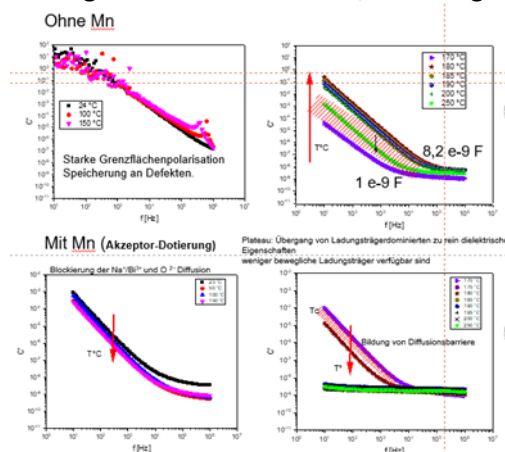


Fig. 38: Dielektrische Charakterisierung mittels EIS

1.4.2 Modellansatz zur Beschreibung der PTC-Kennlinie

Ein Modellansatz zur Beschreibung des PTC-Verhaltens von Keramiken wurde entwickelt und mithilfe eines elektrischen Ersatzschaltbilds (ESB) (Fig. 39) dargestellt.

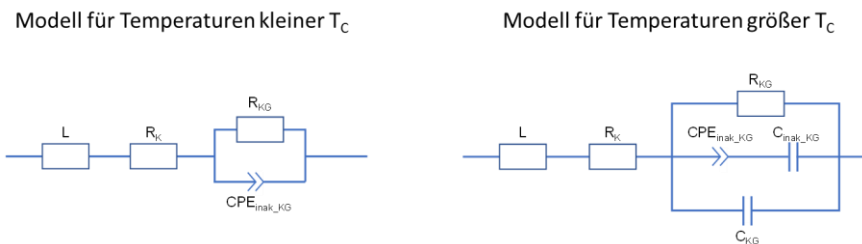


Fig 39: Ersatzschaltbild zur Beschreibung des PTC Verhalten

Für Temperaturen über der Curie-Temperatur (T_C) gilt das vollständige Modell, während für Temperaturen unterhalb von T_C eine vereinfachte Form ausreicht, da der kapazitive Anteil der Korngrenze durch Polarisation vernachlässigbar wird.

Das ESB besteht aus einer Reihenschaltung dreier Hauptkomponenten:

1. Eine Induktivität (L), stellvertretend für den Messaufbau,
2. Ein Kornwiderstand (R_K) mit geringer Temperaturabhängigkeit,
3. Ein komplexes Korngrenzenmodell, das aus einer Parallelschaltung besteht:
 - Temperaturabhängiger Widerstand (R_{KG}),
 - Kapazität (C_{KG}) der Korngrenze,
 - Eine weitere Parallelschaltung aus einer elektrisch inaktiven Kapazität und einem Constant Phase Element (CPE) zur Beschreibung der Doppelschicht bzw. Potentialbarriere.

Durch das Anpassen (Fitting) der Impedanzdaten an dieses Modell können material- und temperaturabhängige Parameter extrahiert und PTC-Kurven prognostiziert werden.

1.4.5 Übertragung auf realen Anwendungsfall (Route B)

Die in AP 1.2.5 vorgestellten Ergebnisse wurden genutzt, um Steine der Abmaße ($28,8 \times 19,5 \times 2,8$ mm) in größerer Menge herzustellen. Hierfür wurde ein Upscaling der Prozessparameter, hinsichtlich der Produktion größerer Pulvermengen, geänderter Geometrieparameter beim Pressen und geändertem Aufbau und Parameter beim Sintern durchgeführt.

Es konnten sieben Steine der genannten Maße zur Charakterisierung an Mahle überreicht werden. Ziel war, diese in eine Simulation einzuschleusen, welche den realen Einsatzbedingungen eines Demonstrators simuliert. Fig. 40: zeigt die temperaturabhängigen Widerstandsmessungen bei Niedervolt mit der Referenzkurve, welche einer industriellen Standardprobe mit Bleianteil entspricht.

Hierbei zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung und sogar Verbesserung des Grundwiderstands, der Sprunghöhe, der Referenztemperatur und des Hochtemperaturwiderstands mit der Referenzprobe.

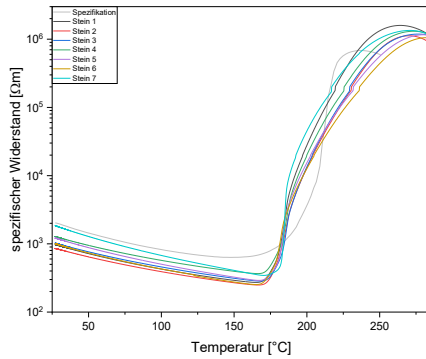


Fig. 40: PTC-Kurven der 7 Steine in Bauteilgeometrie der Route B gemessen bei Niedervolt. Die Spezifikation wird zusätzlich in grau dargestellt.

Die Charakterisierung hinsichtlich Einschaltstrom bei 800 V wurde von Mahle durchgeführt, wobei alle Steine messbar waren. Der R_{min} wurde zwischen 1,2-2,5 k Ω bestimmt, welcher für den Einsatz als Demonstrator bei 800 V zu hoch lag. Zusätzlich wurde eine Messung mittels Thermobildkamera verfolgt. Hierbei zeigte sich wie in Fig. 41 zu sehen, dass die Steine bei Frontalsicht ausschließlich von außen den PTC-Effekt aufweisen und dadurch nur am Rand der Probe aufheizen. Diese Proben wurden aufgrund der genannten Umstände nicht weiter getestet.



Fig. 41: Aufheizverhalten der Demonstratorsteine von der Seite bei 600 V (links), Aufbau zur Einschaltstrommessung bei 800 V (Mitte) und Frontalsicht bei Einschaltstrommessung mittels Thermobildkamera (rechts)

Arbeitspaket 1.2.5 – Fertigung Prototypenstein e Route A

Zur Anpassung an die Bauteilgeometrie wurde zunächst die Zusammensetzung in der Route A mit der Prozessierung der Fig. 42 von ihrer runden Tablettengeometrie (\varnothing 9 mm) in die entsprechend rechteckige Steingeometrie (28,8 × 19,5 × 2,0 mm) übertragen.

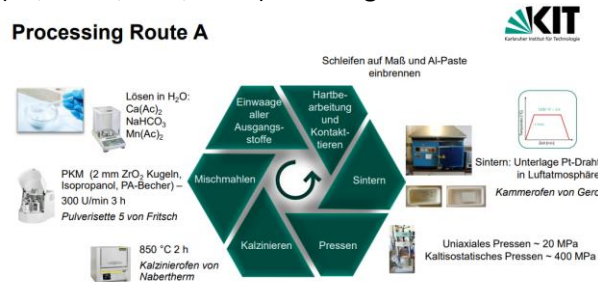


Fig. 42: Processing für die Route A

Hierfür wurde das Presswerkzeug gewechselt, wobei die Pulvermenge zum Füllen der Kavität von 0,9 g auf 40 g erhöht wurde. Die gepressten Grünkörper wurden mittig getrennt, wodurch nach einem Pressvorgang zwei Grünkörper entstanden (Abmaße 33 × 24 × 4,6 mm). Dabei zeigte sich, wie in Fig. 43

dargestellt, bei der temperaturabhängigen Widerstandsmessung im Niedervoltbereich ein vergleichbares Verhalten.

Upscaling: Tablette → Platte

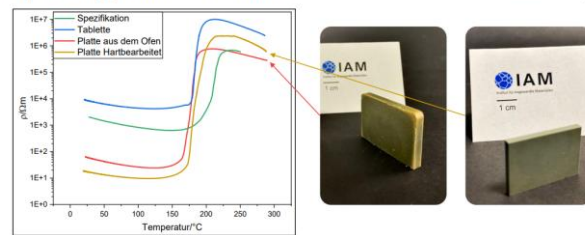


Fig. 43: RT-Kurve und entsprechende Probengeometrie für die Route-A-Prototypen

Auch Messungen für Hochspannung (HV) wurden begleitet von einer Infrarotkamera, um den Temperaturverlauf ebenfalls zu erfassen. Diese wurden durchgeführt mit den in Fig. 44 dargestellten folgenden Ergebnissen:



Fig. 44: HV und IR begleitete Messungen für die Plattegeometrie.

Die Platten wurden ebenfalls mittels Einschaltstrommessungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Proben ein inhomogenes Verhalten aufweisen. Einige Proben konnten nicht gemessen werden, da ihr Widerstand zu hoch war. Für die Anpassung des R_{min} wurden verschiedene Strategien ausprobiert:

- Anpassung der Abkühlrate von bisher 5 K/min auf 3 K/min
- Veränderung der Kalzinationstemperatur und -dauer von 800 °C/4 h auf 850 °C/2 h

Dabei zeigte sich kein Effekt.

Es wurde eine Steigerung des R_{25} beobachtet, was auch zu einer Erhöhung von R_{min} führte. Das Ziel ist eine R_{min} -Größe im Bereich von 200 Ω bis 500 Ω .

Die gedachten Annahmen war

Bei $R_{25} = 120 \Omega$ und $R_{min} = 40 \Omega$ ergibt sich ein Faktor von 3

Bei $R_{25} = 1500 \Omega$ und einem Faktor von 3 ergibt sich $R_{min} = 500 \Omega$

Leider konnten die geplanten Annahmen aus Zeitgründen nicht mehr umgesetzt werden.

Arbeitspaket
1.2.5 – Fertigung
Prototypenstein
e Route B

Die Prozessschritte für Route B sind in Fig. 45 veranschaulicht

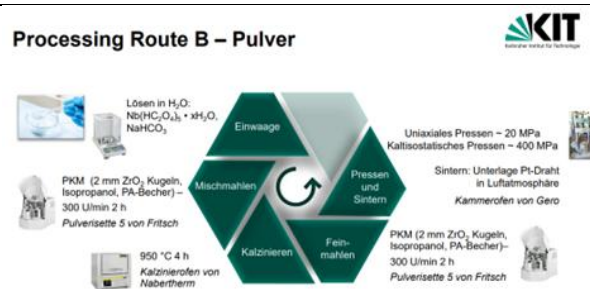


Fig. 45: Processing Route B

Anpassung an Bauteilherstellung (Route B)

Zur Anpassung an die Bauteilgeometrie wurde zunächst die Zusammensetzung $Ba_{0.805}(Bi_{0.5}Na_{0.8})_{0.15}Nb_{0.003}Ti_{1.017}O_{3+p}$ von ihrer runden Tablettengeometrie ($\varnothing 9$ mm) in die entsprechend rechteckige Steingeometrie ($28,8 \times 19,5 \times 2,8$ mm) transferiert. Hierfür wurde das Presswerkzeug gewechselt, wobei zum Füllen der Kavität die Pulvermenge von 0,9 g auf 40 g erhöht wurde. Die gepressten Grünkörper wurden mittig getrennt, wodurch nach einem Pressvorgang zwei Grünkörper entstanden (Abmaße $33 \times 24 \times 4,6$ mm). Hierbei zeigte sich, wie in Fig. 46 dargestellt, bei der temperaturabhängigen Widerstandsmessung im Niedervoltbereich ein vergleichbares Ergebnis für Tablette und Stein. Die Steine wurden im Anschluss mittels Hartbearbeitung auf ihre Endmaße gebracht. Diese Steine zeigten nach der Hartbearbeitung einen nicht mehr messbaren Widerstand, was zur Schlussfolgerung führt, dass durch die Hartbearbeitung und somit durch Abtrennung der Randbereiche die PTC-Eigenschaften verloren gehen. Somit kann eine Einschränkung der Funktionalität der Bauteile bei entsprechender Zusammensetzung festgestellt werden.

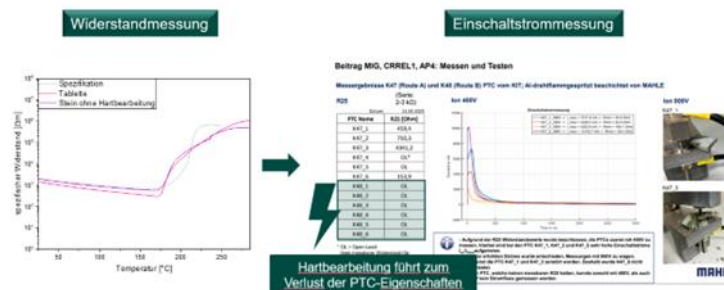


Fig. 46: Temperaturabhängige Widerstandsmessung der Zusammensetzung $Ba_{0.805}(Bi_{0.5}Na_{0.8})_{0.15}Nb_{0.003}Ti_{1.017}O_{3+p}$ als Tablette in pink und als Stein vor der Hartbearbeitung in lila (links) und Einschaltstrommessung bei 400 V der Steine nach der Hartbearbeitung (rechts)

Um die Funktionalität der Teile zu gewährleisten, wurden weitere Versuche mit geänderter Zusammensetzung $Ba_{0.82}(Bi_{0.5}Na_{0.7})_{0.15}Nb_{0.003}Ti_{1.017}O_{3+p}$ mit einem reduzierten Na-Gehalt unternommen. Aus Vorversuchen mit Tablettengeometrie war bereits bekannt, dass die Tabletten nach Sinterung bei 1300 °C für 4 h auch nach Abschleifen der Randschicht im Inneren PTC-Verhalten aufwiesen. Wie aus Fig. 47 ersichtlich, zeigte der Stein nach der Hartbearbeitung bei der temperaturabhängigen Widerstandsmessung im Niedervoltbereich nahezu dasselbe Ergebnis wie die Tablettengeometrie. Bei Untersuchung der Hochvolteigenschaften war für beide Geometrien allerdings keine stabile Durchbruchspannung bis 600 V bestimmbar, da die Proben nach Anheizen im Widerstand anstiegen und die Probentemperatur dabei absank. Aufgrund des außerdem zu hoch liegenden Grundwiderstandes wurde eine weitere Variante untersucht, bei welcher die Sinterparameter mit 1300 °C/2 h

angewendet wurden und welche im Grundwiderstand der Niedervoltkurve der industriellen Referenzprobe entsprach. Hierbei zeigt die Tablettenprobe bereits eine vielversprechende Durchbruchspannung von 1246 V bei einer Dicke von 2,4 mm. Der Stein nach der Hartbearbeitung zeigt im Niedervoltbereich eine vergleichbare PTC-Kurve mit erniedrigtem Grundwiderstand zur längeren Haltezeit. Jedoch wurde auch hier bei der Hochvoltcharakterisierung kein stabiler Wert bis 500 V erreicht, wie es auch schon bei der längeren Haltezeit aufgetreten ist. Auch hier stieg der Widerstand nach Anheizen der Probe an und die Probertemperatur fiel dadurch ab.

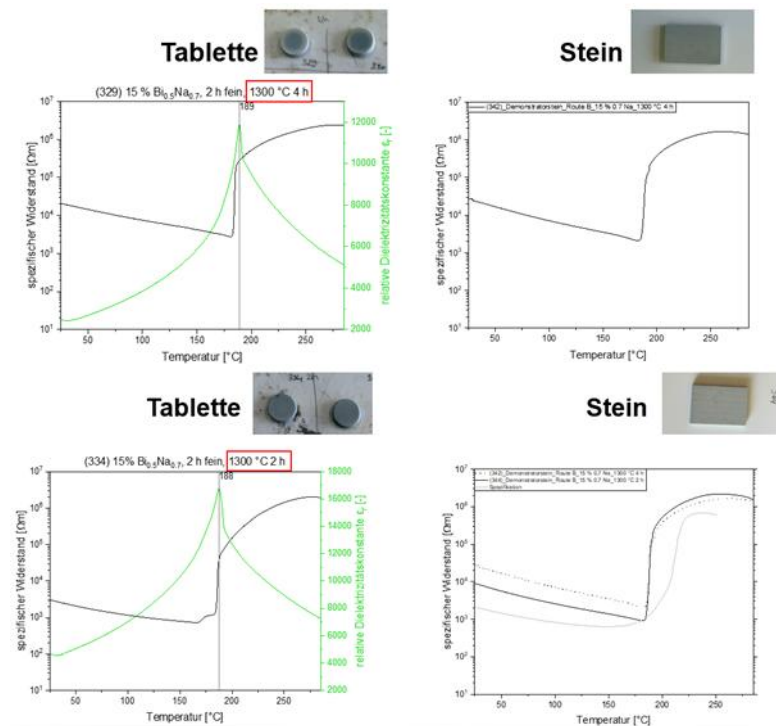


Fig. 47: Temperaturabhängige Widerstandsmessungen im Niedervoltbereich von Tabletten links und Steinen nach der Hartbearbeitung rechts der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0.82}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.7})_{0.15}\text{Nb}_{0.003}\text{Ti}_{1.017}\text{O}_{3+p}$ gesintert bei 1300 °C für 4 h (oben) und temperaturabhängige Widerstandsmessungen im Niedervoltbereich von Tabletten links und Platten nach der Hartbearbeitung rechts derselben Zusammensetzung gesintert bei 1300 °C für 2 h (unten)

Aufgrund der schon gezeigten Randschichtthematik wurden weitere Platten gepresst, welche bereits im Grünzustand auf Endmaß + 10 % abgeschliffen wurden, um nach Sinterung das Endmaß ohne Hartbearbeitung der Ränder zu erreichen. Die Proben wurden nach dem Sintern ausschließlich auf die gewünschte Dicke von 2,8 mm mittels Hartbearbeitung zugeschliffen. Hierbei zeigte sich (Fig. 47) für eine Sinterung bei 1300 °C für 2 h bereits eine deutliche Veränderung der temperaturabhängigen Widerstandskurve im Niedervoltbereich. Neben einer deutlichen Verschiebung zu niedrigeren Widerständen verläuft auch der Sprung deutlich flacher ab. Diese Variante wurde weiter zur Übertragung auf den realen Anwendungsfall hochskaliert. In Fig. 48 sind die PTC-Kurven der Route B, des Demonstrators und der Spezifikation dargestellt. Die in grau dargestellte Kurve dient erneut als Referenz und repräsentiert den industriellen Standard einer bleihaltigen Probe.

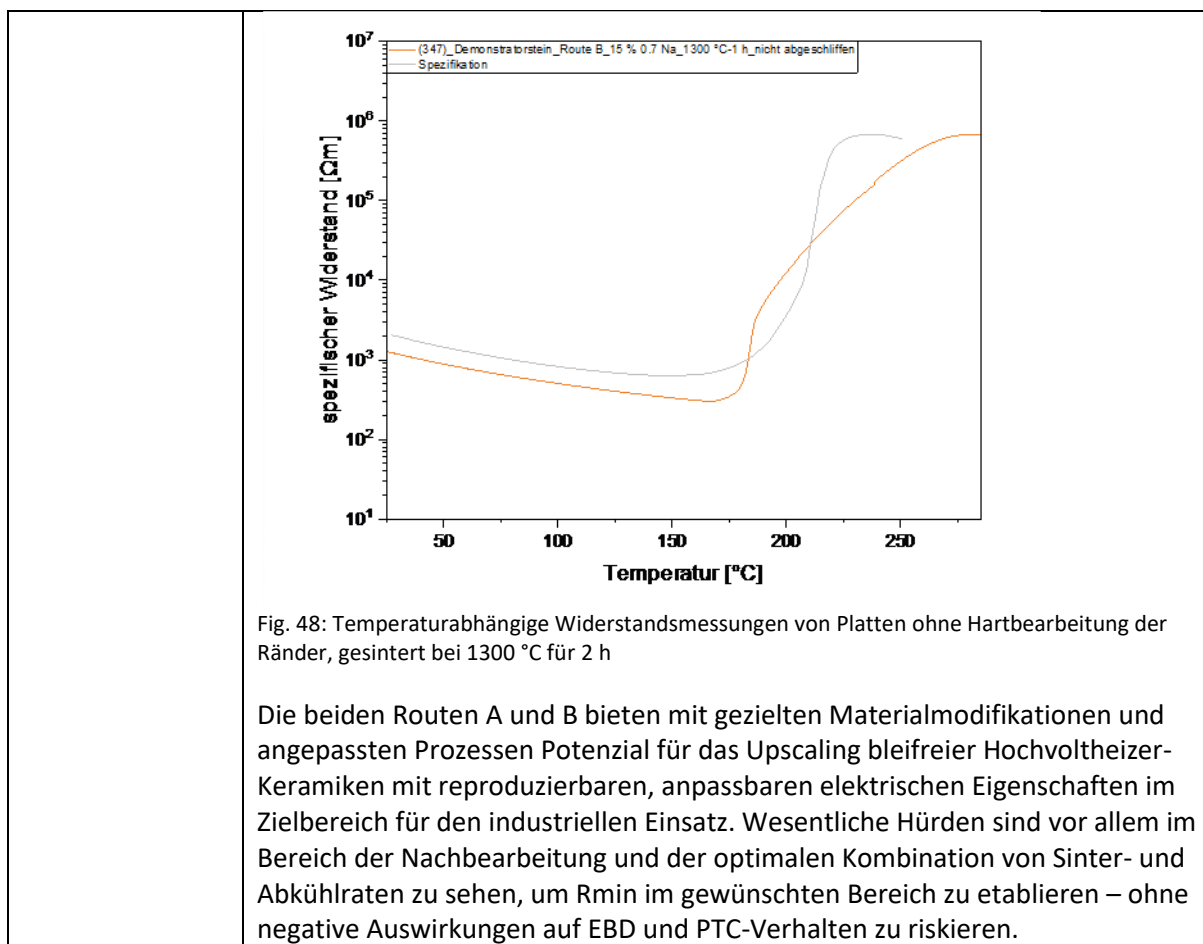
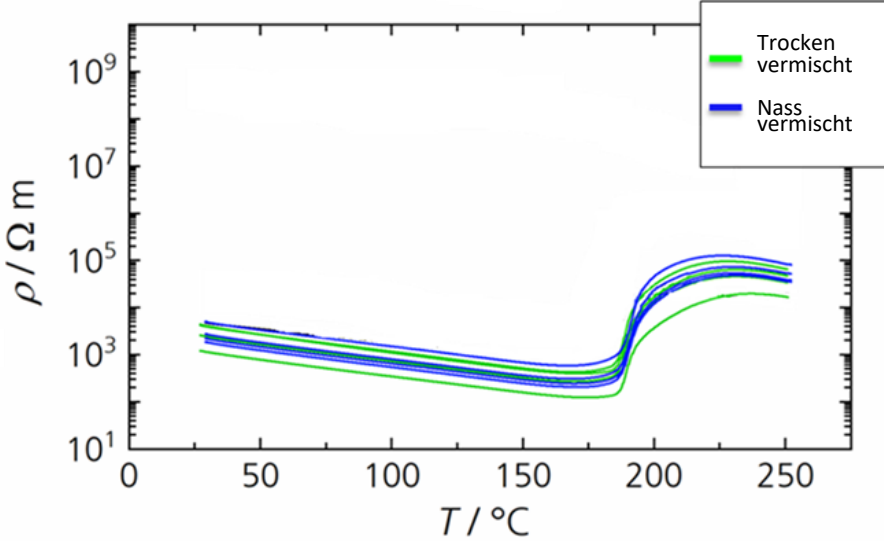


Tabelle 2.4: Verwendung Teilvorhaben PMCTec

Geplantes Ergebnis	Erzieltes Ergebnis
Arbeitspaket 2.1 – Rohstoffauswahl Ermittlung geeigneter Industrierohstoffe, die die Anforderungen der Materialentwicklung (Reinheit, PTC-Verhalten, etc.) und der industriellen Umsetzung (Verfügbarkeit im kg-Maßstab, geringe Kosten, etc.) erfüllen und eine skalierbare Verarbeitung im kg-Maßstab ermöglichen	Die geeigneten Rohstoffe für bleihaltige und bleifreie PTC-Elemente wurden erfolgreich ausgewählt, die kontinuierliche Beschaffung verläuft planmäßig. Zur Optimierung der Materialwahl wurden neue, kostengünstigere und qualitativ hochwertige europäische Lieferanten identifiziert. Zudem wurden größere Mengen für den Scale-up beschafft, um die Versorgung für Pilot- und Serienfertigung zu sichern. Im Rahmen des Business Case wurden eine detaillierte Kostenanalyse sowie Verlustberechnungen durch Qualitätsabweichungen durchgeführt, um Einsparpotenziale zu erkennen und wirtschaftliche Risiken zu minimieren
Arbeitspaket 2.2 – Technologieentwicklung Mischmahlung Erforschung einer Prozesstechnologie zur Mischmahlung den Rohstoffen	Für einen geplanten Scale-up Prozess wurden größere Mengen elektrokeramischer Gemische mittels verschiedener Nassmahlprozesse hergestellt, um Optimierungspotenziale zu identifizieren. Parallel wurden alternative Verfahren wie trockene Vermischung und Dispergierung getestet – beide zeigten vielversprechende Ergebnisse zur Herstellung PTC-fähiger Pulvergemische.

	<p>Die trockene Vermischung konnte im Scale-up erfolgreich auf industrielle Plangrößen übertragen werden, wodurch gezielte Einsparungen in der Prozessführung realisiert wurden.</p> <p>Durch gezielte Prozessanpassungen konnte die Kostenstruktur um rund 20 % verbessert werden</p>  <p><i>Fig. 49: PTC-Kurven von Pulvergemischen – Vergleich zwischen trockener Vermischung und nasser Dispergierung</i></p>
<p>Arbeitspaket 2.3 – Kalzination Ermittlung geeigneter Kalzinationsbedingungen zur Mischkristallbildung Pb-haltiger und Pb-freier PTC-Werkstoffe</p>	<p>Die Reproduzierbarkeit des Kalzinationsprozesses wurde in mehreren Versuchen untersucht. Dabei kamen verschiedene Ofentypen mit unterschiedlichem Ausgasungsverhalten zum Einsatz, um deren Einfluss auf die Eigenschaften des kalzinierten Pulvers zu bewerten. Die Ergebnisse zeigen, dass bei konstanten Prozessbedingungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Ofentypen auftreten. Es zeigte sich jedoch, dass der Kalzinationsprozess mengenabhängig ist: Bei größeren Materialmengen verlängert sich die Prozesszeit, da ein zusätzlicher Schritt erforderlich wird – das gezielte Ausbrennen organischer Bestandteile vor Beginn der eigentlichen Kalzination. Dieser Schritt stellt eine vollständige Reaktion sicher und verbessert die Qualität des Endprodukts.</p>
<p>Arbeitspaket 2.4 – Feinmahlung Erforschung einer Prozesstechnologie zur Feinmahlung von PTC-Werkstoffen</p>	<p>Die Arbeiten konzentrierten sich auf die Evaluierung der Feinmahlung, die sowohl als Nassmahlprozess als auch als trockene Mahlung durchgeführt wurde. Der Nassmahlprozess erfordert eine Vordispergierung des Materials sowie eine anschließende Trocknung. Trotz dieses zusätzlichen Aufwands zeigte sich das Verfahren als stabil und wenig fehleranfällig. Die trockene Mahlung ermöglicht hingegen eine schnellere Verarbeitung ohne zusätzliche Vor- oder Nachbehandlungsschritte. Allerdings ergaben die Untersuchungen, dass die hohen Zerkleinerungskräfte zu verstärktem Abrieb führen können, was eine erweiterte Qualitätssicherungsstrategie notwendig macht. Die PTC-Eigenschaften der auf beiden Wegen hergestellten Materialien unterscheiden sich kaum. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde ein Scale-Up des Mahlprozesses initiiert. Parallel dazu erfolgte eine technische und wirtschaftliche Bewertung der beiden Prozessführungsoptionen. Letztlich wurde der Nassmahlprozess für die weitere Umsetzung ausgewählt, da er geringere Materialverluste durch Staub und Abrieb</p>

	aufweist und zudem Vorteile im Hinblick auf Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsaspekte (EHS) bietet.
Arbeitspaket 2.5 – Granulation Ermittlung geeigneter Prozessparameter für die Sprühtrocknung Pb-haltiger und Pb-freier Werkstoffe zur Herstellung riesel- und pressfähiger Granulate	Die Sprühtrocknung wurde als das effizienteste Verfahren zur Verarbeitung des fertigen Materials identifiziert. Die bisherigen Untersuchungen zeigten hervorragende Materialeigenschaften: Nach der Sprühtrocknung verfügt das Material über eine ausgezeichnete Fließfähigkeit, was die nachfolgenden Verarbeitungsschritte erleichtert. Zudem überzeugte das Material durch sein sehr gutes Pressverhalten, was die Eignung des Verfahrens für industrielle Anwendungen unterstreicht. Die Versuche wurden im Technikumsmaßstab durchgeführt und bestätigten die Machbarkeit sowie Effizienz des Prozesses. Der Scale-Up wurde bereits erfolgreich durchgeführt und konnte die guten Ergebnisse der Technikumsversuche bestätigen. Damit stellt die Sprühtrocknung einen vielversprechenden Schritt in Richtung großskaliger Produktion dar.

2.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Konsortialführer MAHLE:

0823 - FuE Fremdleistungen/ 0837 – Personalkosten:

- Die Position 0823 machte einen erheblichen Anteil der MAHLE-Kosten aus. Der Grund dafür war, dass die MAHLE-Unternehmensteile BU1 und BU2 (vormals BU3 genannt) als Unterauftragnehmer der MAHLE International GmbH (MIG) die Arbeitspakete 2.7 und 3 bearbeiteten. Die Bearbeitungen erfolgten planmäßig und mit nicht-signifikanten Abweichungen.
- Die MIG hatte nur 0837 - Personalkosten im Vorhaben geplant. Die Stunden wurden planmäßig geleistet.

Teilvorhaben Fraunhofer IKTS:

AZK: Pos. 0813 – Materialkosten

Im Projekt waren Materialkosten für die werkstoffphysikalische Forschung Pb-haltiger PTC-Keramiken (AP 1), für den skalierten Ansatz zur Prozesstechnologie (AP 2), für die Entwicklung der Montagetechnik (AP 3) sowie zur Charakterisierung der Proben (AP 4) vorgesehen. Die beantragten Mittel wurden nicht vollständig ausgeschöpft.

Restmittel bei den Materialkosten ergaben sich insbesondere aus AP 2 und AP 4. So wurden z.B. die in AP 2 geplanten Materialkosten für Mahlkugeln und spezifische Mühlenkomponenten für technisch relevante (größere) Pulvermengen sowie Kosten für Glühkästen zur Kalzination und Sinterung nicht ausgeschöpft, da eine Übertragung der Technologie auf bleifreie Werkstoffe innerhalb der Laufzeit nicht stattfand. Restmittel in AP 4 ergaben sich insbesondere daraus, dass die geplanten Materialkosten nicht in vollem Maße ausgeschöpft wurden. Dies resultiert daraus, dass für verschiedene Positionen auf vorhandene Ausstattung zurückgegriffen werden konnte, da diese nicht wie erwartet in anderen Projekten gebunden war.

Die bewilligten Mittel wurden deshalb im Projektverlauf zum Ausgleich von gestiegenen Reise- und Personalkosten eingesetzt.

AZK: Pos. 0831, 0832 - Personalkosten

Der Hauptteil der Kosten des Fraunhofer IKTS entstand durch Personalkosten. Das Fraunhofer IKTS leistete Forschungsarbeit in den Arbeitspaketen AP 1, AP 2, AP 3 und AP 4 des Gesamtvorhabens. Insgesamt waren 4 Arbeitsgruppen des Fraunhofer IKTS intensiv am Projekt beteiligt:

- Gruppe „Multifunktionale Werkstoffe und Bauteile“: Bearbeitung AP 1 + AP 2
- Gruppe „Pulvertechnologie“: Bearbeitung AP 2
- Gruppe „Systemintegration und AVT“: Bearbeitung AP 3
- Gruppe „Angewandte Werkstoffmechanik und Festkörperwandler“: Bearbeitung AP 4

Aufgrund eines höheren Personalbedarfs insbesondere in AP 1 und AP 4 sowie deutlich gestiegener Personalkosten im Vergleich zur Planung fielen höhere Personalkosten als die verfügbaren Mittel an. Zum Ausgleich wurden im Projektverlauf nicht benötigte Sach- und sonstige Kosten eingesetzt.

AZK: Pos. 0850 – Sonstige Kosten

Sonstige Kosten waren für die Beschichtung von Werkstoffproben mit einer CrNi-Zwischenschicht in AP 1 vorgesehen. Da für die Beschichtung von Werkstoffproben eine Aluminium-Dickschichtpaste über Siebdruck aufgetragen werden konnte, die wesentlich einfacher und schneller umsetzbar war, wurden hier keine Aufträge zur CrNi-Beschichtung der Proben an einen externen Anbieter vergeben. Die bewilligten Mittel wurden im Projektverlauf zum Ausgleich von gestiegenen Reise- und Personalkosten eingesetzt.

Teilvorhaben KIT:

Pos. 0812 – Personalkosten (wissenschaftliches Personal) - Mehrbedarf

Aufgrund tariflich bedingter Personalkostensteigerungen entstand ein Mehrbedarf an Personalkosten beim wissenschaftlichen Personal. Dieser Betrag resultiert aus den gestiegenen Gehältern, nicht aus zusätzlichen Personalmonaten. Die Mehrkosten wurden über die Positionen 0835 (Vergabe von Aufträgen) und Pos. 0822 (Personalmittel für wissenschaftliche Hilfskräfte) ausgeglichen.

Grund für Einsparung bei Pos. 0822: Teile der Arbeiten, die ursprünglich durch wissenschaftliche Hilfskräfte erfolgen sollten, wurden durch grundfinanziertes technisches Personal des Instituts übernommen, welches ein hohes Maß an Erfahrung und Qualifikation für diese Prozessschritte besitzt und daher sehr effizient arbeiten kann. Das betraf insbesondere die Probenbearbeitung und die Pulververarbeitung.

Grund für Einsparung bei Pos. 0835: Im Vorhaben geplant war die Beauftragung transmissionselektronen-mikroskopischer Untersuchungen (TEM) an ausgewählten Zusammensetzungen. Diese hochauflösenden Untersuchungen bilden die Materialstruktur im Nanometerbereich ab und geben Hinweise auf die Beschaffenheit einzelner Korngrenzen, die maßgeblich die Eigenschaften von PTC-Keramiken bestimmen. Da die Proben eine gewisse Streuung in der Mikrostruktur aufweisen, sind diese Untersuchungen zwar wissenschaftlich und methodisch interessant, jedoch nicht in jedem Fall übertragbar auf das gesamte Probenvolumen. Aus diesem

Grund wurde der Fokus zur Charakterisierung der Korngrenzen auf impedanzspektroskopische Verfahren gelegt. Hier wird der Effekt der Korngrenzen, im Gegensatz zu TEM-Untersuchungen, integral erfasst und damit ist diese Methode in unserem Fall besser geeignet. Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen und deren Interpretation erfolgten am Institut durch grundfinanziertes, wissenschaftliches Personal.

Pos. 0850: Investitionen - Mehrbedarf

Die Kosten für den im Projekt beschafften Kammerofen mit Atmosphäreneinstellung sowie das Dilatometer lagen aufgrund der allgemeinen Preissteigerung höher als die ursprünglich eingeholten Angebote gleicher Konfiguration. Der Mehrbetrag wurde über die Position 0843 ausgeglichen.

Einsparung bei Pos. 0843: Ein Teil des allgemeinen Laborbedarfs sowie Verbrauchsmaterial für Schleif- und Polierarbeiten konnte über Institutsmittel abgedeckt wurde. Außerdem konnten institutseigene Mahlbecher und Kugeln durch eine neuerdings erprobte interne Wiederaufbereitung wiederverwertet werden.

Alle Mittelverschiebungen wurden im Vorfeld mit dem Projektträger abgestimmt und lagen deutlich unter 20% bezogen auf die jeweilige Bewilligungssumme für die einzelnen Positionen. Die Vorhabensziele wurden trotz der benannten Mittelverschiebungen komplett erreicht.

Teilvorhaben PMCTec:

0837 -Personalkosten

Der Hauptteil der Kosten der PMC Tec GmbH entstand durch Personalkosten. Insgesamt waren fünf Mitarbeiter des Unternehmens am Vorhaben beteiligt. Ihre Aufgaben umfassten verschiedene Bereiche entlang der Entwicklungskette, insbesondere:

- Laborarbeiten zur Formulierung und Musterherstellung,
- Organisation und Begleitung von Abmusterungen sowie interne Qualitätssicherung,
- Logistik und Rohstoffmanagement, einschließlich der Beschaffung und Koordination der eingesetzten Materialien.

Die PMC Tec GmbH hielt sich im Wesentlichen an den im Ausgabenplan vorgesehenen Budgetrahmen. Nichtsdestotrotz wurde im Projektverlauf ein höherer finanzieller Aufwand für die Entwicklung der bleihaltigen Pulver erforderlich. Dieser Mehraufwand resultierte aus dem starken Wettbewerbsdruck durch Anbieter aus asiatischen Ländern, die vergleichbare Produkte zu sehr niedrigen Preisen auf den Markt bringen. Um unter diesen Bedingungen konkurrenzfähig zu bleiben, war eine besonders ressourcenschonende und marktorientierte Entwicklungsarbeit notwendig, die mit entsprechendem Kostenaufwand verbunden war.

2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Konsortialführer MAHLE:

Hochvolt-PTC-Heizer (800 V) waren zu Vorhabensbeginn nicht am Markt verfügbar und haben ad hoc den Markt noch nicht durchdrungen. Insofern war eine detaillierte Betrachtung und Optimierung der Hochvolteigenschaften aller Elemente eines HV-Heizers bzgl. Leistung, Kosten, Sicherheit etc. notwendig und angemessen.

Es wurden folgende Ziele erreicht:

- Funktionale und kostengünstige Metallisierungen wurden gefunden (AP1.3)
- Es können mittels internen und externen Geräten und mittels zugeliefertem Granulat MAHLE-intern PTC-Prototypensteine gefertigt werden (AP2.7)
- Bzgl. AP3 (HV-PTC-Heizer):
 - Es wurden Lösungen zum stoffschlüssigen Fügen von PTC-Keramiken mit dem stromführenden Element entwickelt.
 - Durch Verwendung von non-tracking Al₂O₃-Isolierkeramiken konnten die Heizelemente kleiner gebaut werden.
 - Durch Einbringen einer Resonanz in den elektrischen Kreis konnte die Leistung gesteigert werden bei gleichzeitiger Reduzierung der Bordnetzbelastungen.
 - Durch Verwendung von KoHSE5-PTCs kann die thermische Leistung gesteigert und die Kosten verringert werden.
 - Die ganzheitliche Simulation eines PTC-Heizers ermöglicht bei Variationen die Abschätzung der Heizeigenschaften im gesamten System.
 - Es wurde eine Plattformlösung für Busse/LKWs und Kei-Cars gefunden.
- Alle relevanten Messeinrichtungen für PTC-Keramiken und Heizer wurden aufgebaut (AP4).
- Für den Demonstratorbau (AP5) wurden acht Heizelemente gefertigt und Messeinrichtung dafür geschaffen. Die Ergebnisse der Elektronikentwicklung wurden in einer Demonstrator-Elektronikbox für Messauswertungen zusammengeführt.

Teilvorhaben Fraunhofer IKTS:

Das Teilvorhaben hat zu wesentlichen Fortschritten in der Entwicklung von PTC-Werkstoffen und -Komponenten für Hochvolt-Anwendungen beigetragen. Die in der Vorhabensbeschreibung festgesteckten Ziele wie:

- PTC-Werkstoffe und -Bauteile mit einem PTC-Sprung über mindestens drei Größenordnungen, PTC-Übergang im T-Bereich 160-200 °C, Spannungsfestigkeit mind. 1400 V für 800 V PTC-Steine
- Pulveraufbereitung und Feinmahlung im Maßstab 3-10 kg zur Herstellung riesel- und pressfähiger Granulate mit Schüttdichte $\geq 1,2 \text{ g/cm}^3$, Ausflusszeit $\leq 20 \text{ s/50 g}$, Druckdurchgang Pressen $\geq 75\%$, Grünfestigkeit $\geq 0,5 \text{ MPa}$
- Validierte Messtechnik zur Charakterisierung von PTC-Werkstoffproben im Kleinsignalbereich sowie im Leistungsbereich bis 1 kV/mm

konnten erreicht werden.

Die zur Verfügung gestellten Fördermittel wurden vollständig verbraucht und waren der Schwierigkeit und der Herausforderung des Vorhabens angemessen.

Teilvorhaben KIT:

Das Teilvorhaben hat bedeutende Fortschritte bei der Entwicklung bleifreier PTC-Werkstoffe für Hochvolt-Anwendungen erzielt. Die in der Projektbeschreibung definierten Zielsetzungen wurden dabei in weiten Teilen erfüllt. Zu den zentralen Zielen zählten:

- Entwicklung von PTC-Werkstoffen in Tabletten- und Bauteilform mit einem PTCR-Sprung von mindestens drei Größenordnungen
- Einstellung der Curie-Temperatur im Bereich von 150–180 °C
- Erreichung einer Spannungsfestigkeit von mindestens 1400 V bei 800 V-PTC-Proben
- Entwicklung elektrischer Messtechnik zur Charakterisierung von PTC-Werkstoffproben im Kleinsignalbereich mittels Impedanzspektroskopie
- Entwicklung elektrischer Messtechnik zur Charakterisierung von PTC-Werkstoffproben unter Spannung für Langzeit-Degradationsuntersuchungen

Die bereitgestellten Fördermittel wurden vollständig ausgeschöpft und entsprachen den Anforderungen und Herausforderungen des Projekts.

Teilvorhaben PMCTec:

Das Teilvorhaben hat bedeutende Fortschritte in der Sicherstellung stabiler und effizienter Rohstofflieferketten sowie in der Optimierung der Prozesskosten bei der Herstellung von fließfähigen Granulaten für PTC-Elementen erzielt. Die definierten Ziele, wie:

- Aufbau eines zuverlässigen Netzwerks europäischer Lieferanten zur Erhöhung der Versorgungssicherheit und Reduzierung logistischer Risiken,
- Auswahl und Validierung kosteneffizienter Rohstoffe ohne Qualitätsverlust,
- Implementierung optimierter Beschaffungs- und Produktionsprozesse zur erheblichen Senkung der Herstellkosten

konnten erfolgreich umgesetzt werden. Die durchgeführten Maßnahmen gewährleisteten eine nachhaltige und wirtschaftliche Produktion unter Berücksichtigung aktueller Marktanforderungen. Die eingesetzten Fördermittel wurden vollständig und zielgerichtet eingesetzt und entsprechen dem Aufwand sowie den Herausforderungen des Projekts.

2.4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Tabelle 2.5: Verwertung Teilvorhaben Konsortialführer

Projektergebnis/ Inhalt	Nutzen/ Verwertung
Metallisierung, Prototypenfertigung, optimierter PTC-Heizer, Messtechnik	Überführung des aufgebauten KnowHows in die MAHLE PTC-Heizerfertigung zur gezielten Anwendung im Schwerlast- und Personenbeförderungsverkehr
	Start eines Heizer-Entwicklungsprojektes zur Vorbereitung der Markt Plattformlösung.

Tabelle 2.6: Verwertung Teilvorhaben Fraunhofer IKTS

Projektergebnis/ Inhalt	Nutzen/ Verwertung
PTC-Werkstoffentwicklung im Hinblick auf Hochspannungseinsatz und Anwendung	Das Fraunhofer IKTS wird dieses Thema im Rahmen seiner angewandten Forschungstätigkeit weiterbearbeiten, Ergebnisse veröffentlichen und Industriepartnern zur Anwendung anbieten. Die im Projekt gewonnen materialwissenschaftlichen und technologischen Erkenntnisse können jedoch auch für andere Einsatzgebiete genutzt werden. Denkbar sind Anwendungen im Bereich der Piezokeramik- und Kondensatorentwicklung.
PTC-Werkstoffentwicklung im Hinblick auf Hochspannungseinsatz und Anwendung	Wissenschaftliche Ergebnisse wurden bereits auf drei Konferenzen publiziert (vgl. Kapitel 2.6). Weitere Veröffentlichungen in Zeitschriften sind geplant. Darüber hinaus werden die Ergebnisse auf der Internetseite des IKTS präsentiert und regelmäßig aktualisiert. Das IKTS beteiligt sich an der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses durch Vorlesungen und die Betreuung von Promotionen bzw. studentischen Projekt- und Abschlussarbeiten. Es besteht eine direkte Kooperation mit der TU Dresden.
PTC-Werkstoffentwicklung im Hinblick auf Hochspannungseinsatz und Anwendung	Eine gemeinsame Patentanmeldung zusammen mit dem Konsortialführer Mahle ist in Arbeit.
PTC-Komponenten und -Bauteile	Im Rahmen von Messeaktivitäten werden PTC-Komponenten und Bauteile regelmäßig auf folgenden Messen ausgestellt: <ul style="list-style-type: none"> - Electronica (Weltleitmesse für Elektronik) - PCIM Europe (Internationale Fachmesse für Leistungselektronik und deren Anwendungen)
Montagetechnologie für HV-Heizer mit elektrisch und thermisch sicheren Schnittstellen	Eine gemeinsame Patentanmeldung zusammen mit dem Konsortialführer Mahle ist in Arbeit.

Tabelle 2.7: Verwertung Teilvorhaben KIT

Projektergebnis/ Inhalt	Nutzen/ Verwertung
Werkstofftechnische Entwicklung bleifreier PTC-Komponenten für Hochspannungsapplikationen und industrielle Anwendung	Die am KWT-KIT entwickelten bleifrei PTC-Werkstoffe für den Einsatz bei Hochspannungsanwendungen sind ein wichtiger Schritt in Richtung umweltfreundlicher und nachhaltiger Elektronik. Dabei liegt der Fokus auf der Verbesserung der elektrischen Eigenschaften, der Spannungsfestigkeit und der thermischen Stabilität, um den Anforderungen in Hochspannungsumgebungen gerecht zu werden. Ziel war, Werkstoffe zu entwickeln, die ohne bleihaltige Zusätze auskommen, dabei jedoch die gewünschten PTC-Eigenschaften wie den sprunghaften Widerstandsanstieg im Temperaturbereich sowie eine hohe Spannungsfestigkeit aufweisen. Solche Werkstoffe sollen in Hochvolt-Komponenten eingesetzt werden können, beispielsweise in Schutzschaltern, Überstromschutzvorrichtungen oder anderen

	Hochspannungsbauteilen, um die Sicherheit und Zuverlässigkeit elektrischer Systeme zu erhöhen.
Werkstofftechnische Entwicklung bleifreier PTC-Komponenten für Hochspannungsapplikationen und industrielle Anwendung	Gemeinsam mit dem Konsortialführer MAHLE sind derzeit zwei Patentanmeldungen in Arbeit.

Tabelle 2.7: Verwertung Teilvorhaben PMCtec

Projektergebnis/ Inhalt	Nutzen/ Verwertung
Stabile Rohstoffversorgung für die PTC-Heizer und Senkung der Produktionskosten	Das Unternehmen legt mit dem Projekt den Grundstein für eine stabile Rohstoffversorgung und kosteneffiziente Prozessgestaltung, um eine großskalige Produktion von PTC pressfähigen Granulat aufzubauen. Die gewonnenen Erkenntnisse fließen in die Planung und Optimierung der Produktionsprozesse ein und schaffen die Basis für nachhaltiges Wachstum. Gleichzeitig bieten die entwickelten Technologien Potenziale für weitere Anwendungen. Die Ergebnisse unterstützen zudem die Weiterentwicklung der Kompetenzen im Unternehmen und bereiten die Basis für das Produktionsvorhaben.

2.5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Konsortialführer MAHLE:

Nicht relevant

Teilvorhaben Fraunhofer IKTS:

Die Recherche zum Stand der Wissenschaft und Technik wurde fortlaufend durchgeführt und floss in die Planung und Einordnung der wissenschaftlichen Arbeiten ein. Folgende Arbeiten sind in Zusammenhang für das Projekt von Bedeutung:

Prohinig, Jennifer M.; Kuegler, Peter; Reichmann, Klaus; Hutter, Herbert; Bigl, Stephan (2022): The interaction of oxygen with manganese and its effect on surface state properties in PTCR BaTiO₃. In Journal of the European Ceramic Society 42 (6), pp. 2827–2835. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.017.

- Es wird eine Barium-Blei-Titanat-Keramik mit verschieden hoher Dotierung an Mangan vorgestellt
- Die Zusammensetzung beinhaltet 15 % Blei bezogen auf die A-Seite und enthält zusätzlich Strontium. Der niedrige Blei-Gehalt in Kombination mit Strontium führt zu einer niedrigeren und technisch weniger relevanten Sprungtemperatur $T_{on} = 130$ bis 157 °C, anstatt der in KoHSE erreichten $T_{on} = 170$ bis 180 °C.
- Weiter liegt die Durchbruchfeldstärke bei maximal 620 V/mm im Vergleich zu den KoHSE-Proben mit bis zu 750 V/mm.

Prohinig, Jennifer M.; Reichmann, Klaus; Bigl, Stephan (2021a): Modification of grain boundary potential barriers by annealing treatments of PTCR ceramics with identical microstructure and room-temperature resistivity. In *Journal of the European Ceramic Society* 41 (16), pp. 179–187. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.014.

- Es wird eine Barium-Blei-Titanat-Keramik mit gleichbleibender Mikrostruktur bei Einstellung unterschiedlicher Sinterparameter vorgestellt
- Die Zusammensetzung beinhaltet 15 % Blei bezogen auf die A-Seite und enthält zusätzlich Strontium. Der niedrige Blei-Gehalt in Kombination mit dem Strontium führt zu einer niedrigeren und technisch weniger relevanten Sprungtemperatur mit $T_{on} < 140$ °C, anstatt der in KoHSE erreichten $T_{on} = 170$ bis 180 °C.
- Weiter liegt die Durchbruchfeldstärke bei maximal 960 V/mm, jedoch bei niedrigerer Sprungtemperatur und niedrigerem Bleigehalt im Vergleich zu den KoHSE-Proben mit bis zu 750 V/mm.

Prohinig, Jennifer M.; Reichmann, Klaus; Bigl, Stephan (2021b): The role of SiO₂ in semiconducting BaTiO₃-based ceramics: Extension of the Jonker model and effect on the electrical properties. In *Open Ceramics* 7, p. 100138. DOI: 10.1016/j.oceram.2021.100138.

- Es wird eine Barium-Blei-Titanat-Keramik mit verschieden hoher SiO₂-Zugabe vorgestellt und hinsichtlich des Einflusses auf Mangan-Sauerstoff-Komplexe analysiert.
- Die Zusammensetzung beinhaltet 15 % Blei bezogen auf die A-Seite und enthält zusätzlich Strontium. Der niedrige Blei-Gehalt in Kombination mit dem Strontium führt zu einer niedrigeren und technisch weniger relevanten Sprungtemperatur mit $T_{on} < 140$ °C, anstatt der in KoHSE erreichten $T_{on} = 170$ bis 180 °C.
- Während in dem Paper mit einer Zugabe von 3 mol-% SiO₂ (entspricht einer 0,75 % Zugabe innerhalb der KoHSE-Systematik) die maximale Spannungsfestigkeit erreicht wurde, wird in KoHSE ein Maximum bei 0,9 % SiO₂-Zugabe erzielt, sowie die Möglichkeit einer weiteren Erhöhung durch Anpassung des Prozesses.
- Weiter liegt die Durchbruchfeldstärke bei maximal 920 V/mm, jedoch bei niedrigerer Sprungtemperatur und niedrigerem Bleigehalt im Vergleich zu den KoHSE-Proben mit bis zu 750 V/mm.

Sheng, Chenhao; Song, Zejun; Wang, Qian; Zhu, Xingwen (2021): PTCR thermal sensitive ceramic material and preparation method thereof. Applied for by University Shanghai on 4/19/2021. App. no. CN202110420699A. Patent no. CN113149637A. C04B38/468; C04B35/622; C04B41/88

- Patent für eine Barium-Blei-Titanat-Keramik mit PTCR-Effekt für Heizelemente im Automobilmarkt mit hohen Blei-Gehalten bis zu 50 % des A-Platzes und entsprechend hohen Sprungtemperaturen teils über 200 °C
- Weiterhin enthält die Zusammensetzung einen geringen Anteil an Calcium auf dem A-Platz mit maximal 2 %, wodurch die Mikrostruktur deutlich gröber und inhomogener ausfällt als im Fall der KoHSE-Zusammensetzung.
- Die Spannungsstabilität der Zusammensetzung ist ausreichend für Anwendungen bis 600 V, ist aber unzureichend für kompakte Heizelemente mit einer Dicke von 2,0 mm bei Betriebsspannungen bis 800 V, was durch die Entwicklungen in KoHSE möglich ist.

Zhu, Xingwen (2020): PTC thermistor ceramic material as well as preparation method and application thereof. Applied for by Jiangsu Junci Tech Co Ltd. on 12/22/2020. App. no. CN202011527368A. Patent no. CN112694325A. C04B38/468; C04B35/622; C04B41/88; G01K7/22; H01C17/00; C01C7/02; H05B3/14.

- Patent für eine Barium-Blei-Titanat-Keramik mit PTCR-Effekt für Heizelemente im Automobilmarkt mit hohen Blei-Gehalten bis zu 60 % des A-Platzes und entsprechend hohen Sprungtemperaturen teils über 200 °C
- Weiterhin enthält die Zusammensetzung einen geringen Anteil an Calcium auf dem A-Platz mit maximal 12 %, wodurch die Mikrostruktur deutlich gröber und inhomogener ausfällt als im Fall der KoHSE-Zusammensetzung.
- Die Spannungstabilität der Zusammensetzung ist ausreichend für Anwendungen bis 600 V, ist aber unzureichend für kompakte Heizelemente mit einer Dicke von 2,0 mm bei Betriebsspannungen bis 800 V, was durch die Entwicklungen in KoHSE möglich ist.

Teilvorhaben KIT:

Die kontinuierliche Analyse des Stands von Wissenschaft und Technik bildete eine wesentliche Grundlage für die inhaltliche Ausrichtung und Bewertung der wissenschaftlichen Arbeiten.

Teilvorhaben PMCtec:

Nicht relevant.

2.6. Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 11 der Nebenbestimmungen

Tabelle 2.8: Veröffentlichungen Teilvorhaben Konsortialführer MAHLE

Titel	Datum	Ort (Zeitungsnamen, ISBN, ggf. Link etc.)	Inhalt (kurz)
		Keine Veröffentlichung	

Tabelle 2.9: Veröffentlichungen Teilvorhaben Fraunhofer IKTS

Titel	Datum	Ort (Zeitungsnamen, ISBN, ggf. Link etc.)	Inhalt (kurz)
Influence of composition and process control on the thermistor properties of doped barium titanate	27.- 30.03.2023	Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft	Vortrag zum Thema: Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter wie Mahlung und Sinterung sowie von Donor- und Akzeptordotierung auf die PTCR-Eigenschaften und die Mikrostruktur von PTC-Werkstoffen

Influence of composition and process control on the thermistor properties of doped barium titanate	16.- 19.06.2024	ECAPD 2024, Trondheim, Norway	Vortrag zum Thema: Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter wie Mahlung und Sinterung sowie von Donor- und Akzeptordotierung auf die PTCR-Eigenschaften und die Mikrostruktur von PTC-Werkstoffen
Influence of aliovalent and isovalent dopants on the PTCR effect of BaTiO ₃ based thermistors	19.- 22.08.2024	Electroceramics Conference XIX	Poster zum Thema: Einfluss aliovalenter und isovalenter Dotierungen sowie der Prozessparameter während der Kalzination und Sinterung auf die Mikrostruktur und funktionellen Eigenschaften von PTCR-Werkstoffen
The analysis of the influence of SiO ₂ addition on the voltage stability of PTCR-ceramics under application of Heywang-Jonker model	2025	tba	Zeitschriftenaufsatz (in Bearbeitung) Einfluss des SiO ₂ -Zusatzes auf die Durchbruchspannung von PTC-Werkstoffen und Bewertung nach dem Heywang-Jonker-Modell

Tabelle 2.10: Veröffentlichungen Teilvorhaben KIT

Titel	Datum	Ort (Zeitungsname, ISBN, ggf. Link etc.)	Inhalt (kurz)
Influence of chemical composition variations on the properties of positive temperature coefficient of resistance ceramics based on barium titanate-bismuth	19 - 22 August 2024	European Ceramic Society. Electroceramics Xix Vilnius University, Lithuania	BT-BNT ist ein vielversprechender bleifreier Werkstoff für PTCR-Keramiken mit erhöhter Curie-Temperatur. Durch Variation der Bi/Na-Stöchiometrie und angepasste Prozessführung konnten Mikrostruktur und elektrische Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die chemische Zusammensetzung entscheidend für die PTCR-Wirkung und mechanische Stabilität ist
A modified solid-state synthesis of positive temperature coefficient of resistance ceramics based on bismuth sodium barium titanate with additions of calcium oxide	19 - 22 August 2024	European Ceramic Society. Electroceramics xix Vilnius University, Lithuania	PTCR-Keramiken auf Basis von BaTiO ₃ zeigen bei 130 °C einen sprunghaften Anstieg des Widerstands. Durch Bleiersatz durch Bi/Na und CaO-Zusätzen lässt sich die Curie-Temperatur über 150 °C anheben und die Halbleitereigenschaften verbessern. Eine optimierte Festkörperroute ermöglicht die gezielte Einstellung der Mikrostruktur und elektrischen Eigenschaften, wobei schon geringe Akzeptorzusätze (z. B. Mn) die PTCR-Wirkung deutlich steigern

Determination of the Curie temperature with temperature-dependent X-ray diffraction on barium bismuth potassium titanate	19 - 22 August 2024	European Ceramic Society. Electroceramics XIX Vilnius University, Lithuania	Die Bestimmung der Curie-Temperatur (T_c) erfolgt üblicherweise über die temperaturabhängige Permittivität. Bei einem Übergang der Phasenumwandlung von erster zu zweiter Ordnung – wie bei Bariumtitanat mit steigendem Bi und K-Gehalt verläuft diese diffus und ohne klares Maximum. Dadurch wird T_c oft überschätzt oder lässt sich nur schwer bestimmen. Das Poster wurde mit einem Preis ausgezeichnet
Development of a processing route for PTCR ceramics based on barium titanate-bismuth sodium titanate (BT-BNT)	09. - 11.09.2024	Deutsche Keramische Gesellschaft DKG Höhr-Grenzhausen	Bariumtitanat-Bismut-Natrium-Titanat (BT-BNT) ist ein bleifreier Werkstoff für PTCR-Keramiken, die als selbstregelnde Heizelemente dienen. Die Curie-Temperatur (T_c) bestimmt den Arbeitspunkt der Keramik und kann durch BT-BNT von 120 °C auf höhere Werte angehoben werden, was den Einsatzbereich erweitert. Die Herausforderung liegt in der Pulveraufbereitung und optimalen Sinterung, da diese Prozesse Mikrostruktur und elektrische Eigenschaften stark beeinflussen. Die Ergebnisse helfen, bleifreie PTCR-Keramiken mit verbesserten Eigenschaften für die Elektronik zu entwickeln Für das Poster wurde ein Preis verliehen.
Determination of atom position and lattice parameter in barium titanate for calculating the energy function coefficients	09. - 11.09.2024	Deutsche Keramische Gesellschaft DKG Höhr-Grenzhausen	Die Phasenumwandlung wird mit der Landau-Ginzburg-Devonshire-Theorie beschrieben. Wesentliche Materialparameter werden mittels Rietveld-Analyse ermittelt, die spontane Polarisation aus dem Dipolmoment berechnet. Die Curie-Temperatur wird experimentell über die maximale Permittivität bestimmt, womit alle Koeffizienten der Energie-Funktion berechnet werden können.
Doping effects on the PTCR properties of barium titanate-bismuth sodium titanate (BT-BNT).	January 26–31, 2025	49th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2025), Organized by: The Engineering Ceramics Division of The American Ceramic Society.	Bariumtitanat-Bismut-Natrium-Titanat (BT-BNT) wurde als Mischkristall ausgewählt, um das Anwendungspotenzial von reinem Bariumtitanat durch Erhöhung der T_c von 130 °C zu verbessern. Donatoren können die Leitfähigkeit innerhalb der Körner erhöhen, was den Widerstand unterhalb der T_c verringert. Andererseits kann die Zugabe von Akzeptoren an den Korngrenzen den Widerstand oberhalb der T_c erhöhen und so

		Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, Daytona Beach, Florida, USA ICACC-PA062-2025	eine deutliche Änderung der Widerstandskurve an der T_c bewirken. Diese Studie untersucht den Einfluss extrinsischer Dotierungselemente auf den PTCR-Effekt von BT-BNT, mit besonderem Fokus auf Dotierungen auf dem B-Platz. Die Proben werden mit verschiedenen analytischen Methoden charakterisiert, darunter Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und temperaturabhängige Widerstandsmessungen.
New method for the exact determination of the Curie temperature using temperature-dependent X-ray diffraction on the model system barium titanate.	January 26–31, 2025	49th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2025), Organized by: The Engineering Ceramics Division of The American Ceramic Society. Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, Daytona Beach, Florida, USA ICACC-PA063-2025	Bariumtitanat gilt als Modellmaterial für bleifreie PTCR-Keramiken. Durch Zugabe von BNT oder BKT steigt die Curie-Temperatur (T_c), die den Übergang von ferroelectric zu paraelectric beschreibt. Die übliche Methode zur Bestimmung von T_c ist die Messung der Permittivität, doch bei Phasentransformationen zweiter Ordnung ist dieser Übergang diffus, was die genaue Bestimmung erschwert. In der Studie wird eine X-ray-basierte Methode vorgestellt, die T_c anhand der Gitterparameter ermittelt, was auch bei diffusen Übergängen funktioniert. Dabei werden nur die Reflexe 200 und 002 im Bereich von $2\theta = 44-48^\circ$ berücksichtigt, was die Messzeit um 91 % reduziert. Zusätzlich wird eine Bestimmung mittels Dilatometrie angeboten, um die Ergebnisse zu ergänzen.
Lead-free positive temperature coefficient of resistance (PTCR) ceramics with modified Curie temperature and improved electrical properties	31.08. - 04.09.2025	KERAMIK 2025 / CERAMICS 2025 100. DKG-Jahrestagung Dresden	PTCR-Keramiken auf Basis von Bariumtitanat (BaTiO_3) zeigen bei der Phasenübergangstemperatur (Curie-Temperatur, $T_c \approx 130^\circ\text{C}$) einen starken Anstieg des elektrischen Widerstands. Um T_c für Anwendungen anzupassen, werden gezielt Defekte durch Dotierung eingebracht. Eine bleifreie Alternative zur herkömmlichen Pb-Dotierung ist die Verbindung $\text{Ba}_{0,9}(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,1}\text{TiO}_3$ mit $T_c > 150^\circ\text{C}$. Zusätzliche Dotierungen mit Ca^{2+} und Mn^{2+} verbessern das Halbleiterverhalten, da sie Defekte erzeugen, die die Leitfähigkeit gezielt beeinflussen. Die elektrische Leitfähigkeit wird hauptsächlich durch die Grenzflächen zwischen den Körnern (Korngrenzen) bestimmt, die eine Verarmungsschicht bilden, während das Korninnere leitfähig ist. Hergestellt wird das Material über ein

			<p>modifiziertes Festkörperverfahren mit Vormahlung und gezielter, wässriger Zugabe von Dotierstoffen. Charakterisiert wird es unter anderem durch Röntgendiffraktion (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Impedanzspektroskopie. Bereits geringe Mengen an Akzeptordotierung führen zu einer deutlichen Verbesserung des PTCR-Effekts.</p>
--	--	--	---

Tabelle 2.11: Veröffentlichungen Teilvorhaben PMCtec

Titel	Datum	Ort (Zeitungsnamen, ISBN, ggf. Link etc.)	Inhalt (kurz)
		Keine Veröffentlichung	