Abschlussbericht

für das F+E-Vorhaben auf dem Gebiet

„Innovative Kombinationen von Technologien zur Optimierung von Produkten“

im Rahmen der Förderrichtlinie

„Innovationen als Schlüssel für Nachhaltigkeit in der Wirtschaft“

„Entwicklung leitfähiger kohlenstoffbasierender und folienartiger Strukturen für Anwendungen zur Stromübertragung mittels Schleifleisten und als Widerstandswerkstoff“ („Leikofol“)

Abschlussbericht erstellt unter Mitwirkung folgender Projektpartner:

- PanTrac GmbH, 10365 Berlin-Lichtenberg, Projektleitung
- Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Institutsteil Dresden (IFAM Dresden), 01277 Dresden
- Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS), 01277 Dresden

Förderkennzeichen:
01RIO5141
und
01RIO5145

Dresden, 24. Juli 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Projektbasis	4
1.1	Gesamtaufgabenstellung	4
1.2	Wissenschaftlich technische Ziele	5
2	Erzielte Ergebnisse	8
2.1	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	8
2.1.1	Fraunhofer Institut IFAM, Institutsteil Dresden und PanTrac GmbH	8
2.1.1.1	Auswahl und Festlegung der einzusetzenden Roh- und Zusatzwerkstoffe für Kohlenstoffmischungen	9
2.1.1.2	Herstellen von Kompaktwiderständen auf Kohlenstoffbasis	11
2.1.1.3	Charakterisierung der Kompaktwiderstände	14
2.1.1.4	Herstellen kompakter Grünbänder und Einbetten metallischer Strukturen	19
2.1.1.5	Verfestigen von Grünbändern durch Temperaturprozesse	21
2.1.1.6	Charakterisieren physikalischen Eigenschaften der Bandstrukturen mit Cu-Einbettung vor und nach den Tests	22
2.1.1.7	Herstellung anwendungsgerechter Proben	24
2.1.1.8	Konstruieren, Anpassen sowie Fertigen von Werkzeugen und Versuchsapparaturen	27
2.1.2	Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS)	30
2.1.2.1	Kompaktwiderstand auf Glas-Carbon-Basis	30
2.1.2.1.2	Auswahl von Roh- und Zusatzstoffen	31
2.1.2.1.2.1	Carbon-Phase	32
2.1.2.1.2.2	Gläser	32
2.1.2.1.2.3	Binder	33
2.1.2.1.3	Herstellung der Glas-Carbon-Pulvermischungen	33
2.1.2.1.4	Formgebung und Sinterung	34
2.1.2.1.4.1	Uniaxiales Kaltpressen und drucklose Sinterung	34
2.1.2.1.4.2	SPS – Spark Plasma Sintering	36

2.1.2.1.5	Kontaktierung und Einhausung	37
2.1.2.1.5.1	Elektrische Kontaktierung	37
2.1.2.1.5.2	Einhausung der Formkörper	38
2.1.2.1.6	Charakterisierung und Eigenschaften der Widerstandsformkörper	39
2.1.2.1.6.1	Screening von Carbon- und Glaswerkstoffen	39
2.1.2.1.6.2	Versuche mit Mischungen aus Ruß und Grafit als Wirkphase	41
2.1.2.1.6.3	Anteil an Carbon-Phase	44
2.1.2.1.6.4	Zusatz metallischer und oxidischer Additive	46
2.1.2.1.6.5	Einfluss des Herstellungsprozesses auf den spezifischen Widerstand	47
2.1.2.1.6.6	Elektrische Eigenschaften der Formkörper bei erhöhten Temperaturen	49
2.1.2.1.7	SPS-Sinterungen	53
2.1.2.1.8	Zusammenfassung	55
2.1.2.1.9	Literatur	56
2.1.2.1.10	Tabellenverzeichnis	58
2.1.2.1.11	Abbildungsverzeichnis	59
2.1.3	Karbon-Glaspasten	60
2.1.3.1	Festlegen der Anwendungsbedingungen (AP 1)	60
2.1.3.2	Auswahl und Charakterisierung der Rohstoffe (AP 2 und 4)	60
2.1.3.2.1	Ruße und Graphite	60
2.1.3.2.2	Glas	61
2.1.3.2.3	Organischer Druckträger	62
2.1.3.3	Herstellung der Pasten (AP 3)	62
2.1.3.4	Siebdruck, Einbrand und Schichtcharakterisierung (AP 4, 6 und 7)	62
2.1.3.4.1	Siebdruck und Einbrand	62
2.1.3.4.2	Flächenwiderstand	63
2.1.3.4.3	Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur	64

2.1.3.4.4	**Stabilität der Widerstandsschichten**	**65**
2.1.3.5	**Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse**	**67**
2.1.4	**Entwicklung von Karbon-Polymerpasten**	**69**
2.1.4.1	**Festlegen der Anwendungsbedingungen (AP 1)**	**69**
2.1.4.2	**Auswahl und Charakterisierung der Rohstoffe (AP 2 und 4)**	**69**
2.1.4.3	**Herstellen der Mischungen (Pasten) (AP 3)**	**71**
2.1.4.4	**Siebdruck und Schichtcharakterisierung (AP 4, AP 6 und 7)**	**71**
2,1,4.4.1	**Pasten mit Silikonharzen**	**72**
2.1.4.4.2	**Pasten mit Epoxidharzen**	**75**
2.1.4.4.3	**Pasten mit Phenolharz**	**76**
2.1.4.5	**Stabilität der Widerstände**	**79**
2.1.4.6	**Elektrothermische und thermische Belastung mit In-situ Widerstandsmessung**	**81**
2.1.4.7	**Kontaktieren, Abdeckung, Isolierung (AP 16)**	**82**
2.1.4.8	**Zusammenfassung**	**82**
3.	**Nutzen und Verwertbarkeit**	**83**

1 Projektbasis

1.1 Gesamtaufgabenstellung

Im Fokus der Projektarbeit standen Entwicklungsarbeiten für die Herstellung von flächenförmigen dünnen Grafitelementen. Deren erste Anwendungen werden mit eingebetteten Cu-Strukturen bei Schleifkontakten für Stromabnehmer von Fahrzeugen vornehmlich im Gleichstrombetrieb, ohne Einbettung bei Heizelementen für Strahlungsheizungen und bei elektrischen Widerständen gesehen. Im Vordergrund der Arbeiten standen vor allem die elektrischen und tribologischen Eigenschaften.

Die flächenhaften Elemente auf Kohlenstoffbasis sollten durch zwei verschiedene Technologien entstehen. Zum einen wird auf das Verfahren des Pulverwalzens, das für Metalle bekannt ist, zurückgegriffen und zum anderen sollen kohlenstoffhaltige Pasten auf starre und flexible Substrate aufgetragen werden. Bei der Anwendung sowohl für flächige Strahlungselemente als auch für Widerstände sind die Produkte beider Verfahren mit dem Ziel eines optimalen Einsatzes und bestmöglicher Eigenschaften entsprechend zu entwickeln. Die Anwendung der Schleifleisten kommt vor allem für elektrisch betriebene Fahrzeuge und Ausrüstungen (z. B. Krane, automatische fahrende Produktionsfahrzeuge) infrage.

In der Leistungselektronik ist bei Motor- bzw. Antriebssteuerungen ein Bremswiderstand, dem eine besondere Bedeutung zukommt, notwendig. Die bisher meist verwendeten Drahtwiderstände auf der Basis von Widerstandslegierungen sollen dabei zukünftig durch solche aus Kohlenstoff abgelöst werden.
Bei den flächigen Heizelementen besteht das wesentliche Interesse am Ersetzen von edelmetallhaltigen leitfähigen Pasten durch solche auf der Basis von Glas/Kohlenstoff und Polymer/Kohlenstoff.
Im Einzelnen sollten folgende Entwicklungen angegangen werden:

- Herstellen von Bändern bzw. Folien auf reiner Kohlenstoffbasis durch Pulverwalzen
- Einbetten metallischer Strukturen zur Leitfähigkeitserhöhung in gewalzte Bänder bzw. in aus diesen Bändern plattierte Körper
- Leitfähige kohlenstoffbasierende Pasten (Polymerbasis) und Pasten aus Glas/Kohlenstoff zum Beschichten für flexible und starre Substrate
- Laminierfähige Folien / Platten auf Grafitbasis mit geeigneter Kontaktierung und Passivierung für Anwendungen als Heizer in verschiedenen Temperaturbereichen bis 450°C

1.2 Wissenschaftlich-technische Arbeitsziele

Die Aufgaben für dieses Vorhaben gliedern sich wie folgt in mehrere Teile:

- Es sind teilweise noch grundlagenorientierte Arbeiten vorgesehen, die vor allem das Pulverwalzen mit kohlenstoffhaltigen Substanzen sowie die Entwicklung leitfähiger Karbon-Pasten betreffen.
- In Rückkopplung mit gezielten Anwendungen (Schleifleisten, Leistungswiderstände, Heizwiderstände, flächige Heizelemente) sind die eingesetzten Werkstoffe sowie die angewandten Verfahren zu optimieren.
- Es sind Lösungen für das Einbringen durchgehend elektrisch leitfähiger, metallischer Strukturen (Cu-Basis) in die gewalzten Kohlenstoffbänder zu erarbeiten.

Bezüglich der Anwendungen sind hierbei folgende spezifische zu berücksichtigen:
<u>Schleifleisten:</u>
Die Vereinheitlichung des europäischen Hochgeschwindigkeitsbahnverkehr führt zum Auf- und Ausbau transeuropäischer Hochgeschwindigkeitsbahnnetze (> 300 km/h). Hierbei sollen die einzelstaatlichen Bahnnetze interoperatibel werden und damit den offenen Zugang zu diesen ermöglichen. Dies bedingt eine freie Bewegung der Triebzüge auf den verschiedenen Bahnstromnetzen mit den dafür notwendigen Ausrüstungen, was im Gleichstrombetrieb zur elektrischen Leistungsübertragung das Anwenden von hochstromtauglichen Schleifleisten erfordert. Aus diesem Grunde sind für die in Deutschland zu fertigenden und ins Ausland

verkehrenden Triebzüge entsprechende Schleifleisten, die möglichst universell einsetzbar sein sollten, notwendig.
Für diese Anwendung beinhaltete die Vorhabensaufgabe das Entwickeln und Testen einer neuen Schleifleiste unter Verpressung von gewalzten Kohlenstoffbändern mit dazwischen einzubettenden, durchgängig leitfähigen metallischen Strukturen (Cu-Netze, Cu-Streckmetall) für den Einsatz bei grenzüberschreitenden Hochgeschwindigkeitszügen auf Gleichstromnetzen (< 250 km/h). Dadurch können die bisherigen metallgetränkten Hartkohle-Leisten durch wesentlich leichtere ersetzt werden (Dichtereduktion von ca. 3,2 auf ca. 2,2 g/cm³), was infolge der deutlichen Verringerung der bewegten Massen und des Anpressdruckes zu kleineren Verschleißwirkungen bei Oberleitung und Schleifstück führt sowie eine bessere Kontaktierung durch geringere Pantographenschwingungen realisiert.
Die Forschungsarbeiten sind darauf zu fokussieren, dass die Schleifleisten aus einem Stück mit einer Länge von 1,20 m und den geforderten elektrischen und mechanischen Eigenschaften herstellbar werden. Dies zielt auf die Realisierung mittels pulvergewalzter Kohlenstoffbänder und damit auf ein neues Herstellungsverfahren hin.
Zu erreichende technische Daten:

- Dichte: < 2,2 g/cm³
- Spez. elektr. Widerstand: ≤ 2,5 µΩm
- Bruchfestigkeit: ≥ 100 MPa
- Länge Schleifleistenrohmaterial: > 1200 mm

Leistungswiderstände

Bisher werden die Leistungswiderstände auf Basis von Metalldrähten aus Widerstandslegierungen (spezifischer elektrischer Widerstand ρ liegt zwischen 0,4 und 1,33 µΩm) hergestellt. Bei reinen Kohlewerkstoffen variiert der Wert von 50 bis 800 µΩm. Durch das Herstellen von kohlenstoffbasierenden binderhaltigen Kompaktwiderständen können auch günstige Bedingungen für die Widerstandswerte erreicht werden. Gleichzeitig lässt sich durch stern- oder rohrförmige Strukturen die Kontaktoberfläche zur Umgebung vergrößern, was die Kühlung verbessert. Durch diese Eigenschaften kann das Verhältnis von umgesetzter Leistung (einschl. Impulsfestigkeit) zu Masse entscheidend verringert werden.
Mit einer weiteren Entwicklung von Glas-Grafit-Mischungen sollen kompakte Leistungswiderstände durch Pressen/Sintern hergestellt werden. Die so geformten Strukturen müssen mechanisch verarbeitbar sein (Drehen, Bohren, Fräsen), um die gewünschte Abmessungen und Befestigungsmöglichkeiten zu realisieren. Es ist damit beabsichtigt, die z. Zt. edelmetallintensiven Widerstandsmaterialien durch die obige kostengünstigere Variante abzulösen.

Der Widerstand soll durch Mischen einstellbar sein, wobei zur Erhöhung der Leitfähigkeit metallische Komponenten zugemischt werden können. Folgende Eigenschaften sind zu entwickeln:

- Spez. elektr. Widerstand: 50 bis 1000 µΩm
- Reproduzierbarkeitsstreuung: ≤ 5% bezogen auf Endwiderstand
- TKR 100 – 3000 ppm/K
- Brenn- bzw. Verarbeitungstemp.: 600 – 1000°C an Luft / Glas-Karbon
  800 – 1050°C unter inerter und reduzierender Atmosphäre/ Kompaktwiderstand

Zu erreichende technische Daten:

- Spez. elektr. Widerstand: 50 bis > 800 µΩm
- Widerstände: 0,1 bis 100 Ω, kΩ-Bereich
- Leistungsbereich: bis 15 kW (Dauerbetrieb)
  bis 500 kW (Taktbetrieb)
- Impulsfestigkeit: bis 25 kV bei 10 ms Dauer (bezogen auf Melf-Abmessung)
- Strombelastung: möglich bis 200 A (maximalwert bei Bremswiderständen - hängt von Materialabmessung ab)
- Spannung: möglich bis > 1000 V
  Arbeitsspannung bei Bremswiderständen ≥ 360 V_{ac}
- Max. Arbeitstemperatur: 320 °C

Pulverwalzen

Das Pulverwalzen ist ein gängiges Verfahren um metallische Pulver zu Bändern umzuformen. Die Entwicklung und Erprobung einer Technologie zur walztechnischen Weiterverarbeitung von Kohlenstoff basierenden Grundwerkstoffes zu dünnen Bändern mit definierten elektrischen Parametern, ist hierbei wesentlicher Bestandteil der Projektarbeit. Die Technologie soll für eine spätere Massenproduktion ausgelegt sein und orientiert sich schwerpunktmäßig am Preisgefüge des Endproduktes. Das Walzen zwischen verschiedenen Trägermaterialien ist mit vorzusehen, wobei der Einsatz schwerpunktmäßig bei den Schleifleisten zu sehen ist.

Technische Daten der Kohlenstoff-Bänder:

- Spez. elektr. Widerstand: 50 bis 1000 µΩm (ohne Metalleinlagerung)
  ≤ 3 µΩm (mit Metalleinlagerung)
- Bandlänge: mindestens > 1200 mm
- Bandbreite: max. 75 mm
- Banddicke: ca. 2 mm
- Dickentoleranz: < 5 %

- Band-Kompaktierfähigkeit: bis ca. 70 mm (durch Plattieren oder Gesenkpressen

Karbon-Pasten für Einsatztemperaturen von 40°C und 130°C

Das geforderte Pastensystem ist schwerpunktmäßig für flächige Heizelemente bis 130°C Arbeitstemperatur zu verwenden. Das Endprodukt sind Strahlungsheizer für den kommerziellen und individuellen Einsatz. Haushaltsspannungen erfordern höherohmige Widerstände, die durch Walztechnik nicht komplett abgedeckt werden können. Das gewünschte breite Leistungsspektrum flächiger Heizer soll über siebdruckfähige Pasten realisierbar sein.
Die Pasten sollen mit der üblichen Dickschichttechnologie verarbeitbar sein. Eine hohe Flexibilität nach dem Trocknen, eine ausreichende Haftung auf dem Substrat und ein gewünschter, durch Blenden einstellbarer Flächenwiderstand sind zu realisieren.
Das Pastensystem wird durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- Widerstandspasten
  - Widerstandsbereich: 10 Ω/sq bis10 kΩ/sq
  - T-Koeffizient des R (TC): 100 – 3000 ppm/K
  - Spannungsfestigkeit: ≥ 2 V_{ac}/mm
  - Temperaturbelastung: 130°C dauerhaft

Glas – Carbon - Dickschichtpasten

Sie dienen bevorzugt der Herstellung von Heizleitern auf emaillierten Stahlträgern sowie von noch belastbaren Widerständen, Wegaufnehmern und speziellen Heizelementen auf Glaskeramik. Damit sollen edelmetallhaltige Pasten abgelöst werden.
Die Pasten sollen mit der üblichen Dickschichttechnologie verarbeitbar sein. Eine ausreichende Haftung auf dem jeweiligen Substrat (Glas, Keramik, Emaille), eine Passivierung durch Abdeckglas und eine hohe Stabilität gegenüber feuchter Wärme sollen weitere Entwicklungsziele darstellen.
Das Pastensystem wird durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- Flächenwiderstand ≥ 200 Ohm/sq
- Arbeitsspannung ≥ 250 V_{ac} für Heizelemente
  ≥ 10 kV für Hochohmwiderstände
- Temperaturbelastung ≥ 500°C dauerhaft

2. Erzielte Ergebnisse

2.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

2.1.1 Fraunhofer Institut IFAM, Institutsteil Dresden und Pantrac GmbH

2.1.1.1 Auswahl und Festlegung der einzusetzenden Roh- und Zusatzwerkstoffe für Kohlenstoffmischungen

Im Berichtszeitraum wurden vor allem die Arbeiten zur Pulveraufbereitung und –modifizierung der eingesetzten Kohlenstoffwerkstoffe durchgeführt, in verschiedenen Tests die Verdichtung im Labormaßstab untersucht und das Verhalten dieser Werkstoffe beim Entbindern und Brennen betrachtet.

Dafür wurden die vorhanden Anlagen entsprechend weiter modifiziert. Ein Großteil der Palette der pulvermetallurgischen Bearbeitungsverfahren (Mischen, Klassieren, Pressen bzw. Kompaktieren, Sintern bzw. Brennen) kam zur Anwendung. Durch die enge und schnelle Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartnern sowie der Fa. Schmidthammer wurde die notwendige „Rückkopplung" bei den Materialmodifizierungen zu optimalen Werkstoffeigenschaften jederzeit gewährleistet.

Im Vordergrund der Arbeiten stand die Auswahl geeigneter Mischungen für das Pulverwalzen. Dadurch flossen folgende Randbedingungen in die Auswahl geeigneter Mischungen ein:

- Fraktion <600µm
- rieselfähig
- unter Raumtemperatur (RT) verarbeitbar
- Einarbeiten der Cu-Komponenten bei gleichzeitigem Pulverwalzen
- Stabiles Band bis zu einer Solllänge von 1200mm x ca. 75mm

Für diese Tests wurden im Berichtszeitraum folgende neue Mischungen ausgewählt:

- Ansatz 1
  - 30% Retorte
  - 50% Graphit
  - 20% Ruß
  - + 70% Bindemittel aus Teer / Pech

  Feinanteil K2 (rieselfähige Mischung d_{50}= 120µm)
- Ansatz 2
  - 20% Retorte
  - 40% Graphit
  - 40% Ruß
  - + 70% Bindemittel aus Teer / Pech

  Grobanteil K1 (rieselfähige Mischung d50= 538µm)
- Ansatz 3
  - 20% Retorte
  - 40% Graphit
  - 40% Ruß

  - +70% Bindemittel aus Teer / Pech
    (rieselfähige Mischung d50= 538µm)
- Ansatz 5
  Mischung Grobanteil K1 / Feinanteil K2 im Verhältnis 50% / 50%
- Ansatz 6
  Mischung Grobanteil K1 / Feinanteil K2 im Verhältnis 40% / 60%
- Ansatz 7
  Mischung Grobanteil K1 / Feinanteil K2 im Verhältnis 30% / 70%
- Ansatz 8 (450219-0222)
  - 35%Retorte
  - 40%Graphit
  - 25%Ruß
  - +60% Bindemittel Teer/Pech
  - +10% Bindemittel Bakelitharz

  Mischung K3 (für härte Zwischenlagen zwischen den gewalzten Bändern)

Für den Aufbau des Prototypen wurde letztendlich Ansatz 3 für das Walzen der Bänder mit Cu-Komponete verwendet und für die Zwischenlagen beim Plattieren in der Gesenkpresse Ansatz 8, so dass durch diese Kombination akzeptable tribologische Eigenschaften erzielt werden konnten.

Neben Walzversuchen am Duo-Walzgestell wurden Laborversuche zur thermischen Nachbehandlung durchgeführt.

Musterherstellung (Matrizenpressen)

- Verpressen der Pulvermischung mit 300 MPa bei Raumtemperatur
  (Riegel 25 x 22 x100mm)
- Wärmebehandlung Variante 01 (Fa. Schmidthammer)
  - bei 870°C Endtemperatur
  - linearer Anstieg innerhalb 40h sowie 8 h Haltezeit
  Inertatmosphäre: Formiergas 70 / 30 (N_2 / H_2)
- Wärmebehandlung Variante 02 (IFAM-DD)
  - bei 980°C Endtemperatur
  - 1K/min bis 300°C und 60min Halten, 1K/min bis 980°C und 120min Halten
  - Reduzierende Atmosphäre: H_2
- Wärmebehandlung Variante 03 (IFAM-DD)
  - bei 870°C Endtemperatur
  - 0,4K/min bis 870°C und 480min Halten,
  - Inertatmosphäre: N_2

- Wärmebehandlung Variante 04 (Herstellung Prototyp bei Fa. Schmidthammer)
  - bei 900°C Endtemperatur
  - 0,4K/min bis 900°C und 480min Halten
  Inertatmosphäre: Formiergas 70 / 30 (N_2 / H_2)

Die Ergebnisse bestätigten eine optimale Wärmebehandlung nach Variante 04, da hier die Entbinderung der Proben keine zusätzliche Porosität in der Matrix verursachte und somit eine maximale Dichte nach dem Brennen erreicht wurde. Aufgrund der industriellen Bedingungen beim Brennen der kompletten Schleifleiste, wurde abweichend von der Variante 04 folgende Technologie angewendet:

- Wärmebehandlung (Schmidthammer)
  0,5K/min bis 1000°C
- 200h bei 1000°C
- Unter Luftabschluss

Nach der abweichenden Wärmebehandlung ist trotz der etwas schnelleren Aufheizrate eine sehr stabile Struktur mit den Abmaßen lxbxh von 1200mm x 70mm x 80mm entstanden.

2.1.1.2 Herstellen von Kompaktwiderständen auf Kohlenstoffbasis

Die Zusammensetzungen von auf Kohlenstoff basierenden Mischungen für die Herstellung von Widerständen sind je nach Anwendungsfall aus sehr verschiedenartigen Komponenten herstellbar.

In Tabelle 1 sind die untersuchten Komponenten farblich hervorgehoben :

Basis-Komponente	Zusätzliche Komponenten						
Grafit	Oxide	Silikate	Silizide	Karbide	Metalle	Binder	Sonstige
Koks/ Retorte	***Al_2O_3***	Al_2SiO_5	$MoSi_2$	***SiC*** ***Cr_3C_2***	CrNi-St. ***(316L)***	***Pech***	***$BaTiO_3$***
Ruß	***ZrO_2***	$(Mg, Fe)_2SiO_4$		BC		Harz	

Die Einstellung eines spezifischen elektrischen Widerstandes (SEW) sowie TKR der Kohlenstoffmatrix durch Einmischen der o.g. Komponenten wurde im Berichtszeitraum unter Beachtung eines neutralen bis positiven TKR weiter untersucht. In Tabelle 1 sind die Variationen der Mischungen für ringförmige Kompaktwiderstände zusammengestellt.

Tabelle 1:

450219-115	Schmidthammer	Widerstand	40%V745(K2)+25%316L35%ZrO_2
450219-116	Schmidthammer	Widerstand	40%V745(K2)+25%316L35%ZrO_3
450219-117	Schmidthammer	Widerstand	40%V745(K2)+25%316L35%ZrO_4
450219-119	Schmidthammer	Widerstand	35%V745(K2)+25%316L40%ZrO_2
450219-120	Schmidthammer	Widerstand	35%V745(K2)+25%316L40%ZrO_3
450219-121	Schmidthammer	Widerstand	35%V745(K2)+25%316L40%ZrO_4
450219-123	Schmidthammer	Widerstand	30%V745(K2)+25%316L45%ZrO_2
450219-124	Schmidthammer	Widerstand	30%V745(K2)+25%316L45%ZrO_3
450219-125	Schmidthammer	Widerstand	30%V745(K2)+25%316L45%ZrO_4

Diese Mischungen wurden in einem Ringwerkzeug Ø39 x Ø12 mm mit 300MPa unter Raumtemperatur verpresst und anschließend unter H_2 bei 650°C entbindert und 1100°C gebrannt (siehe Bild 1).

Bild 1: Widerstände Ø39 x Ø12 mm

Durch das Einmischen von $BaTiO_3$ wurde eine keramische Route zur definierten Einstellung des TKR eingeschlagen. Die Proben 450219-280 bis 289 stellen eine Kombination aus metallischer und keramischer Route dar. In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der neuen Proben aufgelistet.

Tabelle 2:

Probennummer	Lieferant / Herkunft	Verwendungs-zweck	Material
450219-230 bis 239	chm. / IFAM	Widerstand	100%450219-222
450219-240 bis 249	chm. / IFAM	Widerstand	45%450219-222+35%ZrO_2+20%$BaTiO_3$
450219-250 bis 259	chm. / IFAM	Widerstand	50%450219-222+35%ZrO_2+15%$BaTiO_3$
450219-260 bis 269	chm. / IFAM	Widerstand	55%450219-222+35%ZrO_2+10%$BaTiO_3$
450219-270 bis 279	chm. / IFAM	Widerstand	40%450219-222+35%ZrO_2+25%$BaTiO_3$
450219-280 bis 289	chm. / IFAM	Widerstand	50%450219-222+25%ZrO_2+15%$BaTiO_3$+10%316L
450219-290 bis 299	chm. / IFAM	Widerstand	45%450219-222+35%SiC+20%$BaTiO_3$

Diese Mischungen wurden in einem Presswerkzeug für Biegebruchstäbe mit 300MPa unter Raumtemperatur verpresst und anschließend mit der Wärmebehandlungsvariante 4 (siehe auch Pkt. 2.1.1.1) gebrannt (siehe Bild 2).

Bild 2: Widerstände mit Biegebruchstab-Geometrie

Das Mischen der Komponenten wurde in einem Schüttelmischer T2F der Fa. Bachofen AG, mit den Parametern n = 49min^{-1}, t = 10min durchgeführt. Anschließend wurden die Mischungen mit karbidischen Komponenten in einer Planetarkugelmühle Naß mit Isopropanol gemahlen. Folgende Parameter hatten sich bewährt und wurden für die Mahlungen eingestellt:

- Drehzahl Mühle: 160min^{-1}
- Mahlzeit: Mahlen 4 x 5min, Pause 4 x 10min = 60min

Nach dem Trocknen wurden die Mischungen uniaxial verpresst, anschließend neben dem klassischen drucklosen Sintern im Ofen auch durch Sparc-Plasma-Sintern (SPS) zu stabilen Formkörpern gesintert:

- SPS-Sintern mit 15MPa
- Scheiben Ø45 x 7mm

Bei diesem Verfahren wurde gleichzeitig getestet, ob es möglich ist, eine Kontaktierung auf Basis von CrNi-Gage zu realisieren. Durch die Reaktion des Cr-Anteils in der Gage mit dem Kohlenstoff des Widerstandskörpers ist es möglich eine Übergangsschicht aus Cr_3C_2 auszubilden, die eine stabile Kontaktierung gewährleistet (siehe Bild 3).

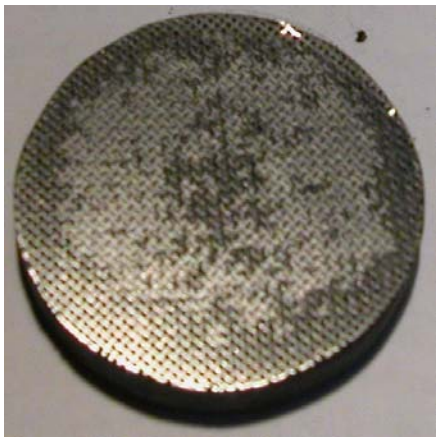


Bild 3: SPS-gesinterte Flachprobe mit angesinterter CrNi-Gage

Neben den Versuchen Widerstände mit klassischen pulvertechnischen Prozessschritten und der SPS-Technologie herzustellen, wurden auch Versuche zum Herstellen von Röhrchen Ø18mm x diverser Längen aus einer bekannten Widerstandsmischung H22 mittels Strangpressen durchgeführt (Vorversuche zum späteren Extrudieren). Diese Technologie wurde für diese Mischung bisher noch nicht angewendet und stellt somit eine effektive Herstellungsmethode für Hohlprofile dar. Die Resultate der prinzipiellen Versuche bestätigten die Extrudierbarkeit dieser hoch feststoffhaltigen Mischung zu rohrförmigen Strukturen. In Bild 4 sind exemplarisch rohrförmige Widerstandsformkörper, die durch Strangpressen einer H22-Mischung hergestellt worden, abgebildet.

Bild 4: Rohrförmige Widerstände Ø18mm x Ø12mm (Stranggepresst)

2.1.1.3 Charakterisierung von Kompaktwiderständen

Durch die Firma ppm electronics und Pantrac, wurde eine professionelle Messapparatur in Betrieb genommen. Diese Vorrichtung ermöglichte die reproduzierbare Messung des TKR von allen zur Verfügung gestellten Proben im Bereich RT bis 200°C. Positiv zu bewerten war die Reproduzierbarkeit auch bei sehr geringen Widerständen <0,01Ω. Vor jeder Messung wurden die Probekörper galvanisch verkupfert, um eine gleichmäßige und zuverlässige Kontaktierung zu gewähr-

leisten. Für weitere Messungen wurden auch innovative Beschichtungsverfahren wie das Saug-strahlbeschichten (Zinkschichten) genutzt. Mit dieser Vorrichtung war auch die Messung der „Biegbruchproben“ sehr präzise möglich. Exemplarisch ist in folgendem Protokoll eine Messung des TKR der Probe 450219-0064 dargestellt.

Mit der gleichen Versuchanordnung wurden auch die rohrförmigen und flachen Widerstände vermessen. Exemplarisch sind in Tabelle 3 und Messprotokoll 0107 die Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes der Karbonwiderstände zusammengestellt, die durch metallische und keramische Komponenten variiert wurden.

Tabelle 3:

Probennr.	Material	Durchmesser [mm] außen	Durchmesser [mm] innen	Länge [mm]	R-Wert m Ohm absolut	R-Wert Ohm cm spezif. (rho)
450219-319	40%450219-311, 40% Al_3O_3, 20%$BaTiO_3$	52,0	39,5	42,0	16,9	0,04
450219-320	40%450219-311, 40% Al_3O_3, 20%$BaTiO_3$	52,0	39,5	44,0	19,8	
450219-330	40%450219-311, 40% Al_3O_3, 20%316L	50,0	39,0	33,0	28,8	0,05
450219-331	40%450219-311, 40% Al_3O_3, 20%316L	50,0	39,0	28,0	19,8	
450219-332	17%Grafit, 17%Ruß, 51% Al_3O_3, 15%316L	35,0		7,0	4,24	0,05
450219-333	17%Grafit, 17%Ruß, 51% Al_3O_3, 15%316L	35,0		7,0	4,37	
450219-334	17%Grafit, 17%Ruß, 51% Al_3O_3, 15%316L	35,0		7,0	4,22	
450219-335	17%Grafit, 17%Ruß, 51% Al_3O_3, 15%316L	35,0		7,0	5,16	

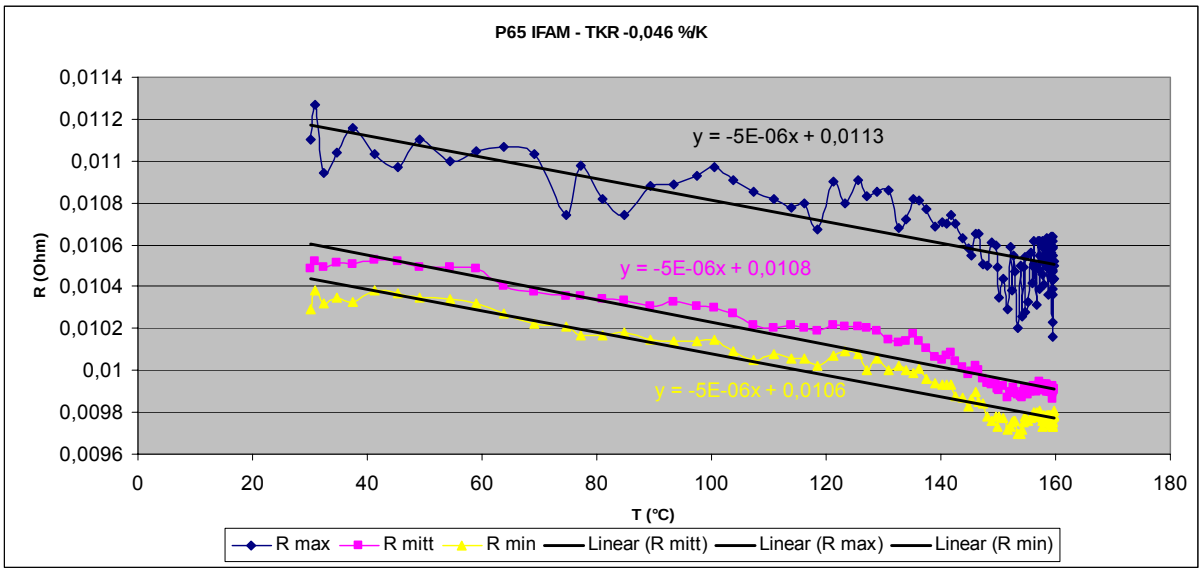
Die Messung des TKR ist für die sehr niederohmigen Proben (<10mΩ) nicht sinnvoll.

Messprotokoll (0107)

Messobjekt : Karbonprobe
Hohlzylinder
Bezeichnung : P65 – IFAM
Parameter : TKR

Abmessung	**mm**	
Di	11,8	
Da	38	
l	23,6	
R (Ohm)	0,0108	
Spez. R (0°C)	**469**	uOhm.m

Messvorrichtung : Fluke 8864A
Kontaktierung : Kelvin
Messzyklus : 500ms
Aufzeichnungszeit : 60s (max,mitt,min)
Ausführungszeit : 04/2007
Ausführender : ppm leikofol/PR



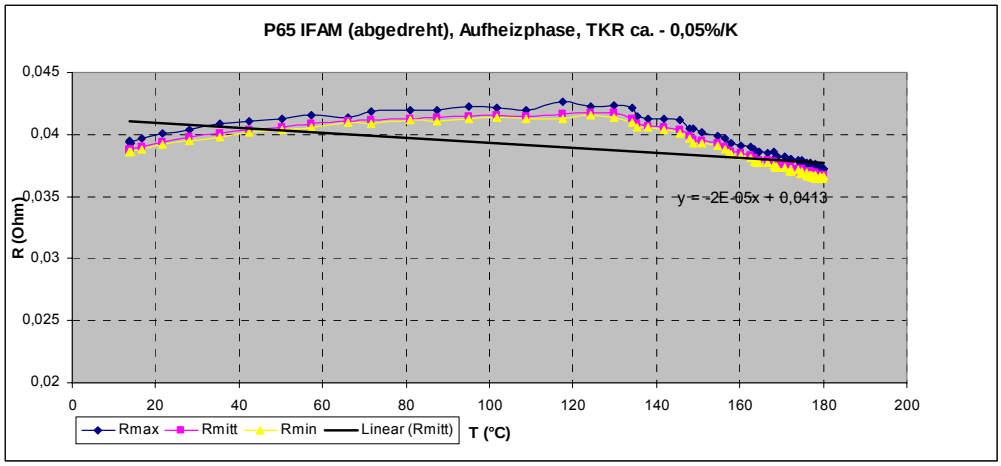
Die Probe wurde in der Aufheizphase im Wärmeschrank gemessen. Die Ergebnisse sind trotz des niederohmigen Wertes als zuverlässig einzustufen. Eine Wiederholungsmessung führte zum gleichen Ergebnis. Der TKR liegt um – 0,05%/K.

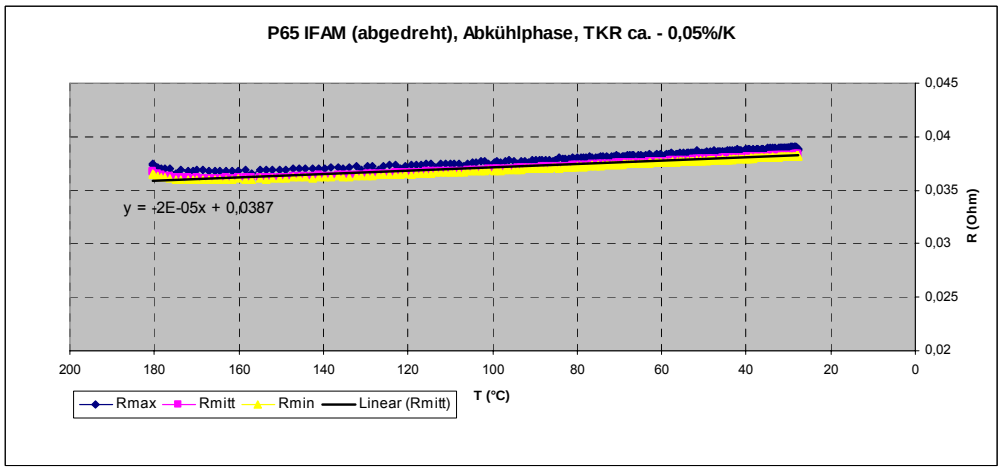
Für die Überprüfung der Zuverlässigkeit wurde die Probe auf einen kleineren Durchmesser abgedreht und erneut sowohl in der Aufheizphase als auch in der Abkühlphase vermessen.

Messobjekt : Karbonprobe
Hohlzylinder **abgedreht**
Bezeichnung : P65 – IFAM
Parameter : TKR

Abmessung	**mm**	
Di	11,8	
Da	22,4	
l	23,6	
R (Ohm)	0,0387	Siehe Abkühlph.
Spez. R (0°C)	**467**	uOhm.m

Messvorrichtung : Fluke 8864A
Kontaktierung : Kelvin
Kontaktflächen galvanisch verkupfert
Messzyklus : 500ms
Aufzeichnungszeit : 60s (max,mitt,min)
Ausführungszeit : 04/2007
Ausführender : ppm leikofol/PR





Ergebnisse/Schlussfolgerungen:

Die Berechnung des spezifischen Widerstandes aus den Abmessungen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der ursprünglichen Proben und der abgedrehten Probe und liegt bei ca. 460 bis 470 µΩ.m.

In der Aufheizphase ist eine Krümmung des Kurvenverlaufs festzustellen, deren Ursache wahrscheinlich darin liegt, dass die Probe dem schnellen Temperaturverlauf des Wärmeschrankes nicht folgen konnte, evtl. traten auch Spannung auf. Die Abkühlphase des Wärmeschrankes war zeitlich um ein Vielfaches höher als die Aufheizphase. Der Kurvenverlauf ist nahezu linear.

Der TRK liegt reproduzierbar bei -0,05%/K. Das Material ist vom Parameter TKR und dem spezifischen Widerstandswert durchaus für Brems- und Leistungswiderstände geeignet.

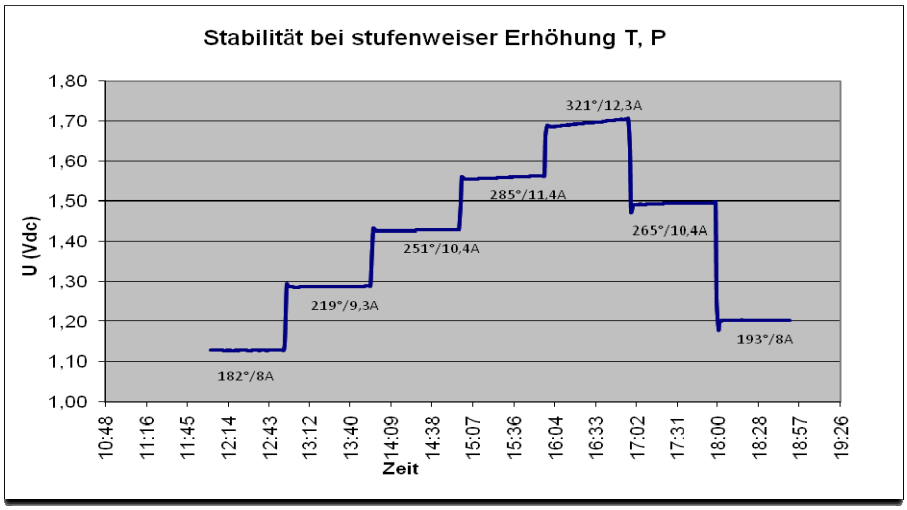
Bei einer Einsatztemperatur oberhalb 250°C wurde bei allen Proben eine stetige Alterung festgestellt. Eine sich ständig fortschreitende Widerstandsänderung war die Folge. Zur Minimierung dieser Erscheinung wurden einige Proben mit einer Glasschicht überzogen. Leider konnte durch diese Maßnahme keine signifikante Reduzierung der Alterung erreicht werden (siehe Messprotokoll 071015)

Messprotokoll 071015

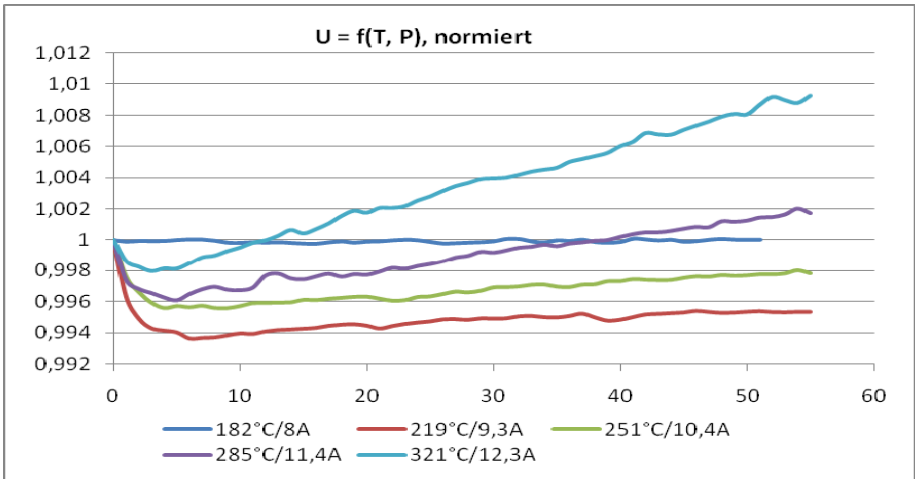
T-Stabilität Probe: IFAM

Probe Nr.: M6 P295, Oberfläche Schutzmantel Glas

Die Probe wurde in temperaturseitig stufenweise hochgefahren und bei der gewählten Solltemperatur jeweils 1h gehalten. Die Temperatur wurde mittels IR-Kamera überwacht. Als T-Werte wurden die max. Temperaturwerte registriert und ausgewertet. Der Spannungsabfall wurde direkt an der Probe mittels Fluke DMM gemessen und im min-Takt aufgezeichnet.



Da aus obiger Grafik nur ab ca. 285°C ein Trend nach höherer Temperatur bei konstantem Strom erkennbar war wurde auf die Änderung der Spannungswerte bezogen auf den Umschaltpunkt umgerechnet und der Startwert auf 1 normiert.



Es ist deutlich zu erkennen, dass zunächst bedingt durch den negativen TKR die Spannung abfällt und mit Ausnahme bei 182°C/8A anschließend linear ansteigt. Der Anstieg hat seine Ursache vermutlich in der irreversiblen Änderung des Widerstandswertes nach höheren Werten. Das wird untermauert durch die Widerstandsmessung vor und nach der Belastung (Rstart = 153,0 mΩ, Rend = 195,3 mΩ).

Der lineare Anstieg des Spannung ist auch weiter im 6. Zyklus nach Reduzierung der Temperatur auf 265°C zu beobachten. Bei erneuter Reduzierung Zyklus 7 auf 193°C bleibt die Spannung wieder konstant.

2.1.1.4 Herstellen kompakter Grünbänder und Einbetten metallischer Strukturen

Im Berichtszeitraum wurden die optimierten Kohlenstoffwerkstoffe Ansatz 03 und 08 (siehe Pkt. 2.1.1.1) mit und ohne Bakelit zunächst im Labormaßstab untersucht und das Verhalten dieser unterschiedlichen Mischungen beim Entbindern und Brennen betrachtet.

Dafür wurden ein separat aufgebauter Stahlmuffelofen (siehe auch Pkt. 2.1.18) und ein Rohrofen im Vergleich genutzt. Für die Wärmebehandlung der geplanten kpl. Schleifleisten mit 1200mm Länge wurde das Ofenkonzept der Fa. Schmidthammer favorisiert und so vorbereitet, dass nach Fertigstellung der Prototypen eine produktionsnahe Technologie zur Verfügung stehen wird.

Im Vordergrund der Arbeiten stand das Pulverwalzen der optimierten Kohlenstoffmischungen zu Verbundbändern mit Cu-Einlagerung in einem Prozess. Unter Berücksichtigung folgender Randbedingungen wurden optimierte Mischungen zu Verbundbändern verarbeitet.

- Ansatz 03 (Ansatz 08 nicht für das Walzen geeignet)
- rieselfähig
- unter Raumtemperatur (RT) verarbeitbar
- Stabiles Band bis zu einer Solllänge von 1200mm
- Einarbeiten der Cu-Komponenten bei gleichzeitigem Pulverwalzen
- Cu-Streckgitter, Ml x Mb x Sb x Sd: 16 x 6 x 0,75 x 0,5 mm (von 0,5mm auf 0,3mm gewalzt)

Für diese Tests wurde im Berichtszeitraum der optimierte Ansatz 03 neu angefertigt und verarbeitet (siehe Bild 5).

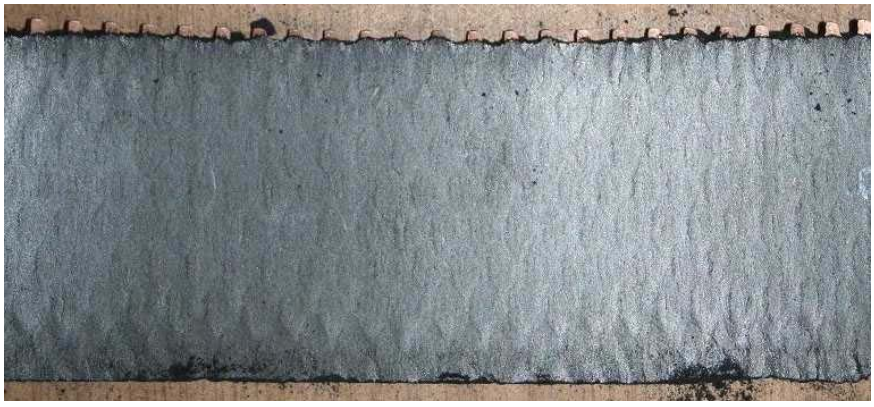


Bild 5: Eingewalztes Streckmetall

Das Einwalzen der Streckmetalle in die C-Matrix wurde unter Raumtemperatur durchgeführt. Gute Resultate wurden mit einer Walzgeschwindigkeit von 3m/min und einem Walzspalt von 3,0mm erreicht

Neben Walzversuchen am Duo-Walzgestell wurden Laborversuche zur thermischen Nachbehandlung von Verbundproben aus Ansatz 03 und 08 mit und ohne Bakelit durchgeführt.

Musterherstellung (Matrizenpressen)

- Verpressen der Pulvermischung mit 300 MPa bei Raumtemperatur (Riegel 25 x 22 x100mm)
- Wärmebehandlung
    - 0,5K/min bis 600°C
    - 1,0K/min bis 1050°C
    - 100h bei 1050°C
    - stehende Inertatmosphäre: Ar4.8

Die Ergebnisse bestätigten eine optimale Wärmebehandlung schon nach 100h, so dass die bisherige Brennzeit für den Ansatz 08 mit Bakelit um 100h verkürzt werden konnte, Proben die nur aus Ansatz 03 ohne Bakelit aufgebaut waren, eigneten sich entsprechend der mechanischen Kennwerte für den Aufbau von Schleifleisten nicht. Aufgrund der ermittelten Ergebnisse konnte der Segmentaufbau wie folgt bestätigt werden:

- Kombination gewalzter Verbundbänder aus Ansatz 03 mit Zwischenlagen aus Ansatz 08 Schleifleisten-Segmente (180 x 60 x 40)mm in definierten Ofenfahrten gebrannt.

Mit einem neu aufgebauten Presswerkzeug für Schleifleistensegmente (siehe auch Pkt. 2.1.1.8) wurde daher folgender Aufbau des Grundkörpers realisiert:

- 10mm Schüttung von H6 mit Bakelit im Presswerkzeug
- Abziehen der Schüttung auf gleiche Höhe
- Abdecken der Schüttung mit Verbundband (Kohlenstoffmischung H6 ohne Bakelit + Cu)
- erneute Schüttung von 10mm auf das Band mit anschließendem Abziehen
- Abdecken der 2. Schüttung mit Verbundband (Kohlenstoffmischung H6 ohne Bakelit + Cu)
- wiederholen der Arbeitsgänge bis 8 Lagen Verbundband verarbeitet sind (3vol.% Cu-Komponente)
- Vorwärmen des gefüllten Werkzeuges auf 140°C und Verpressung mit ca. 100MPa
- Entformen und anschließend Brennen im Stahlmuffel

Im Bild 6 ist ein bearbeitetes und auf einen Al-Träger aufgeklebtes Schleifleistensegment abgebildet

Bild 6: Schleifleistensegment fertig bearbeitet

2.1.1.5 Verfestigen von Grünbändern durch Temperaturprozesse

Das Bauteil Schleifleiste mit eingewalzten Cu-Komponenten musste in einem thermischen Prozess entbindert und verkokt werden. Anders als bei der Metallimprägnierung befand sich das Kupfer während des Brennprozesses bereits in der C-Matrix. Durch mechanische und chemische Reaktionen dieser Metallkomponente mit dem Kohlenstoff bzw. pechhaltigem Binder, waren Schädigungen in Form von Delaminationen bekannt. Wie im Pkt. 2.1.1.1 dieses Berichtes bereits erwähnt, war für die Wärmebehandlung aktuell folgende Variante vorgesehen:

- Wärmebehandlung Variante 04 (Herstellung Prototyp bei Fa. Schmidthammer)
- bei 900°C Endtemperatur
- 0,4K/min bis 900°C und 480min Halten
- Inertatmosphäre: Formiergas 70 / 30 (N_2 / H_2)

Mit dieser Variante wurden die Segmente mit den Maßen 60mm x 180mm x 50mm im aufgebauten Stahlmuffel-Ofen und Laborrohrofen gebrannt. Weiterhin wurde nach dem Brennprozess primär die Anbindung der Cu-Komponenten in der C-Matrix untersucht. Im Außenbereich waren sowohl die Proben aus dem Stahlmuffel als auch aus dem Rohrofen mit Rissen bis zur Cu-Komponente behaftet. Die zu beobachtenden Anrisse im Außenbereich setzten sich jedoch nicht in der Matrix fort (siehe Bilder 7 und 8).

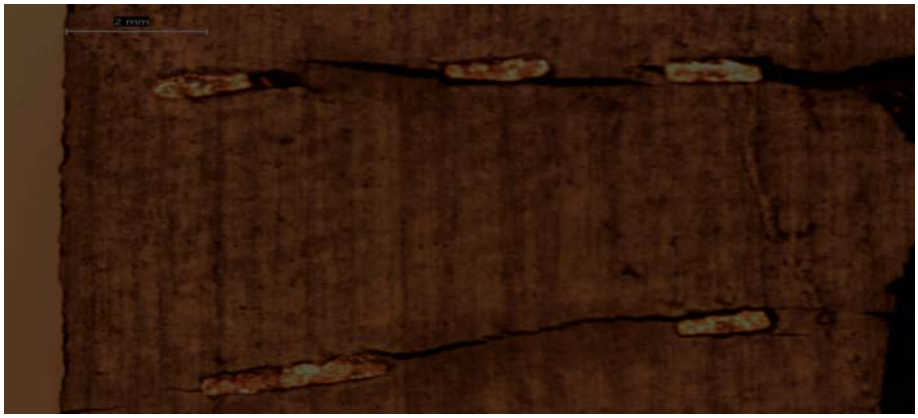


Bild 7: Rissverlauf auf der Oberfläche

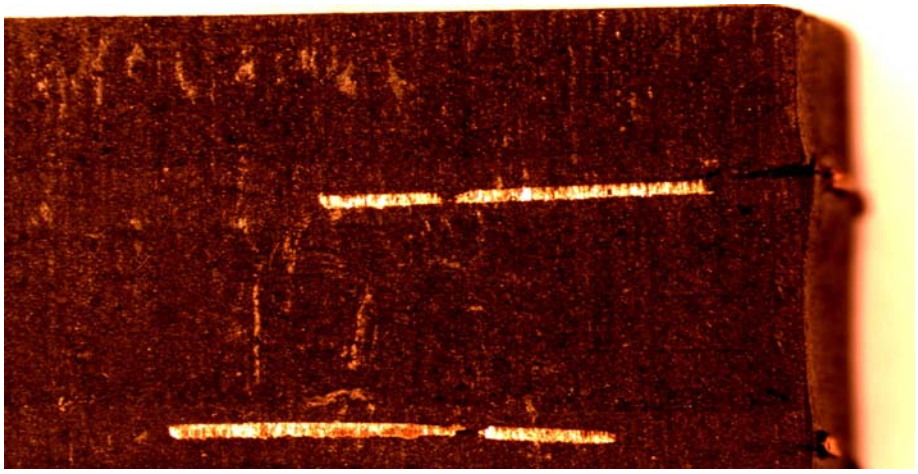


Bild 8: Rischverlauf in der Matrix

Unter der Maßgabe, dass das Endprofil durch mechanische Bearbeitung mit einer Tiefe >2mm eingebracht wird, konnten diese Oberflächenrisse im Außenbereich toleriert werden. Die Entstehung von Oberflächenrissen konnte trotz Optimierung der Sinterparameter nicht wirkungsvoll vermieden werden. Die Ergebnisse der Untersuchen hinsichtlich chemischer Reaktionen der Cu-Komponente mit dem Binder während der Wärmebehandlung, ergaben keine signifikanten Störungen durch die Bildung von Sulfiden im Übergangsbereich Metall – C-Matrix (siehe Bild 9).

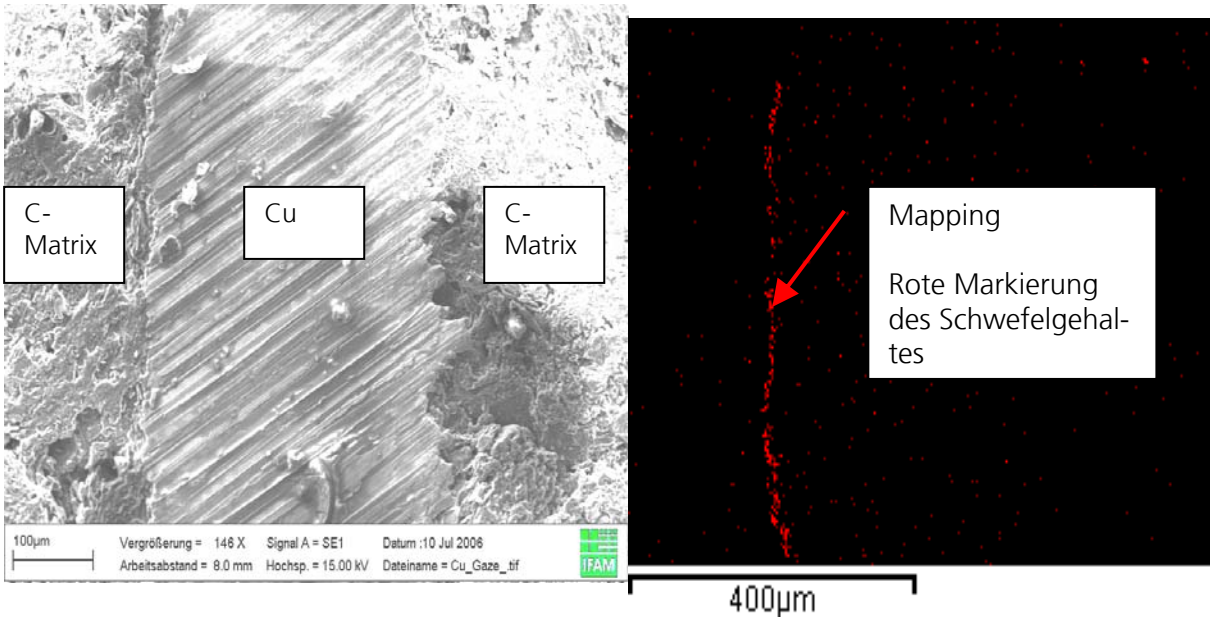


Bild 9: REM-Aufnahme mit Mapping S-Gehalt

Die Ausbildung einer sehr dünnen Schicht konnte im REM nachgewiesen werden, zeigte aber bei der anschließenden Messung der physikalischen Eigenschaften keine negativen Einflüsse.

2.1.1.6 Charakterisieren physikalischen Eigenschaften der Bandstrukturen mit Cu-Einbettung vor und nach den Tests

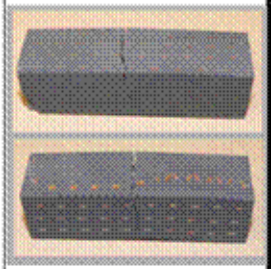
Aus den hergestellten Schleifleistensegmenten wurden Biegebruchstäbe, Proben für die Härtemessung und Proben mit 2 verschiedenen Geometrien für das Verschleißverhalten hergestellt. Die hier dargestellten Eigenschaften repräsentieren die im Berichtszeitraum erarbeiteten Resultate, die sich auch im aufgebauten Prototyp wiederfinden werden. An folgenden Proben (Abmessungen 80 x 20mm x20mm x 80mm) wurde die Biegefestigkeit bestimmt:

Musternummer	Biegebruch N/mm²	
	Faserrichtung	quer zur Faser
4502193-370	19,90	
4502193-371	20,90	
4502193-372	21,40	
4502193-373	18,80	
4502193-374	27,50	
4502193-375		22,90
4502193-376		23,40
4502193-377		18,70
Mittelwert	21,70	21,67

Prüfmethode

3-Pkt-Biegeversuch

horizontal und vertikal zur Faserrichtung



Die Vorgabe der Biegebruchfestigkeit lag bei ca. 23MPa, so dass dieses Ziel annähernd erreicht wurde. Hervorzuheben ist das isotrope Verhalten der Proben horizontal und vertikal zur Faserrichtung.

Die Messung der Härte 10/100 stellt sich wie folgt dar:

Musternummer	Härte HR 10/100			
	Faserrichtung		quer zur Faserrichtung	
4502193-370	71,50	70,90	80,80	72,30
4502193-371	67,20	73,50	54,70	60,30
4502193-372	76,80	76,00	90,40	74,80
4502193-373	64,20	70,30	64,20	72,50
4502193-374	85,60	88,00	91,50	92,80
4502193-375	88,70	92,70	75,80	90,50
4502193-376	89,90	102,50 / 97,80	35,30	95,70
4502193-377	81,00	75,40	84,10	65,90
Mittelwert	78,11	78,11	72,10	78,10
WERTE	die Proben waren in der äußeren Cu-Lage teilweise delaminiert			

Prüfmethode

:

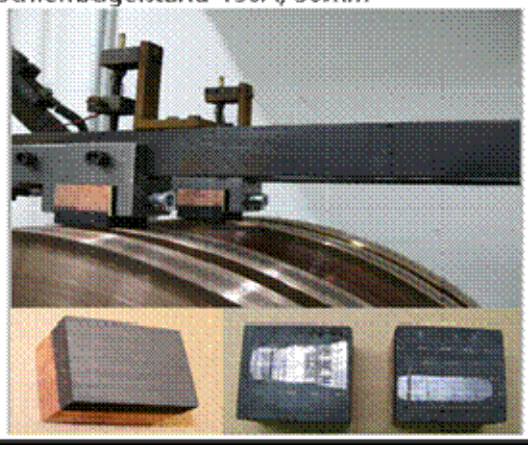
Die ermittelten Härtewerte der Proben lagen in der Zielvorgabe von HR 10/100= 75. Die Schwankung der Werte in Querrichtung der Cu-Komponente, war auf die Schichtung der unterschiedlichen Ansätze 03 und 08 zurückzuführen.

Die Verschleißproben (Abmaße 35mm x30mm Kontaktbreite x25mm und 35 x 30mm auf 12,5mm abgesetzte Kontaktbreite x 25mm) wurden auf einem Schleifbügelstand mit 150A Strombelastung geprüft. Dabei wurden Verschleißbild und Masseverlust im Prüfzeitraum begutachtet.

Musternummer	Verschleißversuch Schleifbügelprüfstand 150A - Kontaktbreite 30mm	
	Gewicht vor Versuch in [g]	Gewicht nach Versuch in [g]
420219-362	56,16	55,13
420219-363	56,04	55,08
420219-364	54,64	53,90
420219-365	57,35	57,03
Mittelwert	**56,05**	**55,29**

Prüfmethode

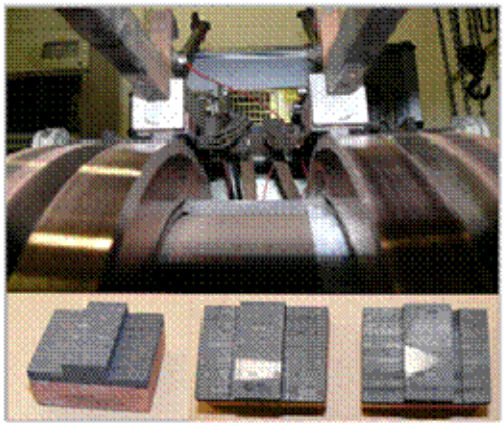
Schleifbügelstand 150A, 30mm



Musternummer	Verschleißversuch Schleifbügelprüfstand 150A - Kontaktbreite 12,5mm	
	Gewicht vor Versuch in [g]	Gewicht nach Versuch in [g]
420219-362	47,16	45,74
420219-363	47,12	46,68
420219-364	46,30	44,94
420219-365	48,71	47,00
Mittelwert	**47,32**	**46,09**
	Bestandteile vom Galvanikprozess, da die Proben sich erwärmen!	

Prüfmethode

Schleifbügelstand 150A, 12,50mm



Der Verschleiß der Proben liegt in einem akzeptablen Bereich, aber das Verschleißverhalten zwischen Kupferrad und Probe entspricht nicht dem einer konventionellen Hartkohle. Hierzu wird es notwendig sein, weitere Tests am aufgebauten Prototypen, zur Ermittlung des tribologischen Verhaltens zwischen Fahrdraht und Schleifleiste, durchzuführen.

2.1.1.7 Herstellung anwendungsgerechter Proben

Die Verarbeitung der C-Mischungen wurde zusammen mit dem VFUP e.V. Riesa durchgeführt. Das Walzverdichten wurde an dem Ansatz 03 ohne Bakelit mit gleichzeitigem Einbringen der Cu-Komponente optimiert. Folgende Parameter wurden variiert:

- Walzspalt
- Walzgeschwindigkeit
- Pulverzuführwinkel
- Länge der Führungsbahnen im Fülltrichter für Cu-Komponente

Ausgehend vom Ziel der Verarbeitung unter Raumtemperatur und der gleichmäßigen Verteilung des Pulvers in den Zwischenräumen des Streckgitters, wurden die Walzparameter für Einzelbän-

der so eingestellt, dass Bänder mit Dicken von ca. 2,8mm hergestellt werden konnten. Das Optimum für stabile Bänder aus dieser Mischung wurde mit einem Walzspalt von 2,5mm, einer Walzgeschwindigkeit von 2,0m/min und einem Zuführwinkel von 20° erreicht. (siehe Bild 9).

Bild 9: Eingewalztes Streckmetall (grobes Gitter)

Die im Berichtszeitraum getestete neue Herstellungstechnologie für die aufzubauende Schleifleiste mit definiert eingebrachten Cu-Komponenten, sieht das Stapeln der Verbundbänder zwischen abgestreiften Pulverschichten aus Ansatz 08 mit Bakelit und dem anschließenden Verpressen in einer Matrize vor. Zur weiteren Erprobung dieser Variante wurden die gewalzten Bändern durch das VFUP Riesa auf eine definierte Größe von 1200 x 60mm geschnitten (siehe Bild 10).

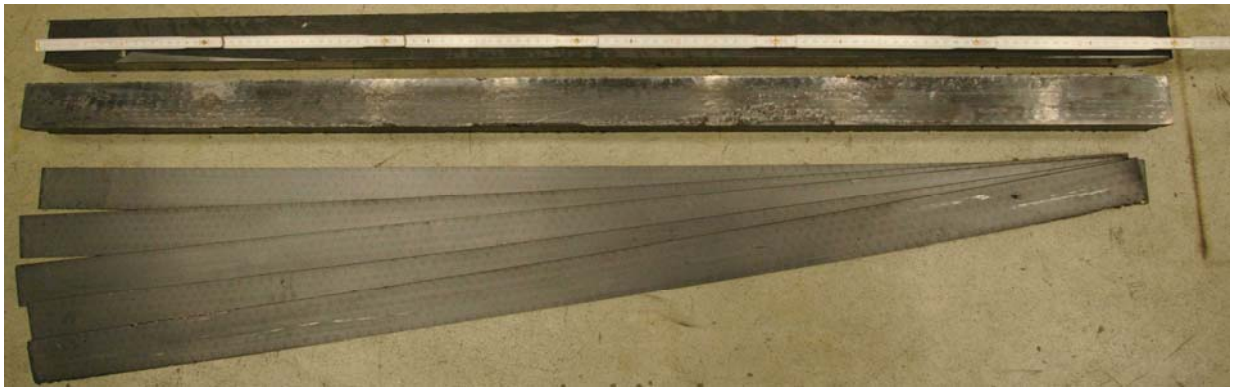


Bild 10: Bänder geschnitten auf 1200mm x 60mm

Für die Herstellung der Schleifleisten-Prototypen wurde gemeinsam mit dem Fraunhofer-Institut für Werkzeugmaschinen und Umformtechnik (IWU) in Chemnitz ein Werkzeug (siehe Bilder 11 und 12) aufgebaut. Dadurch war es möglich Halbzeuge mit den Maßen 1200mm x 60mm x max. h=70mm herzustellen. Aus diesem Vorprodukt würden im Anschluss der Wärmebehandlung die endgültigen Schleifleisten mittels mechanischer Bearbeitungsverfahren hergestellt werden.

Bild 4: Werkzeug 1200mm x 60mm x 70mm

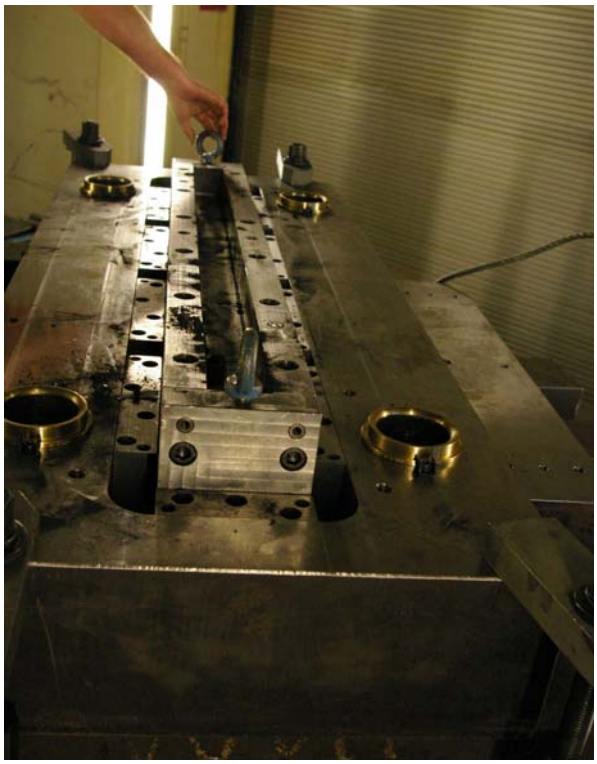


Bild 5: Formkasten mit Pressling

Im Berichtszeitraum konnte die Herstellungstechnologie durch Aufbau von kpl. Verbundstrukturen in Sollgeometrie bestätigt werden. Mit Schaffung dieser Grundvoraussetzung wird es möglich sein, mindestens eine komplette Schleifleiste in einer Grundkonfiguration der Fa. Pantrac aufzubauen und somit für weitere Testzwecke zur Verfügung zu haben. Die im Bild 12 abgebildete Verbundstruktur wurde bei der Fa. Schmidthammer unter industriellen Bedingungen gebrannt und kann in dieser Form durch mechanische Bearbeitungsverfahren profiliert werden und anschließend mit den weiteren Bauteilen, die für einen Stromabnehmer erforderlich sind, zu einem funktionsfähigen Prototyp komplettiert werden.

Bild 12: Verbundstruktur gebrannt bei 1000°C und 200h (1200mm x 60mm x 65mm)

2.1.1.8 Konstruieren, Anpassen sowie Fertigen von Werkzeugen und Versuchsapparaturen

Aufbau Stanz- und Presswerkzeug

Durch das Pulverwalzen konnten stabile Verbundbänder hergestellt werden, deren undefinierte Ränder durch Stanzen abgetrennt werden mussten, so dass anschließend in einer Matrize gestapelt und verpresst werden konnte. Die gestanzten Bänder mit den Maßen 60mm x 180mm fielen nach dem stanzen in den unteren Teil des Werkzeuges und wurden bis auf Sollhöhe gestapelt. Anschließend wurde das Paket im vorgewärmten Werkzeug auf ca. 100°C erwärmt, anschließend verpresst und ausgeformt. Der Vorteil dieser Verfahrensweise bestand in der optimalen Ausfüllung der angepassten Presszone, so dass keine Umordnung der Cu-Komponenten durch die Verdichtung möglich war. Nur durch die Verknüpfung des Stanzens mit einer Verpressung konnten effektiv Schleifleistensegmente mit definiert eingebrachten Cu-Komponenten hergestellt werden. In den Bildern 13 und 14 ist das aufgebaute und erfolgreich getestete Werkzeug dargestellt.

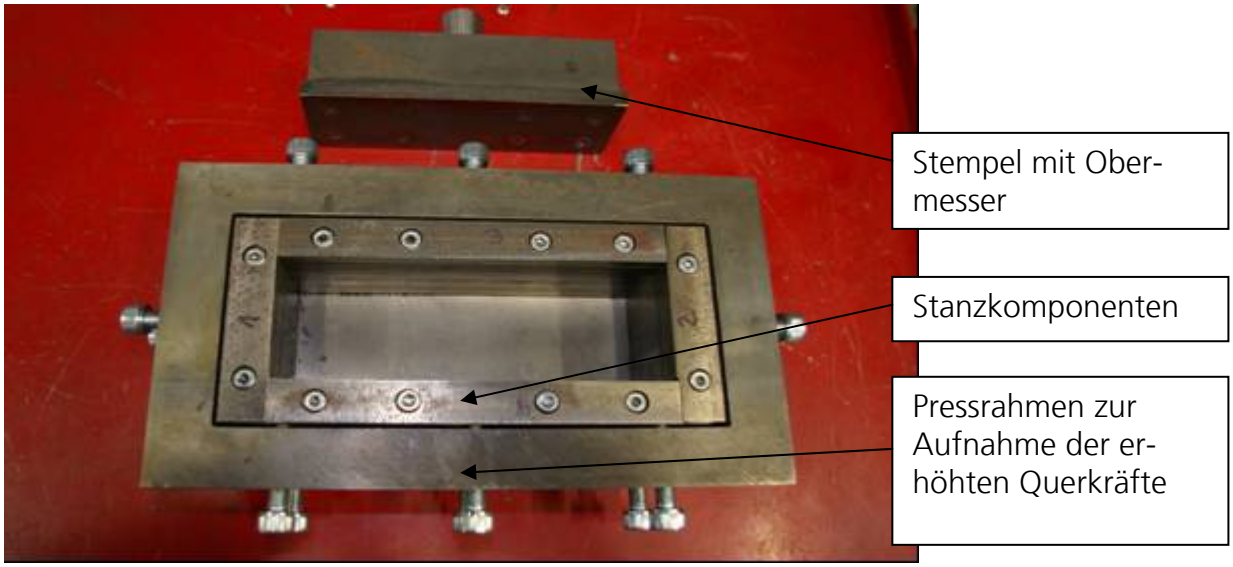


Bild 13: Stanz- und Presswerkzeug für Segmente (60 x 180 x 40)mm

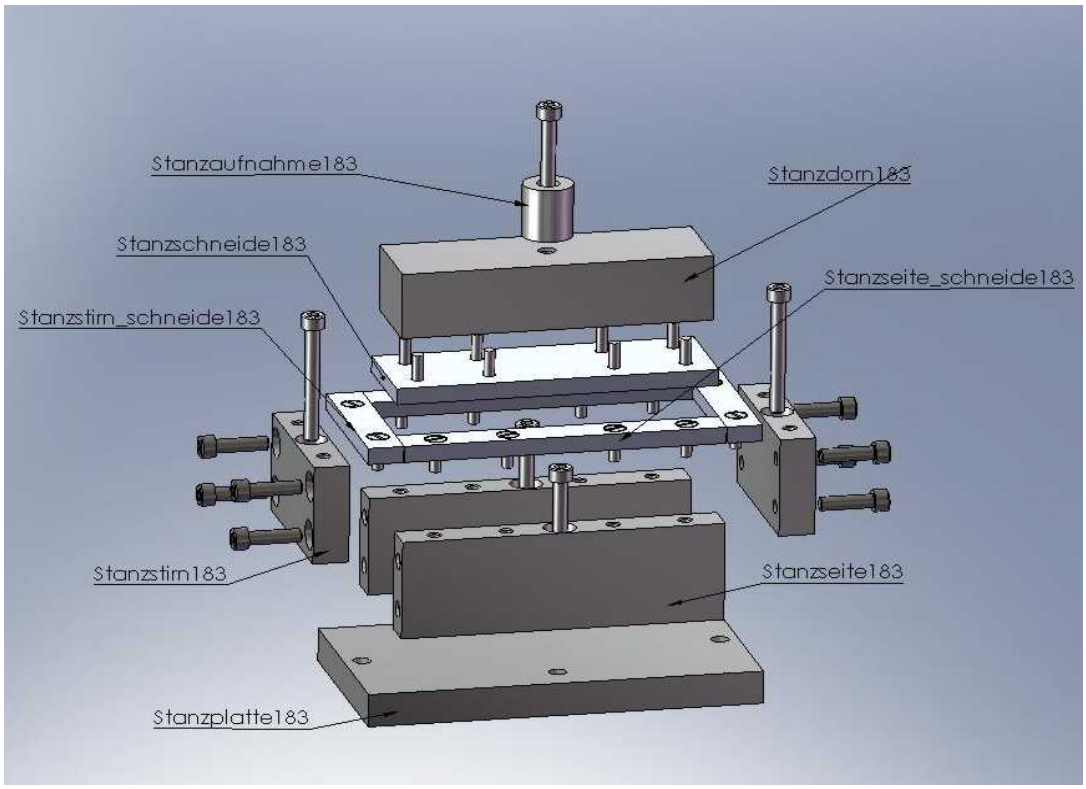


Bild 14: Schematischer Aufbau

Aufbau Extrusionswerkzeug

Die Versuche zur Extrusion hoch feststoffhaltiger Kohlenstoffmischungen wurden an einer 5MN-Strangpresse durchgeführt. Dazu wurde ein Werkzeug aufgebaut, mit dem rohrförmige Proben durch direktes Pressen herstellbar waren. Durch die Abmessungen der Matrize und des Dornes konnten Widerstandsformkörper mit den Abmaßen Ø18mm x Ø12mm (siehe Bild 15) hergestellt werden.

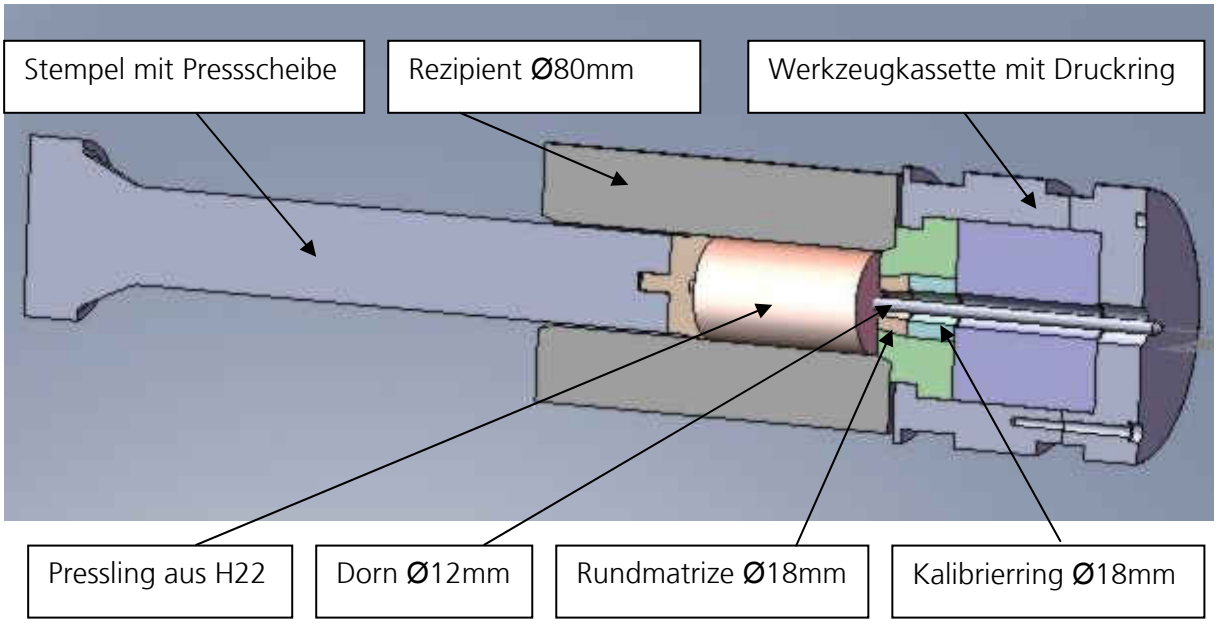


Bild 15: Strangpresswerkzeug

Aufbau Werkzeug für Schleifleisten-Prototyp

Für die Herstellung der Schleifleisten-Prototypen wurde gemeinsam mit dem Fraunhofer-Institut für Werkzeugmaschinen und Umformtechnik (IWU) in Chemnitz ein Werkzeug (siehe Schnittdarstellung Bild 16) aufgebaut, mit dem eine Umsetzung der erarbeiteten Technologie möglich sein wird. Hierbei lassen sich Halbzeuge mit den Maßen 1200mm x 60mm x 70mm herstellen. Aus diesen Bauteilen können im Anschluss der Wärmebehandlung die endgültigen Schleifleisten mittels mechanischer Bearbeitungsverfahren hergestellt werden.

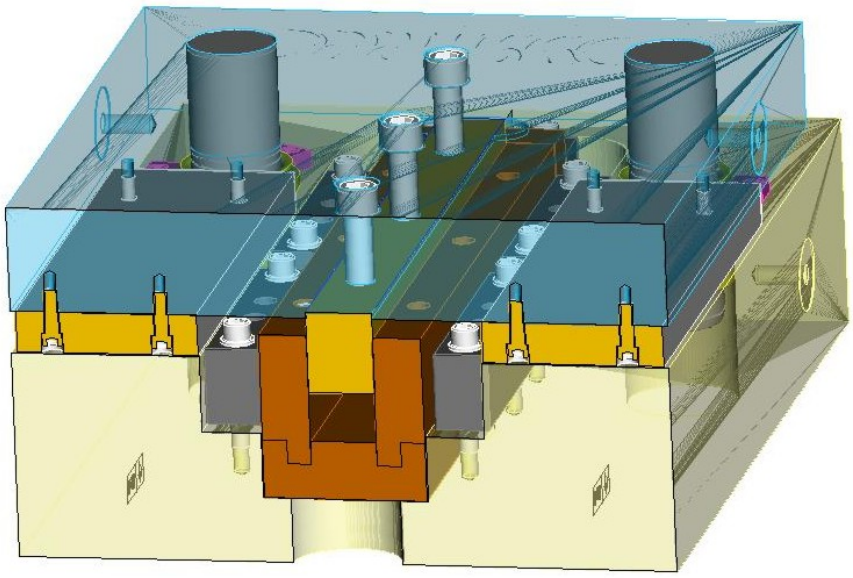
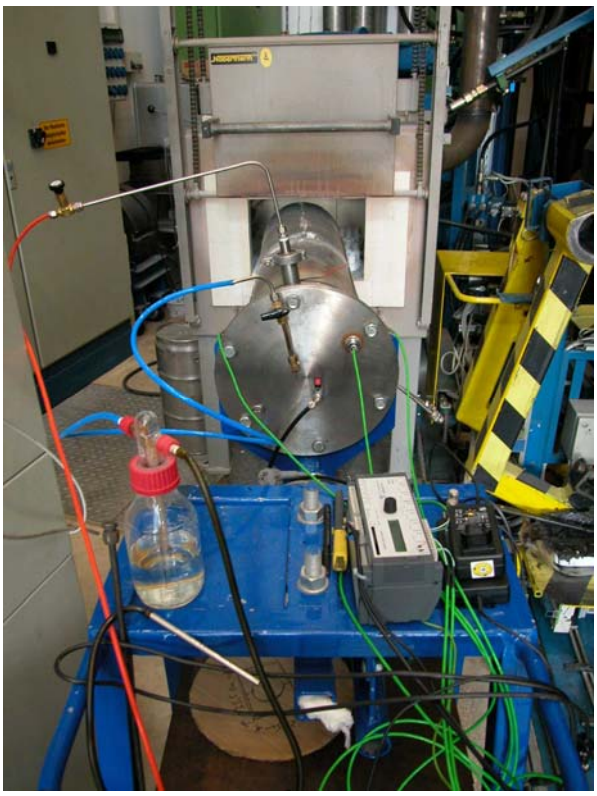


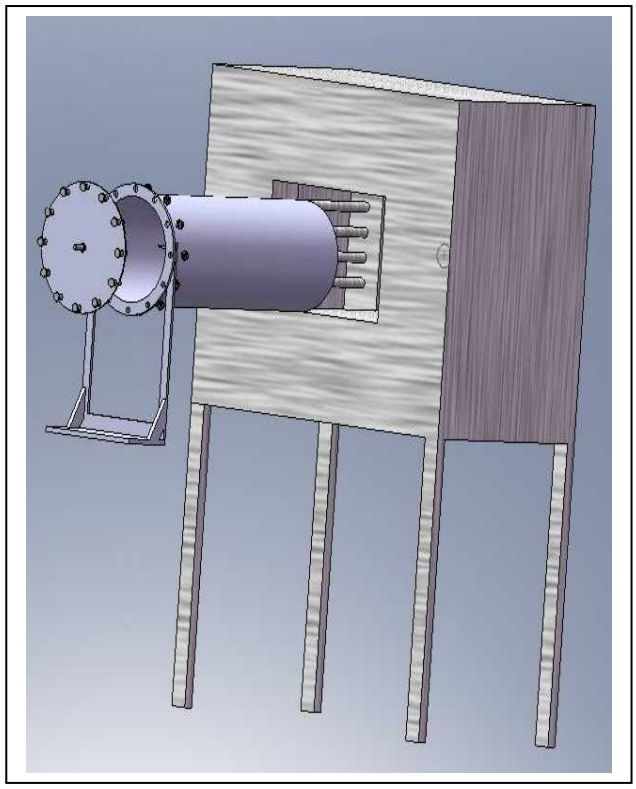
Bild 16: Schnittbild Werkzeug 1200mm x 60mm x 70mm

Der Aufbau des Stahlmuffelofens besteht aus einem stationären Luft-Muffelofen in dem ein mobiler Stahlmuffel mit allen erforderlichen Anschlüssen eingesetzt werden kann (siehe Bilder 2 und 3). Dadurch wurde im eigentlichen Ofenraum eine genügend große Brennzone realisiert, die die Proben auch homogen umschließt. Mit diesem Aufbau werden annähernd Produktionsbedingungen geschaffen, die ein schnelles Upscaling auf komplette Schleifleisten ermöglichen wird.

Aufbau Stahlmuffel-Ofen

Mit der Herstellung von Schleifleistensegmenten aus der C-Mischung (180x60x40mm) war der Aufbau eines größeren Ofens notwendig, um kosten- und zeitintensive Fremdleistungen zu vermeiden. Mit diesem Ofen war es möglich, die Brenndauer von ca. 200h unter stehender Atmosphäre (Produktionsbedingungen) auch am IFAM Dresden durchführen zu können. Der Aufbau bestand aus einem stationären Luft-Muffelofen in dem ein mobiler Stahlmuffel mit allen erforderlichen Anschlüssen eingesetzt werden konnte (siehe Bilder 17 und 18). Dadurch wurde im eigentlichen Ofenraum eine genügend große Brennzone realisiert, die die Proben auch homogen umschlossen hatte.





Bilder 17 und 18: Stahlmuffel-Ofen

Der Ofen wurde erfolgreich getestet und optimiert, wodurch eine reproduzierbare Wärmebehandlung von Schleifleistensegmenten und anderen Kohlenstoffkomponenten unter inerten Bedingungen bis 1050°C gegeben war. Mit diesem Aufbau wurden annähernd Produktionsbedingungen geschaffen, die ein schnelles Upscaling auf komplette Schleifleisten ermöglicht hat.

2.1.2 Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS)

2.1.2.1 Kompaktwiderstand auf Glas-Carbon-Basis

Inhalt und Ziel dieses Teilprojektes stellte die Entwicklung elektrisch leitfähiger Widerstandsformkörper auf der Basis Glas-Carbon-Pulvermischungen für Anwendungen als Leistungs-, Impuls- oder Heizwiderstände dar. Elektrische Widerstände die nicht in der analogen oder digitalen Signaltechnik Verwendung finden, bezeichnet man als Leistungswiderstände. Diese werden seit mehr als 100 Jahren in der Elektrotechnik als Bürden- oder Strombegrenzungswiderstände in vielseitiger Form eingesetzt und müssen im Betrieb erhebliche elektrische Leistungen entweder dauerhaft und kurzzeitigen Impulsen aufnehmen und in Verlustwärme umsetzen können. Je nach Anwendungsfall sind Leistungsbereiche der Widerstände von einigen Watt bis hin zu einigen Megawatt realisierbar. In ihrer technisch standardisierten Ausführung werden Leistungswiderstände in der Regel als drahtgewickelte Widerstände hergestellt. In der Regel dienen isolierende Rohre (z.B. Keramik) als Trägerkörper, die mit einem dünnen metalllegierten Widerstands-

draht z.B. Konstantan (Cu Ni 44) umwickelt werden. Der tatsächliche Widerstandswert ergibt sich aus dem spezifischen Widerstandswert des verwendeten Materials sowie Länge und Dicke des Drahtes. So ist man bei der Realisierung von Leistungswiderständen zwangsläufig an den invarianten spezifischen Widerstand der Widerstandslegierung und an die Verarbeitungsform dieses Materials als Draht gebunden. Insbesondere im Fall höherer Leistungsbereiche (keine dünnen Drähte möglich) entstehen aus der Kombination der zu realisierenden Widerstandswerte, aufzunehmenden Leistungen und abzuführender Verlustwärmemengen bauliche Ausführungen der Widerstände inklusive passiver Kühlelemente mit erheblichen Größen. Zudem muss angeführt werden, dass für die derzeit standardmäßig eingesetzten Leistungs- und Heizwiderstände in hohen Anteilen kostenintensive metallische Komponenten enthalten und mehrstufige Produktionsprozesse für ihre Herstellung notwendig sind.
In vielen Fällen wäre es für eine Reduktion der baulichen Ausführung von Leistungswiderständen erheblich günstiger, wenn sich der spezifische Widerstandswert des elektrisch leitfähigen Materials in bestimmten Bereichen einstellen ließe und dieses Material anstatt als Draht direkt, in geeigneten geometrischen Formen und Abmessungen als sogenannter Widerstandsformkörper hergestellt werden kann. Neben dem spezifischen Raumbedarf von Leistungswiderständen ließe sich dadurch auch der Produktionsaufwand über einen endformnahen Herstellungsprozess deutlich verringern. Es wäre es zur Reduktion der Herstellungskosten weiterhin sinnvoll, wenn die elektrische Wirkphase des Widerstandes unter weitestgehendem Verzicht auf kostenintensive Metalle ausgeführt werden kann. Die Verarbeitung von Glas-Carbon-Pulvermischungen kann nach bekannten keramischen Prozessketten erfolgen und ermöglicht die Realisierung von Formkörpern mit variablen Geometrien und spezifischen Widerstandwerten.
Bislang finden Glas-Carbon-Pulvermischungen industriell als elektrischer Widerstand in Zündkerzen Anwendung, wobei die verwendeten Mischungen spezifische Widerstände im ein- bis zweistelligen kΩ cm-Bereich aufweisen [Fri1978, Nem1982, Tad1982]. Entsprechende Mischungen sind nicht für den Einsatz als Leistungswiderstände geeignet, da hier spezifische Widerstände erwünscht sind, die um mindestens zwei Größenordnungen und geringer sind.

2.1.2.2 Auswahl von Roh- und Zusatzwerkstoffen

Hinsichtlich der großen Vielfalt an kommerziell verfügbaren Carbon-Materialien und einer sinnvollen Begrenzung des experimentellen Rahmens wurde die Auswahl an getesteten Materialien auf Qualitäten beschränkt, die für Anwendungen vorgesehen sind, in den die gute elektrische Leitfähigkeit der Carbon-Materialien benötigt wird. Bei der Auswahl der Gläser wurde zum einen die Temperaturstabilität der Carbon-Phasen berücksichtigt. Zum anderen wurde auf redoxempfindliche Bestandteile verzichtet, die bei erhöhten Temperaturen mit der Carbon-Phase reagieren können. Damit wurde gleichzeitig einer RoHS-Konformität der zu entwickelnden Glas-Carbon-Formkörper Rechnung getragen.

2.1.2.2.1 Carbon-Phase

Als elektrisch leitfähige Carbon-Phasen wurden insbesondere Grafite ausgewählt und getestet. Im Vergleich zu Rußen besitzen Grafit-Partikel eine bessere elektrische Leitfähigkeit und eine gute Temperaturbeständigkeit. Ruße bestehen aus agglomerierten Nanopartikeln, die bei der Verarbeitung der Glas-Carbon-Pulvermischungen Zerkleinerungsprozessen unterliegen und damit die Produkteigenschaften in unreproduzierbarer beeinflussen. Bereits im Rahmen des Werkstoffscreenings wurde festgestellt, dass Ruße in deutlich geringeren Mengen als Grafite in den Glas-Carbon-Mischungen eingebracht und verarbeitet werden können. Die Eigenschaften von mit Ruß hergestellten Formkörpern hängen stark von der Herstellungsmethode der Glas-Carbon-Mischungen ab. Ein stabiler und reproduzierbarer Mischungszustand konnte nur in unzureichendem Maße realisiert werden. Zudem besitzen Ruße in der Regel eine geringere Temperaturbeständigkeit als Grafite. Im Rahmen des Projektes wurden folgende Grafite ausgewählt, die explizit von den Herstellern als hoch leitfähige Qualitäten benannt werden:

Grafite: Fa. Merck – Grafit fein gepulvert, reinst (1.04206.2500)
Fa. Timcal – Timrex KS4, KS10, KS25
Fa. Thielmann – Präzisionsgrafite Typ 0.05s, 0.06s

Ruß: Printex XE2 der Fa. Degussa

2.1.2.2.2 Gläser

Bei der Auswahl geeigneter, sinterfähiger Gläser mussten verschiedene Rahmenbedingungen beachtet werden. Zum einen sollte die Versinterung der Formkörper in normaler Luftatmosphäre bis maximal 650°C möglich sein, um Zersetzungsreaktionen der Carbon-Phasen zu minimieren. Des Weiteren müssten die Gläser eine hohe Redox-Stabilität gegenüber der Carbon-Phase aufweisen, wodurch sich Komponenten wie PbO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, SnO, CuO als Bestandteile ausschließen. Ebenso verbietet sich weitestgehend die Verwendung von Alkalimetalloxiden (Ausnahme Li_2O), da diese in Gläsern unter dem Einfluss elektrischer Spannung zur Migration neigen. Da die Formkörper im Anwendungsfall unterschiedlichsten klimatischen Bedingungen ausgesetzt sind, soll die Glaskomponente zudem eine ausreichende Stabilität gegenüber dem korrosiven Einfluss von Wasser bzw. Feuchte aufweisen. Mit diesen Randbedingungen schränkt die Auswahl an geeigneten Glaszusammensetzungen stark ein. Es konnten für die Versuche wurden 3 Gläser identifiziert werden, die den zuvor genannten Randbedingungen entsprechen (Tabelle 1).

Tabelle 1 Mittels optischer Dilatometrie ermittelte Sinter- und Erweichungstemperaturen sowie Dichten der verwendeten Gläser

Glasbezeichnung	Sinter-beginn/°C	Sinter-ende/°C	Erweichungs-beginn/°C	TAK/K^{-1} (30°C-400°C)	Dichte / g cm^{-3}
G414 (IKTS-Glas)	508	582	642	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$	4,35
G2A (IKTS-Glas)	605	655	680	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$	3,15
90740F (Fa. Ferro)	565	628	660	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$	2,75

Die IKTS eigenen Qualitäten sind Gläser, die in der Dickschichttechnologie seit Jahren erfolgreich angewendet werden und etablierte Materialien darstellen. Das Glas der 90740F ergibt wurde von der Fa. Ferro im Ergebnis eine Produktrecherche zur Verfügung gestellt. Die Gläser wurden als Pulver mit
d_{50}-Werten zwischen 4 und 7 µm verwendet.

2.1.2.2.3 Binder

Als organisches Bindermaterial wurde PVA in Form einer 5 %-igen wässrigen Lösungen zur Herstellung der Versätze im Labormaßstab verwendet. Für Versuche zur Granulierungen der Glas-Carbon-Pulvermischungen wurden IKTS-interne Rezepturen verwendet.

2.1.2.3 Herstellung der Glas-Carbon-Pulvermischungen

Zur Herstellung der Glas-Carbon-Pulvermischungen hat sich ein 2-stufiges Panade Verfahren als vorteilhaft erwiesen, um die Carbon-Phasen auch in geringen Anteilen bis minimal 1,0 Ma.-% homogen im Glas zu verteilen. Hierbei wird die Carbon-Phase zunächst nur anteilig mit ca. 10-20 % des Glaspulvers zusammen mit einem organischen Bindemittel zu einer Vormischung verarbeitet, die anschließend auf die Hauptfraktion aufpaniert wird und die endgültige Rohmischung ergibt. Für Arbeiten im Labormaßstab (10-20g) wird hierfür ein normaler Achatmörser verwendet. Zur Herstellung reproduzierbarer Mischungen in Mengen von 100 bis 500g kommen Mörsermühlen zum Einsatz. Hinsichtlich des Glaspulvers haben
Voruntersuchungen ergeben, dass der d_{50}-Wert des Glases unter 10µm und der d_{90}-Wert unter 50µm liegen sollten, um eine gute Versinterung des Glases in Luft unter Normaldruck in Gegenwart von Carbon-Phasen zu ermöglichen. Als organischer Binder wird PVA als 5 %´ige wässrige Lösung in bis 0,3 Ma.-% des gesamten Versatzes bezogen auf das PVA verwendet. Auf höhere Anteile an Organik wird verzichtet, da diese vor einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltigen Atmosphären bei Temperaturen um 400°C ausgebrannt werden müssen. Damit würden zwangsläufig auch die auf Kohlenstoff basierenden Wirkphasen zumindest partiell zersetzt werden.
Mit Rücksicht auf eine technische Umsetzung des Verfahrens wurden Möglichkeiten evaluiert, aus den Glas-Carbon-Pulvermischungen dosierfähige Granulate herzustellen. Da die Glas-Carbon-Pulvermischungen für ihre weitere Verarbeitung einem formgebenden Pressprozess unterzogen werden müssen, ist die Verwendung von Granulaten gegenüber den reinen Pulvermischungen auf automatisierten Industriepressen aufgrund ihrer besseren Dosierfähigkeit zu bevorzugen. Auf diese Thematik wird in Abschnitt 0 näher eingegangen.

2.1.2.4 Formgebung und Sinterung

2.1.2.4.1 Uniaxiales Kaltpressen und druckloses Sintern

Bei dieser Verfahrensweise erfolgt die Formgebung der Glas-Carbon-Pulvermischungen über ein standardmäßiges uniaxiales Kaltpressen mit Metallmatrizzen und -Stempeln bei Pressdrücken zwischen 100 und 200 MPa bei Raumtemperatur. Abbildung 1 zeigt Beispiele von Formkörpern, die auf diese Weise hergestellt wurden.

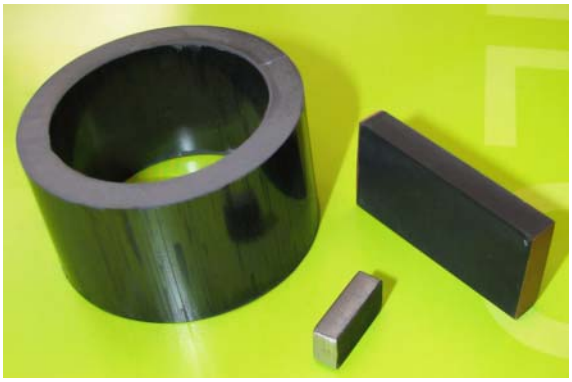


Abbildung 1: Beispiele für uniaxial kaltgepresste Formkörper aus Glas-Carbon-Pulvermischungen im ungesinterten Zustand

Bei diesem Verfahren zur Formgebung hat sich die Verwendung von Grafit als elektrisch leitfähige Wirkphase insofern als vorteilhaft erwiesen, als das der Grafit quasi als ein in-situ Binde- und Presshilfsmittel wirkt. Im Vergleich zu Glas-Carbon-Pulvermischungen mit Ruß als Wirkphase zeigten die grafithaltigen Formkörper höhere Gründichten, nahezu keine Abplatzungen und hohe Eigenfestigkeit, die eine gute Handhabung der ungesinterten Presskörper ermöglichte. Dieses Verhalten kann auf die allgemein bekannte Schmierwirkung des Grafits zurückgeführt werden, die bei Rußen nicht vorhanden ist.

Vor dem Hintergrund einer möglichst kostengünstigen Herstellung der Widerstandsformkörper bieten sich kontinuierlich betriebene Durchlauföfen mit Luft als Ofenatmosphäre an. Entsprechende Sinterbedingungen konnten in einem Schnellsinterofen der Fa. ATV mit Aufheiz- und Abkühlraten von maximal 40 K min-1 in variablen Atmosphären realisiert werden. Vorversuche haben gezeigt, dass Sinterungen der Formkörper an Luft bei freier Positionierung auf Trägerplatten unabhängig vom gewählten Ofenprofil zu einem starken Ausbrand der Carbon-Phasen führten. Als Folge davon ergaben sich hohe und nicht reproduzierbare spezifische Widerstände der Formkörper. Erst die Lagerung der Formkörper in abgedeckten Grafit-Tiegeln während des Sinterprozesses an Luft führte bei den Widerstandsformkörpern zu reproduzierbaren spezifischen Widerstandswerten. Es erwies sich dabei als vorteilhaft den Tiegeln Grafit-Filz oder Ruß-Pulver als Opfermaterial beizufügen. Zur Evaluierung des optimalen Sinterprofils wurden verschiedene Ofenprofile und Sinteratmosphären an Presskörpern eines Versatzes, bestehend aus dem Glas G414 mit 2 Ma.-% des Rußes Printex XE2 als Wirkphase getestet. Vergleiche mit grafithaltigen Versätzen konnten die mit diesem Versatz erzielten Ergebnisse prinzipiell bestätigen.

Als Basis-Profil wurde eine Heizrate von 30 K/min für Aufheizphase bis zu einer Temperatur, die ca. 20 K unterhalb des Sinterbeginns des Glases liegt, gewählt. Mit der gleichen Heizrate wurden die Proben abgekühlt. Im sinteraktiven Temperaturbereich des Glases wurden die Temperatur-Zeit-Profile sowie die Ofenatmosphären variiert. Eine Zusammenfassung der Tabelle 1 zeigt die Zusammenfassung der erhaltenen Sinterdichten sowie der spezifischen Widerstände. Es wurden 2 Serien von Formkörpern getestet, die jeweils mit den Pressdrücken 100MPa und 200MPa hergestellt wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass im Mittel mit höherem Pressdruck höhere Sinterdichten erzielt werden können. Eine Abhängigkeit des Widerstandswertes vom Pressdruck läßt sich nicht ersehen.

Tabelle 2 Vergleichende Zusammenstellung der spezifischen Widerstandswerte und relativen Sinterdichten von Presskörpern (18±0,05 x 9,5±0,05 x 4,8…5,2 mm3) nach Sinterung in variierenden Atmosphären und Sinterprofilen

Temperatur-Zeit-Profil	Pressdruck 100 MPa		Pressdruck 200 MPa	
RT – 30K/Min→ variabel – 30K/Min → RT	Spez.Widerst. / Ω cm	Rel. Dichte / %	Spez.Widerst./ Ω cm	Rel. Dichte / %
590°C – 1 K/min → 620°C (Luft)	60	57.8	51.8	59.9
580°C – 1 K/min → 640°C (Luft)	10	65.9	9.9	68.4
590°C – 1 K/min → 650°C (Luft)	8.2	66.8	8.0	68.5
600°C – 1 K/min → 650°C (Luft)	7.7	67.1	8.1	68.6
650°C / 15 Min. gehalten (Luft)	5.5	66.5	5.8	67.8
660°C / 15 Min. gehalten (Luft)	5.6	66.6	5.5	69.5
650°C / 15 Min. gehalten (reines CO)	237	51.7	104	54.8
650°C / 15 Min. gehalten (Vak. ca. 50mbar)	5.2	66.3	5.0	68.8
Reines Glas 650°C / 15 Min. gehalten (Luft)		85.3		86.0

Die durch die Wärmebehandlung bewirkten Masseverluste der Formkörper lagen im üblicher weise unterhalb von 1,0 Ma.-%. Hierbei kann nicht unterschieden werden, welcher Anteil auf den Binderausbrand bzw. auf den Abbrand von Ruß zurückzuführen ist. In Stickstoff, Formiergas und in reinem Wasserstoff erfolgte keine Versinterung und die Formkörper besaßen nach der Wärmebehandlung keine ausreichende Festigkeit, um eine Kontaktierung für Widerstandsmessungen zu realisieren. Es zeigte sich auch bei den beiden anderen Gläsern, dass für eine erfolgreiche Wärmebehandlung der Glas-Carbon-Formkörper Temperaturen erforderlich sind, die etwa dem Erweichungsbeginn der Gläser entsprechen (vgl. hierzu Tabelle 1). Damit konnten für das Glas G414 folgendes Sinterprofil standardmäßig festgelegt werden:

RT – 30 K min-1 → 650°C / 15 Min. – 30 K min-1 → RT

Für die beiden anderen getesteten Gläser ergaben sich lediglich Änderungen hinsichtlich der maximalen Temperatur bei der Haltezeit (G2A: 680°C; Ferro 90740F: 650°C) bedingt durch ihr von der G414 abweichendes Erweichungsverhalten.

2.1.2.4.2 SPS – Spark Plasma Sintern

Als zusätzliches, kombiniertes Formgebungsverfahren wurde das Spark Plasma Sintering (SPS) angewendet. Beim SPS-Verfahren handelt es sich um ein Heißpressverfahren, bei dem die zu verdichtenden Pulvermischungen in elektrisch leitfähigen Presswerkzeugen (Grafit, Stahl) direkt elektrisch beheizt und unter Druckbeaufschlagung verdichtet werden. Standardmäßig ist mit diesem Verfahren nur die Herstellung zylindrischer Formkörper möglich. Zur Evaluierung geeigneter Sinterparameter wurde zu Vergleichszwecken ein Versatz bestehend aus dem Glas G414 mit 2 Ma.-% Printex XE2 als Wirkphase verwendet. Es wurde das gleiche Basisprofil verwendet wie bei der zuvor beschriebenen drucklosen Sinterung, wobei die maximale Temperatur entsprechend des Erweichungsverhaltens des Glases variiert wurde:

Basisprofil: 25°C – 30 K/min → (520°C – 650°C) / 5Min. – 30 K/min → 25°C

In Tabelle 3 sind die spezifischen Widerstände und die relativen Sinterdichten von zwei Versuchsserien dargestellt, bei denen die Sintertemperatur zwischen 520°C und 650°C und der Pressdruck mit 14 und 40 MPa variiert wurden. Zum einen zeigt sich, dass durch den Heißpressprozess die notwendige Sintertemperatur um ca. 100K gegenüber dem drucklosen Verfahren abgesenkt werden kann. Bei zu geringen Temperaturen ist die Viskosität des Glases zu hoch, als dass mit dem aufgebrachten Druck eine ausreichende Verdichtung erzielt werden kann. Andererseits führen zu hohen Temperaturen (vergleichbar zur drucklosen Sinterung) zu einem ungewollt starken verfließen des Glases innerhalb des Presswerkzeuges, was unweigerlich dessen Zerstörung zur Folge hat. Allerdings können im Vergleich zu dem drucklosen Sinterverfahren keine signifikant niedrigeren Widerstände erreicht werden, obwohl um bis zu 15% höhere relative Sinterdichten gemessen werden können (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 3 Spezifische Widerstände und relative Sinterdichten von Glas-Carbon-Formkörpern nach dem Heißpressen mittels SPS

Max. Temperatur	**Pressdruck / MPa**	**Ergebnis**	Spez. Widerstand	Relative Sinterdichte /%
520°C	40	Ungenügende Versinterung	---	ca. 66
550°C	40	Gute Verdichtung	5 - 5,5 Ωcm	78
600°C	40	Gute Verdichtung	3,5 – 4 Ωcm	79
650°C	40	Flüssiges Glas wurde in Presswerkzeug gedrückt	---	---
550°C	14	Gute Verdichtung	7,5 - 8 Ωcm	74

600°C	14	Gute Verdichtung	4,5 – 5 Ωcm	76

2.1.2.5 Kontaktierung und Einhausung

2.1.2.5.1 Elektrische Kontaktierung

Um einen über den gesamten Querschnitt der Widerstandsformkörper gleichmäßigen Stromeintrag zu gewährleisten, ist eine niederohmige elektrisch leitfähige Kontaktierung an jeweils 2 gegenüberliegenden Flächen notwendig. Diese kann Idealerweise über eine metallische Beschichtung realisiert. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass zum einen nur der Carbon-Anteil der Formkörper elektrisch leitfähig ist und diese eine gewisse Porosität besitzen. Daraus ergibt sich für die elektrische Kontaktierung, dass für eine geschlossene Beschichtung poröse Bereiche überbrückt werden müssen und eine gute Materialanbindung vorhanden sein muss. Damit scheiden Verfahren wie beispielsweise ein Reines anpressen von Blechen aus. Für Messungen bei Raumtemperatur haben sich Beschichtungen mit Lackleitsilber als sinnvoll erwiesen. Zur Aufbringung temperaturbeständiger Beschichtungen wurden verschiedene Verfahren getestet.

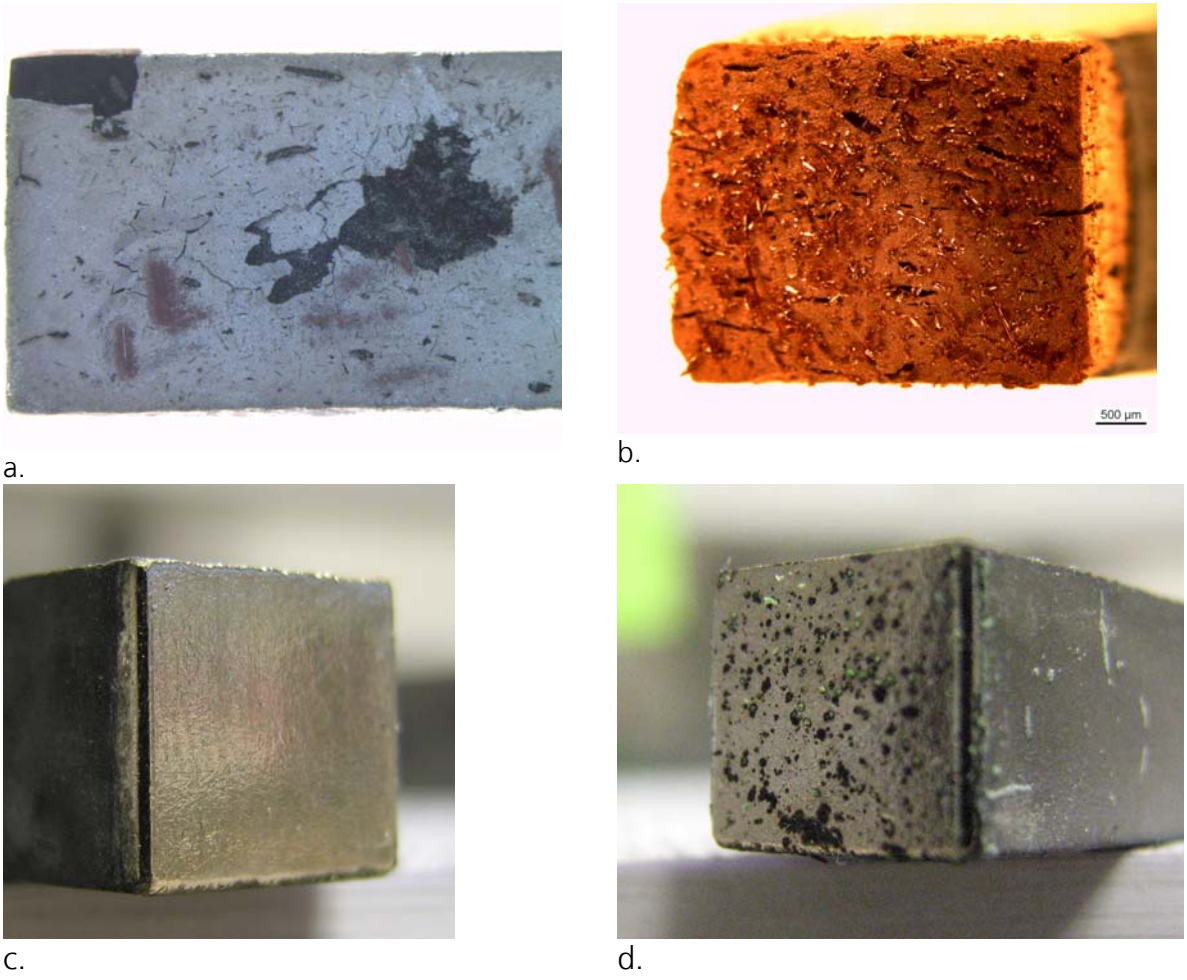
1. Aufsputtern dünner Goldschichten

Für Tests der Formkörper im Labormaßstab hat sich dieses Verfahren aufgrund der hohen Stabilität von Gold gegen Oxidationsreaktionen bei der Messung elektrischer Eigenschaften bis 400°C als reproduzierbare Referenzmethode bewährt.

2. Galvanische Beschichtungen mit Silber, Kupfer und Nickel

Ein industriell etabliertes und kostengünstiges Verfahren zur Aufbringung elektrischer Kontakte ist die galvanische Abscheidung von Metallen. Im Rahmen dieses Projektes wurden Versuche angestrengt, die Metalle Silber, Kupfer und Nickel galvanisch auf den Widerstandsformkörpern abzuscheiden. Die Abscheidung von Silber führte aufgrund einer schlechten Haftung der Schichten am Formkörper zu unbefriedigenden Ergebnissen. Abbildung 2a zeigt ein Beispiel für eine galvanisch abgeschiedene Silberschicht mit Abplatzungen nach Widerstandsmessungen bis 180°C. Es stellte sich heraus, dass der stark saure Silber-Elektrolyt offensichtlich Auflösungsreaktionen bei den verwendeten Gläsern bewirkt und so zu einer schlechten Anhaftung der galvanischen Schichten führt. Da Silber nur aus entsprechend sauren Elektrolyten abscheidbar ist, wurde auf die Metalle Kupfer und Nickel ausgewichen, die bereits aus schwach sauren Elektrolyten abscheidbar sind (Abbildung 2b und c). Für Nickel wurde der kommerzielle Elektrolyt Elpelyt AT Plus der Fa. Enthone verwendet und für Kupfer eine 50 mmolare Lösung aus $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$. Allerdings besitzt Kupfer eine geringe Temperaturstabilität in sauerstoffhaltigen Atmosphären, die bereits bei Temperaturen von weniger als 300°C zu einer starken Oxidation führt und dieses Metall als möglichen Kontaktwerkstoff ausscheiden lässt. Die Nickelschichten zeigten eine gute Anhaftung und es konnten dichte Schichten abgeschieden werden. Als Voraussetzung für die

Abscheidung einer dichten Nickelschicht ist allerdings eine relative Dichte der Formkörper von mindestens 80%, da sich ansonsten lückenhafte Schichten auf der Oberfläche ausbilden (Abbildung 2 c und d).



a. b. c. d.

Abbildung 2: Beispiele für galvanisch abgeschiedene metallische Kontaktschichten auf Glas-Carbon-Formkörpern a. Silberschicht; b. Kupferschicht; c. Dichte Nickelschicht und d. Lückenhafte Nickelschicht

3. Aufschmelzen von Metall- bzw. Lotpasten

Das Aufschmelzen bzw. einbrennen von Metallloten ist ebenfalls eine verbreitete Methode zur Realisierung niederohmiger Kontaktierungen. Hier musste allerdings festgestellt werden, dass Hartlote mit Schmelzpunkte oberhalb von 400°C die Glas-Carbon-Formkörper nicht benetzten und sich keine zusammenhängende Kontaktschicht ausbilden konnte.

2.1.2.5.2 Einhausung der Formkörper

Zur Realisierung eines Schutzes des nicht elektrisch kontaktierten Bereiches der Formkörper vor Oxidationsprozessen bei erhöhten Temperaturen oder übermäßiger Feuchte wurde eine Einhausung mit Glas vorgesehen. Hierfür wurde jeweils das gleiche Glas verwendet, aus dem auch die Formkörper selbst bestanden, um die Ausbildung von mechanischen Spannungen durch Unter-

schiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu vermeiden. Die Glaspulver wurden mit Terpineol zu Pasten verarbeitet, in dünnen Schichten auf gesinterte Formkörper aufgetragen und in einem zweiten Einbrand zu dichten Glasschichten versintert. Tabelle 4 vergleicht gemessene Helium-Leckraten von Glas-Carbon-Formkörpern (90% Ferro 90740F mit 10% Timrex KS4) ohne und mit Glasschichten, die jeweils bei 600°C und 620°C eingebrannt wurden.
Die Formkörper aus Serie 1 wurden aus einem nicht granulierten Versatz (WG18-4) und die Formkörper der Serie 2 aus einem granulierten Versatz (T1342.1) gleicher Zusammensetzung (vgl. Tabelle 10 in Abschnitt 0) hergestellt. Bei Helium-Leckraten von weniger als 10^{-8} l bar cm^{-1} sek^{-1} kann man von gasdichten Schichten sprechen. Leckraten von mehr als 10^{-3} l bar cm^{-1} sek^{-1} können als Groblecks gewertet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass auch zur Erzeugung dichter, schützender Glasschichten auf den Glas-Carbon-Formkörpern eine relative Dichte von 80% und höher erforderlich ist. Wie auch bei den galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten führen höhere Porositäten zu lückenhaften Schichten, die den Zutritt von Sauerstoff und Feuchtigkeit zum elektrisch leitfähigen Gefüge ermöglichen.

Tabelle 4 Heliumleckraten von Glas-Carbon-Formkörpern (Glas: 90740F; mit 10 Ma.-% Timrex KS4) aus granulierten und nicht granulierten Versätzen sowie mit und ohne Einhausung mit einer Glasschicht

Rohstoffversatz	Serie 1 (WG18-4)	Serie 2 (T1342.1)
Behandlung der Oberfläche	Heliumleckrate / l bar cm^{-1} sek^{-1}	
Porosität des unbeschichteten Formkörpers	ca. 18%	ca. 35%
Keine Glasschicht	$1 \ldots 5 \cdot 10^{-2}$	$1 \ldots 5 \cdot 10^{-1}$
Glasschicht mit Einbrand bei 600°C	$10^{-5} \ldots 10^{-6}$	$10^{-2} \ldots 10^{-3}$
Glasschicht mit Einbrand bei 620°C	$2 \cdot 10^{-8} \ldots 4 \cdot 10^{-9}$	$10^{-3} \ldots 10^{-4}$

2.1.2.6 Charakterisierung und Eigenschaften der Widerstandsformkörper

2.1.2.6.1 Screening von Carbon- und Glaswerkstoffen

Bedingt durch das fehlen jeglicher Literaturinformationen hinsichtlich des Sinterverhaltens von Glas-Carbon-Pulvermischungen ergab sich die Notwendigkeit eines Materialscreenings bei dem verschiedene Carbon-Werkstoffe (insbesondere Grafite) und ausgewählte Glastypen (vgl. Abschnitt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) hinsichtlich erzielbarer spezifischer Widerstandswerte getestet wurden. Tabelle 5 zeigt Ergebnisse von 3 Grafitsorten, die sich in ihren Partikelgrößenverteilungen stark unterscheiden. Die Grafite wurden in Anteilen von 2 bis 10 Ma.-% mit den Gläsern G414 und 90740F vermischt, zu zylindrischen Formkörpern gepresst und drucklos gesintert.

Tabelle 5 Spezifische Widerstände von Glas-Carbon-Formkörpern bestehend aus dem Glas G414 und Grafiten mit stark unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen

Wirk-	Glas G414	Ferro 90740F

phase					
Anteil / Ma.-%	Grafit Merck	Timrex KS4	Grafit Merck	Timrex KS4	Thielmann Präz. Grafit
Partikel-größen	99,5% < 50µm	1 - 8µm	99,5% < 50µm	1-8µm	20-200µm
BET / m g^{-1}	10,5	26	10,5	26	9,2
2	Widerstände aller Proben im MΩ-Bereich				
5	6 - 7	20 - 30	20 - 24	8 – 10	130-170
8	3 - 4			2 – 3	11 - 20
10	1 - 2	5 - 6	2 - 3	2 - 3	5 - 8

Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, dass Anteile von ca. 5 Ma.-% an Grafit-Pulvern in den Versätzen notwendig sind, um durchgehende leitfähige Strukturen in den Formkörpern zu erzeugen. Grobe Partikelqualitäten führen hierbei zu höheren spezifischen Widerstandswerten als feine Qualitäten. Tests mit weiteren Grafit-Qualitäten erbrachten vergleichbare Ergebnisse. Im weiteren Projektverlauf wurden 3 Grafite der Fa. Timcal aus der Produktserie Timrex KS verwendet. Die hochleitfähigen Qualitäten Timrex KS4, KS10 und KS25 weisen bei variierenden Partikelgrößenverteilungen nach Angaben des Herstellers vergleichbare spezifische Leitfähigkeiten auf (Tabelle 6).

Tabelle 6 Relevante Eigenschaften der verwendeten Grafite der Fa Timcal

Grafit-Typ	Charakteristische Partikeldurchmesser			Dichte	BET-Oberfläche
	d_{10} / µm	d_{50} / µm	d_{90} / µm	g cm^{-3}	m^2 g^{-1}
Timrex KS4	1,2	2,4	4,7	2,26	26
Timrex KS10	2,5	6,2	12,5	2,26	16
Timrex KS25	3,5	11,0	27,2	2,26	12

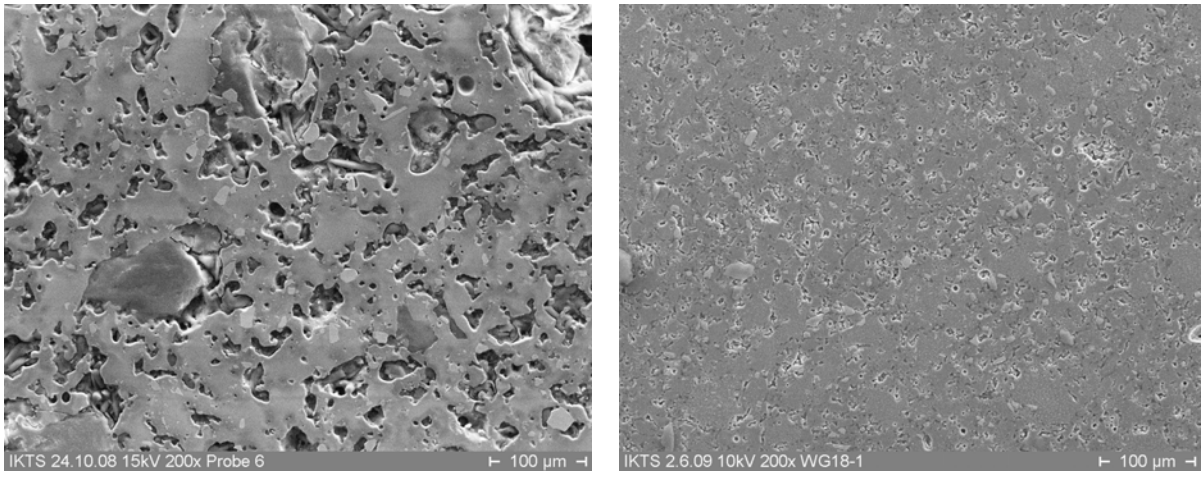
Auf die Verwendung gröberer Grafit Qualitäten wurde verzichtet, da zu große Unterschiede hinsichtlich der Partikelgrößenverteilungen zu den Glaspulvern (d_{50} 3…5 µm) bestehen und Schwierigkeiten bei der Herstellung homogener Glas-Grafit-Mischungen auftreten. Dies belegen die großen Schwankungen bei den spezifischen Widerstandswerten von Formkörpern, die unter Verwendung grober Grafite der Fa. Thielmann hergestellt wurden (Tabelle 5).
Der Leitfähigkeitsruß Printex XE2 der Fa. Degussa wurde mit den Gläsern G414, G2a und Ferro 90740F ebenfalls in Anteilen von 2 bis 10 Ma.-% in der gleichen Weise wie die Grafite getestet (Tabelle 7). Es zeigte sich, dass maximal Anteile von 2 Ma.-% in den Glas-Carbon-Mischungen zu rissfreien Formkörpern versintert werden können. Bei höheren Gehalten kommt zu schlech-

ten Versinterungen, so dass quasi keine Verdichtung mehr messbar ist. Die Probenkörper sind rissbehaftet bzw. zerfallen nach der Sinterung.

Tabelle 7 Spezifische Widerstände von Glas-Carbon-Formkörpern aus verschiedenen Gläser und dem Leitfähigkeitsruß Printex XE2 als Wirkphase

Anteil / Ma.-%	Ferro 90740F	G414	G2A
	Spezifischer Widerstand / Ω cm		
2	18 – 20	5 - 6	15 – 17
3	20 – 30 (Risse)		6 – 10 (Risse)
5	Zerfallen	3 – 7 (Risse)	2 – 6 (Risse)
7,5	Zerfallen		Zerfallen
10	Zerfallen	Zerfallen	Zerfallen

Abbildung 3 zeigt vergleichend rasterelektronischenmikroskopische Aufnahmen von Glas-Carbon-Formkörpern, die jeweils mit 3 Ma.-% Printex XE2 und 10 Ma.-% Timrex KS4 hergestellt wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Gefüge des Ruß enthaltenden Formkörpers eine höhere und gröbere Porosität aufweist als das Gefüge des grafithaltigen Formkörpers. Versätze mit Rußanteilen von 3 Ma.-% Ruß konnten durch drucklose Sinterprozesse nicht weiter verdichtet werden. Dementsprechend wiesen besaßen diese Formkörper nur geringe Festigkeiten. Zusätzlich zeigten sie Risse was zu nicht reproduzierbaren Widerstandswerten führte (Tabelle 7).



a. b.

Abbildung 3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Gefüge von Glas-Carbon-Formkörpern nach druckloser Sinterung a. 3 Ma.-% Printex XE2 und b. 10 Ma.- Timrex KS4

In Verbindung mit der geringeren thermischen Belastbarkeit von Rußen gegenüber Grafiten haben diese Ergebnisse zu der Entscheidung geführt, den Schwerpunkt der Arbeiten in diesem Teilprojekt mit Grafiten durchzuführen.

2.1.2.6.2 Versuche mit Mischungen aus Ruß und Grafit als Wirkphase

Parallel zu den Versuchen mit nur einer auf Carbon basierenden Wirkphase in den Glas-Carbon-Formkörpern wurden Experimente zum Einfluss der Kombination von zwei unterschiedlichen auf

Kohlenstoff basierenden Wirkphasen in einem Versatz unternommen. In diesem Fall boten sich Methoden der statistischen Versuchsplanung an, (Typ benennen) um den experimentellen Aufwand in Grenzen zu halten. Abbildung 4 zeigt die Verläufe der spezifischen Widerstände sowie die erzielten relativen Sinterdichten von Glas-Carbon-Formkörpern in Abhängigkeit variierender Anteile an Grafit vom Typ Timrex KS4 (5 bis 10 Ma.-%) und Ruß vom Typ Printex XE2 (1 bis 3 Ma.-%). Als Glasphase wurde die Fritte Ferro 90740F verwendet. Hinsichtlich der Entwicklung des spezifischen Widerstandes lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen.

Bei geringen Anteilen an Ruß um etwa 1 bis 1,5 Ma.-% verhält sich der spezifische Widerstand nahezu unabhängig vom Grafitgehalt liegt auf dem Niveau von Versätzen die etwa 10 Ma.-% Grafit (Timrex KS4) als alleinige Wirkphase enthalten. Allerdings liegen die erreichbaren Sinterdichten der Versätze mit Grafit und Ruß als Wirkphasen um etwa 10-15% unterhalb der Werte, die mit Grafit als alleiniger Wirkphase erzielt werden können.

Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass höhere Rußgehalte als 1,0 bis 1,5 Ma.-% in Kombination mit Grafiten eher zu höheren als zu geringeren spezifischen Widerstandswerten führen. Dieser Trend ist bei geringeren Grafitgehalten deutlicher ausgeprägt als bei höheren Anteilen. Gleichzeitig kann mit steigenden Gehalten an Ruß eine starke Abnahme der erzielbaren Sinterdichten verzeichnet werden.

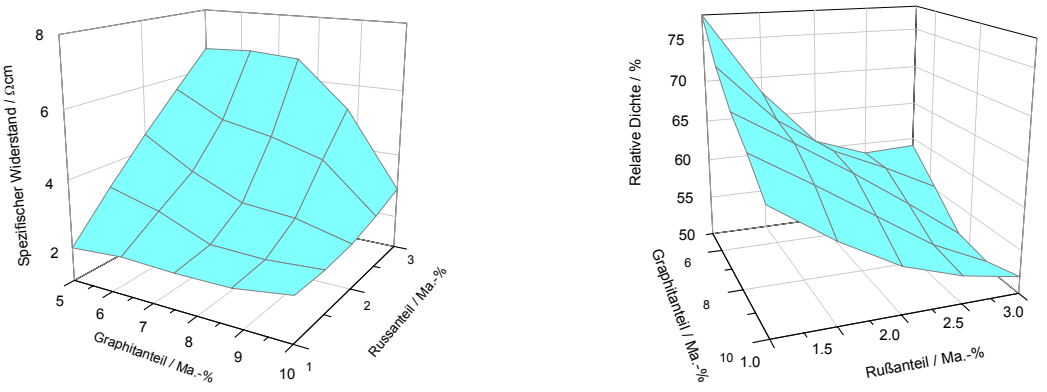
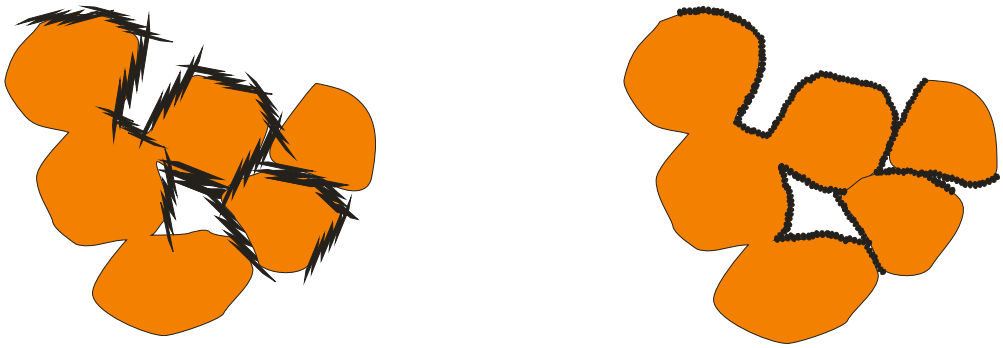


Abbildung 4: Spezifische Widerstände und relative Dichten von Glas-Carbon-Formkörpern bestehend aus dem Glas G414 sowie Mischungen aus Timrex KS4 und Printex XE2 als elektrisch leitfähige Wirkphasen

Zur Erklärung der bislang beschriebenen Ergebnisse sollen folgende Modellvorstellungen zur Ausbildung der auf Carbon basierenden Leitfähigkeitspfade in den Glas-Carbon-Formkörpern dienen. Abbildung 5 zeigt schematisch versinterte Glaspartikel, die mit feinem Ruß bzw. mit gröberen Grafitpartikeln bedeckt sind. Die elektrische Leitfähigkeit der Glas-Carbon-Formkörper wird mit der Vorstellung erklärt, dass die Kohlenstoffpartikel ein zusammenhängendes und durchgehendes Leitfähigkeitsnetzwerk in der versinterten Glasmatrix ausbilden. Hierbei hängt die Art der Ausbildung der Leitfähigkeitspfade entscheidend von den Größenverhältnissen zwischen Glas und Carbon-Phasen ab. Grafit-Partikel besitzen zwar Durchmesser in der Größenordnung der Glaspartikel, sind aber sehr viel weicher und werden bei der Herstellung der Glas-

Carbon-Pulvermischungen von den harten Glaspartikeln zerstört. Der Grund hierfür ist der schicht- bzw. schalenartige Aufbau von Grafit. Diese Schichtstrukturen können leicht gegeneinander verschoben werden und bedecken auf so eine viel größere Oberflächen der Glaspartikel als der ursprüngliche kugelförmige Grafitpartikel (Abbildung 5a).



a. b.

Abbildung 5: Versinterte Glaspartikel, die mit gröberen aber sich berührenden Grafit-Partikeln bedeckt sind (a.) und versinterte Glaspartikel, die mit einer feinen Rußschicht überzogen sind (b.)

Ruß-Partikel sind Agglomerate bestehend aus Primärpartikeln mit Durchmessern im 2-stelligen Nanometerbereich. Auch diese relativ weichen Agglomerate werden anscheinend während des Durchmischungsprozesses bei der Versatzherstellung von den harten Glaspartikeln zerkleinert. Als Folge davon verteilen sich ein feine Filme aus Ruß-Partikeln auf der Oberfläche der gröberen Glaspartikel (Abbildung 5.b).

Wenn sich im gepressten Formkörper mit Ruß beschichtete Glaspartikel berühren, verhindert ein schützender Ruß-Film die gegenseitige Benetzung der Glaspartikel und damit deren Versinterung bzw. Verfließen. Es resultieren schlecht versinterte Formkörper mit einer hohen offenen Porosität (Abbildung 6 und Abbildung 3). Im Fall der gröberen Grafit-Partikel (Durchmesser im µm-Bereich) ist dieser Effekt offensichtlich in deutlich geringerem Maße ausgeprägt aber durchaus vorhanden, wie Ausführungen zum Einfluss des Herstellungsverfahren auf die sich Eigenschaften der Formkörper zeigen (Abschnitt 0). Einerseits sind hohe Carbon-Gehalte in den Versätzen wünschenswert, um niedrige Widerstände realisieren zu können. Andererseits verhindern zu hohe Anteile die Versinterung der Glas-Carbon-Presskörper und damit die notwendige Ausbildung des durchgängigen Netzwerkes an Leitfähigkeitspfaden was zu erhöhten Widerstandswerten führt.

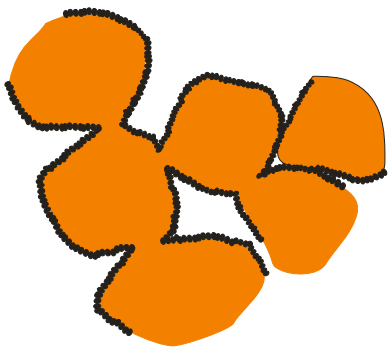
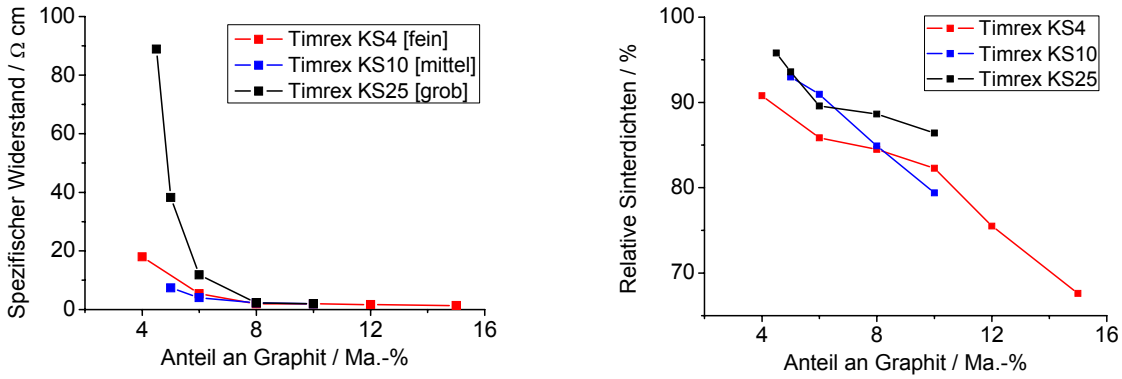


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Gefügeausschnittes von mit Ruß beschichteten Glaspartikeln, die ungenügend ausgebildete Glas-Glas-Kontakte aufweisen und damit eine schlechte Versinterung zeigen

2.1.2.6.3 Anteil an Carbonphase

Basierend auf den Ergebnissen des Werkstoffscreenings wurden Versuche zum Einfluss von Anteil und Partikelgröße von Grafiten auf die Eigenschaften der Glas-Carbon-Formkörper durchgeführt. Die Versuche wurden mit den 3 zuvor beschriebenen Grafiten der Fa. Timcal durchgeführt (Tabelle #). In den getesteten Glas-Carbon-Versätzen wurden die Grafitanteile zwischen 4 und 15 Ma.-% variiert. Die kaltgepressten Formkörper wurden entsprechend der bereits beschriebenen Bedingungen drucklos gesintert, kontaktiert und anschließend vermessen. Abbildung 7 zeigt vergleichend die gemessenen spezifischen Widerstandswerte sowie die relativen Sinterdichten.

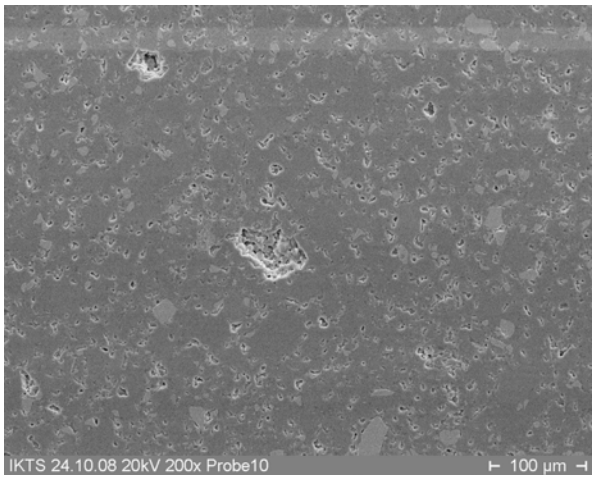


a. b.

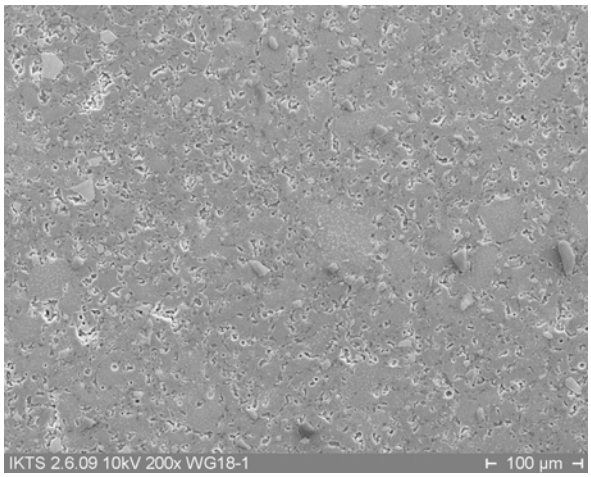
Abbildung 7: Darstellung der spezifischen Widerstände (a.) und der relativen Sinterdichten von Glas-Carbon-Formkörpern mit dem Grafit-Typen Timrex KS4, KS10 und KS25 in variierenden Anteilen

In Abbildung 7.a ist deutlich zu sehen, dass die spezifischen Widerstandswerte bei Grafitanteilen unterhalb von 8 Ma.-% im Versatz und mit zunehmender Partikelgröße stark ansteigen. Oberhalb von 8 Ma.-% hingegen ergibt sich ein Sättigungsverhalten, wobei der spezifische Widerstandswert in einem Bereich zwischen 1,9 und 1,4 □ cm bewegt. Die relativen Sinterdichten zeigen dagegen ein abweichendes Verhalten. Mit zunehmenden Grafitgehalten nehmen die erreichbaren Sinterdichten kontinuierlich ab. Dieses Verhalten geht mit den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Modellvorstellungen konform. Steigende Grafitanteile in den Versätzen verringern die Zahl der Glas-Glas-Kontakte in den gepressten Formkörpern und verschlechtern damit die Versinterung. Abbildung 8 zeigt REM-Aufnahmen der Gefüge von 3 Glas-Carbon-Formkörpern mit 4 Ma.-% (Abbildung 8.a), 10 Ma.-% (Abbildung 8.b) und 15 Ma.-% Timrex KS4 (Abbildung 8.c). Während die Gefüge der Proben mit 4 und 10 Ma.-% Grafit eine gute Ver-

sinterung aufweisen, besitzt die Probe mit 15 Ma.-% Grafit eine so geringe Festigkeit, dass es bei bereits bei der Präparation des Schliffes zu starken Ausbrüchen an Material kommt.



a.



b.

c.

Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahmen von Glas-Carbon-Formkörpern mit 4 Ma.-% (a.), 10 Ma.-% (b.) und 15 Ma.-% (c.) Grafit Timrex KS4.

Im Gegensatz zur linearen Abhängigkeit der Sinterdichten vom Grafitgehalt weisen die spezifischen Widerstände bei Anteilen unterhalb von 8 Ma.-% hier eine eher exponentielle Abhängigkeit auf (Abbildung 8.a). Dieses Verhalten lässt sich über die Perkolationstheorie erklären, Diese Theorie handelt von der Anzahl und den Eigenschaften zusammenhängender Gebiete (Cluster), die sich zufallsbedingt ausbilden und untersucht kritische Phänomene nahe einer bestimmten Konzentration, bei der zum ersten Mal durchgehende (perkolierende) Cluster gebildet werden. Hinsichtlich der hier behandelten Glas-Carbon-Formkörper stellt die elektrische Leitfähigkeit die kritische Eigenschaft dar, wobei durch die Carbon-Phase die eigenschaftsbestimmenden Gebiete bzw. Cluster ausgebildet werden. Unterhalb einer bestimmten Konzentration an Carbon-Phase bzw. eines bestimmten Verteilungsgrades wird kein durchgehendes leitfähiges Netwerk aus Carbon-Partikeln gebildet und es resultiert im Formkörper ein hoher elektrischer Widerstand. Mit steigenden Gehalten an Carbon-Phase erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung durchgehender Leitfähigkeitspfade und die Widerstände in den Formkörpern sinken ab. For-

melmäßig ist dieses Verhalten in der Literatur beispielsweise für Anteile und Verteilung von Carbon-Nanotubes in Expoxidharz beschrieben, wobei die gefundenen Abhängigkeiten eindeutig nichtlinearer Natur sind [KOV007, KOV008]. Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass eine Einstellung des spezifischen Widerstandes über das Mischungsverhältnis von Carbon- und Glasphase nur in eingeschränktem Maße möglich ist. Bei Anteilen von weniger als 8 Ma.-% Grafit können bereits geringe Variationen der Grafitgehalte große Änderungen des spezifischen Widerstandswertes bewirken. Eine zusätzliche Stellgröße ergibt sich aus der Partikelgröße des Grafits. Umgekehrt existiert bei Grafitgehalten oberhalb von 8 Ma.-% ein Sättigungsbereich, in dem der spezifische Widerstand der Glas-Carbon-Formkörper kaum noch eine Abhängigkeit vom Grafitgehalt aufweist.

2.1.2.6.4 Zusatz metallischer und oxidischer Additive

Messungen des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes (TKR-Wert) von Glas-Carbon-Formkörpern im Temperaturbereich zwischen 25°C und 400°C haben sich stark negative Werte ergeben, die als typisch für Carbon-Materialien zu bewerten sind (vgl. Abschnitt 0). Für bestimmte Anwendungen würden sich allerdings weniger negative Werte bzw. auch positive TKR-Werte als günstig erweisen. Um eine Verschiebung des Temperaturkoeffizienten der Glas-Carbon-Formkörper in Richtung positiverer Werte zu erreichen, wurden Glas-Carbon-Versätzen verschiedene Additive zugesetzt. Eisen und Molybdendisilicid besitzen aufgrund ihres metallischen Charakters positive Temperaturkoeffizienten. Durch den Zusatz dieser Komponenten zu Widerstandsformkörpern, die auf reinen Grafit-Mischungen basieren, wurden im Rahmen dieses Projektes positive Erfahrungen hinsichtlich der Verschiebung des TKR-Wertes gemacht (vgl. Teilbericht Fraunhofer IFAM). Oxidische Komponenten wie MnO2, CuO und Cu2O werden in der Dicksichttechnologie Widerstandsglaspasten zugesetzt um ebenfalls Verschiebungen des Temperaturkoeffizienten zu positiveren Werten zu bewirken. Tabelle 8 listet die verwendeten Typen und Anteile an Additiven auf, die in Verbindung mit dem Glas Ferro 90740 und 10 Ma.-% Timrex KS4 als leitfähige Wirkphase getestet wurden. Zusätzlich sind vergleichend die Grün- und die Sinterdichten der Presskörper sowie die spezifischen Widerstände der Testkörper dargestellt. Insgesamt führen sowohl metallische wie auch oxidische Zusätze zu einer deutlich schlechteren Versinterung d.h. höheren Porositäten der Formkörper. Die gemessenen spezifischen Widerstände liegen bis zu einem Faktor 3 über dem Wert der reinen Glas-Carbon-Mischung. Ergebnisse von Messungen zur thermischen Stabilität der mit Additiven versetzten Formkörper in Abschnitt 0 deuten auf eine verstärkte Degradation gegenüber Formkörpern aus reinen Glas-Carbon-Mischungen hin. Zudem kann bei keinem der untersuchten Versätze eine signifikante Verschiebung des TKR-Wertes durch Zusatz der Additive festgestellt werden. Im Rahmen der vorliegenden Ergebnisse ist davon auszugehen, dass eine Übertragung der TKR-modifizierenden Eigenschaften der getesteten Additive für die Verwendung in Glas-Carbon-Formkörpern nicht ohne

weiteres möglich ist. In nachfolgenden Arbeiten könnten entsprechende Versätze mittels Heißpressverfahren gesintert werden, um eine bessere Verdichtung der Formkörper zu erzielen.

Tabelle 8 Relevante Eigenschaften von Glas-Carbon-Formkörpern aus dem Glas Ferro 90740F, 10 Ma.-% Timrex KS und verschiedenen Additiven in variierenden Anteilen; die Porosität wurde aus der theoretischen Dichte ideal versinterter Pulvermischungen ohne Wechselwirkungen berechnet

Probe	Fe	$MoSi_2$	MnO_2	CuO	Cu_2O	Gründichte	Sinterdichte	Porosität	Spezifischer Widerstand
	Ma.-%					g cm^{-3}	g cm^{-3}	%	Ω cm
1						1,77	2,25	15,3	2,0
2	10					1,87	2,03	36,0	4,2
3	20					2,01	2,02	45,2	4,4
4	30					2,17	2,14	49,1	4,2
5		10				1,84	2,22	26,3	2,8
6		20				1,95	2,02	40,0	3,4
7		30				2,07	2,07	44,4	3,8
8			4			1,78	2,12	20,5	2,8
9			8			1,85	2,14	23,1	2,6
10				10		1,81	2,13	29,8	2,2
11				20		1,91	1,75	48,7	6,1
12					10	1,83	2,09	30,0	2,6
13					20	1,93	2,10	36,7	3,5

2.1.2.6.5 Einfluss des Herstellungsprozesses auf den spezifischen Widerstand

Wie bereits am Beginn des Berichtes in Abschnitt erörtert, wurden zur Evaluierung von Möglichkeiten eines Upscalings zur Herstellung homogener Glas-Carbon-Pulvermischungen verschiedene Mischverfahren angewendet. Für Tests im reinen Labormaßstab wurden die Versätze manuell mittels Mörser und Pistill in Chargengrößen von maximal 20g hergestellt. Chargengrößen bis 200g lassen sich mit einer Mörsermühle (Typ KM100, Fa. Retsch) ebenfalls unter Verwendung des Panade-Prinzips realisieren. Für die Herstellung von prozessfähigen Granulaten wurden die Komponenten Glas und Grafit in einem Lösemittel suspendiert, durchmischt und in einem Sprühtrockner verarbeitet.

Zunächst werden das manuelle Herstellverfahren und das maschinelle Verfahren in der Mörsermühle hinsichtlich der Grün- und Sinterdichten sowie der spezifischen Widerstände der aus den Mischungen hergestellten Formkörper miteinander verglichen. Tabelle 9 stellt die zuvor genannten Größen für 4 Versätze gegenüber. Zusätzlich muss hier angemerkt werden, dass die maschinell hergestellten Versätze in einer technischen Presse bei einem Druck von 200MPa und die manuell hergestellten Versätze in einer Laborpresse mit einem Druck von nur 50 MPa verpresst wurden. Bedingt durch den höheren Pressdruck besitzen die Formkörper aus grafithaltigen Versätzen höhere Gründichten. Dennoch führen diese günstigeren Ausgangsbedingungen bei identischen Wärmebehandlungen zu geringeren Sinterdichten der Formkörper. Die Sinterdichten von Formkörpern aus maschinell hergestellten Versätzen liegen um ca. 0,1 bis 0,2 g cm-3 unterhalb

der Sinterdichten von Formkörpern aus vergleichbaren manuell hergestellten Versätzen. Dagegen weisen Formkörpern aus maschinell hergestellten grafithaltigen Versätzen im Vergleich zu denen aus manuell hergestellten Versätzen um bis zu einem Faktor von 3 geringere spezifische Widerstände auf.

Tabelle 9 Eigenschaften von Glas-Carbon-Formkörpern bestehend aus dem Glas Ferro 90740F und verschiedenen Carbon-Phasen, die aus manuell und maschinell hergestellten Versätzen gepresst wurden

Wirkphase	Herstellung	Gründichte [g cm^{-3}]	Sinterdichte [g cm^{-3}]	SpezifischerWiderstand [Ω cm]
Printex XE2 (2 Ma.-%)	Manuell (20g Charge) Laborpresse (50 MPa)	1,9 – 2,0	2,3 - 2,35	18 - 20
	Mörsermühle (200g) Tech. Presse (200MPa)	1,8 – 1,9	2,0 – 2,1 (rissbehaftet)	25 – 28
Timrex KS4 (10 Ma.-%)	Manuell (20g Charge) Laborpresse (50 MPa)	1,7 – 1,75	2,25 – 2,30	2,2 – 2,3
	Mörsermühle (200g) Tech. Presse (200MPa)	1,85 – 1,95	2,15 – 2,20	0,5 – 0,6
Timrex KS25 (6 Ma.-%)	Manuell (20g Charge) Laborpresse (50 MPa)	1,7 – 1,72	2,4 – 2,47	14 – 14,8
	Mörsermühle (200g) Tech. Presse (200MPa)	1,9 – 1,95	2,3 – 2,35	10,5 - 11
Timrex KS25 (10 Ma.-%)	Manuell (20g Charge) Laborpresse (50 MPa)	1,7 – 1,75	2,3 – 2,35	2,1 – 2,25
	Mörsermühle (200g) Tech. Presse (200MPa)	1,85 – 1,95	2,35 – 2,40	0,65 – 0,75

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann in Anlehnung an in Abschnitt beschriebenen Modellvorstellungen gegeben werden. Bei der manuellen Herstellung werden Glas und Carbon-Phase mittels Mörser und Pistill für eine Dauer von ca. 10 Minuten homogenisiert. In der Mörsermühle beträgt die Dauer dieses Vorgangs, technisch bedingt durch die Chargengröße, ca. 30-40 Minuten. Zudem treten bei der Durchmischung in der Mörsermühle erheblich höhere Kräfte auf, als bei dem manuellen Prozess von einer menschlichen Hand realisiert werden können. Daher findet in der Mördermühle neben der Homogenisierung ein Mahlprozess statt, bei dem die weichen Carbon-Partikel (Ruß und Grafit) von den viel härteren Glas-Partikeln zerkleinert werden. In Folge dessen kommt es zu einer deutlich flächigeren Verteilung der Carbon-Phasen auf den Glas-Partikeln und es existieren in den gepressten Formkörpern weniger Glas-Glas-Kontakte, die für eine gute Versinterung bzw. Verdichtung verantwortlich sind, als dies bei Formkörpern aus manuell hergestellten Versätzen der Fall ist. Trotz der schlechteren Versinterung entsteht aufgrund der besseren Verteilung der Carbon-Phase bei Formkörpern aus maschinell hergestellten Versätzen ein dichteres Netz an Leitfähigkeitspfaden vorhanden, was den geringeren spezifischen Widerstand der maschinell hergestellten Versätze erklärt. Das hier beschriebene Verhalten

setzt sich bei weiteren Upscaling d.h. bei der Granulierung von Glas-Carbon-Pulvermischungen offensichtlich in verstärkter Form fort, wie im nachfolgenden Absatz beschrieben wird.

Granulierungen:

Für ein Upscaling vom Labormaßstab (ca. 200 g/Charge) auf einen technischen Prozess im 2kg-Maßstab wurden zwei bereits getestete Rezepturen (Ferro 90740F mit jeweils 10Ma.-% Timrex KS4 und KS25) ausgewählt und in Chargengrößen bis 2kg/Charge auf entsprechend größeren Aggregaten verarbeitet. Im Rahmen des Upscaling sollte ebenfalls ein geeignetes Verfahren zur Herstellung prozessfähiger Granulate aus den Glas-Grafit-Pulvermischungen entwickelt werden. Im ersten Schritt wurde Ethanol als flüssige Phase in Verbindung mit PVB (Polyvinylbuthyral) als Bindephase zur Herstellung sprühfähiger Suspensionen ausgewählt. Die Suspensionen wurden mittels Sprühtrocknung zu Granulaten verarbeitet. Hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit über das uniaxiale Kaltpressen zeigten die erhaltenen Granulate eine gute Rieselfähigkeit, Dosierbarkeit und Verpressbarkeit. Ebenso wiesen die Formkörper keine Abplatzungen, eine gute Eigenfestigkeit und Gründichten auf, die mit Formkörpern aus nicht granulierten Versätzen vergleichbar sind. Dichtemessungen an gesinterten Formkörper ergaben allerdings Werte, die bis zu 6 % unterhalb der Gründichten lag (Tabelle 10). Damit hat keine Verdichtung stattgefunden und die gesinterten Formkörper besitzen Porositäten von bis zu 35%. Vergleichbare nicht granulierte Versätze weisen dagegen Porositäten zwischen 15 und 18% auf.

Tabelle 10 Vergleich der Eigenschaften von Glas-Carbon-Formkörpern, die aus granulierten und aus nicht granulierten Versätzen hergestellt wurden. Die Anteile an wirksamen Komponenten wurden jeweils konstant gehalten; * Gründichte von Formkörpern aus nicht granulierten Versätzen wurde aufgrund ihrer geringeren Festigkeit nicht systematisch gemessen

Versatz	T1342.1 (Granulat)	WG 18-4	T1342.2 (Granulat)	WG31-1
Grafittyp	10 Ma.-% Timrex KS4		10 Ma.-% Timrex KS25	
Gründichte / g cm^{-3}	1,97 ± 0,01	ca. 1,85 – 1,95 *	1,97 ± 0,01	ca. 1,85 – 1,95 *
Sinterdichte / g cm^{-3}	1,82 ± 0,01	2,15 ± 0,05	1,85 ± 0,02	2,25 ± 0,05
Porosität / %	ca. 35%	ca. 18%	ca. 34%	ca. 15%
Spez. Widerstand / Ω cm	2,18 ± 0,12	0,57 ± 0,05	5,6 ± 0,8	0,62 ± 0,05

Hervorzuheben ist, dass die in Tabelle 1 gezeigten Eigenschaften der aus Granulaten hergestellten Formkörper eine deutlich geringere Streuung aufweisen. Allerdings bleibt auch festzustellen, dass die geringeren Sinterdichten der aus Granulaten hergestellten Formkörper deutlich höhere spezifische Widerstandswerte aufweisen, als die Formkörper aus nicht granulierten Pulvermischungen. Zur Aufklärung möglicher Ursachen der schlechten Versinterung von granulierten Glas-Carbon-Pulvermischungen wurden verschiedene Sinterungen im Labormaßstab unter Verwendung dieser Granulate, dem verwendeten Bindermaterial in Verbindung und Zusätzen von

reinem Glaspulver durchgeführt. Ein entsprechend negativer Einfluss der organischen Bindephase PVB kann aufgrund der Ergebnisse ausgeschlossen werden. Zumischungen von reinem Glaspulver zu aufgemahlenem Granulat führten im Vergleich zu den granulierten Versätzen T1342.1 und T1342.2 zu besseren Versinterungen bzw. geringeren Porositäten in den Formkörpern. Damit muss als mögliche Ursache für die schlechten Versinterungen der granulierten Versätze eine zu homogene Durchmischung von Glas- und Grafitphase, die unter Umständen von einer Zerkleinerung der Grafitphase durch einen Mahleffekt der Glasfraktion unterstützt wurde, angenommen werden. Eine zu homogene Durchmischung dieser beiden Phasen kann als gleichbedeutend mit einem zu hohen Anteil an Grafit im Versatz angesehen werden. In beiden Fällen existieren in solchen Versätzen zu wenige Glas-Glas-Kontakte, die eine gute Versinterung der Glasphase ermöglichen würden. Es wurden Modifikationen der Granulierungsprozesses vorgenommen, wobei die Menge an organischer Bindephase PVB deutlich verringert wurde, sowie ein Übergang von Ethanol zu Wasser als flüssige Phase zum Ansetzen der Suspensionen vorgenommen wurde. Mit Wasser als flüssiger Phase muss PVA (Polyvinylalkohol) als Bindephase sowie ein Netzmittel verwendet werden. Tabelle 2 stellt die Grün- und Sinterdichten von kaltgepressten Formkörpern vergleichend gegenüber. In weiteren Arbeiten sollte geprüft werden, ob ein Granulierungsprozess zwingend erforderlich ist, oder ob eine ausreichend genaue Dosierbar auch mit nicht granulierten Pulvermischungen möglich ist.

Tabelle 11 Vergleich der Eigenschaften von Glas-Carbon-Formkörpern aus Granulaten, die nach verschiedenen Rezepturen hergestellt wurden; die Anteile an wirksamen Komponenten wurden jeweils konstant gehalten

Rezeptur des Granulierprozesses	Ethanol Reduzierte Menge PVB		Wasser, PVA, Netzmittel	
Versatz / Grafittyp	T1359.1 (Timrex KS4)	T1359.2 (Timrex KS25)	T1360.1 (Timrex KS4)	T1360.2 (Timrex KS25)
Gründichte / g cm^{-3}	1,98 ± 0,01	1,93 ± 0,01	2,00 ± 0,01	1,95 ± 0,01
Sinterdichte / g cm^{-3}	1,88 ± 0,03	1,91 ± 0,03	1,93 ± 0,03	1,98 ± 0,03
Porosität / %	31%	29%	29%	27%

2.1.2.6.6 Elektrische Eigenschaften der Formkörper bei erhöhten Temperaturen

Standardmäßig wurde bei allen Widerstandsformkörpern der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur nach Kontaktierung mittels einer Besputterung mit Gold bestimmt. Kohlenstoffmodifikationen zeigen bereits bei Temperaturen ab 200°C unter oxidierenden Bedingungen erste Zersetzungs- bzw. Verbrennungsreaktionen [Sta1989, Ism2001]. Da die Glas-Carbon-Formkörper im Anwendungsfall mit deutlich höheren Temperaturen belastet werden sollen,

wurden Untersuchungen zur thermischen Belastbarkeit der Glas-Carbon-Widerstandsformkörper im Temperaturbereich zwischen 70°C und 400°C durchgeführt. 400°C als wurde als maximale Temperatur gewählt, um eine Beeinflussung der Messungen durch ein erweichen des Glases im Bereich von Tg um 450°C zu vermeiden. Für die Messungen wurden zylindrische Widerstands-formkörper in einem Hochtemperatur-Widerstandsmessplatz an Luft innerhalb des genannten Temperaturintervalls mit einer konstanten Heizrate von 2 K min-1 in 5 Durchläufen zyklisiert und der Widerstand kontinuierlich gemessen. Zusätzlich zum Widerstandswert liefert dieses Verfahren Aussagen zum Temperaturkoeffizienten (TKR) des Materials. Abbildung 9.a zeigt exemplarisch die Ergebnisse für Messungen an Widerstandsformkörpern bestehend aus dem Glas Ferro 90740F und variierenden Anteilen an Grafit vom Typ Timrex KS10. Entsprechend des negativen TKR-Wertes von Grafit-Materialien von -1 – -3,8·10-6 K-1 [Car2008] sinkt der spezifische Widerstand der Formkörper mit steigender Temperatur ab. Zudem zeigen die Ergebnisse, dass der gemessene Widerstand mit jeder durchlaufenen Zyklisierung innerhalb einer Messung irreversibel um einen bestimmten Betrag zunimmt. Dieser Betrag steht in umgekehrt proportionaler Abhängigkeit zum Grafit-Anteil der Formkörper. D.h. mit abnehmendem Grafit-Anteil nehmen die irreversiblen Widerstandsanstiege zwischen zwei Zyklisierungen zu. Im Rahmen der vorliegenden Ergebnisse kann vermutet werden, dass entweder Veränderungen in dem aus der Carbon-Phase gebildeten Leitfähigkeitsnetzwerk selbst oder im Bereich der Kontaktierung zur Goldschicht für dieses Verhalten verantwortlich sind. Nähere Hinweise liefert die Darstellung der aus den Daten in Abbildung 9 a errechnete Temperaturabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Formkörper in Abbildung 9 b.

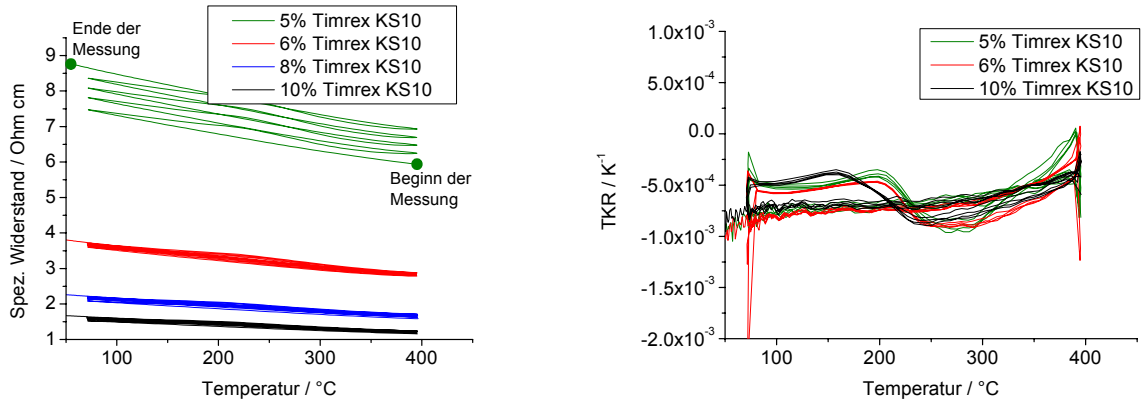


Abbildung 9: a. Entwicklung des spezifischen elektrischen Widerstands von Glas-Carbon-Formkörpern bestehend Ferro 90740F und variierenden Anteilen des Grafits Timrex KS10 im thermischer Belastung zwischen 70°C und 400°C b. Aus Abbildung 9.a berechnete TKR-Werte der Formkörper, dargestellt in Abhängigkeit der Messtemperatur

Im Gegensatz mit den Literaturangaben des TKR für reine Graphitqualitäten liegen die gemessenen Werte bei 50°C oberhalb von $-1 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} und ereichen mit steigender Temperatur positivere Werte. Typisch für das temperaturabhängige Verhalten des TKR-Wertes von Glas-Carbon-

Formkörpern sind die Unterschiede zwischen Abkühl- und Aufheizvorgängen. Während eines Abkühlvorganges sinkt der TKR zwischen T_{max}=400°C und T_{min}=50°C nahezu linear ab. Im Gegensatz dazu ist der TKR bei Aufheizvorgängen durch einen nichtlinearen Verlauf geprägt. Insbesondere zwischen 150°C und 250°C kommt es zu einem Abfall des TKR-Wertes, der sich bei höheren Temperaturen dem Verhalten von Abkühlvorgängen annähert. Als mögliche Ursache für dieses nichtlineare Verhalten können Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten von Glas (Ferro 90740F ca. 7,7 10^{-6} K^{-1}) und Grafit (1,3…3,8 10^{-6} K^{-1}) angeführt werden. Es ist denkbar, dass die Carbon-Phase dadurch beim Aufheizen unter Zugspannungen gegenüber der Glas-Phase gerät und es bei erreichen bestimmter Spannungszustände zu Abrissen bzw. zum Teil irreversiblen Veränderungen im Leitfähigkeitsnetzwerk kommt, um den Zugspannungen nachzugeben. Bei Abkühlprozessen gerät die Carbon-Phase gegenüber der Glas-Phase unter Druckspannungen und es wird ein lineares Verhalten des TKR registriert. Dieser Effekt tritt in stärkerem Maße bei geringeren Grafitgehalten in den Formkörpern auf, da hier die elektrische Leitfähigkeit über ein weniger dichtes Netz an Grafit-Pfaden ausgebildet wird. Bei höheren Grafit-Anteilen existiert ein Sättigungsbereich, in dem die Zerstörung eines bestimmten Anteils an Leitfähigkeitspfaden nur wenig ein Einfluss auf den elektrischen Widerstand hat.
Um einen Effekt im Bereich der Kontaktierung (Goldschicht) in Verbindung mit der Widerstandserhöhung bei thermischen Belastungen nachweisen zu können, wurden mit Gold kontaktierten Glas-Carbon-Formkörpern bei erhöhten Temperaturen (350°C@50h) an Luft ausgelagert. Nach diesen Behandlungen wurde die Goldschicht auf verschiedene Arten erneuert bzw. nachbearbeitet. Tabelle 12 zeigt die bei Raumtemperatur gemessenen spezifischen Widerstände in Abhängigkeit der Behandlung der Widerstandsformkörper.

Tabelle 12 Einfluss der Kontaktierung mit Gold auf die spezifischen Widerstände (Ω cm) von Glas-Carbon-Widerstandsformkörpern nach 50h Auslagerung bei 350°C an Luft (Ferro 90740F mit 10 Ma.-% Timrex KS4)

Versuchs Nr.	Art der Behandlung	Spezifischer Widerstand / Ωcm
1.	Sinterung nach Standardbedingungen	1,9 ± 0,1
2.	Wie Nr.1 + 50h@350°C(Luft)	3,8 ± 0,1
3.	Wie Nr.2 + Goldschicht nachgesputtert	1,8 ± 0,1
4.	Wie Nr.2 + Kontaktierung abgeschliffen und neue Goldschicht aufgesputtert	1,8 ± 0,1

Aus Ergebnissen von Versuchen, wie in Tabelle 12 gezeigt, kann geschlossen werden, dass Widerstandserhöhungen durch thermische Belastungen (zumindest bis 350°C) der Glas-Carbon-Formkörper im Wesentlichen auf eine Verschlechterung der Anbindung der Carbon-Phase an das metallische Kontaktierungsmaterial zurückzuführen sind. Eine Degradation des Leitfähigkeitsnetzwerkes durch eine Oxidation der Grafitphase kann anhand dieser Ergebnisse (Randbe-

dingungen: 50h bei 350°C an Luft) nicht als Erklärung für die Widerstandserhöhungen herangezogen werden.
In Summe verdeutlichen die Ergebnisse der Versuche zur thermischen Belastbarkeit von Glas-Carbon-Formkörpern, dass weitere Arbeiten zur Klärung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands sowie auch zur Temperaturstabilität der metallischen Kontaktierung des Leitfähigkeitsnetwerkes notwendig sind.

2.1.2.7 SPS-Sinterungen

Für Tests zur Formgebung von Glas-Carbon-Pulvermischungen mittels SPS-Sinterung wurde zunächst das Glas G414 in Verbindung mit den beiden Grafiten der Fa. Merck und Timrex KS4 in Anteilen von 2 bis 10 Ma.-% sowie dem Leitfähigkeitsruß Printex XE2 verwendet. Es wurden nach dem oben beschriebenen Sinterprofil Tabletten mit einem Durchmesser von 30mm und einer Höhe von 5mm gepresst. Aus diesen Proben wurden Stäbe für Messungen des spezifischen Widerstandes herauspräpariert. Tabelle 13 zeigt zusammenfassend die gemessenen spezifischen Widerstandswerte der untersuchten Versätze.

Tabelle 13 Spezifische Widerstände (Ω cm) von Glas-Carbon-Widerstandsformkörpern nach Heißpressen mittels (SPS) unter Verwendung des Glases G414 in Kombination mit dem Ruß Printex XE2, Merck Grafit und Timrex KS4

Anteil Wirkphase/ Ma.%	Printex XE2	Grafit Merck	Grafit Timrex KS4
2	3 - 4	MΩ-Bereich	MΩ-Bereich
5	0,55 – 0,60	60 - 70	MΩ-Bereich
10	0,20 – 0,25	2 – 3	5 – 6

Es ergeben sich mit dem Glas G414 bei Grafitgehalten von 10 Ma.-% spezifische Widerstandswerte, die in dem Bereich liegen, der ebenfalls über die drucklose Sinterung erzielt werden kann (Tabelle 5). Für geringere Gehalte ergeben sich überwiegend Widerstandswerte, die im Mega-Ohm-Bereich liegen. Bei Verwendung des Rußes Printex XE2 können Versätze mit Anteilen bis 10 Ma.-% zu rissfreien Formkörpern verpresst werden. Die erhaltenen Widerstandswerte liegen ca. eine Größenordnung unter den minimalen Werten, die bei der drucklosen Sinterung erzielt werden können (vgl. Tabelle 13). Weitere Versuche mit dem Glas Ferro 90740F führten zu vergleichbaren Widerstandswerten. Abbildung 10 zeigt vergleichend REM-Aufnahmen von Glas-Carbon-Formkörpern (Glas: Ferro 90740F mit 10 Ma.-% Timrex KS4) die mittels druckloser Sinterung (Abbildung 10 a.) und mit dem SPS-Verfahren hergestellt wurden (Abbildung 10 b.). Erwartungsgemäß weisen die Gefüge von Formkörpern, die mit dem SPS-Verfahren hergestellt wurden, deutlich geringere Porositäten auf als die Gefüge von drucklos gesinterten Formkörpern. Durch die Applikation eines mechanischen Überdruckes durch den Pressstempel beim Verdichtungsprozess

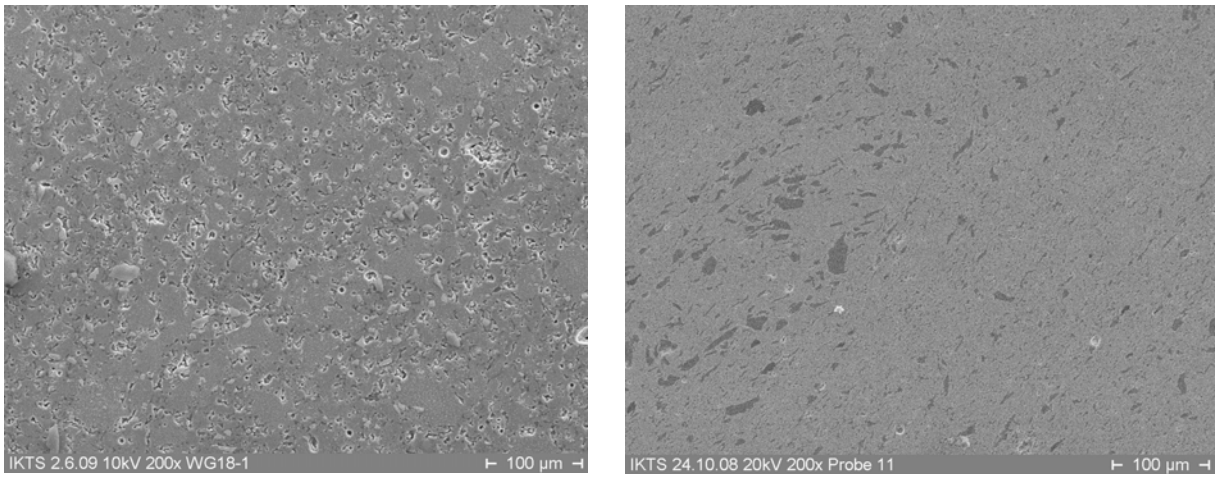
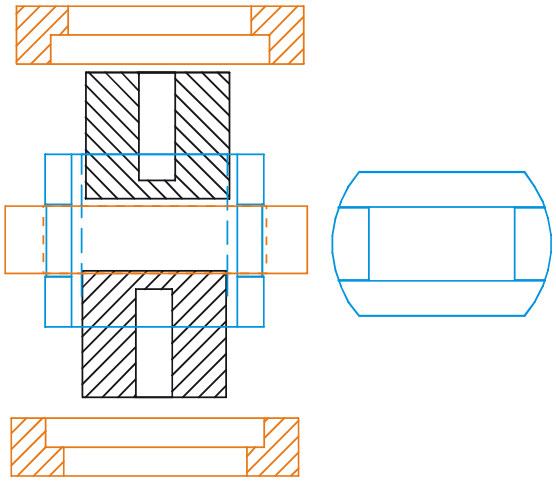
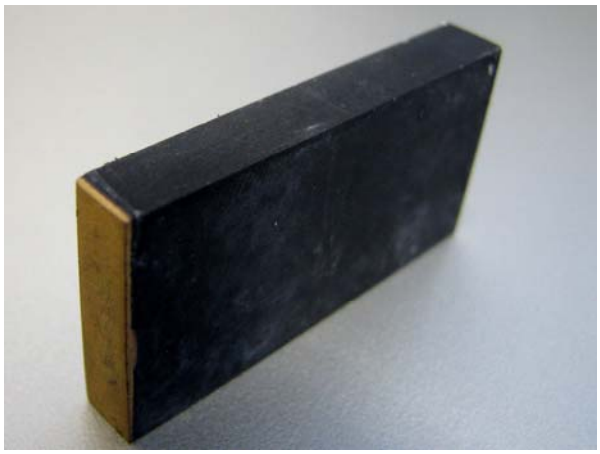


Abbildung 10: Gefüge von gesinterten Glas-Carbon-Formkörpern (Glas: Ferro 90740F mit 10 Ma.-% Timrex KS4), die mittels druckloser Sinterung (a.) und mit dem SPS-Verfahren hergestellt wurden (b.).

Es zeigte sich allerdings, dass die Präparation quaderförmiger Probenkörper aus den zylindrischen Probenkörpern mit einem hohen Aufwand verbunden ist. Zudem neigen die mittels SPS hergestellten Formkörper bei mechanischer Bearbeitung zum brechen bzw. zu Abplatzungen. Die Herstellung von Formkörpern mit komplexeren Geometrien ist nach diesem Verfahren derzeit noch nicht standardmäßig möglich. Tests mit neuentwickelten Presswerkzeugen, die eine direkte Herstellung quaderförmiger Formkörper über das SPS-Verfahren ermöglichen sollten, verliefen negativ. Die Standzeit eines Werkzeugsatzes (Grafit) beschränkte sich auf 2-3 Formkörper, bevor es zu Brüchen bzw. zum Versagen von Teilen des Werkzeuges kam. Abbildung 11.a zeigt ein Schema in der Schnittzeichnung sowie eine Aufsicht der rechteckigen Geometrie des Presswerkzeugs. Ein mit diesem Werkzeug hergestellter Formkörper ist in Abbildung 11.b dargestellt. Die hergestellten Formkörper wiesen eine hohe Formgenauigkeit auf und bedurften keiner mechanischen Nachbearbeitung. Vor dem Hintergrund des hohen Aufwands für die Herstellung von Formkörpern mit quaderförmigen bzw. eckigen Geometrien aus zylindrischen Sinterkörpern und den Schwierigkeiten bei der Verwendung alternativer Presswerkzeuge wurden entschieden, die Formgebung mittels SPS nicht weiter zu verfolgen. Für weitere Entwicklungsarbeiten auf dieser Strecke wird empfohlen, Presswerkzeuge aus temperaturbeständigen Stählen zu verwenden.



a.



b.

Abbildung 11: a.: Schematische Darstellung des Schnittes eines neuen, rechteckigen, aus Grafit hergestellten Presswerkzeuges für zum Heißpressen mit dem SPS-Verfahren; b. Quaderförmiger, mit Gold kontaktierter Glas-Carbon-Formkörper, der mit den rechteckigen Presswerkzeug hergestellt wurde

2.1.2.8 Zusammenfassung

Die Auswahl von Roh- und Zusatzstoffen für die Entwicklung elektrisch leitfähiger Formkörper aus Glas-Carbon-Pulvermischungen erfolgte unter Berücksichtigung der thermischen Belastbarkeit von Carbon-Materialien, der RoHS-Konformität sowie der Kompatibilität von Glas- und Carbon-Phasen. Es konnten niedrig sinternde, bleifreie Gläser gefunden werden, die sich unterhalb einer signifikanten Zersetzung von Ruß bzw. Grafit an Luft drucklos versintern lassen. Bei der Auswahl der Carbon-Phasen wurde der Schwerpunkt auf Grafite gesetzt. Diese sind im Vergleich zur Ruß temperaturstabiler und besser verarbeitbar. Bei der uniaxialen kalten Pressformgebung hat sich Grafit zudem als ein gutes insitu Presshilfsmittel erwiesen.

Für die Herstellung der Glas-Carbon-Pulvermischungen hat sich ein Panadeverfahren als geeignet erwiesen, mit dem sich auch geringe Anteile an Carbon-Phasen bei minimalen Gehalten an organischem Binder homogen in der überwiegenden Glasfraktion verteilen lassen. Allerdings hat bei Arbeiten zum Upscaling herausgestellt, dass der Herstellungsprozess d.h. die Art und Intensität der Durchmischung von Glas- und Carbon-Phasen einen starken Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften und die erzielbaren Sinterdichten haben kann.

Mit dem uniaxialen Pressen der Glas-Carbon-Pulvermischungen und einem anschließenden drucklosen Sinterprozess in abgedeckten Grafit-Tiegel steht ein Formgebungsprozess zur Verfügung, der eine Herstellung von endformnahen Glas-Carbon-Formkörpern ermöglicht, die nur ein geringe Nachbearbeitung erfordern. Für die Sinterung der kaltgepressten Formkörper konnten Bedingungen erfolgreich evaluiert werden, wie sich für produktionstaugliche Durchlauföfen üblich sind. Es hat sich allerdings als notwendig erwiesen, die Formkörpern während der Sinterung in abdeckten Graphit-Tiegeln zu lagern um einen Ausbrand der Carbon-Phase und damit ver-

bundene Änderungen der elektrischen Eigenschaften zu minimieren. Als kombiniertes Verfahren zu gleichzeitigen Formgebung und Sinterung wurde das SPS-Verfahren getestet. Allerdings haben die Ergebnisse gezeigt, dass die Beschränkung auf zylindrische Probengeometrien zu einem unvertretbar hohen Aufwand bei der Nachbearbeitung der heißgepressten Formkörper führt. Hinsichtlich der elektrischen Kontaktierung wurden verschiedene Methoden getestet. Das Sputtern dünner Metallschichten hat sich im Rahmen der Tests als erfolgreich herausgestellt. Das Flammspritzen von Metallen oder auch das Aufbringen galvanischer Schichten stellen hingegen etablierte industrietaugliche Verfahren dar. Die Verglasung der elektrisch nicht kontaktierten Oberflächenbereiche über die Auftragung von Glaspasten und anschließendem Einbrand stellt eine Möglichkeit dar, die Formkörper elektrisch zu isolieren und vor Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit zu schützen.

Untersuchungen zum Einfluss von Carbon-Materialien auf den elektrischen Widerstand der Glas-Carbon-Formkörper zeigten, dass neben Art und Anteil an Wirkphase auch die Partikelgröße sowie das Herstellverfahren einen Einfluss auf den sich einstellenden Widerstand haben. Die Abhängigkeit zwischen Anteil an Wirkphase und spezifischem Widerstand gehorcht, entsprechend der Perkolationstheorie, einer nichtlinearen Beziehung. Es konnten spezifische Widerstandswerte erzielt werden, die um 1-2 Größenordnungen unter den in der Literatur beschriebenen Werten liegen. Zusätze metallischer Komponenten zur Beeinflussung des Temperaturkoeffizienten und zur Absenkung des spezifischen elektrischen Widerstands erbrachten keinen Vorteil

Tests zur thermischen Belastbarkeit ergaben, dass es bei erhöhten Temperaturen insbesondere im Bereich der elektrischen Kontaktierung zu signifikanten Veränderungen des Übergangswiderstandes kommt. Hier liegen offensichtlich komplexe Abhängigkeiten vor, die weiterer Arbeiten bedürfen.

Als Empfehlungen für weitere Arbeiten muss zu einen die Optimierung des Mischprozesses der Rohstoffe im Vordergrund stehen, um Eigenschaften der Widerstandsformkörper zu erzielen. Des Weiteren sind die Ursachen der im Kontaktbereich auftretenden Widerstandserhöhungen bei thermischen Belastungen zu klären. Hierfür können Tests mit Gläser, die über einen geringeren TAK verfügen, vorgeschlagen werden.

2.1.2.10 Literatur

Car2008 F. Cardarelli, Materials Handbook – A concise Desktop Reference (2. Ed.), Springer, ISBN 978-1-84628-668-1

Fri1978 K.-H. Friese, DE Patent 2245404, Massewiderstand, insbesondere für Zündkerzen, sowie Verfahren zur Herstellung Desselben; 1978

Ism1989 Ismail IMK, Walker Jr. PL. Detection of low temperature carbon gasification using DSC and TGA; Carbon 27 (1989), 549–559

Kov2007 J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte und W. Bauhofer; Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites; Composites Science and Technology 67 (2007) 922–928

Kov2008 W. Bauhofer, J. Z. Kovacs; A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites; Composites Science and Technology (2008), In press (www.sciencedirect.com)

Nem1982 U. S. Patent 4511524, J. Nemeth, C. Kowalski Carbon resistor and method for producing same; 1982

Sta1995 D. Stauffer, A. Aharony: Einführung in die Perkolationstheorie, VCH, 1995

Sta2001 B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot; The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, Carbon 39 (2001) 2247–2268

Tad1982 U. S. Patent 4345179, A Tadamichi, K. Nakamura, Resistor glass seal spark plug; 1982

2.1.2.8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Mittels optischer Dilatometrie ermittelte Sinter- und Erweichungstemperaturen sowie Dichten der verwendeten Gläser 32
Tabelle 2 Vergleichende Zusammenstellung der spezifischen Widerstandswerte und relativen Sinterdichten von Presskörpern (18±0,05 x 9,5±0,05 x 4,8…5,2 mm3) nach Sinterung in variierenden Atmosphären und Sinterprofilen 35
Tabelle 3 Spezifische Widerstände und relative Sinterdichten von Glas-Carbon-Formkörpern nach dem Heißpressen mittels SPS 36
Tabelle 4 Heliumleckraten von Glas-Carbon-Formkörpern (Glas: 90740F; mit 10 Ma.-% Timrex KS4) aus granulierten und nicht granulierten Versätzen sowie mit und ohne Einhausung mit einer Glasschicht 39
Tabelle 5 Spezifische Widerstände von Glas-Carbon-Formkörpern bestehend aus dem Glas G414 und Grafiten mit stark unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen 39
Tabelle 6 Relevante Eigenschaften der verwendeten Grafite der Fa Timcal 40
Tabelle 7 Spezifische Widerstände von Glas-Carbon-Formkörpern aus verschiedenen Gläser und dem Leitfähigkeitsruß Printex XE2 als Wirkphase 41
Tabelle 8 Relevante Eigenschaften von Glas-Carbon-Formkörpern aus dem Glas Ferro 90740F, 10 Ma.-% Timrex KS und verschiedenen Additiven in variierenden Anteilen; die Porosität wurde aus der theoretischen Dichte ideal versinterter Pulvermischungen ohne Wechselwirkungen berechnet 47
Tabelle 9 Eigenschaften von Glas-Carbon-Formkörpern bestehend aus dem Glas Ferro 90740F und verschiedenen Carbon-Phasen, die aus manuell und maschinell hergestellten Versätzen gepresst wurden 48
Tabelle 10 Vergleich der Eigenschaften von Glas-Carbon-Formkörpern, die aus granulierten und aus nicht granulierten Versätzen hergestellt wurden. Die Anteile an wirksamen Komponenten wurden jeweils konstant gehalten; * Gründichte von Formkörpern aus nicht granulierten Versätzen wurde aufgrund ihrer geringeren Festigkeit nicht systematisch gemessen 49
Tabelle 11 Vergleich der Eigenschaften von Glas-Carbon-Formkörpern aus Granulaten, die nach verschiedenen Rezepturen hergestellt wurden; die Anteile an wirksamen Komponenten wurden jeweils konstant gehalten 50
Tabelle 12 Einfluss der Kontaktierung mit Gold auf die spezifischen Widerstände (Ω cm) von Glas-Carbon-Widerstandsformkörpern nach 50h Auslagerung bei 350°C an Luft (Ferro 90740F mit 10 Ma.-% Timrex KS4) 52
Tabelle 13 Spezifische Widerstände (Ω cm) von Glas-Carbon-Widerstandsformkörpern nach Heißpressen mittels (SPS) unter Verwendung des Glases G414 in Kombination mit dem Ruß Printex XE2, Merck Grafit und Timrex KS4 53

2.1.2.8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele für uniaxial kaltgepresste Formkörper aus Glas-Carbon-Pulvermischungen im ungesinterten Zustand 34
Abbildung 2: Beispiele für galvanisch abgeschiedene metallische Kontaktschichten auf Glas-Carbon-Formkörpern a. Silberschicht; b. Kupferschicht; c. Dichte Nickelschicht und d. Lückenhafte Nickelschicht 38
Abbildung 3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Gefüge von Glas-Carbon-Formkörpern nach druckloser Sinterung a. 3 Ma.-% Printex XE2 und b. 10 Ma.- Timrex KS4 41
Abbildung 4: Spezifische Widerstände und relative Dichten von Glas-Carbon-Formkörpern bestehend aus dem Glas G414 sowie Mischungen aus Timrex KS4 und Printex XE2 als elektrisch leitfähige Wirkphasen 42
Abbildung 5: Versinterte Glaspartikel, die mit gröberen aber sich berührenden Grafit-Partikeln bedeckt sind (a.) und versinterte Glaspartikel, die mit einer feinen Rußschicht überzogen sind (b.)43
Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Gefügeausschnittes von mit Ruß beschichteten Glaspartikeln, die ungenügend ausgebildete Glas-Glas-Kontakte aufweisen und damit eine schlechte Versinterung zeigen 44
Abbildung 7: Darstellung der spezifischen Widerstände (a.) und der relativen Sinterdichten von Glas-Carbon-Formkörpern mit dem Grafit-Typen Timrex KS4, KS10 und KS25 in variierenden Anteilen 44
Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahmen von Glas-Carbon-Formkörpern mit 4 Ma.-% (a.), 10 Ma.-% (b.) und 15 Ma.-% (c.) Grafit Timrex KS4. 45
Abbildung 9: a. Entwicklung des spezifischen elektrischen Widerstands von Glas-Carbon-Formkörpern bestehend Ferro 90740F und variierenden Anteilen des Grafits Timrex KS10 im thermischer Belastung zwischen 70°C und 400°C b. Aus Abbildung 9.a berechnete TKR-Werte der Formkörper, dargestellt in Abhängigkeit der Messtemperatur 51
Abbildung 10: Gefüge von gesinterten Glas-Carbon-Formkörpern (Glas:Ferro 90740F mit 10 Ma.-% Timrex KS4), die mittels druckloser Sinterung (a.) und mit dem SPS-Verfahren hergestellt wurden (b.). 54
Abbildung 11: a.: Schematische Darstellung des Schnittes eines neuen, rechteckigen, aus Grafit hergestellten Presswerkzeuges für zum Heißpressen mit dem SPS-Verfahren; b. Quaderförmiger, mit Gold kontaktierter Glas-Carbon-Formkörper, der mit den rechteckigen Presswerkzeug hergestellt wurde 55

2.1.3 Glas-Carbon-Pasten

2.1.3.1 Festlegen der Anwendungsbedingungen (AP 1)

Ziel dieses Teilprojektes war die Entwicklung von Karbon-Glaspasten, mit denen über Siebdruck Leistungswiderstände mit folgenden Eigenschaften hergestellt werden können:

- Flächenwiderstände von 10 Ohm/sq bis 1 MOhm/sq
- kleine Temperaturkoeffizienten der Widerstände: < ± 250, besser < ±100×10-6K-1
- Stabile Widerstände nach unterschiedlichen Auslagerungen (Raumtemperatur, 150°C, 85% relative Feuchte bei 85°C), Widerstandsänderungen < 1% nach 1000 h Auslagerung)
- Hohe Verlustleistungen

2.1.3.2 Auswahl und Charakterisierung der Rohstoffe (AP 2 und 4)

2.1.3.2.1 Ruße und Graphite

Als leitfähige Komponenten der Pasten sollen kostengünstige Ruße und Graphite eingesetzt werden. Diese wurden hinsichtlich ihrer Korngröße und –form sowie ihres Oxidationsverhaltens an Luft charakterisiert (Tabelle 1, Abbildung 1, Abbildung 2). Die Ruße haben eine kugelähnliche Form und sind teilweise granuliert, wie die FESEM-Aufnahme des Printex XE2 zeigt. Die spezifische Oberfläche der Ruße variiert zwischen 20 und 950 m²/g. Die Graphite haben eine blättchenförmige Form, die Länge und Breite solcher Graphitteilchen von Merck liegen zwischen 10 und 15 µm. Die thermogravimetrische Analyse der Karbone an Luft zeigt, dass sie bei Temperaturen zwischen 400 und 550°C zu oxidieren beginnen. Das Oxidationsende liegt zwischen 780 und 900°C. Für die Ruße beobachtet man auch schon unterhalb von 400°C geringe Masseverluste von ca. 1%.

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Ruße und Graphite

Ruß	Mittlere Primärteilchengröße (nm)	Spez. Oberfläche (m²/g)
Flammruß 101	95	20
Spezialschwarz 100	50	30
Spezialschwarz 6	17	300
Printex L6	18	265
Printex XE2	30	950
Graphit Merck		3
Edelpudergraphit 50058	4000 (d_{50})	
Kolloidgraphit 400191A	4000 (d_{50})	
Präzisionsgraphit 0…0,06	20000 (d_{50})	

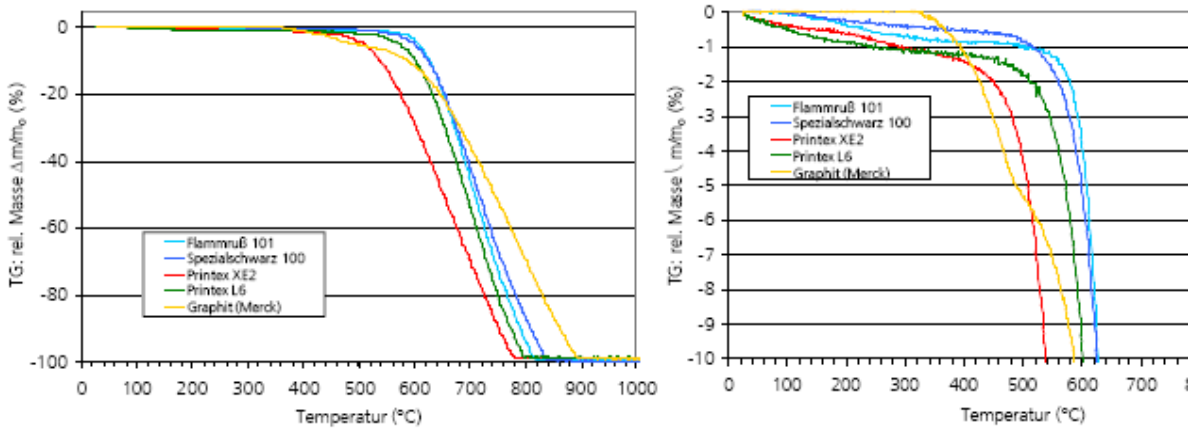


Abbildung 1: Oxidationsverhalten verschiedener Karbone

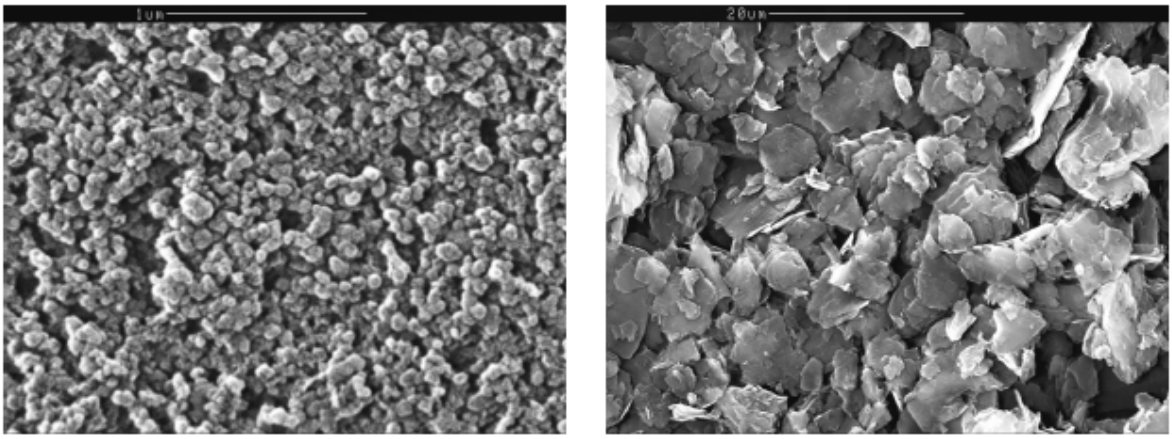


Abbildung 2: FESEM-Aufnahmen des Rußes Printex XE2 und des Graphits von Merck

2.1.3.2.2 Glas

Aus dem Oxidaionsverhalten der Karbone ergibt sich, dass ein Glas eingesetzt werden muss, dass möglichst niedrige Einbrenntemperaturen ermöglicht. Die Gläser sollen des Weiteren reduktionsstabil sein, sie dürfen also kein Blei- und /oder Wismutoxid enthalten. Diese Oxide würden die Oxidation der Karbone beschleunigen:

$3\ C + 2\ Bi_2O_3 \rightarrow \quad 4\ Bi + 3\ CO_2$

Es wurden deshalb Erdalkalioxid-Zinkoxid-Aluminoborosilikatgläser für diese Anwendung getestet. Drei Gläser dieses Systems mit unterschiedlichen Viskositäts-Temperaturverhalten wurden bewertet:

Glas A: einbrennbar bei 650°C, leicht kristallisierend

Glas B: einbrennbar bei 800°C, nicht kristallisierend

Glas C: einbrennbar bei 850°C, nicht kristallisierend

Als Kriterium für die mögliche Einbrenntemperatur wurden erhitzungsmikroskopische Untersuchungen herangezogen, die Gläser sollten

oberhalb einer Temperatur gebrannt werden, bei der der Sinterprozess des Glases abgeschlossen ist.

2.1.3.2.3 Organischer Druckträger

Der organische Druckträger ist eine viskose Flüssigkeit, mit deren Hilfe die Siebdruckeigenschaften (Strukturviskosität und Thixotropie) der Paste eingestellt werden. Für alle Untersuchungen wurde eine Lösung von 3,5 Ma% Ethylcellulose N50 in Terpineol verwendet, die bei 80°C hergestellt wurde. Der Druckträger soll bei den Prozessschritten Trocknen und Brennen vollständig aus der Schicht entfernt werden.

2.1.3.3 Herstellung der Pasten

Die Karbonkomponenten wurden intensiv mit dem Glaspulver in einer Mikroschnellmühle gemischt. Die Feststoffmischungen müssen danach in dem organischen Druckträger dispergiert werden. Dazu werden die Komponenten in einem Dissolver homogenisiert und anschließend erfolgt die Feindispergierung über ein Dreiwalzwerk. Mittels der Mahlfeinheit, die mit einem Grindometer gemessen wird, wird der Dispergiergrad der Paste bewertet.

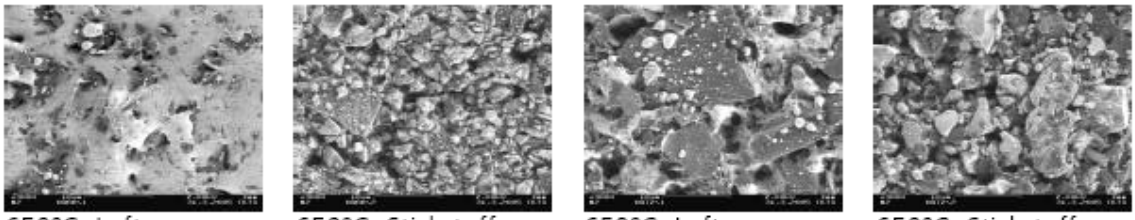
2.1.3.4 Siebdruck, Einbrand und Schichtcharakterisierung (AP 4, 6 und 7)

2.1.3.4.1 Siebdruck und Einbrand

Die Pasten wurden auf 96%ige Al2O3-Substrate gedruckt, nach Nivellierung der Schichten wurden diese 15 min bei 150°C getrocknet. Danach wurden sie gebrannt, einmal unter Stickstoff, um eine Oxidation der Karbone zu vermeiden, und zum anderen in Luft. Die Einbrände erfolgten in einem Durchlaufofen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Abbildung 3 zusammengefasst. Nach dem Einbrand der Schichten in Stickstoff ist das Glas und damit die Schicht nicht versintert, man erkennt in den FESEM-Aufnahmen noch die scharfkantigen Glasteilchen.
Die Schichten haften deshalb auch nicht auf der Keramik. Brennt man die Schichten unter Luft ein, dann erhält man bei Schichten mit den Gläsern B und C sehr hohe Widerstände, die außerhalb des Zielbereiches liegen. Offensichtlich wird ein Großteil des Rußes oxidiert und kann nicht zur Leitfähigkeit der Schicht beitragen. Für zwei Karbonkonzentrationen erhält man mit dem Glas A Flächenwiderstände von 30 kOhm/sq bzw. 237 Ohm/sq beim Lufteinbrand. Die Widerstandswerte für den Stickstoffeinbrand liegen etwas niedriger. Da das Glas beim Lufteinbrand besser versintert kann es zwischen den Karbonteilchen dünne Schichten bilden und so den Widerstand erhöhen. Es können aber auch Karbonverluste durch Oxidation auftreten.

Tabelle 2: Widerstandsschichten mit unterschiedlichen Gläsern

Glas	Einbrenn-temperatur (°C)	Stickstoffeinbrand	Lufteinbrand
A	650	Schichten nicht versintert, niederohmige Widerstände	Glas versintert, Widerstände im Zielbereich
B	800		Widerstände > 10^9 Ohm, Schicht teilweise entnetzt
C	850		



650°C, Luft
R = 30 kOhm/sq

650°C, Stickstoff
R = 2,3 kOhm/sq

650°C, Luft
R = 237 Ohm/sq

650°C, Stickstoff
R = 215 Ohm/sq

Abbildung 3: FESEM-Aufnahmen von Widerstandsoberflächen (Glas A)

2.1.3.4.2 Flächenwiderstand

Bei den in der Mikroelektronik eingesetzten RuO_2-Glas-Widerstandspasten kann man den Flächenwiderstand über das Verhältnis RuO_2 / Glas über sechs Größenordnungen einstellen (10 Ohm/sq bis 1 MOhm/sq). Für unterschiedliche Karbone wurden die sogenannten Verdünnungskurven aufgenommen (Abbildung 4). Bei niedrigeren Karbonkonzentration als im Bild gezeigt wurden Widerstände > 10_9 Ohm/sq gemessen, so dass es nicht möglich ist, höhere Flächenwiderstände über eine weitere Reduktion des Karbongehaltes der Schichten einzustellen. Man kann jedoch durch die Verwendung verschiedener Ruße und Graphite ca. fünf Größenordnungen des gewünschten Flächenwiderstandsbereiches abdecken.

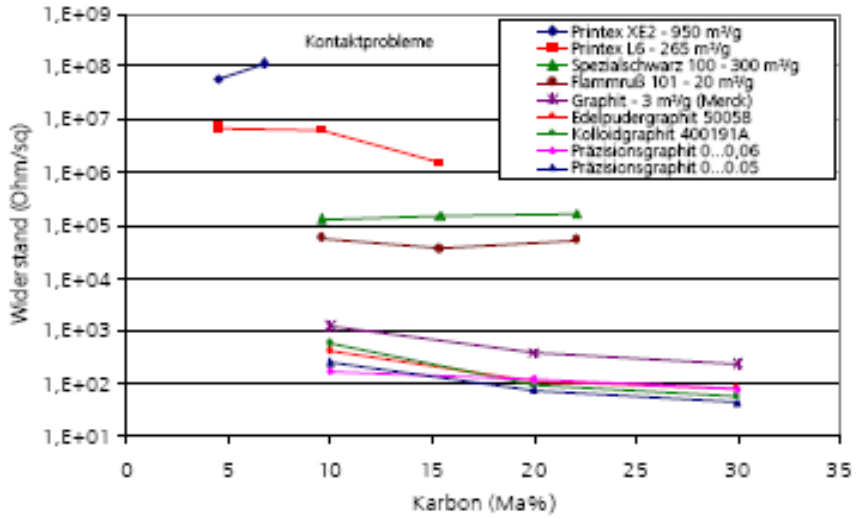


Abbildung 4: Verdünnungskurven für unterschiedliche Karbone mit dem Glas A

Während des Einbrandes der Karbon-Glasschichten soll die Ethylcellulose des organischen Druckträgers ausbrennen. Dazu sind oxidative Bedingungen erforderlich. In Gegenwart von Karbonmaterialien ist das nicht gegeben.
Die Mikroatmosphäre in der Widerstandsschicht hat reduzierende Eigenschaften, d.h. die Ethylcellulose crackt und es verbleiben Kohlenstoffrückstände von der Ethylcellulose im Widerstand. Es wurden deshalb die Schichten zweier Pasten A und B miteinander verglichen. Die Paste A entspricht der Standardzusammensetzung mit dem organischen Druckträger aus Ethylcellulose und Terpineol, die Paste B enthält nur Terpineol und keine Ethylcellulose und ist nur als Modellpaste verwendbar.
Der Glas- und Karbongehalt beider Pasten war gleich. In der Abbildung 5 sind die Widerstände für zwei unterschiedliche Kontakte (AgPd und Au) dargestellt. Die Schichten, die mit der ethylcellulosehaltigen Paste hergestellt wurden, haben einen etwa um den Faktor fünf geringeren Widerstand als die, die mit der ethylcellulosefreien Paste hergestellt wurden. Der Kohlenstoff, der beim Cracken der Ethylcellulose in der Schicht verbleibt, trägt deutlich zu deren Leitfähigkeit bei.
Die verwendeten Kontakte haben auch einen Einfluss auf den Widerstand, Goldkontakte führen zu niedrigeren Widerständen im Vergleich zu den silberhaltigen.

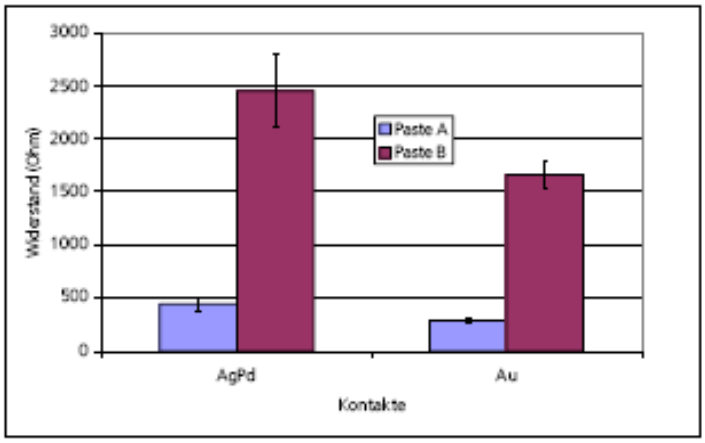


Abbildung 5: Widerstände unabgedeckter Schichten

2.1.3.4.3 Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Änderung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch dessen Temperaturkoeffizienten (TKR) ausgedrückt. Er berechnet sich aus den Widerständen R_{T1}, R_{T2} bei den Temperaturen T1 und T2 wie folgt: TKR ($10^{-6}K^{-1}$) = ($R_{T2} - R_{T1}$) / R_{T1} / (T2-T1)*10^6 Zweipunktmessungen (Widerstandsmessung bei zwei Temperaturen) ergaben relativ niedrige TKR-Werte.
Durch Messungen der Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen -55 und 150°C wurde beim ersten Messzyklus ein ungewöhnliches Verhalten analysiert (Abbildung 6).

Beim Aufheizen der unabgedeckten Widerstände von 25 auf 150°C steigt der Widerstand (positiver TKR), beim Abkühlen des Widerstandes steigt der Widerstand noch stärker an.
Bei weiteren Temperaturzyklen haben die R(T)-Kurven einen vergleichbaren, negativen Anstieg wie die erste Abkühlkurve. Bei jedem Temperaturzyklus nimmt der Widerstandswert zu. Gleiche Messungen an abgedeckten Schichten zeigen, dass der beim ersten Aufheizen beobachtete Kurvenverlauf weniger von dem abweicht, der bei Folgezyklen gemessen wurde. Aus diesen Kurven errechnen sich Temperaturkoeffizienten zwischen -600 und -900 ppm/K.
In der Abbildung 6 und Tabelle 3 ist das Verhalten von zwei repräsentativen Widerständen dargestellt, bei allen 24 Widerständen auf einem Substrat ist das ungewöhnliche Verhalten beim ersten Messzyklus qualitativ gleich, aber unterschiedlich stark ausgeprägt.

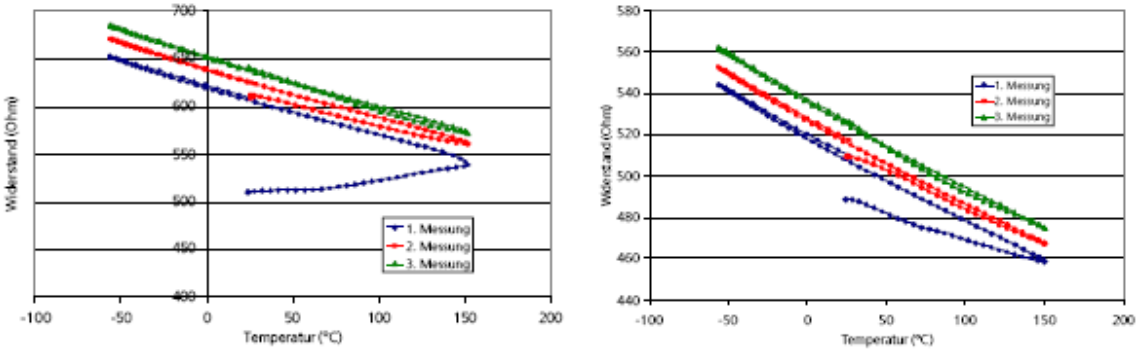


Abbildung 6: Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur (blau – erster Messzyklus, rot – zweiter Zyklus, grün – dritter Zyklus)

Tabelle 3: Temperaturkoeffizienten der Widerstände (2. Messzyklus)

Zustand	Heiß-TKR[1] (ppm/K)	Kalt-TKR[2] (ppm/K)
unabgedeckt -	-594	-895
Glasabdeckung	-664	-871

[1] 25…150°C, [2] -55 …25°C

2.1.3.4.4 Stabilität der Widerstandsschichten

Die Widerstandsänderungen von unabgedeckten Schichten nach Lagerung bei Raumtemperatur (200 h) betragen mehr als 10% (Abbildung 7). Um diese zu reduzieren, wurden die Schichten mit einer Glaspaste, die das Glas der Widerstandpaste enthält, abgedeckt. Die Abdeckung wurde gemeinsam mit der Widerstandsschicht gebrannt oder separat. Die größte Wirkung auf die Widerstandsänderung bei Auslagerung hat die Abdeckung, wenn sie auf den gebrannten Widerstand gedruckt und danach gebrannt wird, die Widerstandserhöhungen wurden etwa 2% (bei 200 h Lagerung) reduziert.
Eine geringere, stabilisierende Wirkung wurde beim gemeinsamen Brand beider Schichten erreicht.

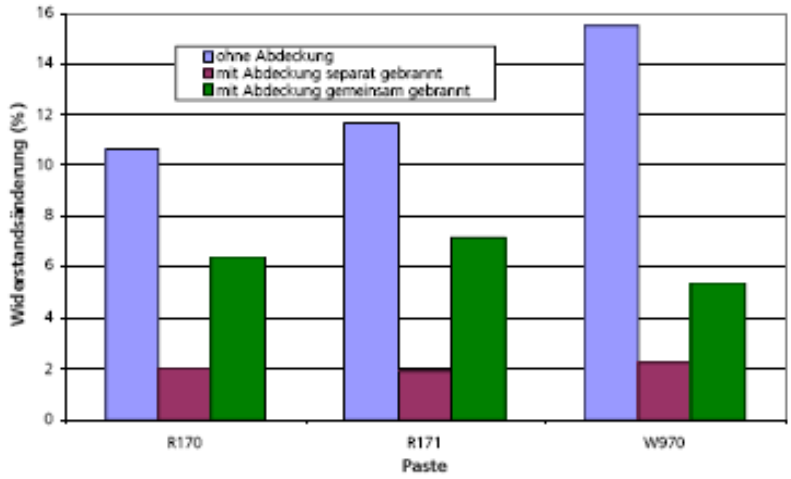


Abbildung 7: Widerstandsänderungen nach Lagerung bei Raumtemperatur (200 h)

Abbildung 8 zeigt die Oberfläche von zwei abgedeckten Widerstandschichten. Die Abdeckung ist relativ dicht, es ist jedoch möglich, dass durch noch vorhandene Mikroporen Feuchte in die Widerstandsschicht eindringt. Deshalb wurden die Widerstände ausgewählter Substrate mit einem Silikonharz zusätzlich
hydrophobiert.

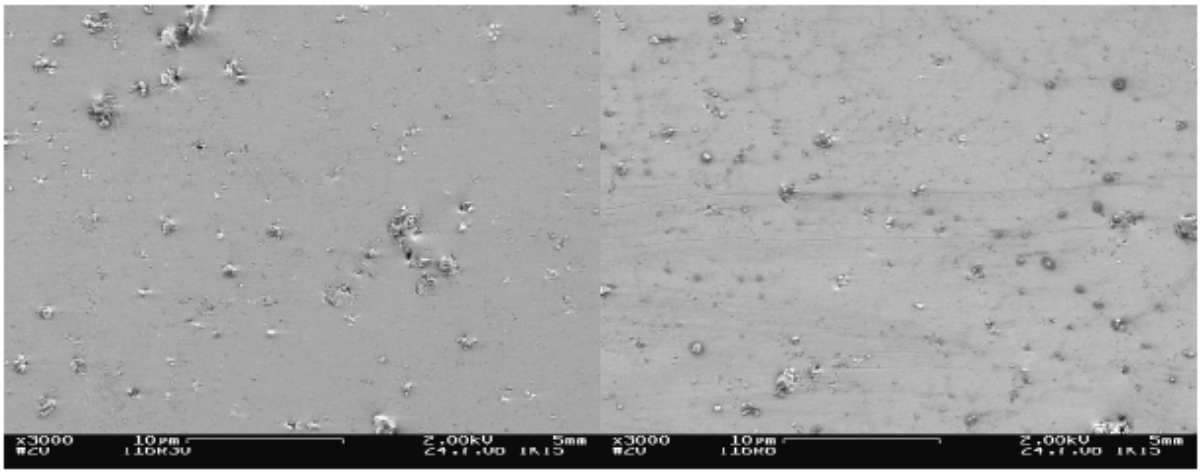


Abbildung 8: FESEM-Aufnahmen abgedeckter Widerstandsschichten

In der Abbildung 9 ist die Widerstandsänderung nach Lagerung bei Raumtemperatur von unterschiedlich abgedeckten Widerständen dargestellt. Man sieht wieder die positive Wirkung der Abdeckung, es wird aber keine weitere Stabilisierung der Widerstände durch eine zweite Abdeckung oder durch die Hydrophobierung erreicht.

Die Abbildung 10 soll deutlich machen, wie unterschiedlich sich die 24 Widerstände auf einem Substrat verhalten können, qualitativ zeigen sie gleiches Verhalten bei Lagerung bei Raumtemperatur, jedoch unterscheiden sie sich in den Absolutwerten der Widerstandserhöhung (von ca. 2,0 bis 7,5%). Die Widerstände steigen in den ersten Stunden der Auslagerung schnell an, später nehmen sie mit einem geringeren Anstieg weiter zu. Bei der Auslagerung vergleichbarer Wi-

derstände bei 150°C (Abbildung 11) sinken die Widerstände nach dem anfänglichen starken Anstieg stetig. ES treten wiederum große Unterschiede
zwischen den 24 Widerständen auf einem Substrat.

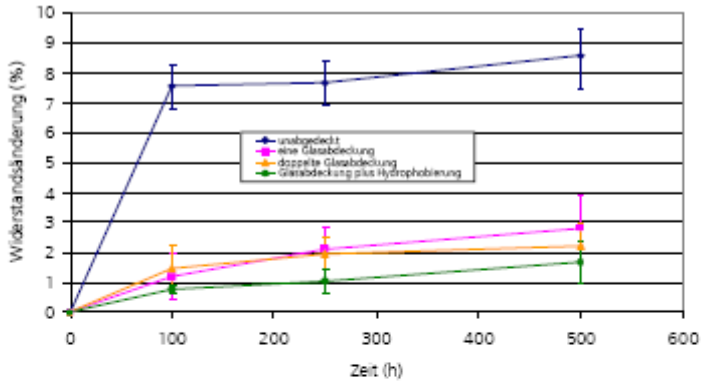


Abbildung 9: Widerstandsänderungen bei Lagerung bei Raumtemperatur von unterschiedlich abgedeckten Widerständen

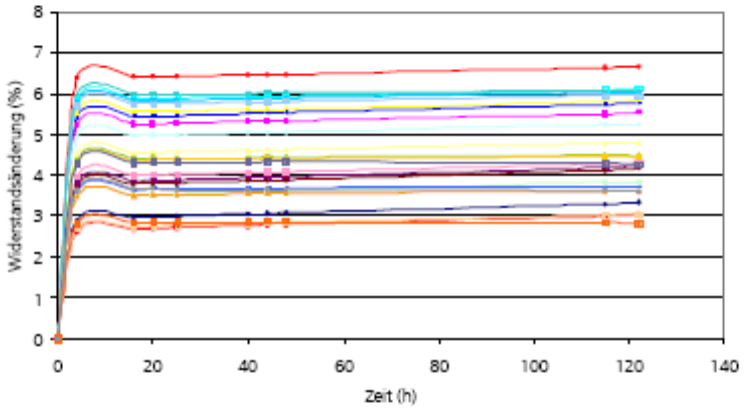


Abbildung 10: Widerstandsänderungen nach Lagerung bei Raumtemperatur von mit Glas abgedeckten und hydrophobierten Schichten

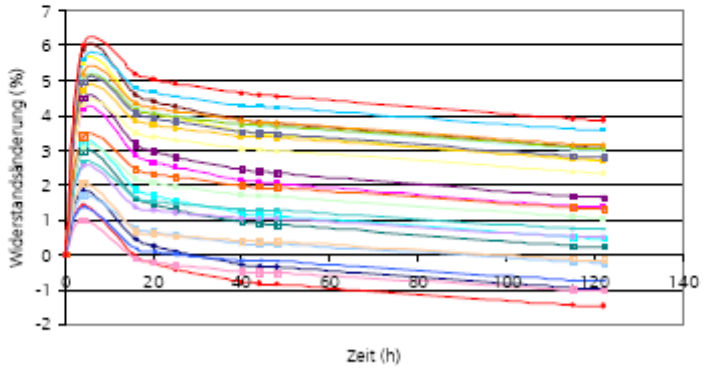


Abbildung 11: Widerstandsänderungen nach Lagerung bei 150°C von abgedeckten und hydrophobierten Schichten

2.1.3.5 Zusammemfassung und Diskussion der Ergebnisse

Es ist möglich mit verschiedenen Rußen und Graphiten glasgebundene Widerstände

mit Flächenwiderstände von 100 Ohm/sq bis 1 MOhm/sq herzustellen. Das Einbrennen der gedruckten Schichten kann (muss) in Luft erfolgen. Nur in Luft versintert das Glas der Widerstände und stellt damit eine Haftung zum Substrat her. Kohlenstoffreste vom Cracken der Ethylcellulose haben einen Anteil an der Leitfähigkeit der Schichten. Widerstände zeigen nach dem Brand starke Widerstandsanstiege (> 10%), die Driften setzen sich danach in geringerem Maße fort. Es wird kein stabiler Widerstandswert erreicht. Dadurch ist es erst nach dem ersten Widerstandsanstieg möglich, Temperaturkoeffizienten etwas zuverlässiger zu messen. Diese Messungen sind aber immer durch die stetige Änderung der Widerstände verfälscht. Die so abgeschätzten TKR-Werte sind stark negativ (-600 bis -900·$10^{-6}K^{-1}$).

Ein wesentlicher Mangel der entwickelten Karbon-Glaspasten sind die hohen und für die einzelnen Widerstände sehr unterschiedlichen Widerstandsdriften bei Lagerung (Raumtemperatur oder 150°C).

Die Abbildung 12 zeigt einen Querschnitt durch eine Widerstandsschicht. Folgende mögliche Wechselwirkungen müssen für die Widerstandsdriften betrachtet werden:

A: Reaktionen in der Widerstandsschicht

B: Reaktionen zwischen Widerstandsschicht und Substrat

C: Wechselwirkungen zwischen Widerstandsschicht und den Kontakten

D: Reaktionen mit Luftsauerstoff und Feuchte

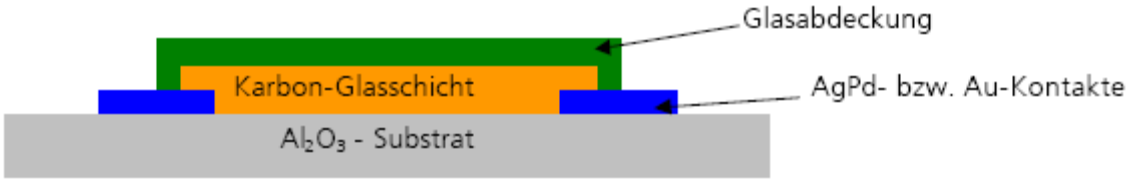


Abbildung 12: Querschnitt einer Karbon-Glasschicht

Unterschiedliche Kontakte (silberhaltige und Goldkontakte) beeinflussen die Widerstandsdrift nicht. Eine Glasabdeckung reduziert die Widerstandsdriften, aber auch bei abgedeckten Schichten werden noch stetige Widerstandsänderungen beobachtet. Chemische Wechselwirkungen zwischen Substrat und der Widerstandsschicht kann man ausschließen, hierfür sind die Lagertemperaturen viel zu gering. Daraus kann man folgern, dass die Widerstandsänderungen auf Relaxationsprozesse in der Widerstandsschicht selbst zurückzuführen sein müssen.

Aufgrund der Unterschiede im thermischen Dehnungsverhalten der Einzelkomponenten (Tabelle 4) ergibt sich, dass die Karbon-Glasschicht beim Abkühlen im Brennprozess (unterhalb der Erweichungstemperatur des Glases) unter Druckspannung, verursacht durch den hohen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates gerät. In der Schicht selbst steht der Graphit in der Glasmatrix unter noch stärkerer Druckspannung.

Tabelle 4: Thermische Ausdehnungskoeffizienten

Komponente	Thermischer Ausdehnungskoeffizient ($10^{-6}K^{-1}$)
Glas A	4,2 (20...300°C)
Graphit	2,0 (20°C)
96% Al_2O_3	6,8 (20...300°C)

Da das Glas den Graphit nur schlecht benetzt, wird bei Lagerung der Schichten diese Druckspannung langsam abgebaut. Das heißt, der Abstand zwischen den Graphitteilchen erhöht sich, was sicher durch die Gleiteigenschaften des Graphits begünstigt wird. Damit können sowohl die Widerstandserhöhungen bei Lagerung bei Raumtemperatur als auch das „anormale" Verhalten des Widerstandes beim ersten Hochheizen auf 150°C erklärt werden. Ebenso erklärt sich damit der Einfluss der Abdeckung auf die Widerstandsdriften. Die Abdeckung fixiert die Widerstandsschicht zusätzlich auf dem Substrat und „verlangsamt" damit die Relaxation. Eine Reduzierung der thermischen Dehnung des Glases bei gleichzeitiger Forderung, das Glas bei möglichst niedrigen Temperaturen zu brennen (650°C) ist aus wissenschaftlicher Sicht sehr schwer machbar. Das IKTS beschäftigt sich mit dieser Fragestellung im Zusammenhang mit anderen Anwendungen, es steht aber noch kein geeignetes Glas zur Verfügung.

2.1.4 Entwicklung von Karbon-Polymerpasten

2.1.4.1 Festlegen der Anwendungsbedingungen (AP 1)

Carbon-Polymerpasten sollen als Heizpaste auf Polymer-Substrate aufgebracht werden. Das angestrebte Anwendungsgebiet bezieht sich auf Raumheizung in Wohnräumen. Dabei werden folgende Bedingungen an die Paste bzw. fertige Schicht gestellt:

Verdruckbarkeit: strukturviskos, thixotrop, gutes Nivellierverhalten

Spezifischer Widerstand der gehärteten Schicht: $R \leq 50$ Ohm/sq

Temperaturkoeffizient: TKR > 0 · 10-6/K bzw. zwischen 1000 und 2500 · 10-6/K

Arbeitstemperatur: TEinsatz = 130 °C

Trägermaterial: Durobest 180 / Durobest 200

2.1.4.2 Auswahl und Charakterisierung der Rohstoffe (AP 2 und 4)

Bei der Auswahl des Polymers wurden verschiedene Materialien in Betracht gezogen:

Silikonharze – Silres REN 50 (Wacker Silicones)

Epoxidharze – Structalit (Panacol-Elosol)

Phenolharze – BKS2610 (ASK-Chemical)

Die wesentlichen Eigenschaften der Polymerlösungen und der ausgehärteten Schichten sind in Tabelle 1-1 zusammengefasst.

Tabelle 0-14: Relevante Eigenschaften der verwendeten Polymere

Polymer	**Härtungsbedinungen**	**Harzeigenschaften**	**Polymereigenschaften**
Silres REN 50 – Silikonharz	- thermisch vernetzend - optimal: 60 Min. bei 200°C	□□= 135-185 mm²/s FstG des Polymers (200°C / 1h) = 50 ± 1 % Flammpunkt des Lösungsmittels = 25 °C	- temperaturstabil bis 650 °C ohne Haftungsverlust - hydrophob
Structalit – 1K-Epoxidharz	- thermisch vernetzend - optimal: 15 Min. bei 150°C	□ = 22000 mPa*s (25°C) Flammpunkt des Lösungsmittels = >100 °C	- temperaturstabil bis 200 °C - gute Haftung - hohe Härte
GP **Phenolic** Resin BKS2610 – Phenolharz	- thermisch vernetzend - optimal: 15 Min. bei 210°C	□ = 700-1500 mPa*s FstG des Polymers = 48-52 % Flammpunkt des Lösungsmittels = 35°C	- Chemikalienbeständig - gute Haftung - mäßig elastisch

Am Beispiel des Phenolharzes BKS2610 wurde die Stabilität des Harzes bei verschiedenen Temperaturen im Trockenschrank bestimmt, um die optimalen Härtungsbedingungen zu ermitteln. Dazu wurde das reine Polymer auf eine Al_2O_3-Substrat aufgebracht, gehärtet und ausgelagert (Tabelle 0-15). Bei Temperaturen ab 180 °C zeigt sich schon nach wenigen Stunden eine signifikante Farbänderung und das Polymer löst sich flächig vom Substrat. Die Farbänderung ins Schwarze deutet auf eine Verkohlung des Polymers hin. Bei 130 °C verändert sich die Farbe innerhalb der ersten 100 h nur wenig, aber auch dann kommt es zu einer braun-schwarzen Verfärbung. Nach 1000 h Auslagerung ist die Schicht ebenfalls schwarz, zeigt jedoch keine Ablösung vom Substrat. Demnach sollte die Aushärtungszeit bei Temperaturen von mehr als 200 °C nicht länger als 15 Min. betragen. Bei längeren Aushärtungszeiten kommt es sonst zu einem Haftungsverlust. Bei der Anwendungstemperatur (130 °C) wurde kein Haftungsverlust bis zu 1000 h Auslagerungsdauer festgestellt. Der Einfluss der Verkohlung der Schicht auf den spezifischen Widerstand muss untersucht werden.

Tabelle 0-15: Stabilität des Phenolharzes bei verschiedenen Temperaturen

130 °C	**180 °C**	**215 °C**	**250 °C**
Hellgelb, breitgelaufen Durchscheinend – **15 min**	Hellgelb, breitgelaufen Durchscheinend – **15 min**	Bernsteinfarbend, folienartig vom Substrat abgesprungen, durchscheinend – **15 min**	Rehbraun, folienartig vom Substrat abgesprungen leicht zusammengerollt, durchscheinend – **15 min**
Dunkelgelb nicht abgesprungen Durchscheinend – **60 min**	Orange Blasig Durchscheinend – **60 min**	Braun, zusammengerollt, durchscheinen– **45 min**	Dunkelbraun, mehr zusammengerollt, durchscheinend – **45 min**
Dunkelgelb nicht abgesprungen Durchscheinend – **2 h**	Braun Fläche abgelöst, zusammengerollt – **2 h**	Dunkelbraun, stärker zusammengerollt durchscheinend – **1 h 45min**	Schwarzbraun, Stücken sehr gerollt – **1h 45min**
Dunkelgelb nicht abgesprungen Durchscheinend – **4 h**	Dunkelbraun stark gerollt – **4 h**	Schwarzbraun, stärker zusammengerollt durchscheinend – **3 h 45min**	
Dunkelgelb nicht abgesprungen Durchscheinend – **10 h**	Schwarzbraun stark zusammengerollt, – **10 h**		
Dunkelbraun durchscheinend Nicht zusammengerollt – **100 h**			
Schwarzbraun Nicht zusammengerollt – **1000 h**			

Als leitfähige Komponente in den Schichten sollen verschiedene Modifikationen des Kohlenstoffs zum Einsatz kommen. Zu Auswahl standen Graphite und Ruße unterschiedlicher Korngröße und spezifischen Oberfläche, sowie deren Mischungen. Die eingesetzten Materialien und deren Eigenschaften sind in Tabelle 0-16 dargestellt.

Tabelle 0-16: Eigenschaften ausgewählter Ruße und Graphite

Material	**Reinheit**	**BET**	**Mittlere Korngröße**	**Leitfähigkeit / elektr. Widerstand**
Acetylenruß P200 hv	> 99,5 %	70 m²/g		0,03-0,04 Ohm*cm
Acetylenruß P80 v	> 99,5 %	70 m²/g		0,04-0,05 Ohm*cm
Acetylenruß P50 uv	> 99,5 %	70 m²/g		ca. 0,07 Ohm*cm
Printex XE2		910 m²/g	Mittlere Primärteilchengröße 30 nm	
Printex A		45 m²/g	Mittlere Primärteilchengröße 41 nm	
Printex L6		250 m²/g	Mittlere Primärteilchengröße 18 nm	
Printex G		30 m²/g		
Flammruß 101				
Graphit Merck		10,5 m²/g	D_{50} ca. 9-10 µm	
Edelpudergraphit 50058	Ca. 95 %		20 bis 200 µm D_{50} ca. 4 µm	
Präzisionsgraphit 0-0,05 mm	Ca. 99,8 %		D_{50} ca. 20 µm	
Kolloidgraphit 40019/A	Ca. 99,8 %		3 bis 15 µm D_{50} ca. 4 µm	
Präzisionsgraphit 0-0,06/S mm	Ca. 99,8 %	9,2 m²/g	20 bis 200 µm D_{50} ca. 20 µm	
Timrex KS4	Ca. 99,8 %	26 m²/g	D_{90} < 5 µm	
Remacon GS 6			D_{50} 4 µm	
Remacon GS12			D_{50} 6,5 µm	

Messungen der intrinsischen Leitfähigkeit der Carbon-Werkstoffe waren nicht möglich, da keine binderfreien massiven Probenkörper mit ausreichender Eigenfestigkeit hergestellt werden konnten.

2.1.4.3 Herstellen der Mischungen (Pasten) (AP 3)

Statistische Versuchsreihen wurden erstellt und bearbeitet, um den Einfluss der verschiedenen Ruß-Graphitkombinationen auf die Pasten- und Schichteigenschaften zu evaluieren. Die Herstellung der Pasten erfolgt mit dem Spatel in der Petrieschale. Eine Homogenisierung wurde durch einen Walzprozess mit einem Dreiwalzwerk erreicht. Als Lösungsmittel kamen Butylcarbitol und Terpineol zum Einsatz. Das Volumenverhältnis der Feststoffkomponenten variiert in Abhängigkeit der Eigenschaften der einzelnen Ruße und Graphite sowie den Eigenschaften des eingesetzten Polymers. Die maximal erreichten Füllgrade, bei gleichzeitig guter Verdruckbarkeit der Polymerpasten liegt bei 60 ma%.

2.1.4.4 Siebdruck und Schichtcharakterisierung (AP 4, AP 6 und 7)

Die Ausbildung eines leitfähigen Netzwerkes aus den Carbon-Phasen in Polymerpasten erfolgt über direkte Berührung der Partikel, wobei diese über das ausgehärtete Polymer fixiert werden.

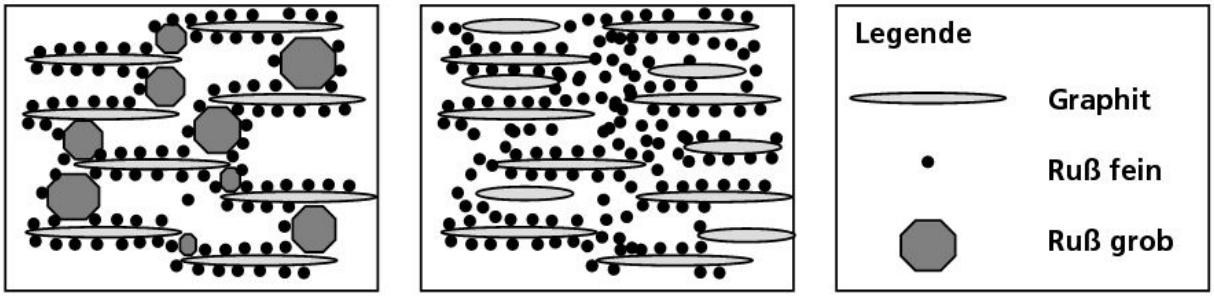


Abbildung 0-12: Kontaktausbildung in Polymerpasten

Abbildung 0-12 zeigt mögliche Kontaktausbildungsmechanismen für bimodale bzw. multimodale Korngrößenverteilungen. Im Fall der Kohlenstoffpolymerpasten können hier feine oder Kombinationen aus feinen und groben Rußpartikeln eingesetzt werden, welche die Anzahl der Kontakte zwischen den plättchenförmigen Graphitkörnern erhöhen sollen. Damit die Mischungen von Ruß und Graphit zu optimalen Leitfähigkeiten führen, wurden statistische Versuchspläne (kurz: DoE) angewendet. Bei einem solchen statistischen Versuchsplan können die linearen und die quadratischen Einflüsse, sowie die Wechselwirkungen von Faktoren (z.B. Anteile Graphit bzw. Ruß) auf die Pasten- bzw. Schichteigenschaften untersucht werden. Dazu werden mögliche Grenzen für die Faktoren definiert, d.h. für die Kohlenstoffpolymerpasten der Volumenanteil an Ruß bzw. Graphit in der Paste. Für die zu untersuchenden Eigenschaften werden dann die Regressionskoeffizienten nach folgender Formel bestimmt:

$$Eigenschaften = C + K_1 * A + K_2 * B + K_3 * AA + K_4 * BB + K_5 * AB \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Die mathematische Auswertung der Ergebnisse errechnet u.a. einen Irrtumswahrscheinlichkeit *p*. Diese gibt an, ob ein signifikanter Einfluss eines untersuchten Faktors vorhanden ist. Basierend auf diesem Prinzip wurden die Einflüsse verschiedener Kohlenstoff-Materialien sowie auch metallischer Komponenten, allein bzw. auch in Kombinationen, auf die elektrischen Eigenschaften der Carbon-Polymerpasten untersucht.

2.1.4.4.1 Pasten mit Silikonharzen

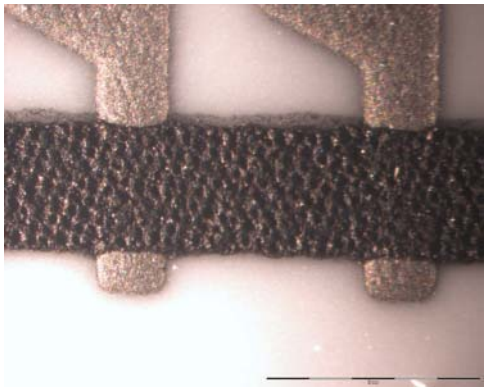
Es wurden zunächst Pastenreihen mit Silikonharz hergestellt. Tabelle 0-17 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuchspläne und die dabei erzielten Ergebnisse.

Tabelle 0-17: Übersicht der Eigenschaften für verschiedene Versuchspläne mit Silres REN

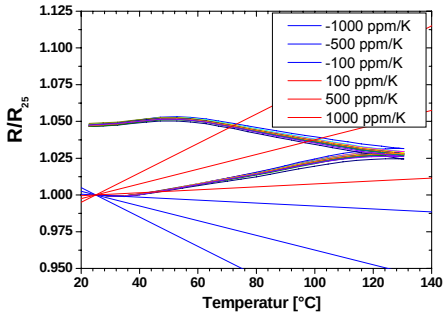
Eigenschaft / DOE	Verdruckbarkeit	Haftung	Schichtdicke gehärtet	Widerstand $R_{n,sq}$(15 µm)	Temperatur Koeffizient	Oberfläche
Printex XE2	Gut	Kein Material-	15-18 µm	100 mΩ/sq –	1000 – 3000	Siebstruktur,

Ag-Flakes		übertrag		300 Ω/sq	10^{-6}/K	aufgeplatzte Blasen
Printes XE2 Graphit	Gut bis befriedigend, da Lösungsmittel ausläuft und Paste spritzt	Oberflächiger Material-übertrag bis vollst. Material-übertrag	15-30 µm	76 – 200 Ω/sq	-450 – 600 10^{-6}/K	Starke Siebstruktur, Löcher, ausfließen des Lsgm.
Ag-Flakes Graphit	Gut	Kein Material-übertrag	18-27 µm	1 Ω/sq – mehrere GΩ/sq	> 6000 10^{-6}/K	Keine Siebstruktur, aber raue Oberfläche (grobe Körner)
Printex XE2 Glimmer Quarz	Befriedigend, Paste nivelliert nicht	Kein bis geringer oberflächiger Material-übertrag	20-50 µm	1,5 – 50 k Ω/sq	-700 bis -100 10^{-6}/K	Starke Siebstruktur, Löcher, Gräben
Graphit Printex L6 Flammruß	Gut	geringer oberflächiger Material-übertrag	17-22 µm	500 Ω/sq – 7 k Ω/sq	> 6000 10^{-6}/K	Unregelmäßige Oberfläche, körnig, ausfließen des Lsgm.
Graphit Printex G	Gut bis befriedigend	geringer oberflächiger Material-übertrag	20-26 µm	160 – 1000 Ω/sq	> 3000 10^{-6}/K	Leichte Siebstruktur, unregelmäßige Oberfläche
Graphit Printex G Al2O3	Gut	?	20-21 µm	120 – 160 Ω/sq	4000 bis 5000 10^{-6}/K	Rau, leichte Siebstruktur
Graphit-50058 Ruß-P80v	Gut	geringer oberflächiger Material-übertrag	23-26 µm	1 – 3,5 k Ω/sq	> 5000 10^{-6}/K	Siebstruktur, Blasen
Printex G Ag-beschichtetes Glas	Gut	Kein bis geringer oberflächiger Material-übertrag	35-60 µm	2 Ω/sq – 7 k Ω/sq	> 2500 10^{-6}/K	Leichte Siebstruktur, Blasen

Als Referenzsystem wurde der Versuchsplan mit einer Ruß (Printex XE2)-Ag-Flake Mischung durchgeführt. Hier konnten die geforderten Eigenschaften (R< 50 □/sq, große positive TKR-Werte, gute Verdruckbarkeit, gute Haftfestigkeit) problemlos erzielt werden. Da Silber in den Pasten nicht eingesetzt werden sollte, wurde dieses durch Graphit ausgetauscht. Die Versuchsreihe mit Graphit und Printex XE2 zeigte deutlich höhere Widerstandwerte zwischen 76 und 200 Ohm/sq normiert auf eine Schichtdicke von 15 µm. Die TKR-Werte lagen zwischen -450 und 600 10-6/K. Das Aussehen der Schicht und die mechanischen Eigenschaften konnten noch nicht optimiert werden. So zeigen die Schichten im Allgemeinen eine starke Siebstruktur (Abbildung 0-13 (A)) und auch die Haftfestigkeit, die mittels eines TESA-Band Tests bewertet wurde, ist unzureichend. Ein weiteres Problem stellt, die bei den R-T-Kurven beobachteten Hysteresen da (Abbildung 0-13 (B)).



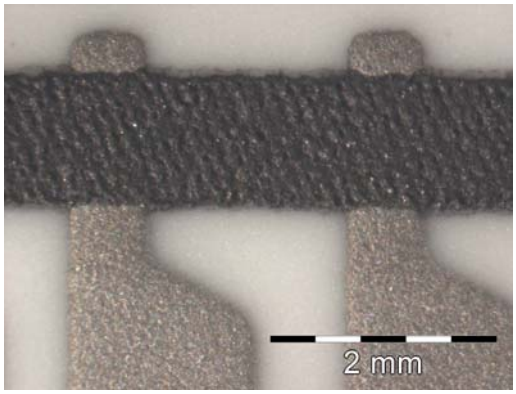
(A)



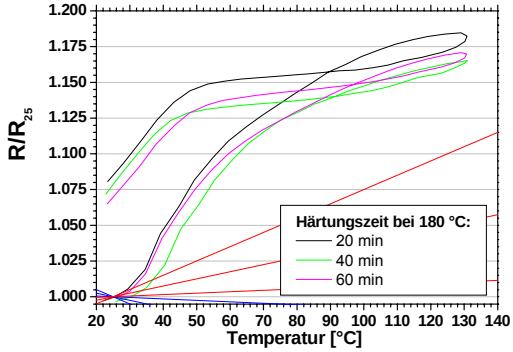
(B)

Abbildung 0-13: (A) Graphit-Printex XE2-Silres REN-Schicht; (B) *R-T*-Kurve mit Hysterese

Die unzureichende Haftfestigkeit kann auf zu hohe Füllgrade der Pasten zurückgeführt werden. Daher wurde in einer weiteren Versuchsreihe neue Ruße (Flammruß 101 und Printex L6) mit deutlich kleineren spezifischen Oberflächen im Vergleich zu Printex XE2 untersucht. Aufgrund dieser kleineren spezifischen Oberflächen der Ruße konnten höhere Füllgrade und eine bessere Verdruckbarkeit erreicht werden und somit deutlich bessere Schichtoberflächen (Abbildung 0-14 (A)). Die Auswertung des statistischen Versuchsplans zeigte, das Printex L6 kaum einen Einfluss auf den Widerstand und den TKR-Wert ausübt, daher wurden weitere Pasten mit Flammruß101 und Graphit als leitfähige Komponenten hergestellt. Ein Widerstand von 150 Ohm/sq konnte erreicht werden. Die TKR-Werte waren stark positiv (> 3000 10-6/K). Die R-T-Kurven zeigen eine starke Hysterese, die auch durch verlängerte Härtungszeiten bis zu 60 Min. nur minimal verringert werden konnte (Abbildung 0-14 (B)). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass das Hystereseverhalten auf intrinsische Polymereigenschaften zurückzuführen ist und nicht auf dessen Härtungs- bzw. Vernetzungszustand.



(A)



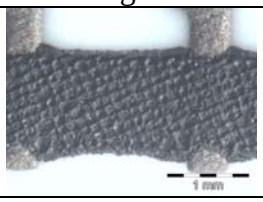
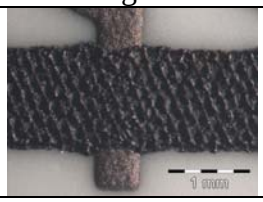
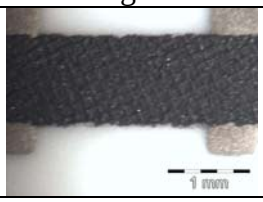
(B)

Abbildung 0-14: (A) Schicht mit Silres REN (Kohlenstoffbestandteile: Graphit, Flammruß101); (B) Vergleich *R-T*-Kurven von Schichten mit unterschiedlichen Härtungszeiten

Ein wesentliches Problem bei den auf Silikonharz basierenden Pasten stellte eine zum Teil unzureichende Haftfestigkeit der gehärteten Schichten auf den Substraten dar sowie eine stark ausgeprägte Siebstruktur, aufgrund einer geringen Nivellierung der Pasten nach dem Druckvorgang. Beides ist auf zu hohe Füllgrade der Pasten zurückzuführen. Um diese Eigenschaften zu verbessern, wurden verschiedene Einflussfaktoren (Einsatz von Tensiden, Einfluss der spezifischen

Oberfläche, Einsatz von Füllmaterialien wie z.B. Al2O3 und Talk) untersucht. Zur Optimierung des Druckverhaltens wurde eine Reihe verschiedener Ruß und Graphite mit unterschiedlichen Korngrößen und BET-Oberflächen in Modellpasten mit gleichem Volumenverhältnis eingesetzt. Direkte Vergleiche der erreichten Widerstandswerte bei gleichem Feststoffgehalt zeigten, mit welchen Mischungen man den Widerstand erfolgreich auf den gewünschten Bereich einstellen konnte, ohne dabei den Feststoffgehalt zu erhöhen und somit das Druckverhalten zu verbessern. Die besten Zusammensetzungen wurden zu Großchargen verarbeitet, deren charakteristischen Eigenschaften in Tabelle 0-18 zusammengefasst sind.

Tabelle 0-18: Datenblätter für Kohlenstoffpolymerpasten mit Silres REN

Eigenschaften	LKS 0721 E01	LKS 0721 E02	LKS 0718 E01
Mischung	Graphit + Printex G	Graphit + Printex G	Graphit + P80v
gehärtete Dicke	20 ± 1,5 µm	20,4 ± 1,1 µm	25,6 ± 1,3 µm
Widerstand[1]	110 Ohm/sq	125 Ohm/sq	76 Ohm/sq
Variationskoeffizient	3 - 4 %	3 - 5 %	3 - 4 %
Temperaturkoeffizient der Widerstandes[2]	4500 10^{-6}/K	5200 10^{-6}/K	1800 10^{-6}/K
Haftfestigkeit[3]	Gut, leichter Materialübertrag	Gut, leichter Materialübertrag	Gut, leichter Materialübertrag
Bild			

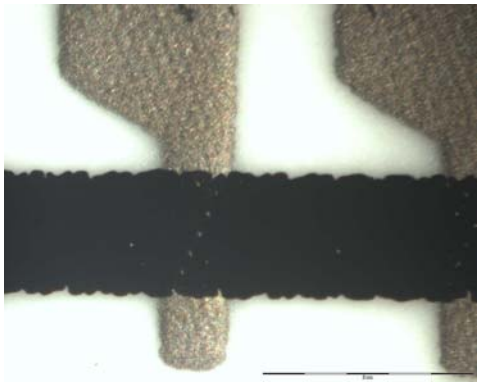
[1] Widerstandsbreite: 1 mm, Widerstandslänge: 2 mm

[2] 30…100°C

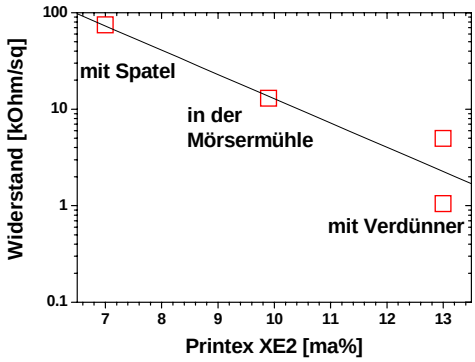
[3] TESA-Band Test

2.1.4.4.2 Pasten mit Epoxidharzen

Vorversuche mit Structalit und dem Ruß Printex XE2 zeigen, dass mit diesem Epoxidharz keine sehr hohen Füllgrade erreicht werden können. Die ermittelten Widerstandwerte im kOhm-Bereich (Abbildung 0-15 (B)) unterstreichen diese Vermutung. Die Oberflächen der ausgehärteten Pasten waren glatt und zeigten mit zunehmendem Feststoffgehalt eine leichte Siebstruktur (Abbildung 0-15 (A)). Die mit Terpineol und Butylcarbitol verdünnten Pasten zeigten schlechte Haftfestigkeiten.



(A)



(B)

Abbildung 0-15: (A) Printex XE2-Structalit-Schicht; (B) Widerstand in Abhängigkeit vom Anteil Printex XE2

Der Einsatz eines geeigneten Lösungsmittels und die Durchführung eines statistischen Versuchsplans (ähnlich dem mit Silres REN) sollten die Eignung von Structalit als mögliches Polymer einschätzen. Die erreichten Ergebnisse sind im Vergleich in Tabelle 0-19 dargestellt.

Tabelle 0-19:

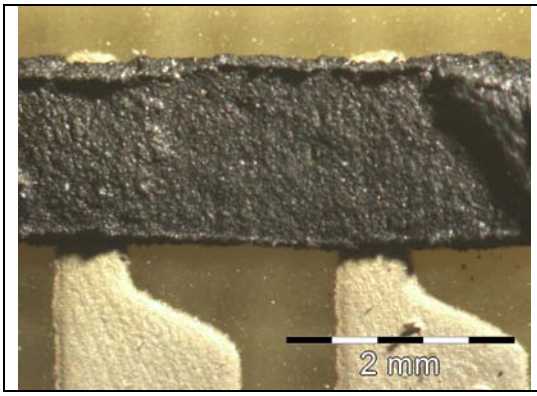
Eigensch. / DOE	Verdruckbarkeit	Haftung	Schichtdicke gehärtet	Widerstand $R_{n,sq}$(15 µm)	Temperatur Koeffizient	Oberfläche
Printex XE 2 Graphit Structalit	schlecht, Paste spritzt, Bildung eines Films	kein bis vollständiger Material-übertrag	20-35 µm	110 – 600 Ω/sq	-700 – -50 10^{-6}/K	Unregelmäßige Struktur, Siebstruktur, auslaufen des Verdünners
Printex XE2 Graphit SilresREN	gut bis befriedigend, da Lösungs-mittel ausläuft und Paste spritzt	Oberflächiger Material-übertrag bis vollst. Material-übertrag	15-30 µm	76 – 200 Ω/sq	-450 – 600 10^{-6}/K	Starke Siebstruktur, Löcher, ausfließen des Lsgm.

Der Vergleich der Eigenschaften von Polymerpasten mit Epoxidharz (Structalit) und Silikonharz (Silres REN) zeigt die besseren Ergebnisse bei den Pasten mit dem Silikonharz. Die erreichten Widerstände und TKR-Werte liegen für beide Pastenserien in ähnlichen Bereichen. Die Verdruckbarkeit der Epoxidharzbasierten Pasten und die Haftfestigkeit der ausgehärteten Schichten zeigen deutlich schlechtere Eigenschaften als vergleichbare Silikonharzbasierte Pasten. Das hier eingesetzte Epoxidharz wurde dementsprechend für weitere Untersuchungen nicht mehr eingesetzt.

2.1.4.4.3 Pasten mit Phenolharzen

Für erste Tests wurde ein kommerziell erhältliches, industrielles Harz mit einem niedrig siedenden Lösungsmittel eingesetzt, um das Benetzungsverhalten zum Karbonmaterial zu bewerten. Es wurde zunächst nur der Graphit der Firma Merck als Leitphase eingesetzt. Mit diesem konnten Füllgrade von 35,5 ma% erreicht werden. Das Ergebnis spricht für ein gutes Benetzungsverhalten von Phenolharz mit Graphit. Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Abbildung 0-16 zusammengefasst. Die gemessenen Widerstände lagen bei 230 Ohm/sq bezogen auf eine mittlere Schichtdicke von 20 µm. Auch die Haftfestigkeiten der Schichten waren gut. Daraufhin wurde

eine Harzlösung hergestellt, die auf einem hoch siedenden Lösungsmittel basiert. Somit ist die Siebdruckfähigkeit der Polymerlösung gewährleistet.



Graphit Merck

Widerstand: l = 2 mm, b = 1,58 mm
R_{sq} = 54 Ohm/sq bei 86 µm Schichtdicke
$R_{sq,20\mu m}$ = 230 Ohm

Abbildung 0-16: Eigenschaften Phenolharzpasten (Vorversuche)

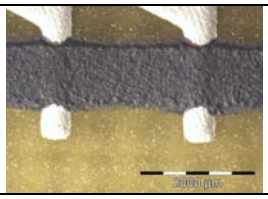
Mit der modifizierten Phenolharzlösung wurde ein statistischer Versuchsplan unter Verwendung von Ruß (P80v) und Graphit (Merck) als leitfähige Phasen aufgestellt. Auch hier zeigten sich gute Benetzungseigenschaften, da Feststoffgehalte von mehr als 50 ma% erreicht werden konnten. Tabelle 1-7 vergleicht zwei DoEs mit Phenolharzbasierten bzw. Silikonharzbasierten Pastenserien.

Tabelle 0-20: Vergleich der Ergebnisse aus ähnlichen DoEs mit Phenolharz und Silikonharz als Polymerphase

Eigenschaft / DOE	Verdruckbarkeit	Haftung	Schichtdicke gehärtet	Widerstand $R_{n,sq}$(25 µm)	Temperatur Koeffizient	Oberfläche
Graphit Ruß-P80v Phenolharz	Sehr gut	Kein bis geringer oberflächiger Material-übertrag	15-30 µm	55 – 160 Ω/sq	< -500 10^{-6}/K	Raue, tw. leichte Siebstruktur
Graphit Printex XE2 SilresREN	Gut bis befriedigend, da Lösungs-mittel ausläuft und Paste spritzt	Oberflächiger Material-übertrag bis vollst. Material-übertrag	15-30 µm	55 – 120 Ω/sq	-450 – 600 10^{-6}/K	Starke Siebstruktur, Löcher, ausfließen des Lsgm.

Der direkte Vergleich der beiden Pastenreihen zeigt für die elektrischen Eigenschaften ähnliche Ergebnisse. Unterschiede sind bei der Verdruckbarkeit, der Haftfestigkeit und der gehärteten Oberfläche zu finden. Bei diesen Eigenschaften konnten deutlich bessere Ergebnisse für die Phenolharzpasten erzielt werden. Die gedruckten Schichten zeigen bei diesen Pasten keine Siebstruktur oder Gräben, haben aber eine raue Oberfläche. Die Haftfestigkeit der Schichten ist sehr gut. Geeignete Zusammensetzungen wurden zu Großchargen verarbeitet, deren charakteristischen Eigenschaften in Tabelle 1-8 zusammengefasst sind.

Tabelle 0-21: Datenblätter von Karbon-Polymerpasten mit Phenolharz

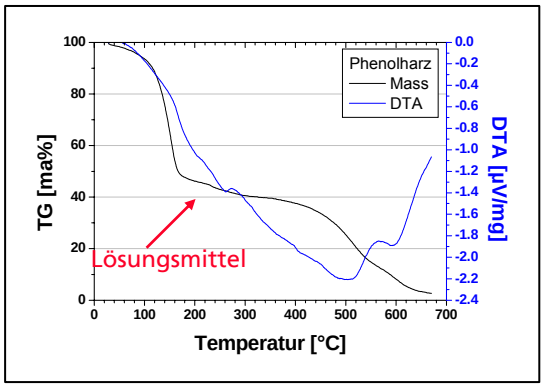
Eigenschaften	LKS 0814 E01		
Mischung	Graphit und Ruß P80v		
Gehärtete Dicke	30,1 ± 2,6 µm		
Widerstand[1]	37 Ohm/Sq		
Variationskoeffizient	4 %		
Temperaturkoeffizient der Widerstandes[2]	- 800 10^{-6}/K		
Haftfestigkeit[3]	Gut		
Bild			

[1] Widerstandsbreite: 1 mm, Widerstandslänge: 2 mm

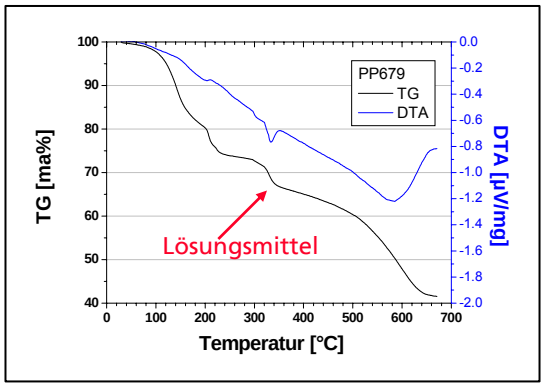
[2] 30…100°C

[3] TESA-Band Test

Die pure Phenolharzlösung und eine Karbon-Phenolharzpaste wurden auf ihr Zersetzungsverhalten mittels Thermogravimetrie (TG) untersucht (Abbildung 0-17).



(A)



(B)

Abbildung 0-17: TG-Untersuchungen an Phenolharz (A) und Karbon-Polymerpaste (B)

Der Kurvenverlauf der TG-Kurve zeigt deutlich, bei welcher Temperatur das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Für die gefüllte Paste verschiebt sich dieser Punkt von 200 °C auf 340 °C uns somit zu deutlich zu höheren Temperaturen. Eine Ursache für dieses Verhalten kann eine Adsorption des Lösungsmittels an die Oberflächen der Kohlenstoffpartikel sein. Vor allem die hohen spezifischen Oberflächen der eingesetzten Ruße können zu einer starken Adsorption des Lösungsmittels führen. Diese Temperaturverschiebung muss beim Trocknen der Schicht beachtet werden. Durch längere Trocknungszeiten bei niedrigeren Temperaturen kann das Verhalten des Lösungsmittels in der Paste verändert werden.

2.1.4.5 Stabilität der Widerstände

Die Stabilität der Widerstände der gehärteten Karbon-Polymerpasten wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Zum einen wurden Auslagerungsversuche bei verschiedenen Temperaturen (RT, 80 °C, 100 °C, 130 °C und 150 °C) durchgeführt. Zum anderen wurden Proben bei 85 % rel. Feuchte und 85 °C ausgelagert. Um den Einfluss verschiedener Abdeckungen zu evaluieren wurde eine Auswahl an geeigneten Polymeren getroffen. Eine Übersicht der untersuchten Proben ist in Tabelle 0-22 dargestellt.

Tabelle 0-22: Matrix Abdeckung und Auslagerung der untersuchten Widerstandspasten

Abdeckung / Auslagerung	Ohne Abdeckung	DC 866 (Silikonharz)	Lötstopplack (Epoxid)	Silikonlack	Nanolack
Raumtemperatur	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01
80 °C	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01
100 °C	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01
130 °C	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01
150 °C	BTU10 PP430 LKS0721 E01	BTU10 PP430 LKS0721 E01			
85 °C / 85 % rel. Feuchte	BTU10 PP430 LKS0721 E01 LKS 0814 E01	BTU10 PP430 LKS0721 E01 LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01	LKS 0814 E01

Die Ergebnisse der Auslagerung der Proben zeigen, dass eine Voralterung alle Schichtzusammensetzungen notwendig ist, bevor ein stabiler Widerstandswert erreicht wird. Für die Zusammenfassung in Abbildung 0-18, wurde eine Voralterung von 250 h bei der jeweiligen Auslagerung festgelegt, die hier gezeigten Proben waren nicht abgedeckt. Die prozentuale Änderung wurde dann ab diesem Punkt bis zu einer Gesamtauslagerungszeit von 1000 h bestimmt.

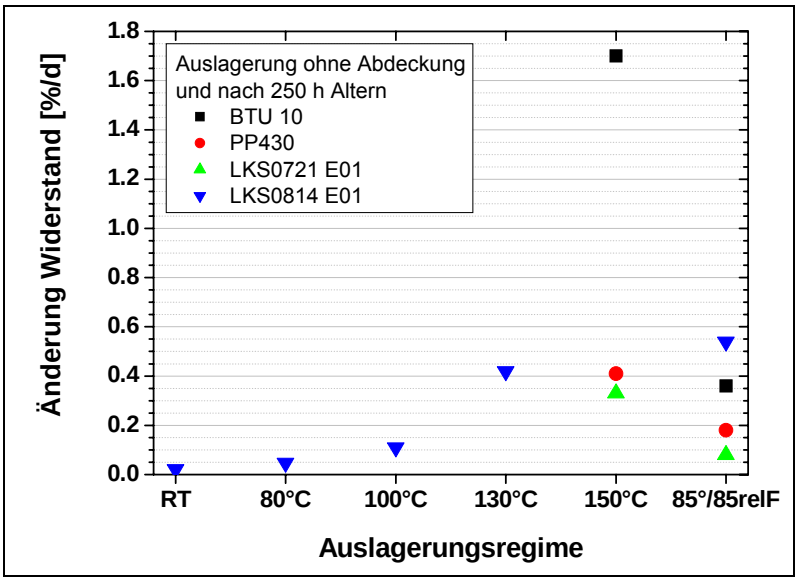


Abbildung 0-18: Auslagerung verschiedener Polymerpasten ohne Abdeckung

Für Temperaturen zwischen Raumtemperatur (RT) und 100 °C konnte eine Widerstandsänderung von kleiner 0,1 %/d ermittelt werden. Bei Temperaturen höher als 100 °C steigt die Wider-

standsänderung stark an. Bei den Temperaturbelasteten Auslagerungsbedingungen handelt es sich bei der Widerstandsänderung, um eine Widerstandsabnahme der Schicht. Die Ursachen für dieses Verhalten sind für die einzelnen Polymere unterschiedlich. Bei Silikonharzbasierten Schichten (LKS0721 und PP430) zeigt das Polymer bei Temperaturen größer 100 °C ein Erweichen. Dadurch kann es zu einem weiteren Absenken bzw. Verdichten der Partikel in der Schicht kommen, was sich in einem niedrigeren Widerstand widerspiegelt. Dieses Erweichungsverhalten könnte auch eine Ursache für die gefundenen Hysteresen sein. Bei den Phenolharzbasierten Schichten (LKS 0814) ist die Verkohlung des Polymers (siehe Abschnitt 1.2 und Tabelle 1-2) eine Mögliche Ursache für den Widerstandsabfall. Durch die Verkohlung können neue elektrisch leitfähige Kontakte entstehen. Da das gehärtete Phenolharz bei Temperaturbelastung kein Erweichen zeigt und bei Temperaturen kleiner 100 °C die Verkohlung des Polymers gar nicht bzw. nur verzögert stattfindet (min. Widerstandsänderung von 0,1 %/d) wurde das Verhalten der Phenolharzbasierten Schichten mit verschiedenen Abdeckungen untersucht. Abbildung 1-8 zeigt den Einfluss der Abdeckungen auf die Widerstandsänderung der Paste LKS0814 E01 bei Auslagerung.

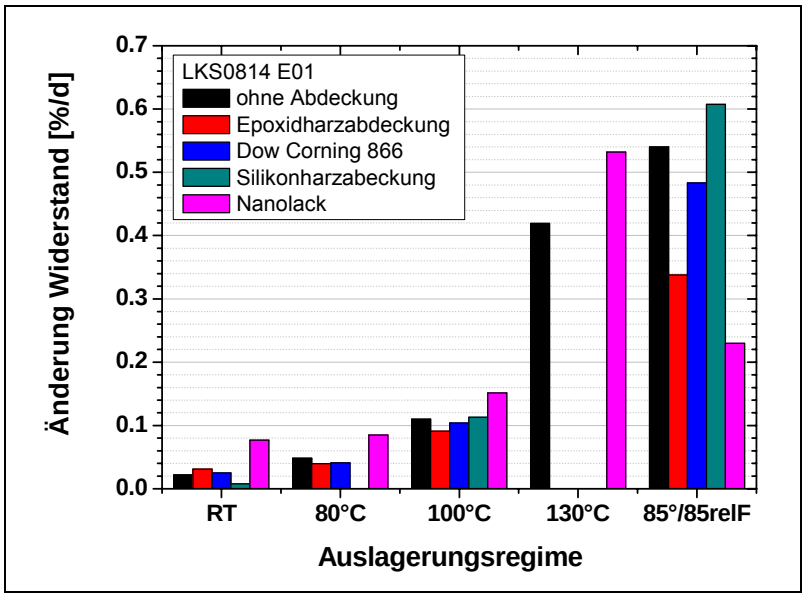


Abbildung 0-19: Widerstandsänderung LKS 0814 E01 bei Auslagerung mit verschiedenen Abdeckungen

Die untersuchten Abdeckungen verbessern die Widerstandsstabilität für die ausgewählten Auslagerungsbedingungen nur minimal. Bei Raumtemperatur zeigt die Silikonharzabdeckung deutlich geringe Widerstandsänderungen als unabgedeckte Proben oder andere Abdeckungen. Bei Auslagerung in „feuchter Wärme“ zeigt der Nanolack die besten Eigenschaften, aber auch hier sind die Änderungen des Widerstandes zu hoch. Die Änderungen des Widerstandes bei Temperaturbelastung zeigen, dass der Einsatz der Karbon-Polymerpasten nur bedingt und für Arbeitstemperaturen kleiner 100 °C stattfinden kann. Die bisherigen untersuchten Abdeckungen zeigten nur geringfügige Verbesserungen der Widerstandsstabilität.

2.1.4.6 Elektrothermische und thermische Belastung mit In-situ Widerstandsmessung

Elektrothermische (130 °C durch angelegte Spannung) und thermische (130 °C im Trockenschrank) In-situ-Widerstandsmessungen wurden durchgeführt, um das Verhalten der Widerstände unter Belastung zu charakterisieren. Es wurde eine kommerzielle Paste (BTU10), sowie zwei IKTS-Pasten (LKS0717 E02 und LKS0814 E01) untersucht. Wobei die erstgenannte IKTS-Paste auf Silikonharzbasis hergestellt wurde und letztere auf Phenolharzbasis.

Die kommerzielle Paste BTU10 wurde als Referenz am IKTS gemessen und ausgewertet (Abbildung 1-9). Der Heizerwiderstand dieser Paste zeigt einen stetigen Widerstandsabfall. Die Auswertung ergibt eine Widerstandsänderung von 0,006 Ohm/h ist. Es wurde bisher kein Plateau erreicht.

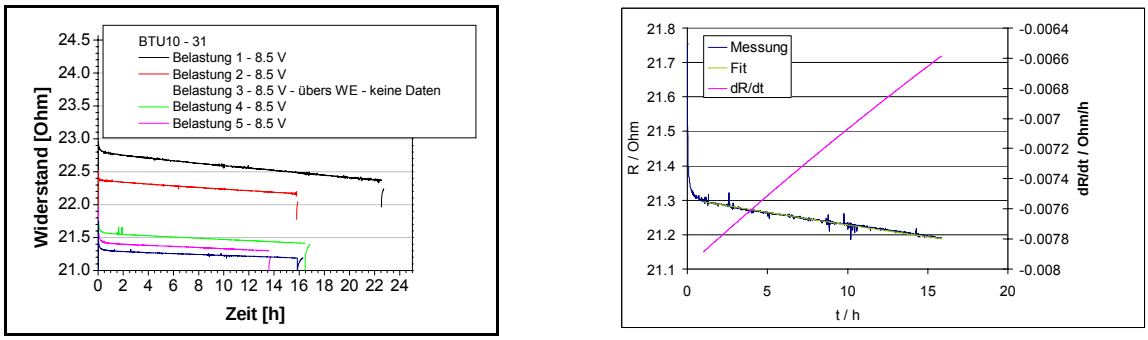
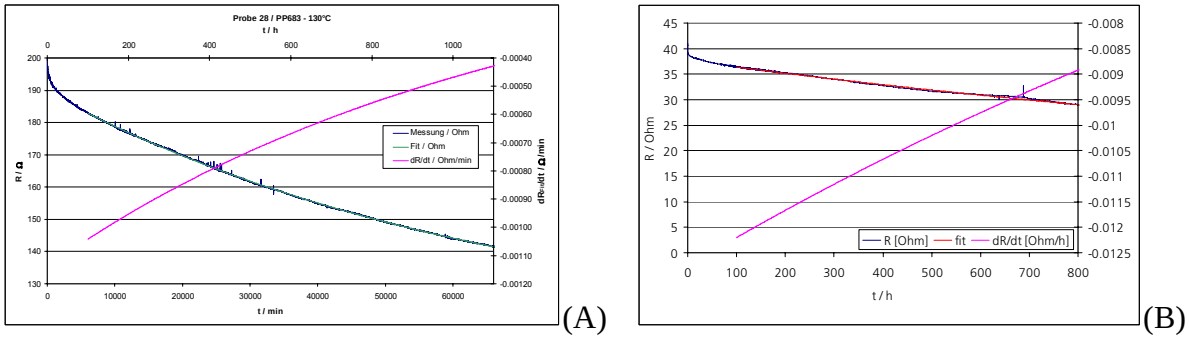


Abbildung 0-20: Elektrothermische Belastung der Paste BTU10

Beide Untersuchungsmethoden zeigen auch bei den Heizerwiderständen der Paste LKS 0717 E02 einen stetigen Widerstandsabfall (Abbildung 1-10). In den ersten 100 h scheint der Widerstand exponential abzufallen und in ein Plateau zu laufen. Mit steigender Belastungszeit wird der Abfall des Widerstandes zunehmend linear und es stellt sich kein Gleichgewicht ein. Die Widerstandsänderung bei elektrothermischer Belastung liegt bei minimal 0,0085 Ohm/h und ist somit ähnlich den Werten der Referenzpaste BTU10.



(A) (B)

Abbildung 0-21: Thermische (A) und elektrothermische (B) Belastung an Karbon-Polymerpasten (LKS 0717 E02)

Die Heizerwiderstände auf Phenolharzbasis (LKS0814 E02) zeigen ebenfalls bei beiden Belastungsarten einen Abfall (Abbildung 1-11). Dieser Abfall liegt bei minimal 0,025 %/h und ist somit höher als bei der Referenzpaste und der Paste auf Silikonharzbasis. Die Werte der In-situ

Messungen bestätigen das Ergebnis der Auslagerung bei 130 °C. Die Phenolharzbasierten Pasten sollten dementsprechend nur bei Temperaturen kleiner 100 °C zum Einsatz kommen.

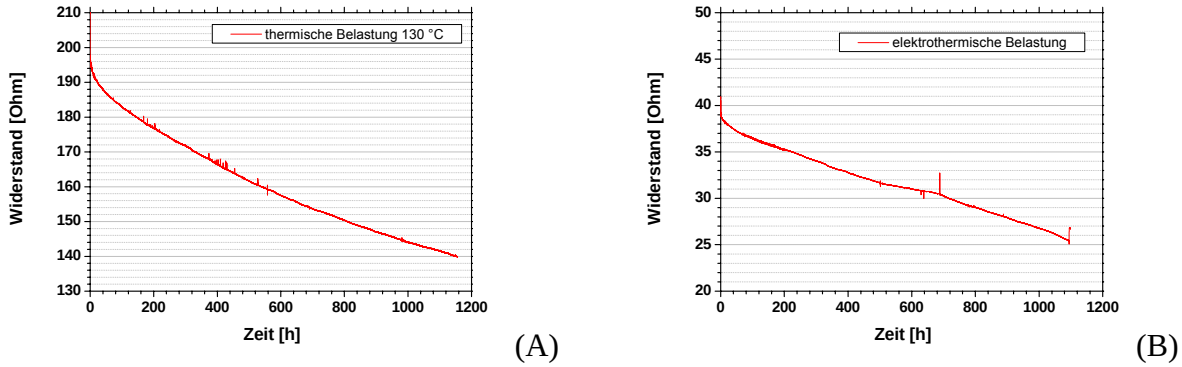


Abbildung 0-22: Thermische (A) und elektrothermische (B) Belastung an Karbon-Polymerpasten (LKS0814 E01)

2.1.4.7 Kontaktieren, Abdeckung, Isolierung (AP 16)

Zur Kontaktierung der Heizer wurden verschiedene Methoden getestet, die im Folgenden aufgezählt sind:

(1) Kontaktierung durch eine mit leitfähigem Kleber beschichtete Kupferfolie,
(2) Kontaktierung mit siebdruckfähigen Leitpasten (Ag oder Cu-basierend)

Die Kontaktierung mittels der Kupferfolie ist sehr schnell und effektiv durchführbar. Jedoch ist diese Kontaktierung für den Einsatz als Heizer nicht tauglich, da es durch die raue Oberfläche der Pasten im Bereich der Kontaktierung zu Spannungsspitzen kommt. Die hohe Rauigkeit der Kontaktflächen verhindert ein vollständiges Verbinden der Kupferfolie mit der Schichtoberfläche, es entstehen Luftlöcher und nur wenige elektrische Berührungspunkte mit der Folie. Beim Anlegen von Strom oder Spannung an die Heizerstruktur kann es dann zu einzelnen Spannungsspitzen kommen, die dann zu Durchbränden führen.
Die Kontaktierung mit einer siebdruckfähigen Polymer-Leitpaste ist ebenfalls sehr effektiv und ein gute Alternative zur Kupferfolie. Beim Siebdruck wird ein gleichmäßiger Kontakt zwischen Heizerstruktur und Kontaktschicht erreicht, ohne dass Poren entstehen. Ein Durchbrennen an den Kontaktstellen wurde bei keinem Experiment beobachtet.

2.1.4.8 Zusammenfassung

Es wurden eine Vielzahl an Rußen und Graphiten, sowie mehrere verschiedene Polymerharzlösungen auf ihre Tauglichkeit hinsichtlich Verarbeitung, Pasten- und Schichteigenschaften untersucht. Bei der Verarbeitbarkeit und den Pasteneigenschaften haben die Untersuchungen gezeigt, dass vor allem die Benetzungseigenschaften und die Füllbarkeit der Polymerlösung eine wesentliche Rolle spielen. Hier zeigte vor allem das Phenolharz hervorragende Eigenschaften, so dass

Füllgrade von mehr als 50 ma% erreicht werden konnten und die Paste auch gut verdruckbar war. Ebenfalls die gewünschten Schichteigenschaften (gute Haftfestigkeit, Widerstand von < 50 Ohm/sq) konnten mit Phenolharzpasten realisiert werden. Sehr gute elektrothermische bzw. thermische Belastbarkeit zeigten Pasten auf Silikonharzbasis. Hier konnten mit Hilfe von In-situ-Widerstandsmessungen vergleichbare Werte wie für die Referenzpaste BTU10 gemessen werden. Die Füllbarkeit des Silikonharzes war begrenzt, so dass hier die minimalen Widerstandswerte bei 80 Ohm/sq lagen. Karbon-Polymerpasten zeigen in bestimmten Bereichen Potential als Heizerpasten eingesetzt zu werden. Jedoch müssen für die hier getesteten Polymere geringe Arbeitstemperaturen angestrebt werden.

3. Nutzen und Verwertbarkeit

Das gesamte Anwendungspotenzial ist schon im Wesentlichen in den Abschnitten des Punktes 1 dargestellt worden.
Zum besseren Überblick sollen die Verwertungschancen eines jeden Partners noch einmal kurz zusammengestellt werden.

3.1 PanTrac

Für die Fa. PanTrac können sich bei der wirtschaftlichen Umsetzung der Vorhabensergebnisse folgende Verwertungsmöglichkeiten ergeben:

- Produktion der Schleifleisten (Umfang ca. 1,4 Mio € im dritten Einführungsjahr, weitere Steigerung wird erwartet)
- Halbzeuge für Kompaktwiderstände (hier wurde bereits während des Projektes eine enge Kooperation mit verschiedenen Mittelständischen Unternehmen aufgebaut, um die Herstellung der notwendigen Halbzeuge sicher zu stellen. Die Endfertigung und Konfektionierung wurde bereits bei der PanTrac begonnen aufzubauen.
- Halbzeuge für großflächige Widerstandsheizungen auf Basis beschichteter Folien oder gewalzter Kohlenstoffbänder (Lieferung an CANDOR – Endumsatz ca. 3 Mio €)
- Halbzeuge für kleine Heizelemente auf Basis von Dickschicht-Pasten (Glas-Carbon für höhere Temperaturen um 500 bis 600 °C) und Dünnschicht-Pasten (Polymer-Carbon für max. 130 °C) mit ca. 2 Mio € pro Jahr.

3.2 Fraunhofer-IFAM

Für das IFAM ergaben sich vor allem Erkenntniszuwächse bei der Bearbeitung von Kohlenstoff und der Herstellung eines Metall-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffes. Dies ist für weitere Projekte, die sich mit leichten und elektrisch wirksamen Werkstoffentwicklungen befassen sehr von Vorteil. Vor allem für weiter zu entwickelnde Werkstoffverbunde bzw. Verbundwerk-

stoffe mit metallischer Basis stellen die durchzuführenden Forschungsarbeiten einen wichtigen Erfahrungsschatz dar.
Eine zusätzliche Wissenserweiterung bedeutet die Anwendung des Pulverwalzens als Konsolidierungsverfahren auf nichtmetallische pulverförmige Rohstoffe. Hier ergaben sich Ansatzpunkte für die Verbreitung einer neuen produktiven Verdichtungsmethode für Pulvermaterialien.
Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse und die durchgeführten Optimierungsarbeiten ermöglichen eine Umsetzung der einzelnen Herstellungsschritte sowohl von Halbzeugen für den Aufbau von Stromabnehmern mit deutlich besseren Parametern als klassisch imprägnierte Leisten als auch von Widerstandsformkörpern in eine technische Produktionslinie. Als notwendige weitere Forschungsleistungen ist die Bearbeitung von Fragestellungen zur thermischen Belastbarkeit vom Grundmaterial der Kompaktwiderstände und den kritischen Bereichen der Kontaktierung zu nennen. Zur schnellen Verwertung der erzielten Ergebnisse schließen sich nach Projektende intensive Tests zum tribologischen Verhalten der neu aufgebauten Schleifleiste an, die von der Fa. PanTrac organisiert werden.

3,3 Fraunhofer-IKTS

Im Rahmen dieses Teilprojektes konnten zwei Processing-Routen zur Herstellung elektrisch leitfähiger und massiver Formkörper für die Anwendung als Leistungs- bzw. Dämpfungswiderstände aus Glas- und Carbon-Pulvern evaluiert werden. Solche Formkörper wurden in der bekannten Literatur bislang nicht beschrieben. Es wurden RoHS-konforme Rohstoffe ausgewählt und erfolgreich in die Entwicklungsarbeit integriert. Relevante Schritte des Herstellungsprozesses wurden unter Berücksichtigung von Kriterien einer massentauglichen Produktion entwickelt:
1. Herstellung homogener Glas-Carbon-Pulver-Mischungen in Chargengrößen bis 2 kg im Technikumsmaßstab unter Verwendung industrietauglicher Aggregate.
2. Evaluierung des uniaxialen Kaltpressens als etabliertes Verfahren zur Herstellung endformnaher Formkörper mit variablen geometrischen Abmessungen aus Glas-Carbon-Pulvermischungen.
3. Sinterung der kaltgepressten Formkörper unter Bedingungen, die in produktionstauglichen Ofenanlagen (z.B. Durchlauföfen) ohne die Verwendung von Sonderatmosphären üblich sind. Die gesinterten Formkörper konnten erfolgreich mechanisch bearbeitet werden (Bohren, Sägen, Schleifen)
4. Erfolgreiche Tests verschiedener Verfahren zur elektrischen Kontaktierung (Flammspritzen, Galvanisieren) der Widerstandsformkörper sowie die Realisierung einer elektrisch isolierenden Einhausung des nichtkontaktierten Bereiches mittels Glas.

5. Realisierung von Widerstandsformkörpern mit spezifischen Widerstandswerten von < 1 Ωcm bis ca. 90 Ωcm mit Carbon-Materialien als ausschließlicher elektrisch leitfähiger Phase (keine Edelmetallzusätze).

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse und die durchgeführten Optimierungsarbeiten ermöglichen eine Umsetzung der einzelnen Herstellungsschritte von Glas-Carbon-Formkörpern in eine technische Produktionslinie. Als notwendige weitere Forschungsleistungen ist die Bearbeitung von Fragestellungen zur thermischen Belastbarkeit der kontaktierten Bereiche sowie zu Optimierung des Mischprozesses der Rohstoffe im technischen Maßstab zu nennen.

Weiterhin konnten im Rahmen des Teilprojektes Karbon-Polymerpasten basierend auf Silikonharz bzw. Phenolharz hergestellt werden, welche gut verdruckbar sind. Der angestrebte spezifische Widerstand von kleiner 50 Ohm/sq konnte nur für die Phenolharzpasten erreicht werden. Für die Silikonharzpasten liegt der minimale Wert bei 80 Ohm/sq. Der spezifische Widerstand korreliert stark mit dem Füllgrad der Paste. Dieser kann bei Silikonharzpasten nicht höher gesetzt werden, da es sonst zu einem schlechten Druckbild und Haftfestigkeitsverlust kommt. Für einen Einsatz als 100 Ohm/sq bis 1 kOhm/sq-Paste ist dieses Polymer aber geeignet. Die Phenolharzbasierten Pasten können im Bereich von 50 bis 1 kOhm/sq hergestellt werden. Sie können bis zu Temperaturen von 100 °C als Heizerpasten eingesetzt werden. Die im Teilprojekt durchgeführten Untersuchungen erlauben es für entsprechende neue Anwendungen Materialempfehlungen zu geben. Dies bezieht sowohl die Kohlenstoffmaterialien, als auch die Polymer mit ein. Außerdem konnte ein Wissenszuwachs erreicht werden.