

# Abschlußbericht

für das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU)

**Förderkennzeichen:** 0325006A

**Zuwendungsempfänger:** JSSi GmbH

Berthelsdorfer Strasse 111A

D-09599 Freiberg in Sachsen

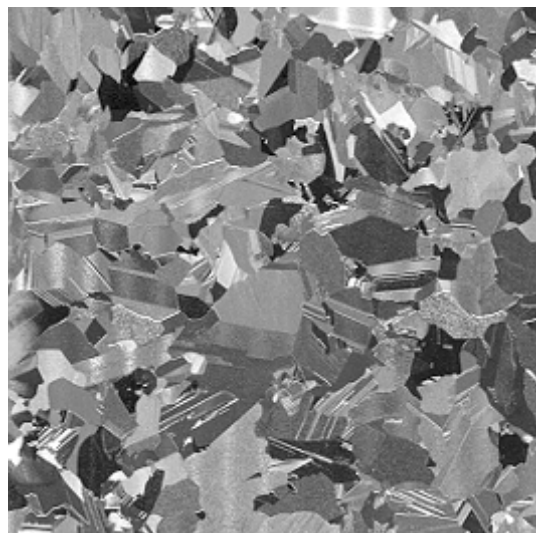
**Projekttitle:** „Grundlegende produktionsnahe Untersuchungen zur Herstellung und zum Einsatz von kosteneffektivem und qualitätsgerechtem Solarsilicium nach dem JSSi-Verfahren“

(SUNSIL 2010)

**Laufzeit:** 10/2007-06/2011

**Berichtszeitraum:** 10/2007-06/2011

**Projektleiter:** Dr. Christian Beyer



Das Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit gefördert.

**Freiberg, Dezember 2011**

## Inhaltsverzeichnis:

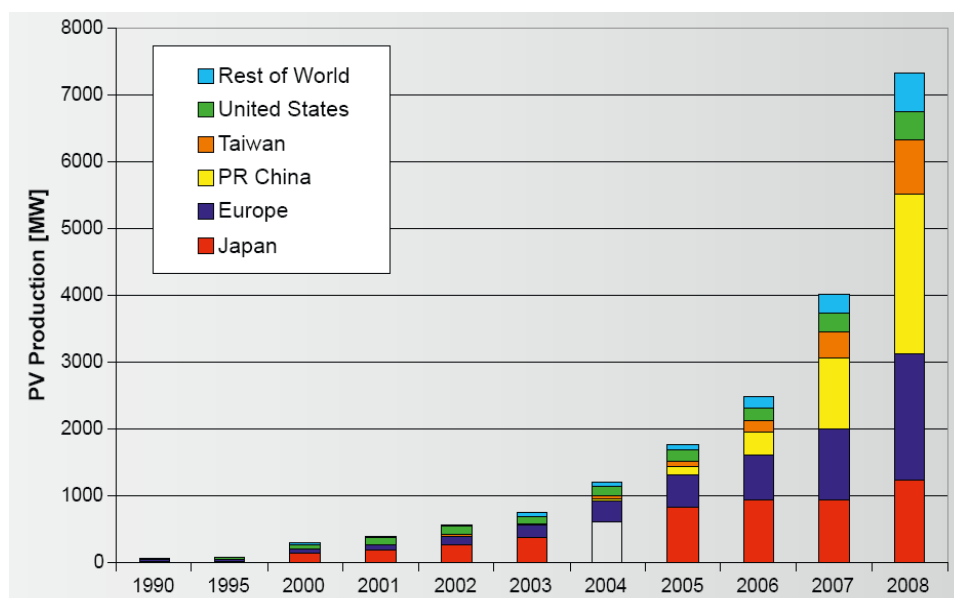
I	Einleitung .....	3
I.1	Aufgabenstellung .....	3
I.2	Vorhabensvoraussetzungen .....	4
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	5
I.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn der Arbeiten.....	8
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen - Kooperationen.....	23
II	EINGEHENDE DARSTELLUNG .....	24
II.1	Verwendung der Zuwendung, Beschreibung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse .....	24
II.2	Zahlenmäßiger Nachweis .....	217
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten .....	217
II.4	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse .....	218
II.5	Während der Durchführung bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen	218
II.6	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer .....	218
II.7	Liste mit erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen .....	219
III	Literatur:.....	220

## I Einleitung

### I.1 Aufgabenstellung

Die Photovoltaik ist seit den letzten Jahren auf dem Weg, eine Leitbildfunktion hinsichtlich der erfolgreichen Entwicklung eines Wirtschaftszweigs im Bereich der regenerativen Energien in Deutschland zu werden. Dieses gilt insbesondere für das starke wirtschaftliche Wachstum, den damit verbundenen Anstieg der Beschäftigungszahlen und ihrem Beitrag zu einer umweltfreundlichen Energieerzeugung. Allerdings gab es und gibt es für die zukünftige Kontinuität dieser Entwicklung einige Risiken zu beachten, um diesen positiven Trend nicht zu gefährden. Konnte noch in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts der Silicium-Bedarf der Photovoltaik aus den „Abfallmengen“ der Halbleiterindustrie bedient werden, liegt der heutige Bedarf für beide Industriezweige in der gleichen Größenordnung. Zu Projektbeginn wurde die Bereitstellung einer ausreichenden Menge an Silicium geeigneter Qualität als Rohstoff für die Erzeugung von Solarzellen zunehmend zu einem Hindernis für die Expansion der Produktionskapazitäten der Solarindustrie. In der Vergangenheit führte der Mangel an Silicium-Rohstoffen durch die relativ langsame Reaktion der etablierten Silicium-Produzenten auf dem Markt zur Entwicklung neuer Technologien der Siliciumherstellung.

Mit der Wirtschaftskrise Anfang 2009 begann der Wettbewerb um die Käufer von Solarmodulen und es gab Überkapazitäten für die Produktion von Solarmodulen, da auch Modul-Produktionskapazitäten einen beschleunigten Ausbau erlebten. Der bestehende Bedarf konnte quantitativ leicht gedeckt werden. Im zunehmenden Wettbewerb ist die weitere Kostensenkung auch bei den Rohstoffen für ein Unternehmen lebensnotwendig. Deshalb ist die Entwicklung von weniger kostenintensiven Verfahren zur Herstellung von Silicium für die Photovoltaik notwendig und zielführend.



**Abbildung 1: Photovoltaikproduktion von 1990 bis 2008, [1]: PV Status Report 2009, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy, Renewable Energy Unit**

Während die grundlegenden Schritte bei der Herstellung der Solarzellen bereits etabliert sind, besteht die aktuelle Aufgabe der Hersteller in der kritischen Betrachtung der gesamten Wertschöpfungskette vom Rohsilicium bis zur Solarzelle. Insbesondere betrifft es Prozesse, die mit hohem Energieaufwand betrieben werden. Auf dem Weg von Rohsilicium bis zur Solarzelle muss eine Reihe von chemischen und verfahrenstechnischen Schritten absolviert werden, von denen einige einen erheblichen energetischen Aufwand einschließen.

Gesamtziel des Verbundprojekts war die Durchführung von grundlegenden Untersuchungen zu allen Verfahrensschritten von der Siliciumherstellung bis zur Verarbeitung des neuen nach dem JSSi-Verfahren hergestellten Siliciums. Hierbei beteiligt sind die Firmen Deutsche Solar GmbH (Einsatz des Siliciums), Sunicon GmbH (thermische Nachbehandlung) sowie die Joint Solar Silicon (JSSi GmbH: Herstellung und Verdichtung des Siliciums), ein Joint Venture der Evonik Degussa GmbH (51%) und Solar World AG (49%).

Im Rahmen der Forschungsarbeiten der JSSi GmbH der letzten Jahre gelang es, einen Prototyp eines Free Space Reaktors (FSR) zur kostengünstigen Industrieproduktion von Solarsilicium nach dem JSSi-Verfahren zu entwickeln und diesen am Standort Rheinfelden aufzubauen. Versuchschargen konnten im kleineren Maßstab mit einem Teil des maximal möglichen Volumens gefahren werden. Die aufgetretenen Probleme wurden analysiert und sind in die Erweiterung des Reaktors auf mehrere Reaktionsrohre eingeflossen. Dadurch konnte ein vertieftes Verständnis der während der verschiedenen Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse ablaufenden Mechanismen erreicht werden.

Die Herstellung von Si-Kompaktaten mit hohem Dichtegrad leistet einen Beitrag zur Reduktion der Herstellungskosten von Solarzellen.

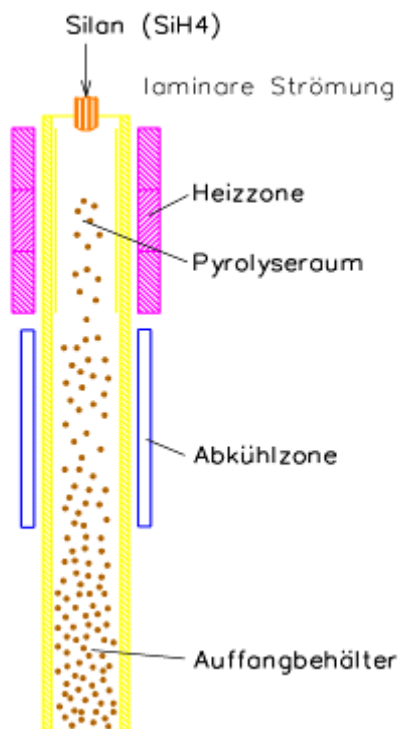
## **I.2 Vorhabensvoraussetzungen**

Im Jahr 2003 haben die Degussa AG (heute Evonik Degussa GmbH) und die SolarWorld AG zusammen Joint Solar Silicon GmbH & Co. KG (heute JSSi GmbH) gegründet, um ein Verfahren für die kosteneffektive und energieeffiziente Herstellung von Solarsilicium zu entwickeln. Nach Untersuchungen im Labormaßstab in den Jahren 2003 und 2004 wurde 2005 ein Pilotreaktor im technischen Maßstab in Betrieb genommen. Im Ergebnis konnte im Jahre 2008 eine erste größere Pilotanlage mit einer Jahreskapazität von 850 t realisiert werden.

Um das ökologische und ökonomische Potential des JSSi-Verfahrens voll zu entwickeln und weitere Prozesssicherheit zu erhalten, wurden durch die jeweiligen Projektpartner des Verbundprojektes SUNSIL 2010, die notwendigen grundlegenden und systematischen Untersuchungen über die gesamte Wertschöpfungskette durchgeführt. Somit wurden Grundlagen für Erweiterungen und weitere Ausbaustufen gelegt. Dies betrifft nicht nur die Monosilanherstellung bei Evonik und die JSSi-Anlagen, sondern auch die durch das produzierte Solarsilicium mögliche Erweiterung der Kapazitäten bei der SolarWorld AG.

Das JSSi-Verfahren, das auf der Pyrolyse von Monosilan basiert, weist gegenüber den traditionellen Verfahren zur Siliciumherstellung deutliche Vorteile in Kosten und Energieverbrauch auf. Ferner erfüllt das resultierende Silicium die Anforderungen der Photovoltaikindustrie hinsichtlich der chemischen Reinheit. Die Silanzersetzung erfolgt hierbei in einem Free Space Reaktor (FSR), in dem jedoch keine Abscheidung an den Wänden oder an vorgelegten Siliciumkugeln (Wirbelschicht, „Wacker-Verfahren“) stattfindet, sondern eine Gasphasenreaktion zu einem pulverförmigem, sehr feinteiligen und leichten Silicium realisiert wird (s. Abbildung 2).

Das hierbei resultierende pulverförmige Silicium zeichnet sich durch besondere physikalische und chemische Eigenschaften aus. Es ist gekennzeichnet durch ein stark kohäsives Fließverhalten verbunden mit einer hohen Abrasivität, die sich stark negativ auf die chemische Reinheit im Gesamtherstellungsprozess auswirken kann. Ursache hierfür sind die stabilen nichtporösen Primärteilchen, welche in Form von offenen makroporösen Clusteraggregaten vorliegen. In Summe sind dies sehr ungünstige Voraussetzungen zur Herstellung von dichten und stabilen Formkörpern bzw. generell zum industriellen Einsatz (einzelne Verarbeitungsschritte).



**Abbildung 2: schematische Darstellung des JSSi-Verfahrens**

### **I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens**

Entsprechend diesen Aufgabenfeldern wurden im Verlauf des Vorhabens folgende Themenkomplexe untersucht, weiterentwickelt bzw. gelöst. Die Optimierung der Gesamtanlage FSR und der Kompaktierung waren hierbei die wesentlichen Schwerpunkte.

**Schwerpunkte des Verbundprojekts:**

1. Versuchsproduktionen zur Herstellung von Solarsilicium mit dem Free Space Reaktor unter variierten Bedingungen (z.B. Inertgasstromgeschwindigkeiten, vorgewärmtes Silan, Inlinerbeschichtungen, Reaktionsrohr aus verändertem Material), Sammeln von Erkenntnissen und Optimierung

Durch Versuchsproduktionen am Forschungsreaktor wurde im Verlauf des Vorhabens die Abhängigkeit der Ausbeute des gebildeten Siliciums von verschiedenen Prozessparametern wie z.B. Gasstromgeschwindigkeit, Temperatur und Düsengeometrie untersucht und verifiziert. Weiterhin wurden Vergleichstests zwischen verschiedenen Düsengeometrien und anderen Bauteilen durchgeführt, um die Standzeit und Prozesssicherheit zu erhöhen.

2. Austesten der weiterentwickelten Düse durch Produktionsversuche, statistische Versuchsauswertung, Standzeitentest und eventuelle Optimierung bzw. Veränderung des Düsenkonzeptes

3. Einsatz von Monosilan verschiedener Hersteller als Basisrohstoff der JSSi-Siliciumherstellung, Problemerkennung und -auswertung

4. Erprobung verschiedener Inlinermaterialien. Wichtigstes Ziel ist hierbei, das Abscheiden von Siliciumpulver an der Reaktorwand zu unterbinden und lange Standzeiten des Inliners zu garantieren.

5. Austesten und Verbesserung des Kompaktierprozesses. Das gewonnene pulverförmige Silicium wird einem Kompaktierungsprozess unterzogen, um eine höhere Schüttdichte und Handhabbarkeit zu erreichen. Dieser im unmittelbaren Anschluss an den FSR gelagerte Prozess ist ein wesentlicher geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtanlage. Deshalb müssen Untersuchungen zur Materialflussoptimierung, Standzeittests und -optimierungen durchgeführt werden. Als Alternativen könnten neue Materialien oder Materialkombinationen bzw. Herstellverfahren für Walzen, Herzstücke, Kammerstücke, Schnecken, Trichter und Abstreifer in Betracht kommen.

6. Charakterisierung von Siliciumpulver aus Silan-Testabscheidungen und Untersuchungen zur Pyrolyse

Mögliche chemische Verunreinigungen im Silan- oder Wasserstoffstrom können zu gravierenden Problemen bei der Produktqualität des JSSi-Siliciums und der Folgeprodukte führen. Deshalb wurde in Zusammenarbeit mit der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, das Monosilan unter gleichzeitiger Zugabe von relevanten „Fremdverbindungen“ pyrolysiert.

## 7. Optimierung der Kompaktierung von Solarsilicium im Hinblick auf Produktqualität und Standzeit

Gemeinsam mit der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Aufbereitungsmaschinen und dem Institut für Keramik-, Glas- und Baustofftechnik wurden systematische Untersuchungen zur Kompaktierung in folgenden Komplexen durchgeführt.

- Einfluss der Ausgangsparameter (Elementarpartikelgrößenverteilung, Verzweigungsgrad, Agglomerataufbau, Dichte, Oberfläche) auf die Fließeigenschaften sowie die Qualität von uniaxial verdichteten Presslingen
- Analyse des Beanspruchungskollektivs (Kräfte und Relativgeschwindigkeiten) zur Charakterisierung des tribologischen Systems in der Presse und dem Zuführsystem, Feststellung von Verschleißzonen
- Untersuchungen zum abrasiven Angriff des Siliciums, Analyse der Verschleißmechanismen, Auswahl und Test von metallfreien Werkstoffen
- Bau eines Versuchsstandes, praktische Walzversuche zur Ermittlung der optimalen Anpressung, der Minimierung des Feinanteils und dem Herauslösen des Materials
- Erarbeitung von Entscheidungshilfen zur Auslegung neuer Verdichtungsaggregate
- Mikrorissheilung und Festigkeitsuntersuchungen an Hochleistungskeramiken

Hierbei erfolgte eine verfahrenstechnische, konstruktive und tribologische Optimierung zur Konstruktion einer optimierten Walzenpressenanlage.

## 8. Thermische Nachbehandlung des Siliciums

Dieser Schwerpunkt wurde federführend durch die SUNICON GmbH (Verbundprojekt-partner) bearbeitet. Eine elegante Methode der Verdichtung des produzierten pulverförmigen Solarsiliciums, auch um einen zusätzlichen Reinigungsprozess gegenüber Si-O-Anteilen zu realisieren, ist das thermische Granulieren des Pulvers. Es existieren erprobte Methoden für die Granulierung von Metallen, Nichtmetallen, Polymeren und anderen organischen Materialien. Die Spezifik der Siliciumschmelze und der entsprechend sehr hohen Prozesstemperaturen erfordert umfassende Entwicklungsarbeiten, die innerhalb des Verbundprojektes geleistet wurden.

9. Untersuchungen zur Verwendung des feinteiligen Siliciums in verschiedenen Prozessanlagen der Deutsche Solar GmbH, universelle Einsetzbarkeit in den nachfolgenden Verarbeitungsschritten der Photovoltaik. Hierbei wurden durch den Verbundprojektspartner Deutsche Solar GmbH grundlegende Untersuchungen hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten des von JSSi neuentwickelten Silicium-Rohstoffs bei der industriellen Herstellung von multikristallinen Siliciumblöcken durchgeführt.

## **I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn der Arbeiten**

(in Zusammenarbeit mit TU BA Freiberg, Institut für Aufbereitungsmaschinen)

### **I.4.1 Herstellungsverfahren von Reinstsilicium**

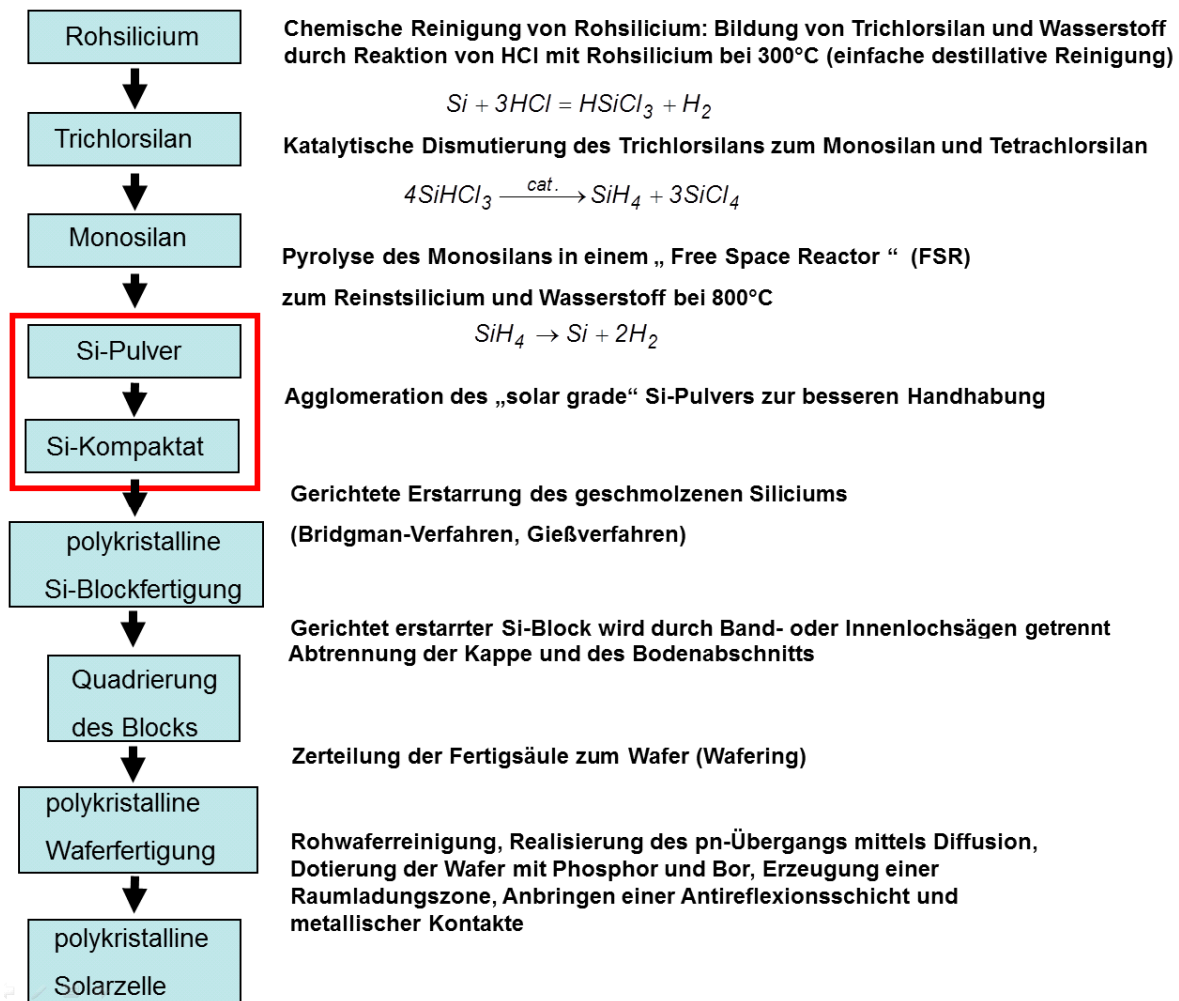
Das Silicium kann industriell in unterschiedlichen Qualitäten gewonnen werden. Man unterscheidet metallurgisches Silicium, Solarsilicium und elektronisches Silicium. Der Reinheitsgrad des metallurgischen Siliciums liegt zwischen 98,5 und 99,5 % [2]. Die Reinheit des Siliciums für die Herstellung von Solarzellen liegt bei 99,9999 % und die Reinheit des elektronischen Siliciums beträgt 99,999999999 % [3]. Metallurgisches Silicium wird durch Reduktion von Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) mit Kohlenstoff-Elektroden vor allem in Ländern mit billigem Strom gewonnen. Es wird in der Stahl- und Aluminiumproduktion und zur Erzeugung des Solar- und elektronischen Siliciums eingesetzt. Für die Produktion von Solar- und elektronischem Silicium aus metallurgischem Silicium ist eine weitere Reinigungsstufe notwendig. Dafür ist die Erzeugung solcher chemischer Verbindungen wie Trichlorsilan oder Silan erforderlich [2]. Das Verfahren der Zersetzung von Trichlorsilan ist als Siemens-Verfahren bekannt [4]. Es werden dünne geheizte Siliciumstäbe verwendet, die sich in einer Gasatmosphäre aus Trichlorsilan und Wasserstoff befinden. Aus der Gasphase lagert sich nach und nach Silicium an den Stäben ab, die auf diese Weise zu dickeren Säulen wachsen. Der Prozess ist sehr energieaufwändig und in Abhängigkeit zu den vorherrschenden Energiepreisen entsprechend kostenintensiv [5]. Einige Prozessverbesserungen wurden durchgeführt, aber das Kostenreduktionspotential dieses traditionellen Siemens - Verfahrens ist begrenzt [6]. Die stark gestiegene Nachfrage und der Mangel an Solarsilicium motivierten mehrere Unternehmen weltweit zur Entwicklung neuer Prozesse für die Gewinnung von Solarsilicium sowohl auf chemischem als auch auf metallurgischem Wege. Eine Übersicht der neuen Verfahren zur Gewinnung des hochreinen Siliciums kann der Quelle [7] entnommen werden. Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Reinstsilicium ist die pyrolytische Zersetzung von Monosilan. Die JSSi GmbH, ein Gemeinschaftsunternehmen der Evonik Degussa GmbH und der Solar World AG, will ein neuartiges Verfahren zur Reinstsiliciumherstellung auf Basis von Monosilan bis zur industriellen Anwendungsreife führen, um anschließend eine großtechnische Anlage zu errichten. Ziel ist es, für alle Verfahrensabschnitte, vom Einsatz des Monosilans als Rohstoff über das Schmelzen bis zur Nachbehandlung des Solarsiliciums, grundlegende und systematische Untersuchungen durchzuführen. Durch das neue Verfahren sollen Energieverbrauch und Kosten für die Erzeugung von Reinstsilicium für die PV-Industrie im Vergleich zum bisher genutzten Siemens-Verfahren weiter gesenkt werden [5].

Beim JSSi-Verfahren wird aus Rohsilicium zunächst Trichlorsilan erzeugt, welches zu Monosilan umgesetzt wird. Schließlich wird Monosilan in einem Free Space Reaktor (FSR) bei der Temperatur von etwa 500-1100 °C zu pulverförmigen Solarsilicium pyrolysiert (s. Abbildung 2, S.5 und Abbildung 3, S. 9) [8].

Das bei der thermischen Zersetzung des Monosilans entstehende Reinstsilicium besitzt eine sehr geringe Korngröße. Die Handhabung und Weiterverarbeitung dieses Pulvers ist aufgrund seiner geringen Schüttdichte sehr problematisch. Um das Si-Pulver für die



Weiterverarbeitung handhabbar zu machen, ist ein zusätzlicher Verfahrensschritt notwendig, in dem durch Anwendung eines geeigneten Agglomerationsverfahrens das feine Si-Pulver in Form eines dichten Agglomerats überführt wird. Die Verdichtung des Pulvers hat die entscheidende Bedeutung für die Befüllung der Kokille bei der Herstellung der Si-Blöcke im nächsten Verfahrensschritt. Durch die Verwendung des verdichteten Siliciumpulvers kann die Einwaage in die Kokille gegenüber dem unverdichteten Si-Pulver mit einem großen Lückenluftanteil deutlich gesteigert werden, was zu einer verbesserten Ausbeute führt.



**Abbildung 3: schematische Darstellung der Einsatzmöglichkeiten des von JSSi Silicium-Rohstoffs bei der industriellen Herstellung von multikristallinen Siliciumblöcken**

#### **I.4.2 Erkenntnisstand zur Agglomeration von Si-Pulver**

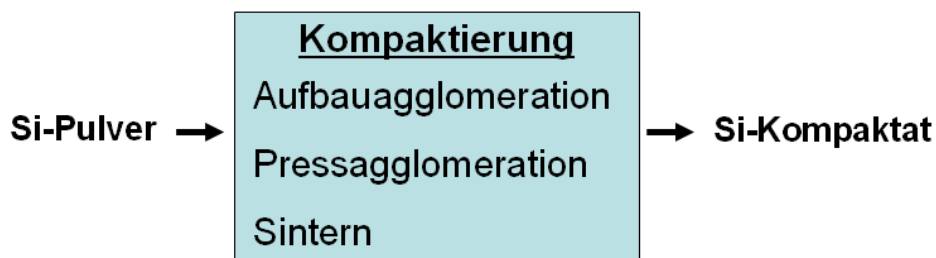
Die Herstellung der Agglomerate aus Siliciumpulver für unterschiedliche technische Anwendungen kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Die Auswahl einer geeigneten Methode hängt in erster Linie von den Anforderungen an die Dichte, Festigkeit

und den Reinheitsgrad der Agglomerate ab. Die Herstellung von Si-Kompaktaten mit hohem Dichtegrad leistet einen Beitrag zur Reduktion der Herstellungskosten von Solarzellen.

Die Literaturrecherche über die Möglichkeiten der Agglomeration von Siliciumpulver ergab folgende Varianten:

- Aufbauagglomeration
- Pressverdichtung
- Sintern

Die genannten Agglomerationsverfahren können auch in Kombination auftreten.



**Abbildung 4: Agglomerationsverfahren zur Kompaktierung von Si-Pulver**

Die Auswertung der Literaturstellen zum Thema Kompaktierung von Siliciumpulver lieferte Hinweise über die eingesetzte Pulverqualität, Agglomerationsarten und verwendete Maschinen sowie Aussagen über die Anforderungen an die hergestellten Kompaktate.

#### **I.4.3 Übersicht der eingesetzten Agglomerationsverfahren**

##### a) Aufbauagglomeration

Das Silicium findet breite Verwendung in der Industrie. Bei den Anwendungen, die keine besonders hohen Anforderungen an die Reinheit der Agglomerate stellen, kann die Methode der Aufbauagglomeration mittels Zugabe eines Agglomerationshilfsmittels angewendet werden. Zu den Einsatzgebieten dieser Agglomerate zählen: Härten von Stahl, Zugabe zu Aluminiumschmelzen, Herstellung von Keramik. Das Si-Pulver wird mit Hilfe eines Bindemittels zu einem Granulat von 250 bis 500 µm agglomeriert. Als Bindemittel werden in der Regel organische Stoffe wie Stärke und Lignin eingesetzt. Für den Einsatz in der Photovoltaikindustrie werden hohe Anforderungen an die Reinheit des Siliciums gestellt. Aus diesem Grund ist der Einsatz von Bindemitteln problematisch. Es können nur solche Bindemittel verwendet werden, die sich nachträglich komplett aus dem Silicium entfernen lassen. Beim Einsatz der Bindemittel sollte der Bindemittelanteil den Wert von 1-2 % (Massenprozent) nicht übersteigen.

##### b) Pressverdichtung

Für die Kompaktierung von Silicium in der Photovoltaikindustrie sollen möglichst die natürlichen Bindemechanismen zwischen den Pulverpartikeln genutzt werden, um Fremdstoffeintrag in das Reinstsilicium zu vermeiden. Die natürlichen Bindemechanismen können

sich nur dann in vollem Maße entfalten, wenn die Pulverpartikel ausreichend angenähert sind. Dieses kann durch die Pressverdichtung unter Einsatz hoher Pressdrücke erreicht werden.

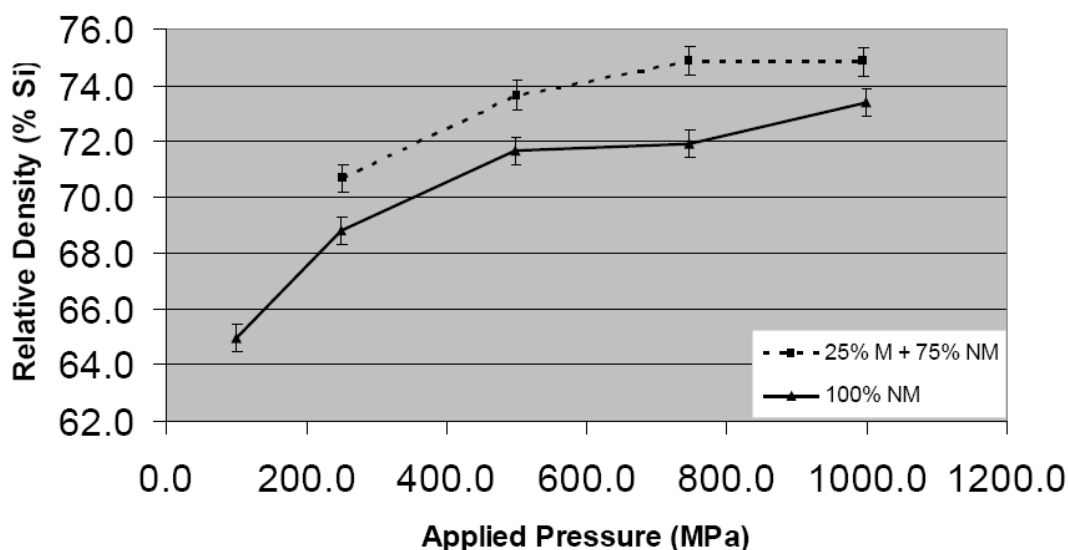
Untersuchungen zur Presspelletierung des Si-Pulvers wurden in der Arbeit von Alleppey V. Hariharan, Mohan Chandra und Kedar P. Gupta durchgeführt [9]. Bei den Pelletierungsversuchen wurde ein ultrafeines Siliciumpulver mit mittlerer Partikelgröße von 13  $\mu\text{m}$ , einer Schüttdichte 0,56  $\text{g}/\text{cm}^3$  und einer Rüttdichte von 0,68  $\text{g}/\text{cm}^3$  eingesetzt. Die Verdichtung des trockenen Siliciumpulvers erfolgte ohne Zugabe von Bindemitteln bei Raumtemperatur. Die Pellets hatten einem Durchmesser von 14 mm und eine Höhe von 10 mm. Die effektive Presskraft betrug mehr als 10.000 N, um eine ausreichende Haftung zwischen Siliciumpartikeln zu gewährleisten. Die Masse der Pellets lag bei ca. 2,3 g, ihre Rohdichte im Bereich von 50 bis 75 % der Reindichte des Siliciums. Da keine Bindemittel bzw. Zusatzstoffe verwendet wurden, konnte nur eine mäßige Festigkeit der Pellets, aber ein für die Weiterverarbeitung ausreichender Verdichtungsgrad erreicht werden, wobei eine geringfügige Staubbildung und gelegentlicher Bruch von Pellets registriert wurden.

Einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Kompaktierung von Siliciumpulver bei Raumtemperatur lieferten K.G.Barraclough, A.Loni, E.Caffull, L.T.Canham [10]. Für die Pressverdichtung wurden in dieser Studie unterschiedliche Sorten von Si-Pulver eingesetzt (metallurgisches - und Halbleitersilicium). Die Primärpartikelgröße der eingesetzten Pulversorten lag im Bereich von 0,005 - 0,5  $\mu\text{m}$  bis zu 75 - 150  $\mu\text{m}$ . Die Pressverdichtung wurde in Kombination mit einer chemischen Reinigung des Si-Pulvers durchgeführt. Die Oberfläche von Silicium ist unter Umgebungsbedingungen bereits mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckt. Diese Oberflächenschicht aus Siliciumoxid fördert zwar die Bindung zwischen Silicium-Partikeln bei Raumtemperatur, ist aber aus funktioneller Sicht unerwünscht. Auf der Suche nach einer wirtschaftlichen Methode zur Herstellung von Siliciumkompaktaten wurde ein Weg gefunden, bei dem ein makroporöser Siliciumkörper aus mit Hilfe von Flußsäure (HF) chemisch behandeltem und anschließend verdichtetem Siliciumpulver hergestellt wird [11, 12]. Die primäre Anforderung an die Kompaktate ist die elektrische Leitfähigkeit (hohe Dichte der Si-Si-Bindungen). Die Anwesenheit einer natürlichen Oxid- oder Bindemittelschicht in den Kompaktaten erfüllt diese grundlegende Anforderung nicht.

Es ist bekannt, dass Einkristall-Siliciumwafer (poliert, flache Oberflächen) bei einer relativ niedrigen Temperatur durch die Anwendung von leichtem mechanischen Druck miteinander verbunden werden können, wenn die natürliche Oxidschicht entfernt und durch eine wasserstoffterminierte (hydrophobe) Oberfläche ersetzt wurde [13]. In einer Studie von Pietsch [14] wurde das Si-Pulver chemisch durch Waschen in einer Lösung, bestehend aus 40 %-iger wässriger Flußsäure und Ethanol (50:50), vorbehandelt. Das Ethanol diente der Benetzung des Siliciumpulvers und die Flußsäure der Entfernung der Oxidschicht an der Oberfläche. Durch diese Behandlung wurde die Oberfläche der getrockneten Siliciumpartikel von der natürlichen Oxidschicht befreit, mit Wasserstoff terminiert und gegen nachfolgende Oxidation für mehrere Stunden stabilisiert [14]. Die Pressversuche wurden auf einer hydraulischen Stempelpresse mit Drücken im Bereich von 100 bis 1000 MPa bei Raumtemperatur unter Vakuum von  $10^{-4}$  Torr und einer Pressdauer von 5 Min. durchgeführt. Es

konnten Kompaktate aus allen Pulversorten hergestellt werden, obwohl sich die Pressverdichtung von extrem feinem Nanopulver als schwierig erwies. Obwohl alle hergestellten Kompaktate relativ instabil waren, reichte die Festigkeit aus, um die einfachen Messungen (Gewichtsmessung und Dichtebestimmung) durchführen zu können. Die erzeugten Siliciumkompaktate hatten eine Rohdichte von ca. 75 % des festen Siliciums, abhängig von der Größe der Teilchen und vom Pressdruck. Mit zunehmendem Druck wurde eine Zunahme des Dichtegrades festgestellt. Dieses Verhalten ist typisch für harte, nichtmetallische Pulver, bei denen die Zunahme der Kompaktatdichte mit dem Druck vor allem auf eine Partikelneuanordnung und weniger auf die plastische Partikelverformung zurückzuführen ist.

Es konnte des Weiteren festgestellt werden [10], dass die Verbreiterung des Korngrößenbereichs durch Mischung von zwei Arten Siliciumpulver mit unterschiedlichen Korngrößen zu einer höheren Packungsdichte im Vergleich zu den aus einer Pulversorte unter gleichen Bedingungen hergestellten Kompaktaten führt (Abbildung 5). Das gleiche wurde bei der Mischung von zwei Pulverarten bestehend aus gemahlene Einkristall-Wafern bestätigt (ca. 80 % der Reindichte). Somit wurde wiederholt der Nachweis erbracht, dass ein breites Spektrum an Partikelgrößen wirksam bei der Füllung der Hohlräume zwischen den Teilchen ist.



**Abbildung 5: Abhängigkeit der Presslingsdichte vom Pressdruck. Metallurgisches Silicium 98,5% Reinheit ((M – mikronisiert (< 32 µm), NM – nicht mikronisiert (32-125 µm)), [10]: K.G.Barraclough et al., Materials Letters 61, 2007, S.485**

In einigen Presslingen wurden große Risse, orthogonal zur Achse der einachsialen Verdichtung bei höheren Lasten beobachtet [10]. Die Rissbildung in den Kompaktaten war unabhängig von der Pulverart und wahrscheinlich auf Spannungen bei der Entformung der Kompaktate aus der Pressform sowie auf die Auswirkung der Reibung und der uneinheitlichen Spannungsverteilung in Kompaktat zurückzuführen. Bei höheren Lasten konnte Partikelbruch auf REM-Aufnahmen beobachtet werden. Es wird vermutet, dass während der Pressverdichtung einige der schwachen Wasserstoff-Silicium Bindungen an der Oberfläche

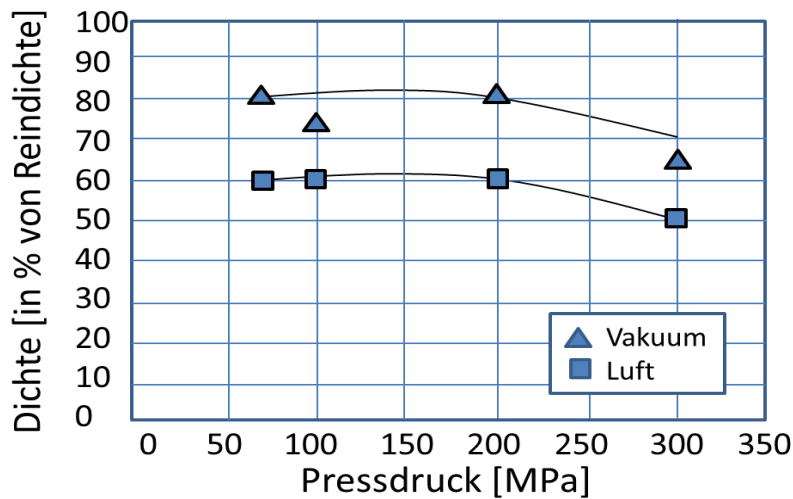
der Partikel brechen zusätzlich zur Zerstörung von Silicium-Silicium-Bindungen beim Partikelbruch.

Zur Prüfung der Rolle der Hydridoberfläche bei der Bindung der Kompaktate wurden Experimente mit pulverigem Einkristall-Material durchgeführt unter Einsatz vorbehandelter und nicht vorbehandelter Proben. Aus beiden Pulversorten wurden Presslinge mit einem Durchmesser von 5 mm unter Anwendung von Pressdrücken zwischen 500 und 750 MPa hergestellt. Presslinge aus mit HF vorbehandeltem Siliciumpulver besaßen einen deutlich geringeren elektrischen Widerstand (50 bis 150 Ohm) im Vergleich zu den Presslingen aus unbehandeltem Pulver (250 bis 1400 Ohm). Alle Presslinge wurden anschließend in eine HF-Lösung zur Prüfung der Chemikalienbeständigkeit eingetaucht. Presslinge aus mit Flusssäure behandeltem Pulver behielten ihre strukturelle Integrität während des Erfassungszeitraums von 5 min.. Presslinge aus unbehandeltem Pulver zerfielen nach 30 s - 1 min aufgrund der Auflösung des wichtigsten Haftvermittlers - der natürlichen  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Die verstärkte elektrische Leitfähigkeit und die chemische Stabilität der Presslinge aus mit Flusssäure behandeltem Pulver liefern einen Beweis für die Auslösung direkter Silicium-Silicium Bindungen während des Kompaktierprozesses [10].

Systematische Untersuchungen, die sich ebenfalls mit der Pressverdichtung von mit HF vorbehandeltem Si-Pulver befassten, wurden von Daesuk Kim, Jesik Shin, Byungmoon Moon und Kiyong Kim durchgeführt [15]. Das eingesetzte Si-Pulver bestand aus sphärischen Partikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 7,8  $\mu\text{m}$ . Vor der Kompaktierung zu einem Pressling mit einem Durchmesser von 15 mm erfolgte die Ätzung in einer konzentrierten Flusssäurelösung, um die Oxidschicht von der Oberfläche des Siliciums zu entfernen [16]. Die Ätzlösung bestand aus wässriger Lösung (40 %) der Flusssäure und Ethanol (50:50). Anschließend erfolgte eine Spülung mit entionisiertem Wasser und Ethanol, um die Reste der Flusssäure zu entfernen. Danach wurde die Suspension gefiltert und das Pulver in einem Vakuumofen bei 60 °C für 10 Stunden getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde schließlich mittels einer einachsialen Presse bei einem Druck zwischen 70 und 300 MPa verpresst. Die Pressdauer betrug 5 min. Alle Pressversuche wurden bei Raumtemperatur entweder unter Luftatmosphäre oder unter Vakuum von  $10^{-3}$  Torr ausgeführt. Die Dichte der Kompaktate lag bei Drücken im Bereich von 70 bis 200 MPa bei ca. 60 % der Reindichte von Silicium. Durch Steigerung des Pressdrucks bei Luftatmosphäre auf 300 MPa verringerte sich die Dichte des Kompaktats auf ca. 50 % der Reindichte des Siliciums. Es konnte festgestellt werden, dass unter Vakuum die Dichte der Presslinge um ca. 20 % höher liegt, als die der unter Umgebungsluft hergestellten Presslinge. So erreichte die Dichte der Kompaktate bei Anwendung gleicher Pressdrücke unter Vakuum einen Wert von ca. 80 % der Reindichte des Siliciums (Abbildung 6).

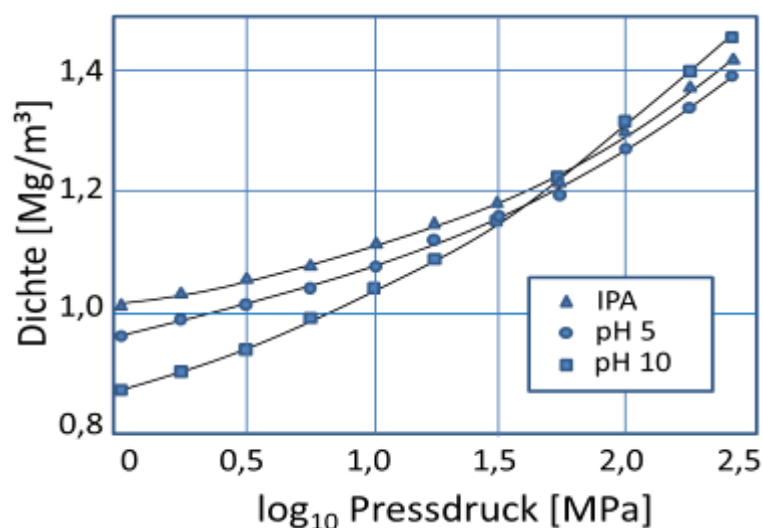
Eine weitere Steigerung des Pressdrucks über 200 MPa führte auch unter Vakuum ebenfalls zur Verringerung der Dichte der Presslinge auf ca. 65 % der Reindichte des Siliciums. Als Ursache wird die Zunahme der inhomogenen Spannungsverteilung in den Kompaktaten gesehen [15]. Eine Studie von R.G.Stephen und F.L.Riley befasste sich mit der Pressverdichtung des in wässrigen Medien gemahlenden, oxidierten Siliciumpulvers [17]. Obwohl bei der Herstellung der Si-Kompaktate für die Solarindustrie in erster Linie die

Verarbeitung des nicht oxidierten Si-Pulvers von Bedeutung ist, wird diese Studie zur Demonstration der Wirkung der Oxidschicht auf das Kompaktierergebnis analysiert.



**Abbildung 6: Abhängigkeit der Presslingsdichte vom Pressdruck unter Vakuum und Umgebungsluft, [15]: K. Daesuk et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.1041**

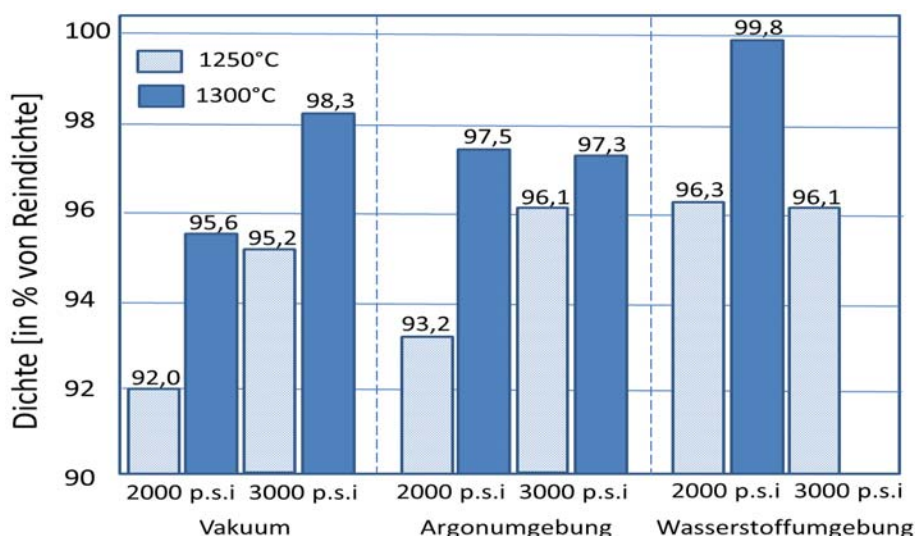
Für die Versuche wurde Siliciumpulver mit der mittleren Partikelgröße von 7,8  $\mu\text{m}$  verwendet. Der Mahlvorgang erfolgte bei Raumtemperatur in Flüssigkeiten mit unterschiedlichen pH-Werten (deionisiertes Wasser mit pH-Wert 5, deionisiertes Wasser mit pH-Wert 10 und Propandiol). Das Zermahlen von Silicium-Pulver in wässrigen Medien mit hohem pH-Wert führt zur Abscheidung einer dünnen Oberflächenschicht aus Siliciumdioxid, deren Größenordnung im Nanometerbereich liegt, auf den Siliciumpartikeln. Diese Schicht verursacht eine starke Agglomeration der getrockneten Siliciumpartikel. Das Silicium-Pulver, welches in Propandiol gemahlen wird, zeigt keine Agglomerationsneigung. Nach Mahlung und anschließender Trocknung des Si-Pulvers wurden Scheiben von 3 mm Dicke und 18 mm Durchmesser durch isostatisches Pressen bei Drücken bis 250 MPa hergestellt.



**Abbildung 7: Abhängigkeit der Presslingsdichte aus gemahlenem Si-Pulver vom Pressdruck, [17]: R.G.Stephen et al., Journal of the European Ceramic Society 9, 1992, S.301**

Das Verdichtungsverhalten der durch Mahlen in unterschiedlichen Flüssigkeiten entstandenen Pulver wies auf deutliche Unterschiede in der Pulverqualität hin (Abbildung 7). Die Agglomerate des oxidierten Siliciumpulvers blieben nach der isostatischen Verdichtung bei 400 MPa erhalten. Sogar bei diesem hohen Druck wird eine vollständige Zerstörung der Agglomerate und mikrostrukturelle Homogenisierung nicht erreicht. Auch durch lang anhaltende Ultraschallbehandlung konnten die Agglomerate nicht zerstört werden. Zum Erreichen der maximalen mikrostrukturellen Homogenität der Presslinge muss also die chemische Natur der Oberfläche der Siliciumpartikel berücksichtigt werden [17]. Nach den Ergebnissen dieser Studie erweist sich die oxidationsbedingte Vorgranulierung als günstig für die erzielbaren Kompaktatdichten bei hohen Pressdrücken (Abbildung 7). Das könnte sowohl auf eine Reduzierung der Lückenluft in den Granulatpartikeln als auch auf eine günstigere Spannungsverteilung bei der Granulatverdichtung zurückgeführt werden.

Eine weitere Arbeit befasste sich mit Pressverdichtung von Silicium-Pulver unter Anwendung hoher Temperaturen [18]. Bei den Untersuchungen wurde polykristallines Siliciumpulver verwendet. Die Korngrößenverteilung lag im Bereich von 0.05 bis 3  $\mu\text{m}$ . Darüber hinaus enthielt das Pulver eine kleine Menge von polykristallinen Silicium-Pellets (ca.10 vol %). Es ist allgemein bekannt, dass hohe Temperaturen im Bereich von 1250 °C - 1300 °C die Verdichtung und Bindung zwischen Si-Partikeln begünstigen [18]. Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung optimaler Bedingungen für das Heißpressen, um der theoretischen Dichte von Silicium möglichst nahe zu kommen. Das Heißpressen wurde bei einer Temperatur von 1250 °C bis 1300 °C und einem Druck von 2000 p.s.i. (13,78 MPa) bis 3000 p.s.i. (20,68 MPa) durchgeführt. Die Pressdauer betrug 1 Stunde. Der Durchmesser der hergestellten Presslinge lag bei 3,8 cm. Der Einfluss der Atmosphäre beim Pressen auf die Dichte der Presslinge (Argon, Wasserstoff, Vakuum) wurde ebenfalls untersucht. Die in der Wasserstoffumgebung gepressten Proben hatten eine höhere Dichte als die unter Argon oder Vakuum verarbeiteten Proben (s. Abbildung 8, S. 15), wobei alle produzierten Presslinge eine Rohdichte von über 92 % der Reindichte des Siliciums aufweisen.



**Abbildung 8: Umgebungseinfluss auf die Presslingsdichte bei unterschiedlichen Pressdrücken, [18]: C.J.Santana et al., Material Science 31, 1996, S.4985**

Es wird vermutet, dass Wasserstoff zur Reduktion der natürlichen Oxidschicht beiträgt, was zur Erhöhung der Verdichtungsrate durch Steigerung des Oberflächentransports führt. Es schien keinen Einfluss auf das Heißpressverhalten des Siliciums zu haben, ob Argon oder Vakuum-Atmosphäre zugegen war [18].

### c) Sintern, Schmelzen

Eine weitere Stufe in der Festigkeit der Si-Kompaktate kann durch Sinterung der hergestellten Presslinge erreicht werden. Obwohl die kovalenten Materialien wie Silicium sinterfähig sind, ist die vollständige Verdichtung allerdings schwierig zu erreichen [19]. Volumendiffusion und Korngrenzendiffusion sind Vorgänge, die für die Schrumpfung des Sinteragglomerates von wesentlicher Bedeutung sind. Darüber hinaus wird vermutet, dass eine natürliche Oxidschicht (3-5 nm) auf der Oberfläche von Siliciumpartikeln die Verdichtung verlangsamt. Die genaue Ursache dieses Phänomens ist nicht vollständig geklärt, aber es wird vermutet, dass die dünne Oxidschicht die Oberflächendiffusion hemmt [20]. Die Entfernung dieser Oxidschicht sollte zu einer höheren Verdichtungsrate beim Sintern von gepresstem Siliciumpulver führen. Ein Verfahren zur Herstellung eines gesinterten polykristallinen Siliciumkörpers wurde 1976 von Greskovich und Rosolowski vorgestellt [21]. Für die Sinterversuche wurde Si-Pulver mittlerer Partikelgröße von weniger als 0,2 µm eingesetzt. Als Sinterhilfsmittel wurde Bor verwendet. Da Bor Kornwachstum und Oberflächendiffusion im Siliciumkompaktat hemmt, erhöht es die Volumendiffusion, die verantwortlich für die Verdichtung beim Sintern ist. Die Erzeugung von Grünkörpern für das Sintern erfolgte durch einachsiales und isostatisches Pressen, wobei zuerst das Siliciumpulver mittels einer Stempelpresse unter einem Druck von 5000 psi (34,47 MPa) zu Presslingen vorgeformt und anschließend bei einem Druck von 30000 psi (206,8 MPa) hydrostatisch nachgepresst wurde. Die hergestellten Presslinge hatten einen Durchmesser von ca. 1 cm und eine Dicke von ca. 0,5 cm. Die Verwendung von Siliciumpulver mit Partikelgrößen von mehr als 3 µm erwies sich als nicht sinnvoll. Das feinere Siliciumpulver ist zu bevorzugen, da es eine größere Oberfläche bietet. Mit steigender Oberfläche vergrößert sich die Schrumpfung bzw. Verdichtung des Körpers beim Sintern. Das Sintern wurde bei einer Temperatur von 1250 °C unterhalb des Schmelzpunktes von Silicium (1410 °C) in einer inerten Atmosphäre (Argon, Helium oder Vakuum) durchgeführt [21]. Die Auswahl der Sinter Temperatur erfolgte empirisch. Sie hängt weitgehend von der Teilchengröße, Menge an Bor, Dichte des Grünkörpers und von der gewünschten Dichte des gesinterten Produkts ab. Die Sinterdauer betrug 60 Minuten. Das Sintern der Grünkörper wird vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre durchgeführt (z. B. Argon, Helium oder Vakuum). Die Presslinge mit einer Dichte von mindestens 30 % der theoretischen Dichte von Silicium wandelten sich zu Sinterkörpern mit Dichten im Bereich von 60 % bis 100 % der theoretischen Dichte des Siliciums. Je höher die Dichte der Grünkörper war, desto größer war die erreichte Dichte im fertig gesinterten Produkt [21].

Eine alternative Variante zur Sinterung des Siliciumpulvers ist die Schmelzung unter Einsatz eines Lasers (Laserkonversion). In Untersuchungen von Alleppey V. Hariharan und Jagannathan Ravi [22] wurde hochreines Siliciumpulver mit einer Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 3 µm eingesetzt. Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 0,5 µm. Die



Schüttdichte des Pulvers lag bei  $0,3 \text{ g/cm}^3$  bei einer Rütteldichte von  $0,5 \text{ g/cm}^3$ . Es erfolgte keine Vorverdichtung des Siliciumpulvers zu Presslingen. Als Form wurde ein Graphitblock mit gebohrten Kammern mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Tiefe von 6 mm verwendet. Als Substrat wurde Bornitrid eingesetzt. Das Siliciumpulver wurde in den Bohrungen platziert und angedrückt. Zur Vermeidung der Oxidation wurde der Versuch unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Bei Verwendung einer Laserleistung von 85 W mit einer ungefähren Lichtpunktgröße von 4 bis 5 mm für eine Zeitdauer von 5 bis 6 s wurde das Siliciumpulver geschmolzen und bildete ein Granulat am Boden der Kammer. Die Granulatgröße variierte im Bereich von 2 bis 3 mm. In den anderen Versuchen mit einer kürzeren Einwirkungsdauer des Lasers von 3 bis 4 s wurde die resultierende Granulatgröße im Bereich von 1 bis 2 mm festgestellt. Die Granulatkörner besaßen eine Dichte von ca. 80 % der Reindichte des Siliciums [22].

Eine weitere Möglichkeit zur Agglomeration von feinen Siliciumpartikeln ist die Aufheizung des Pulvers mittels Mikrowellenenergie, wie vorgestellt in der Patentschrift von J. Ackermann, R. Armbrust et al. [23]. Die Korngröße des in den Versuchen eingesetzten Pulvers lag bei  $2 \mu\text{m}$ . Das Pulver wurde in einem Mikrowellenofen innerhalb von 60 min unter Helium-Atmosphäre auf eine Temperatur von  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Zur Energieerzeugung im Mikrowellenofen wurde ein Magnetron (2,45 GHz, 3 kW) eingesetzt. Die eingestrahlte Leistung betrug 500 - 700 W. Zwischen  $500 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgte ein schnelles Aufheizen. Der Schmelzkuchen erhielt eine Dichte von  $1,9 \text{ g/cm}^3$  [23].

## **Schlussfolgerungen**

Eine Gegenüberstellung der vorgestellten Agglomerationsverfahren zeigt, dass Sintern und Pressagglomeration unter höheren Temperaturen die besten Ergebnisse bezüglich der Festigkeit, Formstabilität und Dichte der Kompaktate liefern. Für den Einsatz in der Produktion eignet sich das Sintern aufgrund des hohen Energieaufwands aber nur bedingt. Die unter Einsatz von Stempel- und Pelletierpressen bei Raumtemperatur erreichbare Rohdichte und Festigkeit der Pressagglomerate ist im Vergleich zur Hochtemperaturverpressung deutlich geringer. Trotzdem sollte durch Pressagglomeration bei Raumtemperatur Kompaktat mit für die Weiterverarbeitung ausreichender Dichte und Festigkeit ohne den Zusatzaufwand für die Erhitzung des Pulvers produzierbar sein. Um ein geeignetes Pressagglomerationsverfahren für Si-Pulver zu finden, bedarf es einer Gegenüberstellung der Maschinen im Bereich der Pressagglomeration.

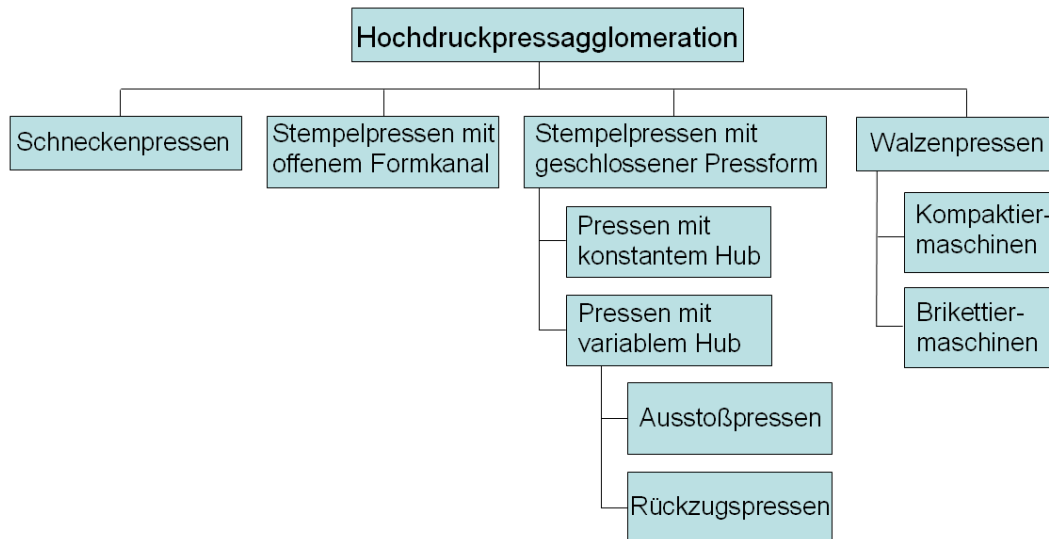
### **I.4.4 Verfahren und Maschinen der Pressagglomeration**

Die möglichen Pressagglomerationsverfahren zur kontaminationsfreien Verdichtung von hochdispersen Solarsilicium wurden vergleichend untersucht und sollen hier kurz systematisch eingeordnet und beschrieben werden. Unter den Pressagglomerationsverfahren unterscheidet man a) Niederdruck-, b) Mitteldruck- und c) Hochdruckpressagglomeration. Die in diese drei Kategorien einordbaren Pressagglomeratoren wurden auf ihre Eignung für die Kompaktierung von Solarsilicium überprüft. Für die effektive und wirtschaftliche Verarbeitung des Si-Pulvers ist der Einsatz eines kontinuierlich arbeitenden Pressagglomerators mit hoher Durchsatzleistung empfehlenswert. Ein wichtiges Kriterium für Realisierung einer guten Agglomeratqualität ist die variable Einstellbarkeit der Verdichtungsgeschwindigkeit und die Möglichkeit der exakten Pressdruckeinstellung.

Die Niederdruckpressagglomeration ist hauptsächlich durch zwei Maschinentypen in der Praxis vertreten. Diese sind der Siebextruder mit Extruderflügel oder der Schneckenextruder mit Lochmatrize, welche sich hauptsächlich für die Verarbeitung von druckplastischen Materialien eignen, da nur sehr geringe Drücke ausgeübt werden können.

Die Mitteldruckpressagglomeration geschieht hauptsächlich in Pelletpressen (Lochwalzenpressen), die nach dem Extrusionsprinzip arbeiten. Das Pressgut wird durch zylindrische Bohrungen einer Matrize gedrückt. Die erforderlichen Kräfte für die Verdichtung, Formgebung und Extrusion werden durch die Bewegung der Pressmatrizen und/oder durch die Bewegung von Presswalzen sowie durch Reibungskräfte zwischen Pressgut und Presskanalwand erzeugt.

Die Hochdruckpressagglomeration erfolgt im Wesentlichen in 4 Maschinentypen (s. Abbildung 9) und stellt den Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen dar.



**Abbildung 9: Übersicht der Maschinentypen im Bereich der Hochdruckpressagglomeration**

### Schneckenpressen

Die Schneckenpressen ermöglichen eine homogene Verdichtung, Agglomeration und Formgebung des dispersen Systems zu einem homogenen Presslingsstrang. Der Pressdruck baut sich durch Reibungskräfte im Schneckenzyylinder zwischen Gut und Schnecke sowie zwischen Gut und Gehäusewand sowie durch eine Mundstücksverengung auf. Er ist eine Reaktionsgröße und kann nicht direkt eingestellt werden. Die Formgebung des Stranges erfolgt im Mundstück am Ende der Presse. Das Pressgut muss, bevor es in die Hochdruckzone gelangt, durch geeignete Pressenvorrichtungen hauptsächlich zur Entgasung vorverdichtet werden (Vakuum) [24].

### Stempelpressen mit offenem Formkanal

Hauptmerkmal ist der waagerechte offene Formkanal und der darin abwechselnd vorgetriebene und zurückgezogene Stempel. Beim Rückzug des Stempels fällt das Aufgabegut in die Form, und es wird beim Vorschub gegen die bereits gebildeten Briketts gedrückt und verdichtet. Erst wenn der erforderliche Pressdruck erreicht wird, verschiebt sich der Brikettstrang um eine Brikettstärke [25].

### Stempelpressen mit geschlossener Pressform

Bei diesem Pressentyp wird das Pressgut zwischen Oberstempel und Unterstempel in einer Pressform verdichtet. Die Pressdrücke reichen bis 1000 MPa. Den Haupteinsatz finden die Stempelpressen mit geschlossener Pressform für die Herstellung relativ großer Presslinge oder von Presslingen komplexer Gestalt mit hohem Pressdruck bei vergleichsweise niedriger Produktionsrate. Der Durchsatz beträgt meist weniger als 100 Kompressionen pro Minute. Die Stempelpressen diesen Typs werden grundsätzlich bezüglich ihrer Arbeitsweise in zwei Typen eingeteilt (s. Abbildung 9):

- Pressen mit konstantem Hub

- Pressen mit variablem Hub

Zusätzlich werden die Pressen bezüglich der Art und Weise der Presslingsentnahme aus der Pressform ebenfalls in 2 Typen unterteilt:

- Ausstoß durch Ober- oder Unterstempel (Ausstoßpressen)
- Ausstoß durch Rückzug der Pressform (Rückzugspresen)

Die Stempelpresen mit konstantem Hub besitzen einen konstanten, unveränderbaren Stempelweg zwischen oberem und unterem Totpunkt. Daraus ergibt sich eine konstante Presslingsdicke. Der Pressdruck ist nicht direkt einstellbar, sondern eine Reaktionsgröße aus mehreren Einflussparametern. Die Stempelpresen mit variablem Hub besitzen einen durch ein Hydrauliksystem angetriebenen Stempel. Der Stempelhub ist variabel. Der Pressdruck lässt sich exakt über das Hydrauliksystem einstellen. Die Pressdruckeinstellung ist unabhängig von den Materialeigenschaften. Die Presslingsdicke lässt sich variabel über den Stempelweg einstellen. Der Pressdruck und die Pressgeschwindigkeit lassen sich an die Pressguteigenschaften sehr gut anpassen. Die mehrfache Pressung über ein Pressregime ist ebenfalls möglich. Die Ausstoßpressen (Rundlaufpressen) sind vielseitig einsetzbar und arbeiten im Pressdruckbereich von 20 bis 1000 MPa. Die Stempelpresen dieses Typs besitzen hydraulisch oder mechanisch angetriebene Stempel. Die Rückzugspresen arbeiten mit zwei unabhängigen hydraulischen Antrieben: einer für die Bewegung des Oberstempels, einer für die Bewegung der Pressform. Der Unterstempel ist starr.

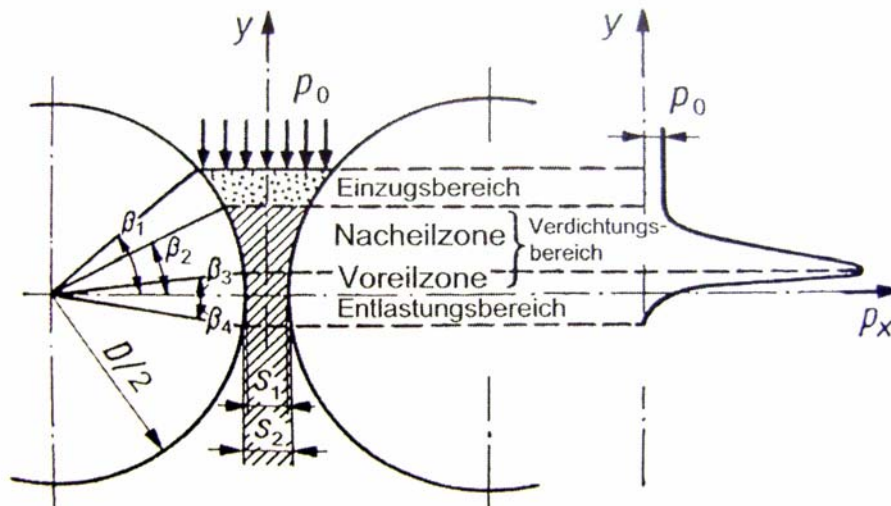
### **Walzenpressen**

Die Walzenpressen spielen eine große Rolle für Industriezweige, wo große Mengen Feingut in Stückgut überführt werden müssen: Düngemittelindustrie, chemische und pharmazeutische Industrie, Nahrungsmittelindustrie, Bergbau (Mineralien, Erze, Erden), metallurgische Industrie, Abfallwirtschaft und Recycling, Kohleveredelung. Bei den Walzenpressen wird das Material zwischen zwei gleich großen, gegenläufigen Walzen in den Walzenspalt eingezogen und verdichtet. Man unterscheidet zwei grundsätzliche Typen von Walzenpressen: Kompaktiermaschinen und Brikettiermaschinen. Der Walzendurchmesser der industriell eingesetzten Pressen liegt im Bereich von etwa 300 bis 1400 mm. Die spezifischen Presskräfte liegen zwischen 3 und 200 kN/cm [26].

### **Kompaktiermaschinen**

Bei den Kompaktiermaschinen wird das Material zu dichten, plattenartigen Stücken (Folien) gepresst, welche nachfolgend zu Granulat zerkleinert werden. Die Walzenoberfläche kann glatt oder profiliert sein. Bedingung für den Guteinzug in den Walzenspalt sind Reibungskräfte zwischen den Partikeln selbst und zwischen den Partikeln und der Walzenoberfläche. Bei einem bestimmten Winkel, bezogen auf die Verbindungslinie der Walzenmittelpunkte, sind die Reibungskräfte so groß, dass das Material eingezogen wird. Der Kompaktiervorgang mit Hilfe von Kompaktiermaschinen kann durch Unterteilung des Walzenspalt in drei Zonen erklärt werden (s. Abbildung 10):

- Einzugsbereich
- Verdichtungsbereich
- Entlastungsbereich



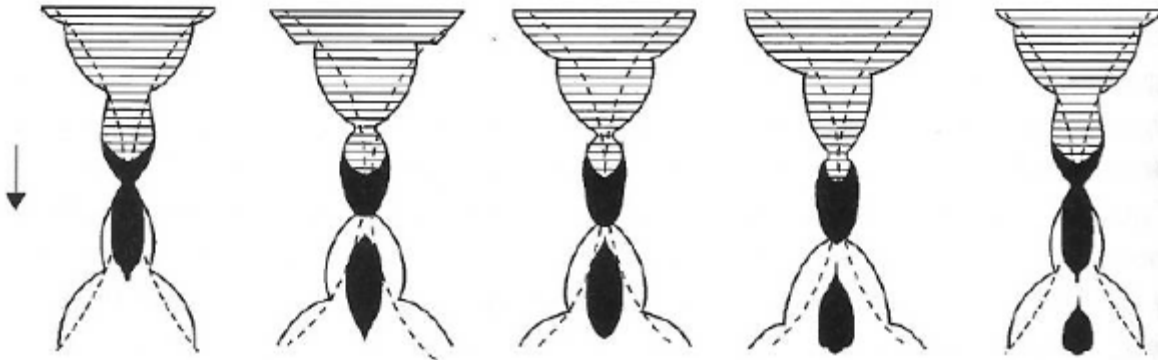
**Abbildung 10: Verdichtungsgebiete und Verteilung des spezifischen Pressdrucks auf einer Walzenpresse [26]: H. Schubert: Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik, Band 1, Wiley-VCH Verlag 2003**

Unter dem Einfluss der Schwerkraft, der Reibungskräfte der rotierenden Walzen und durch den Druck der Aufgabeschnecke wird das Gut in den Spalt eingezogen und dort agglomeriert. Der Winkel  $\beta_1$  stellt den Einzugswinkel dar. Im Einzugsbereich findet die Umorientierung der Partikel statt. Winkel  $\beta_2$  kennzeichnet den Eintritt in den Verdichtungs-bereich. Hier nehmen die Relativbewegungen stark ab, und es dominieren zunächst elastische und plastische Verformungen. Beim Grenzwinkel  $\beta_3$  ändert sich die Richtung der Reibungskräfte. An dieser Stelle erreicht der Pressdruck sein Maximum. Die Zone zwischen den Winkeln  $\beta_2$  und  $\beta_3$  bezeichnet man als Nacheilzone, weil hier die Gutbewegung der Walzenbewegung nacheilt. Daran schließt sich die Voreilzone an. Der Winkel  $\beta_4$  stellt den elastischen Verformungswinkel der Walzen dar. Er legt die Austrittsebene der Schülpe ohne Berücksichtigung ihrer elastischen Rückdehnung fest. Bei vorhandener elastischer Rückdehnung ist ein weiterer Winkel  $\beta_R > \beta_4$  zu berücksichtigen. In Folge der elastischen Rückexpansion ist die Schülpendicke  $S_2$  größer als die Spaltweite  $S_1$  [26]. Bei Kompaktiermaschinen mit profilierter Oberfläche herrschen ähnliche Verhältnisse im Walzenspalt wie bei den Maschinen mit glatten Walzen. Der Guteinzug wird durch Formschluss-effekt der Profilierung zusätzlich unterstützt.

### Brikettiermaschinen

Die Walzenoberflächen von den Brikettiermaschinen tragen Formmulden. Presslinge von Brikettiermaschinen haben nicht die gleiche Konturschärfe und Güte bezüglich homogener Durchpressung wie Presslinge von Stempelpressen mit geschlossener Pressform. Durch Stege zwischen den Mulden werden so genannte Brücken (Flächen kompaktierten Materials)

zwischen den Briketts erzeugt, welche zur Brikettvereinzlung zerstört werden müssen. Das resultiert in Gratbildung an Presslingskanten.



**Abbildung 11: Phasen des Brikettiervorgangs, [24]: W. Pietsch: Agglomeration Processes, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002**

Beim Passieren der Mittelpunktlinie der Presswalzen schließen die unteren Stege der Formmuldenhälften die Formmulde praktisch ab, wobei die oberen Stege noch weit auseinander sind (Abbildung 11). Mit der folgenden Walzendrehbewegung öffnen sich die unteren Stege wieder und die oberen schließen sich. Damit ist der Brikettierprozess abgeschlossen. Starke Druck-, Scher- und Biegespannungen (veränderlich in Betrag und Richtung) wirken im entstehenden Brikett, die zu einer hohen Brikettdichte, bei elastischen Pressgütern aber auch zu Überpressungserscheinungen führen können, was zu Brikettfehlern führt (Risse).

### Schlussfolgerungen

Der Vergleich der unterschiedlichen Pressagglomeratoren zeigte, dass nur die Maschinen der Hochdruckagglomeration für die anspruchsvolle Aufgabenstellung geeignet sind, da nur mit diesen Maschinen die für die Realisierung der geforderten Qualität der Si-Agglomerate erforderlichen Pressdrücke erreicht werden können. Die Maschinen der Nieder- und Mitteldruckpressagglomeration haben für die Pressverdichtung von trockenem Si-Pulver keine Bedeutung, da sie nur mit geringen Drücken und hauptsächlich mit plastischen Materialien arbeiten. Bei der näheren Betrachtung der Hochdruckpressagglomeratoren scheidet der Einsatz einer Schneckenpresse, einer Stempelpresse mit offenem Formkanal und einer Stempelpresse mit geschlossener Pressform und konstantem Hub für die Pressagglomeration von Si-Pulver aufgrund der nicht vorhandenen Möglichkeit der exakten Pressdruckeinstellung aus. Bei allen diesen Pressentypen ist der Pressdruck eine Reaktionsgröße aus mehreren Einflussparametern. Viel bessere Agglomerationsbedingungen bietet der Einsatz von hydraulischen Stempelpressen mit geschlossener Pressform und variablem Hub. Diese Pressenart bietet die Möglichkeit der exakten Pressdruckeinstellung und Pressgeschwindigkeitsvariation. Mit den Stempelpressen dieser Bauart können Drücke bis 1000 MPa realisiert werden. Der Nachteil dieses Pressentyps ist die diskontinuierliche Arbeitsweise, die sich negativ auf den Durchsatz auswirkt.

Eine kontinuierliche Arbeitsweise und somit die gewünschten hohen Durchsätze bietet der Einsatz von Walzenpressen. Sie zeichnet sich durch eine kontinuierliche energieeffiziente Arbeitsweise aus und stellt eine Alternative zu herkömmlichen Pressverdichtungsmaschinen, wie z.B. Stempelpresse, dar. Die spezifischen Presskräfte bis 200 kN/cm sind nicht mit den von hydraulischen Stempelpressen realisierbaren Drücken vergleichbar jedoch für die Kompaktierung von vielen Stoffen ausreichend. Die Presskraft der Walzen lässt sich exakt über ein hydraulisches System einstellen. Die Walzenumfangsgeschwindigkeiten liegen in der Regel zwischen 0,2 und 1,6 m/s. Aufgrund der herstellungsbedingten spezifischen Clusterstruktur der Si-Partikel gestaltet sich aber die Pressverdichtung des Si-Pulvers aus dem JSSi-Verfahren äußerst kompliziert. Die im Rahmen der FuE-Vereinbarung zwischen der JSSi GmbH und der TUBA Freiberg zum Thema „Optimierung des Kompaktierprozesses für Solarsilicium im Hinblick auf Produktqualität und Standzeit“ durchgeführten Untersuchungen führten zu einem Konzept zur verfahrenstechnischen, konstruktiven und tribologischen Verfahrensoptimierung. Mit den gewonnenen Erkenntnissen sind systematische Grundlagen für eine mögliche weitergehende Ausbaustufe des JSSi-Verfahrens gelegt, die im Ergebnis zu verbesserten Produktqualitäten führen (Festigkeiten und Rohdichten). Unter Berücksichtigung aller Faktoren bestätigen diese systematischen Untersuchungen den Einsatz einer Walzenpresse im JSSi-Verfahren in der Produktionsanlage für Solarsilicium in Rheinfelden.

## **I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen - Kooperationen**

Das Forschungsvorhaben wurde als Verbundprojekt unter Leitung der JSSi GmbH (JSSi) durchgeführt. Die enge Verflechtung der einzelnen Verbundteilnehmer zur Erreichung der Vorhabensziele wurde insbesondere im Rahmenantrag von JSSi verdeutlicht. Dabei erfolgte ein regelmäßiger Informationsaustausch der einzelnen Verbundprojektpartner (Sunicon GmbH und Deutsche Solar GmbH) als auch der einzelnen Kooperationspartner (TUBAF: Institut für Technische Chemie, Institut für Aufbereitungsmaschinen und Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik) koordiniert durch JSSi.

Die Deutsche Solar als Verbundteilnehmer ist Zuwendungsempfänger im Projekt „SUNSIL 2010“. Zu Projektbeginn wurde verantwortlich in der FuE-Abteilung der Deutschen Solar an diesem Vorhaben gearbeitet. Mit der Ausgründung der Forschung in die SolarWorld Innovations GmbH, einer 100prozentigen Tochter der SolarWorld AG, hat die Deutsche Solar GmbH die wissenschaftliche Betreuung des Projektes „SUNSIL 2010“ als Fremdleistung an die SolarWorld Innovations übergeben.

Als weiteres neues Unternehmen innerhalb der SolarWorld-Gruppe wurde die Sunicon gegründet. Sie hat den ursprünglich in der Deutschen Solar angesiedelten Aufgabenbereich Siliciumrohstoffe übernommen und ausgebaut.

## **II EINGEHENDE DARSTELLUNG**

### **II.1 Verwendung der Zuwendung, Beschreibung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete im gesamten Projektverlauf einschließlich der Kooperationspartner (TUBAF, Institut für Technische Chemie, Institut für Aufbereitungsmaschinen und Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik) vom Oktober 2007 bis zum Juni 2011 zusammengefasst. Die beiden Verbundprojektpartner Deutsche Solar GmbH (Förderkennzeichen BMU: 0325006B) und Sunicon GmbH (Förderkennzeichen BMU: 0325006C) haben entsprechend dem Projektplan das Projekt mit einem eigenen Abschlußbericht zusammengefasst und beendet.

#### **II.1.1 Optimierung der Gesamtanlage FSR und der Kompaktierung**

Die im Abschnitt „Planung und Ablauf des Vorhabens“, (S.6) diskutierten Vorhabenschwerpunkte zur Optimierung der Gesamtanlage FSR werden im Folgenden detailliert.

zu 1. Versuchsproduktionen zur Herstellung von Solarsilicium mit dem Free Space Reaktor unter variierten Bedingungen, Sammeln von Erkenntnissen und Optimierung

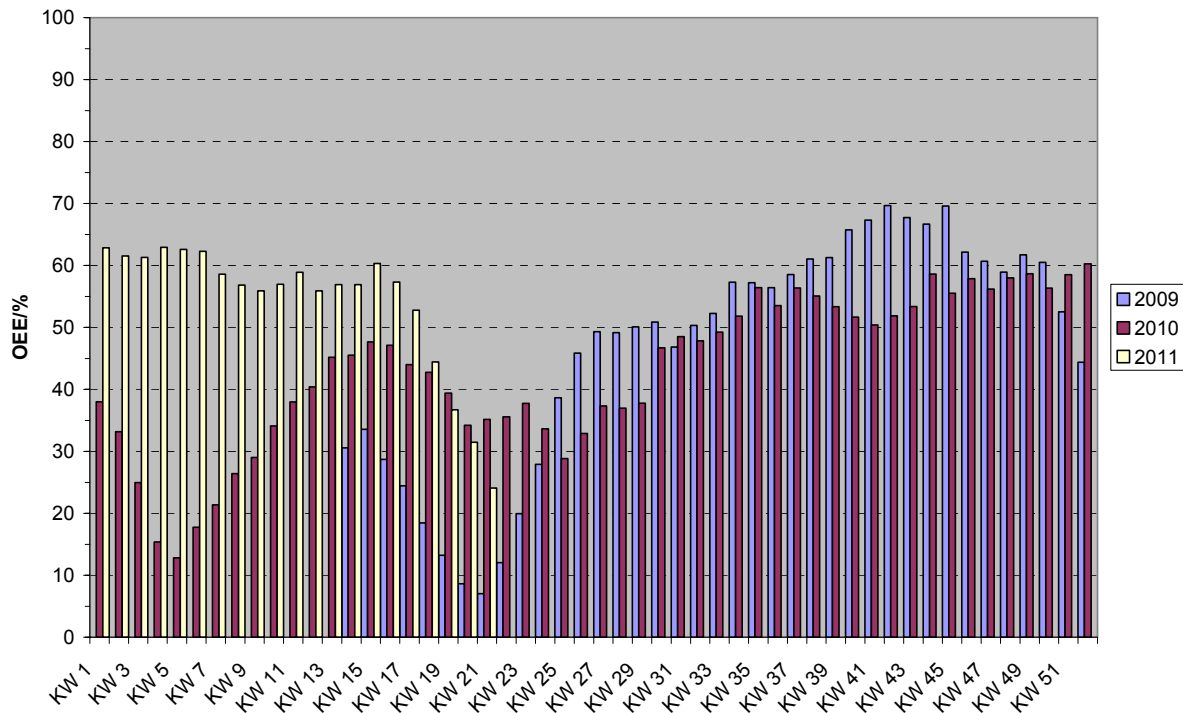
##### **Versuchsbetrieb des Reaktors**

Mit fortschreitender Betriebserfahrung und aufgrund fortlaufender technischer Verbesserungen konnte die Zuverlässigkeit des Reaktorbetriebes und die Produktivität verbessert werden. Von Februar bis Mai 2011 gab es einen Produktionszyklus von zwölf Wochen Länge ohne nennenswerte Unterbrechungen des Anlagenbetriebes. Gleichzeitig ist es gelungen, den Standard für den Monosilan-Durchsatz je Reaktionsrohr zu steigern. Die Verifizierung dieses Versuches über einen noch längeren Zeitraum steht noch aus, um auch hier die maximale Standzeit zu ermitteln.

##### **Fazit:**

Zusammenfassend ist sehr eindrücklich der Fortschritt seit dem Jahr 2009 in der nachfolgenden Darstellung (s. Abbildung 12) anhand der OEE-Werte, d.h. der Gesamtanlageneffektivität illustriert (OEE - Overall Equipment Effectiveness). Dieser Zahlenwert kann maximal 100 % erreichen und wird aus Teilfaktoren für die Verfügbarkeit, die (Produktions-) Leistung und die Einhaltung der Qualitätsanforderungen ermittelt. Während die Qualität sich von Anfang an auf einem sehr hohen Niveau befand, konnten die beiden anderen Faktoren stark verbessert werden und erreichten vor allem in 2011 konstant hohe Werte. Zur Erreichung des Produktionsziels von 850 t/a wird ein mittleres OEE von 55 % benötigt. Dieser Wert wurde seit dem dritten Quartal 2010 durchgehend überschritten. In dem Zeitraum zwischen KW 15 und KW 23 fällt die jährliche Revisionsabstellung des Standorts der Abscheideanlage, so dass die Werte hier entsprechend geplant abfallen.





**Abbildung 12: OEE-Wochenwerte, als 6-Mochen-Mittelwerte, 2009 - 2011**

zu 2. Austesten der weiterentwickelten Düse durch Produktionsversuche, statistische Versuchsauswertung, Standzeitentest und eventuelle Optimierung bzw. Veränderung des Düsenkonzeptes

### Ausführung der Silandüse

Der Reaktorbetrieb wird überwiegend mit Silandüsen des Typs "D" bestritten. Diese haben sich im bisherigen Einsatz bewährt, ihre Funktion und Standzeit sind zufriedenstellend. Dagegen haben Simulationsrechnungen für die Variante "E" für höhere Durchsätze als die aktuellen leichte Vorteile ergeben. Darum wurden seit Juni 2010 parallel drei "D"- und zwei "E"-Düsen im Reaktor eingesetzt. Zu Beginn dieses Parallelbetriebes wurde davon ausgegangen, dass diese Einstellung in einem Übergangsbereich liegt, in dem beide Modelle vergleichbare Leistungen zeigen. Die Auswertung der Laufzeiten ergab jedoch eine höhere Verfügbarkeit für die Düsen des Typs „D“ (s. Tabelle 1). Hierzu wurden vier Produktionszyklen aus dem zweiten Halbjahr 2010 ausgewertet und anschließend die Versuche hierzu weitergeführt. In der Tabelle 1 sind die tatsächlichen Laufzeiten der Düsen als prozentualer Anteil an der Gesamtlaufzeit des Reaktors aufgetragen. Es wird deutlich, dass die beiden „E“-Düsen stärker von Ausfällen betroffen sind als die „D“-Düsen. Teilweise konnten ausgefallene Rohre im laufenden Betrieb wieder einsatzfähig gemacht werden, andernfalls blieb das Rohr bis zur nächsten Reaktorrevision abgestellt.

**Tabelle 1: Auswertung der Laufzeiten unterschiedlicher Düsengeometrien**

Zyklus	Laufzeit „E“-Düsen	Laufzeit „D“-Düsen
1	65,8 % u. 97,7 %	97,7 %; 97,7 %; 94,1 %
2	79,6 % u. 88,6 %	91,1 %; 91,1 %; 91,1 %
3	95,7 % u. 75,3 %	95,7 %; 95,7 %; 95,7 %
4	97,0 % u. 21,8 %	97,0 %; 97,0 %; 97,0 %
5	88,0 % u. 16,4 %	87,9 %; 87,9 %; 87,9 %
6	97,0 %	97,0 %; 97,0 %; 97,0 %; 96,8 %
7	88,6 %	88,6 %; 88,6 %; 88,6 %; 88,3 %

zu 3. Einsatz von Monosilan verschiedener Hersteller als Basisrohstoff der JSSi-Siliciumherstellung, Problemerkennung und –auswertung

#### **Monosilanversorgung des Versuchsbetriebs**

Seit dem Jahresbeginn 2009 stellt das Monosilan der Evonik Degussa GmbH planmäßig die einzige Rohstoffquelle dar. Der Zukauf von externem Monosilan ist nicht geplant.

zu 4. Erprobung verschiedener Inlinermaterialien. Wichtigstes Ziel ist hierbei, das Abscheiden von Siliciumpulver an der Reaktorwand zu unterbinden und lange Standzeiten des Inliners zu garantieren.

Nachdem die Pläne, die Reinigung der Quarzglasbauteile selbst durchzuführen zugunsten einer Fremdbeauftragung aufgegeben worden waren, erfolgte die Abwicklung überwiegend mit einem Anbieter im Einzelauftrag. Dabei zeigte sich der erwartete Vorteil, dass Reparaturen an beschädigten Rohren direkt mit erledigt werden konnten. Um die Abläufe einfacher zu gestalten, wurde im nächsten Schritt beschlossen, mit einem Anbieter einen Werkrahmen abzuschließen. Die Ausschreibung dazu wurde mit mehreren Anbietern durchgesprochen. Nach Abschluss der Angebotsphase wurde im August 2010 ein Liefervertrag mit einem Anbieter geschlossen. Auf dieser Basis erfolgt seither die Ersatzbeschaffung von Bauteilen sowie deren Reinigung und Reparatur.

Da sich die Marktlage für Quarzglasbauteile sehr verschärft hat - konjunkturell bedingt ist die Nachfrage sprunghaft angestiegen – wurden verschiedene Maßnahmen beschlossen, um die Versorgung zu gewährleisten. Dazu gehört die Wiederverwendung von Rohrabschnitten

für die Herstellung neuer Rohre ebenso wie der Einsatz alternativer Quarzglas-Qualitäten, die besser verfügbar sind.

zu 5. Austesten und Verbesserung des Kompaktierprozesses. Das gewonnene pulverförmige Silicium wird einem Kompaktierungsprozess unterzogen, um eine höhere Schüttdichte und Handhabbarkeit zu erreichen. Als Alternativen könnten neue Materialien oder Materialkombinationen bzw. Herstellverfahren für Walzen, Herzstücke, Kammerstücke, Schnecken, Trichter und Abstreifer in Betracht kommen.

### **Förderschnecke und -wendel, Typ 2**

Nach der erfolgreichen Umstellung auf den neuen Typ 2 keramisch beschichteter Förderwendeln und vollkeramischer Schnecken wurde beschlossen, diese Bauteile einer regelmäßigen Revision zu unterziehen. Dies bedeutet, dass in regelmäßigen Abständen die Klebung gelöst und diese keramischen Bauteile ggf. durch neue ersetzt werden. Bei dieser Gelegenheit wird auch die Hartstoffbeschichtung der Tragkonstruktion erneuert.

Die nachfolgende Tabelle 2 gibt einen Überblick zu den bislang erreichten Einsatzzeiten. Bis auf einen Fall, bei dem sich drei der keramischen Platten von der Unterkonstruktion gelöst hatten, war die Klebeverbindung zwischen den Keramikplatten und der metallischen Wendel äußerst zuverlässig. Die Kriterien, an den demontierten Wendeln eine Revision durchzuführen, waren entweder Abtrag an der Hartstoffbeschichtung der Metallkonstruktion oder der Verschleißzustand der Keramikplatten.

**Tabelle 2: Erzielte Einsatzzeiten der neuen Förderschnecke und -wendel, Typ 2**

<b>TA</b>	<b>von - bis</b>
1	28.04. - 30.05.11
2	19.04. - 08.09.10
2	08.09. - 20.12.10
2	22.12. - 19.04.11
3	28.04. - 21.03.11
3	21.03. - 30.05.11
4	08.04. - 16.08.10
4	16.08. - 19.11.10
4	19.11. - 04.05.11

### **Fazit und Zusammenfassung:**

- Mit der Entwicklung der Förderwendel in der aktuellen Ausführung wurde ein Stand erreicht, der sowohl die Einhaltung der Qualitätskriterien hinsichtlich der Produktreinheit (Metallgehalt) sicherstellt, als auch die hohen technischen Anforderungen bezüglich mechanischer Belastungen im betrieblichen Einsatz erfüllt.

- Die bisher erreichten Einsatzzeiten schwanken zwar recht deutlich, dennoch lassen die Laufzeiten eine gut planbare Instandhaltungs- und Ersatzteilestrategie zu.

### **Keramisches Kammerstück**

Neben einer keramischen Ausführung der Zuführ- und Förderorgane (Schnecke/Wendel) wurde das Reinheitskonzept auch auf die sich im Prozess anschließenden hochbelasteten Bauteile erweitert. Insbesondere an der Übergabestelle des Kompaktors im Bereich des Kammerstücks werden ebenfalls unerwünschte zu Verunreinigungen im Solarsilicium führende Verschleißspuren nach dem Einsatz festgestellt. Die dauerhafte Belastung im hier vorliegenden tribologischen System führt zu einer starken Beschädigung der extra aufgetragenen Hartstoffbeschichtung aufgrund der extremen abrasiven Beanspruchung. Um die Verunreinigungen durch metallischen Abrieb im Bereich des Kammerstücks weiter zu minimieren, wurde basierend auf den durchgeführten vergleichenden Verschleißuntersuchungen an Werkstoffen und unterschiedlichsten Beschichtungen (s. Abschnitt „Untersuchungen mit Verschleißschutzschichten“, Fazit auf S.167) im ersten Schritt in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik eine neue Beschichtung getestet.



**Abbildung 13: Kammerstück mit neuer Hartstoffbeschichtung**

Die für den Prototypen notwendigen neuen Beschichtungsvorrichtungen wurden entsprechend ausgearbeitet, konstruiert und beauftragt und erste Beschichtungsversuche erfolgreich durchgeführt (s. Abbildung 13).

Parallel hierzu wurden in einem zweiten Schritt entsprechende keramische Werkstoffe eruiert, die bei den auftretenden Belastungen erfolgversprechend einsetzbar sind. Aufgrund der vorgegebenen für eine Industriekeramik komplexen Geometrie und den auftretenden

Belastungen ist es notwendig, eine modulare Bauweise des keramischen Kammerstücks zu realisieren und so eine keramikgerechte Konstruktion der Baugruppe sicherzustellen.

Der zu realisierende Zylinder wurde hierbei durch ein entsprechendes vorkonditioniertes faserverstärktes Kohlenstoffband in einer richtungsvariierenden layerweisen Webtechnik mittels Faserwickelverfahren aufgebaut und anschließend siliciert. Hierbei beträgt der Siliciumanteil nach dem Silicieren ca. 20 %. Die ausgezeichneten Eigenschaften solcher CFC-Werkstoffe ermöglichen eine deutliche Erweiterung des Einsatzgebiets im Vergleich zu Hochleistungskeramiken bei vergleichbaren bzw. auch verbesserten mechanischen und chemischen Eigenschaften. Nach dem Einbringen der notwendigen Perforierungen des Zylinders mittels spanender Fertigung und unterschiedlichen Temperschritten erfolgte eine hochreine Gasphasen-CVD-Abscheidung von SiC bis auf eine mittlere Schichtdicke von 100 µm. Im letzten Schritt schließt sich eine Oberflächenendbehandlung zur Realisierung der notwendigen Oberflächengüte durch schleifende Bearbeitung an.

### **Fazit und Zusammenfassung:**

Bei einem erfolgreichen Dauertest ist ein regelmäßiger vorbeugender Austausch dieser Baugruppe und deren Neubeschichtung obsolet. Aufgrund der so weiter steigerbaren Produktqualität durch Verkleinerung des Metalleintrags und des damit verbundenen längeren Wechselzyklus (verbesserte Anlagenverfügbarkeit) ist auch zukünftig von einer weiteren Kostenreduzierung des JSSi-Gesamtverfahrens auszugehen.

### **Herzstücke**

Im Arbeitsbereich der Walzenkompaktoren erfolgt die seitliche Abdichtung der drehenden Walzen gegenüber der feststehenden Maschine durch sogenannte Herzstücke. Die Anforderungen an diese Herzstücke sind sowohl hinsichtlich ihrer mechanischen Festigkeit als auch ihrer Material-Verträglichkeit mit dem Produkt sehr hoch, da gerade in diesem Bereich die größten Kräfte in Erscheinung treten und somit die größten Verunreinigungen ins Produkt eingetragen werden können. Es treten sehr hohe Druckkräfte auf bei gleichzeitiger abrasiver Belastung durch das Silicium im Spalt zwischen Walzen und Herzstücken. In der Vergangenheit war der oberflächennahe Verschleiß durch Abrasion als auch durch Rißbildung (Abplatzungen) eine Haupteintragsquelle im Bereich des Herzstücks. Im Projektverlauf wurden unterschiedliche Industriekeramiken getestet. Nach der erfolgreichen Umstellung auf den neuen Typ keramischer Herzstücke wurden die Arbeiten hierzu weitergeführt. Gerade der auftretende Verschleißbeitrag durch Oberflächenzerrüttung und Abrasion kann zu Rißbildung, Rißausbreitung und Mikrobrechen des Werkstoffs führen. Hier lag der Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen, um diesen Verschleißanteil bedingt durch ablaufende und in der Produktion beobachtete Rißbildung und Rißwachstum, welche zu Materialermüdung und letztendlich zu Abplatzungen und Kontaminationen führen, zu minimieren. Wie in Tabelle 3 ersichtlich, ist im Falle der Keramik 3 neben einer Verbesserung der Bruchzähigkeit und des

Weibullmoduls auch eine gesteigerte 4-Punktbiegefestigkeit festzustellen verbunden mit einer vergleichbaren Druckfestigkeit von 3000 MPa. Somit sollen die beobachteten besseren Standzeiten zukünftig weiter gesteigert werden.

**Tabelle 3: Vergleich der Festigkeitskennwerte von keramischen Werkstoffen**

Eigenschaft	Keramik 1	Keramik 2	Keramik 3
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,1	3,3	6,0
4-Punktbiegefestigkeit, 25°C [MPa]	450	760 - 1.000	1.300
Druckfestigkeit [MPa]	1.200 - 2.200	3.000	3.000
E-Modul [GPa]	350	330	205
Bruchzähigkeit $K_{Ic}$ [MPam <sup>1/2</sup> ]	5	8,0 - 8,5	12
Härte HV	23-26	14-16	11,5
Weibull Modul	14 - 16	15	25



**Abbildung 14: Herzstück aus Keramik 3 vor dem Einsatz**

Die eingesetzten Herzstücke haben sich auch im Dauertest bewährt. Das mögliche weitere Verbesserungspotential aufgrund der deutlich verbesserten Bruchzähigkeit der Keramik 3 kann in zukünftigen Versuchen noch realisiert werden.

#### Kompaktorwalzen

Die letzte Neuentwicklung hinsichtlich Kompaktorwalzen waren die geschlossenen Schülpenwalzen. Diese wurden im November 2010 installiert. Durch die geschlossene Form wurde mit einer Reduzierung des Feinanteils im Produkt gerechnet. Im Ergebnis war allerdings der Einfluss des Walzenprofils im Verhältnis zu den anderen Herstellparametern deutlich geringer. Mitte April 2011 wurde deshalb entschieden, wieder zu dem vorherigen Walzenprofil zurückzukehren.

**Fazit:**

Im Ergebnis der zusammenfassenden Betrachtung haben sich die Schülpenwalzen gegenüber allen anderen verwendeten Walzenprofilen als bisher beste Lösung erwiesen. Sie erlauben es, ein anforderungsgerechtes Produkt herzustellen und sind im Vergleich zu aufwändigeren Geometrien kostengünstiger in der Fertigung und Standzeit.

**II.1.2 Analytik und Charakterisierung, prozessbegleitende Analytik**

Das analytische Verfahren der photoakustischen Spektroskopie wurde im zurückliegenden Berichtszeitraum hinsichtlich der operativen Umsetzung in Rheinfelden nicht weiter vorangetrieben. Aufgrund der knappen vorhandenen Ressourcen wird von einer endgültigen Überführung des vorliegenden neuentwickelten Diboran-Analysator-Moduls PD1 in die vorhandenen Abscheidungsanlagen in Rheinfelden aus Kostengründen und sicherheitstechnischen Gründen abgesehen.

**II.1.3 Thermische Nachbehandlung des Solarsiliciums**

Dieser Punkt wurde auf die SUNICON GmbH als neuem Verbundprojektpartner übertragen. Entsprechend dem Abschluss dieses Projekts nach dem Projektplan wurden die Ergebnisse zur thermischen Nachbehandlung von der SUNICON GmbH in einem eigenen Abschlußbericht dargestellt (Förderkennzeichen BMU: 0325006C).

**II.1.4 Untersuchungen zur Verwendung des feinteiligen Siliciums in verschiedenen Prozessanlagen**

Dieser Arbeitsschritt wurde in Zusammenarbeit mit dem Verbundprojektpartner Deutsche Solar GmbH realisiert. Auch hier wurden entsprechend dem Projektplan und Abschluss des Projekts die Ergebnisse zur thermischen Nachbehandlung von der Deutsche Solar GmbH in einem eigenen Abschlußbericht dargestellt (Förderkennzeichen BMU: 0325006B).

**II.1.5 Charakterisierung von Siliciumpulver aus Silan-Testabscheidungen**

(in Zusammenarbeit mit TU BA Freiberg, Institut für Technische Chemie)

**II.1.5.1 Einleitung**

Im Rahmen des Projektes „Charakterisierung von Si-Pulver aus Silan-Testabscheidungen“, welches im Zeitraum von Februar 2008 bis April 2011 durchgeführt wurde, wurde das Reaktionsverhalten von Fremdzusätzen bei der Pyrolyse von Silan untersucht. Dazu erfolgten Testabscheidungen im Labormaßstab und im kleintechnischen Maßstab. Insbesondere konzentrierten sich die Untersuchungen auf die gemeinsame Pyrolyse von

Silan und Diboran. Daneben kamen auch Disilan, Dichlorsilan und Phosphin zum Einsatz. Es wurden zahlreiche Einflussfaktoren wie Konzentrationsverhältnisse, Temperatur und Strömungsregime variiert. Auf der Basis der im Labormaßstab erhaltenen Ergebnisse wurde die in-situ-Dotierung von Silicium mit Bor auch im kleintechnischen Maßstab durchgeführt. Abgerundet wurden die Untersuchungen durch Versuche zur Aufklärung der Kinetik der Pyrolyse von Monosilan und Diboran.

Einen breiten Raum nahm die Charakterisierung der erzeugten Pulver ein. Neben granulometrischen Untersuchungen, rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie Röntgenaufnahmen war insbesondere die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung, das heißt der im Silicium enthaltenen Fremdatome, von Interesse. Hier erwies sich die Bestimmung des Borgehaltes als außerordentlich problematisch. Es wurden unterschiedliche Analysemethoden (GD-MS, ICP-MS) eingesetzt, die letztlich nicht zu verlässlichen Ergebnissen führten. Jedoch wurde während der Projektlaufzeit am Institut für Analytische Chemie eine Elektrothermale Verdampfungseinheit (ETV) angeschafft, die in Kombination mit einer ICP/OES zur Boranalytik prinzipiell geeignet ist. Momentan wird weiter intensiv an der Entwicklung einer entsprechenden Methode der Boranalytik gearbeitet.

## **II.1.5.2 Beschreibung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse**

### **Untersuchungen im Labormaßstab**

#### **Beschreibung der Laboranlage**

Zur Bearbeitung der Untersuchungsthemen im Labormaßstab kam die in Abbildung 15 als Fließbild dargestellte Anlage zum Einsatz. Alle für die Versuche benötigten Gase wurden über Gasflussregler (MFC1 bis 4) dem Reaktor zugeführt und die Drücke innerhalb der Anlage von den Drucksensoren P1 und P2 überwacht.

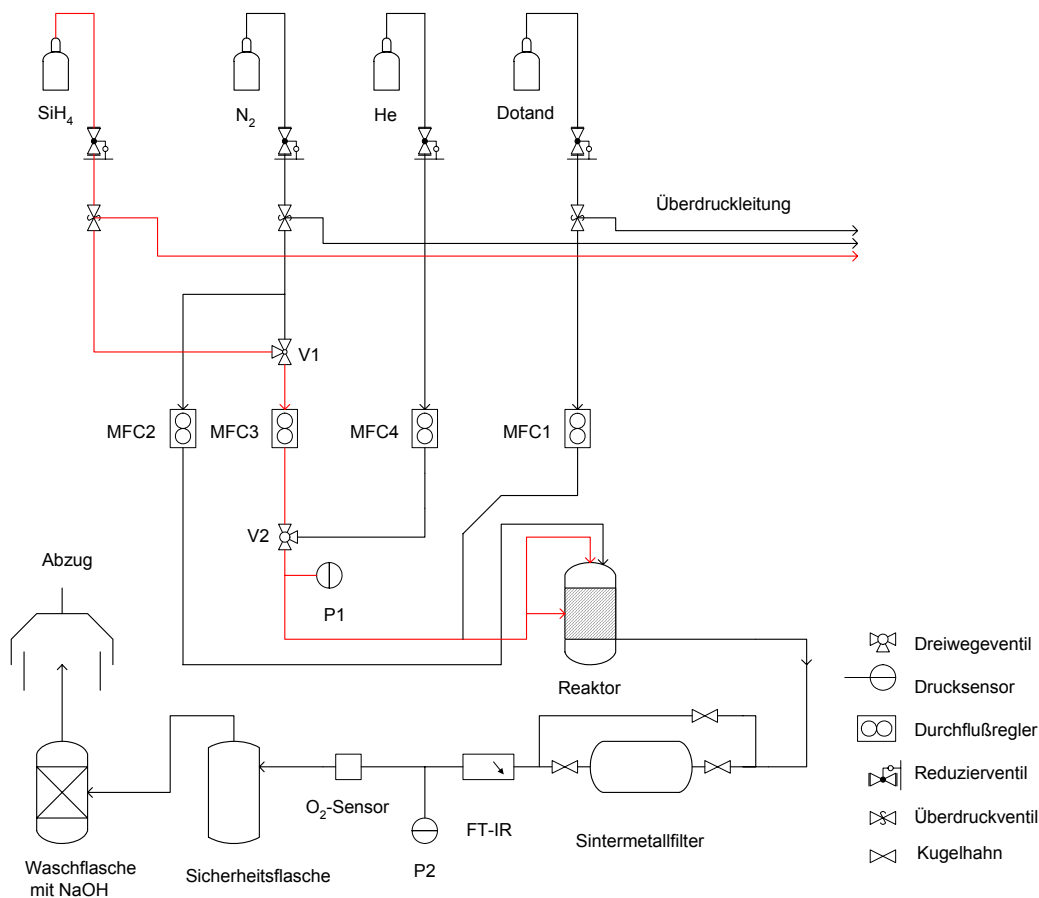
Folgende Gase kamen bei den Untersuchungen zum Einsatz:

- Monosilan 1 Vol.-% in Helium bzw. Wasserstoff
- Diboran 100 ppm in Helium
- Disilan 1 Vol.-% in Helium bzw. Wasserstoff
- Dichlorsilan 1 Vol.-% in Helium
- Phosphin 100 ppm in Helium
- Stickstoff 5.0
- Helium 5.0

Die Konzentrationen von Monosilan und Disilan waren aufgrund von Sicherheitsauflagen auf 1 Vol.-% begrenzt. Prozesskontrolle und –steuerung erfolgten mittels EDV. Die Beheizung der Reaktoren wurde über Heizband oder einen elektrischen Ofen realisiert. Bei Einsatz des



Heizbandes sind Temperaturen bis 900 °C und bei Verwendung des Ofens bis 1300 °C möglich.



**Abbildung 15: Fließbild der Laboranlage**

Der Sauerstoffgehalt in der Anlage wurde mit einem amperometrischen Sauerstoffsensor überwacht und somit der inerte Betrieb der Anlage sichergestellt. Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte und die Ermittlung des Silanumsatzes erfolgten online mittels FTIR-Spektroskopie unter Einsatz einer Gasflußzelle mit KBr-Fenstern.

Das im Reaktor erzeugte Siliciumpulver wurde mit dem Gasstrom ausgetragen und in einem Sintermetallfilter der Firma AMTAG (Länge 250 mm, Filterfläche 300 cm<sup>2</sup>, Filterklasse 03) zurückgehalten. Die inerte Probenhandhabung war möglich, wenn die Öffnung des Filters unter Inertbedingungen in einer Glovebox erfolgte. Im Abgas eventuell verbliebenes, nicht umgesetztes Silan wurde durch Hydrolyse in Natronlauge unschädlich gemacht und das silanfreie Abgas anschließend in die Abluft geleitet.

## Eingesetzte Reaktoren

In die beschriebene Anlage wurden verschiedene Reaktoren eingebunden, die im Folgenden vorgestellt werden.

## Quarzreaktoren

In der Abbildung 16 und Abbildung 17 sind die eingesetzten Quarzreaktoren schematisch dargestellt. Diese sind aus Quarzglas der QSIL AG angefertigt. Folgende Verunreinigungen werden für das verwendete Quarzglas angegeben (Angabe in ppm):

Al 16; Fe 0,8; Ca 0,8; Ti 1,5; Na 0,9; K 0,9; Li 0,7; Mg 0,1; Cu <0,05; Cr <0,05.

Bor- und Phosphorgehalte werden für das Glas nicht spezifiziert.

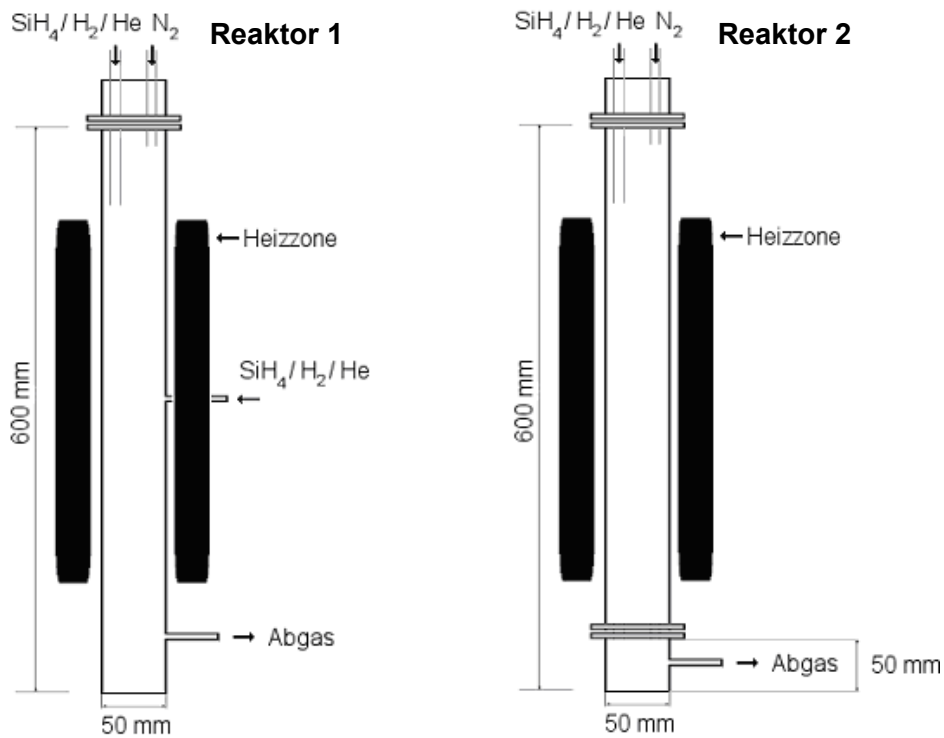
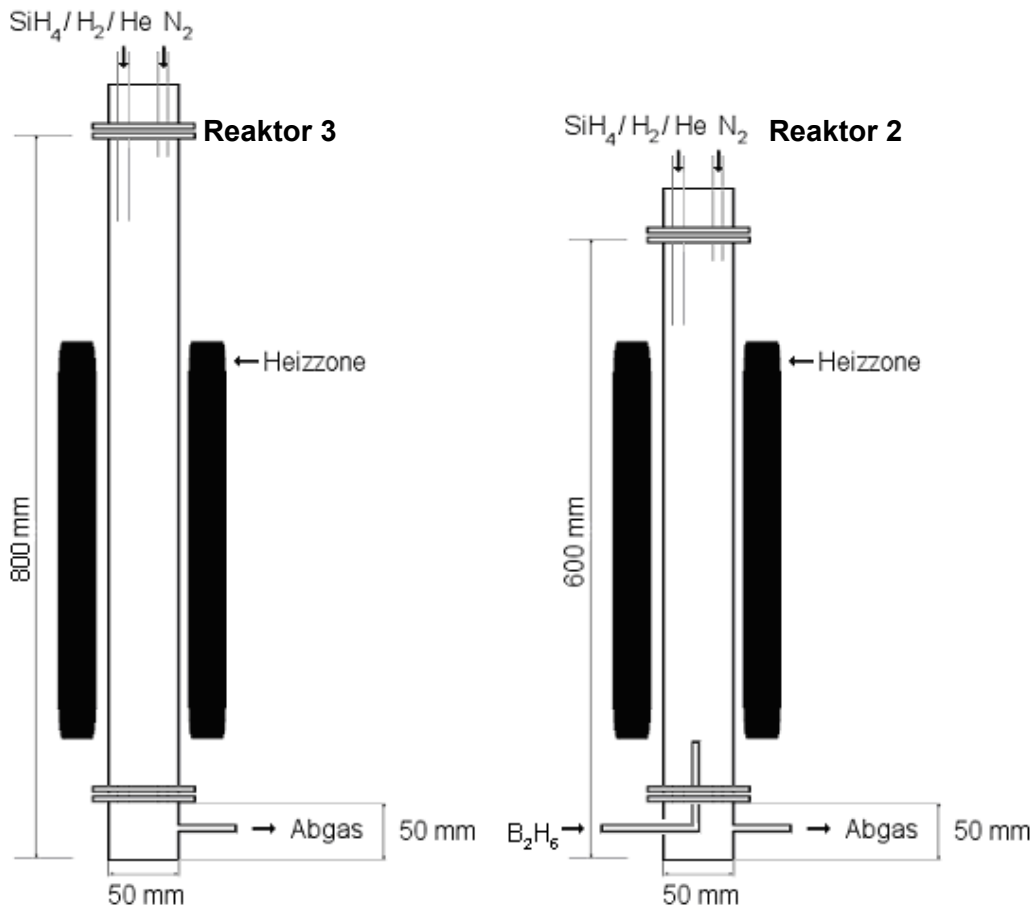


Abbildung 16: Laborreaktoren: links Reaktor 1, rechts Reaktor 2



**Abbildung 17: Laborreaktoren: links Reaktor 3, rechts Reaktor 2 (Diboranzuführung Gegenstrom)**

Alle benutzten Quarzreaktoren sind Leerrohrreaktoren. Unterschiede zwischen den einzelnen Reaktoren bestehen in der Länge und in der Art der Gaszuführung. Der Innendurchmesser beträgt bei allen Reaktoren 50 mm.

Reaktor 1 ist in zwei Abschnitte unterteilt, den Reaktorkopf und das Reaktorrohr mit Seitengaseinspeisung. Aufgrund der Seitengaseinspeisung kann dieser Reaktor nicht mit dem Elektroofen, sondern nur mittels Heizband beheizt werden. Dies hat den Nachteil, dass bei jedem Versuch eine nicht vermeidbare vertikale Verschiebung der Heizzone eintritt, da das Heizband vor jedem Versuch neu angebracht werden muss.

Die Reaktoren 2 und 3 sind im Unterschied zu Reaktor 1 dreigeteilt. Durch die Teilung in Reaktorkopf, Reaktorrohr und Reaktorfuß ergeben sich folgende Vorteile: erleichterte Reinigung, Möglichkeit der Probenahme direkt von der Reaktorwand, Beheizung mittels Ofen und Zuführung des Dotandstromes im Gegenstrom bei Einsatz des entsprechenden Reaktorfußes.

Reaktor 3 ist 200 mm länger als Reaktor 2. Dadurch liegt die Silaneinspeisung weiter von der Heizzone entfernt als bei Reaktor 2 und die Bildung von CVD-Schichten im Einspeiserohr kann vermieden werden.

Alle 3 Quarzreaktoren wurden stets bei Atmosphärendruck betrieben. Vor jedem neuen Versuch erfolgte die Reaktorreinigung durch Auflösen der, an der Reaktorwand gebildeten

Silicium-CVD-Schicht mit Natronlauge und anschließender mehrfacher Spülung mit deionisiertem Wasser.

### Druckreaktor

Zur Untersuchung der Silanpyrolyse bei Überdruck wurde der in Abbildung 18 skizzierte Edelstahlreaktor benutzt. Der Edelstahlreaktor besteht aus einem 700 mm langen Stahlrohr mit angeflanschem Reaktorkopf, einer Kühlwicklung aus Kupferrohr und dem angeflanschem Sintermetallfilter. Die Heizzone ist 360 mm lang und wird mit einer Heizmatte beheizt. Mit dieser sind Temperaturen bis 600 °C möglich. Unterhalb der Heizzone schließt sich eine 240 mm lange, wassergekühlte Kühlzone zum Schutz des Partikelfilters an. Es kommt dasselbe Filter, dass auch bei den Experimenten mit den Quarzreaktoren benutzt wird, zum Einsatz. Die inerte Probeentnahme ist bei diesem Versuchsaufbau nicht möglich. Der Reaktor kann nur durch Auswaschen mit spülmittelhaltigem Wasser und anschließendem Nachspülen mit deionisiertem Wasser gereinigt werden. Eine Reinigung mit Natronlauge ist nicht möglich. In diesem Reaktor können Untersuchungen mit Drücken bis 7,4 bar realisiert werden.

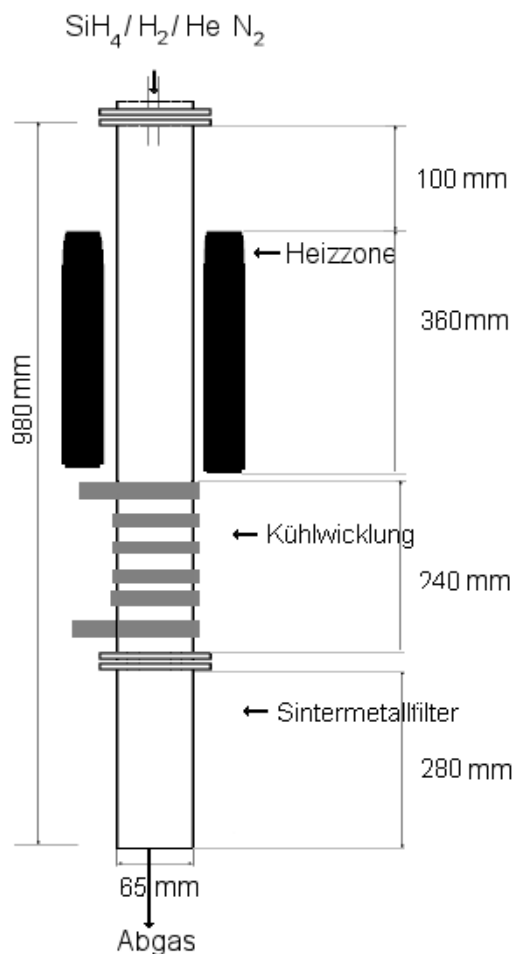


Abbildung 18: Edelstahlreaktor

### **Ergebnisse der Pyrolyseversuche im Labormaßstab**

Folgende Untersuchungsschwerpunkte wurden an der Laboranlage bearbeitet:

- Untersuchung der Silanpyrolyse im Hinblick auf optimale Zersetzungsbedingungen
- Herstellung bordotierter Siliciumpulver
- Herstellung phosphordotierter Siliciumpulver
- Untersuchung Einfluss von Disilan und Dichlorsilan auf Silanpyrolyse
- Untersuchung Pyrolyseverhalten Monosilan
- Untersuchung Pyrolyseverhalten Diboran
- Untersuchung Silanpyrolyse in Gegenwart von Diboran

### **Untersuchungen zur Silanpyrolyse**

Die Pyrolyse von Monosilan wurde im Hinblick auf die Zielgrößen Silanumsatz, Partikelgrößenverteilung und Kristallinität der synthetisierten Siliciumpulver untersucht. Hierbei wurden ein vollständiger Silanumsatz, ein kristallines Siliciumpulver und eine enge Partikelgrößenverteilung mit möglichst großen Partikeln angestrebt.

Folgende Parameter wurden dazu variiert:

- Trägergas
- Reaktortemperatur
- eingesetzter Reaktor
- Eingangsvolumenstrom
- Druck

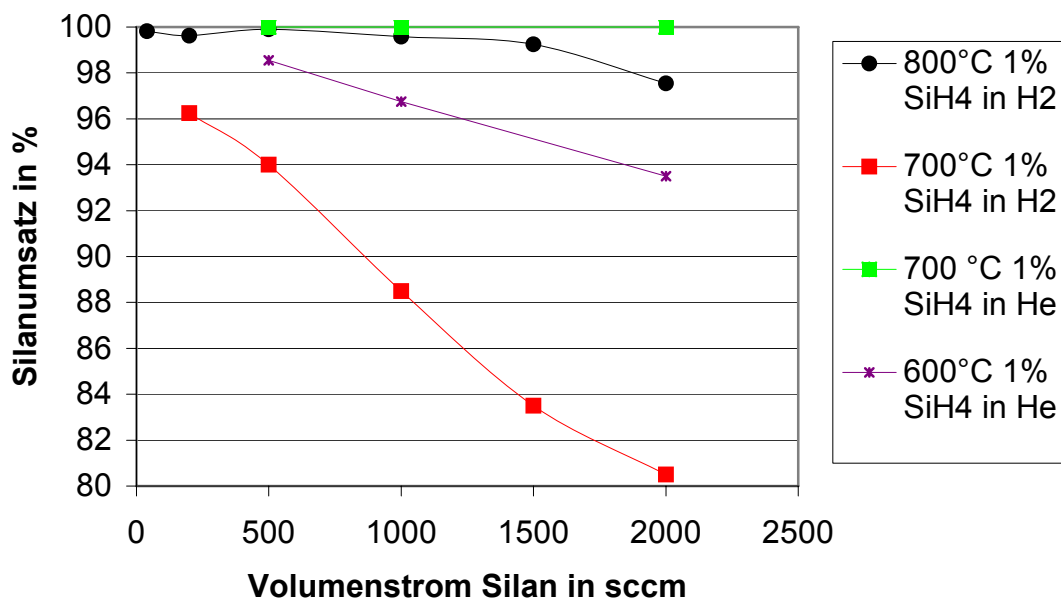
Als Trägergas wird das Gas bezeichnet, durch welches die Ausgangssilankonzentration von 1 Vol.-% durch den Gashersteller eingestellt wurde. Monosilan wurde demnach beispielsweise mit den Trägergasen Helium bzw. Wasserstoff eingesetzt.

### **Einflüsse auf den Silanumsatz**

In Abbildung 19 sind die Silanumsätze bei Einsatz von Monosilan mit Wasserstoff bzw. Helium als Trägergas bei verschiedenen Reaktortemperaturen und Silanvolumenströmen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei gleichem Trägergas und gleichen Eingangsvolumenströmen der Silanumsatz bei Temperaturerhöhung steigt. Zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit ist bei der Pyrolyse von Monosilan mit einer Ausgangskonzentration von 1 Vol.-% eine starke Abhängigkeit des Silanumsatzes von der Art des verwendeten Trägergases zu beobachten.

Bei Einsatz von Wasserstoff werden niedrigere Silanumsätze erzielt als bei Einsatz von Helium. Dieses Verhalten ist in der Literatur<sup>1</sup> bekannt und tritt im Konzentrationsbereich bis 10 Vol.-% Monosilan auf. Ursache hierfür sind Gleichgewichte zwischen Silan, Wasserstoff und den intermediär gebildeten Siliciumprecursoren. Mit steigender Silankonzentration nimmt der Einfluss dieser Gleichgewichte auf den Silanumsatz ab. Oberhalb einer Silankonzentration von 10 Vol.-% beeinflusst nur noch die Wärmeleitfähigkeit des Trägergases die Pyrolyse. Aufgrund der höheren erzielbaren Umsätze wurde an der Laboranlage bevorzugt mit Helium als Trägergas gearbeitet.

Der erzielbare Silanumsatz hängt darüber hinaus auch vom Eingangsvolumenstrom ab. In Abbildung 19 ist deutlich zu erkennen, dass bei Verringerung des Eingangssilanvolumenstroms der Silanumsatz steigt. Die Ursache hierfür ist die längere Verweilzeit des Silans in der heißen Zone des Reaktors. Der Einfluss des Strömungsregimes (Kopf- bzw. Kreuzstrom) auf den Silanumsatz ist vernachlässigbar gering.

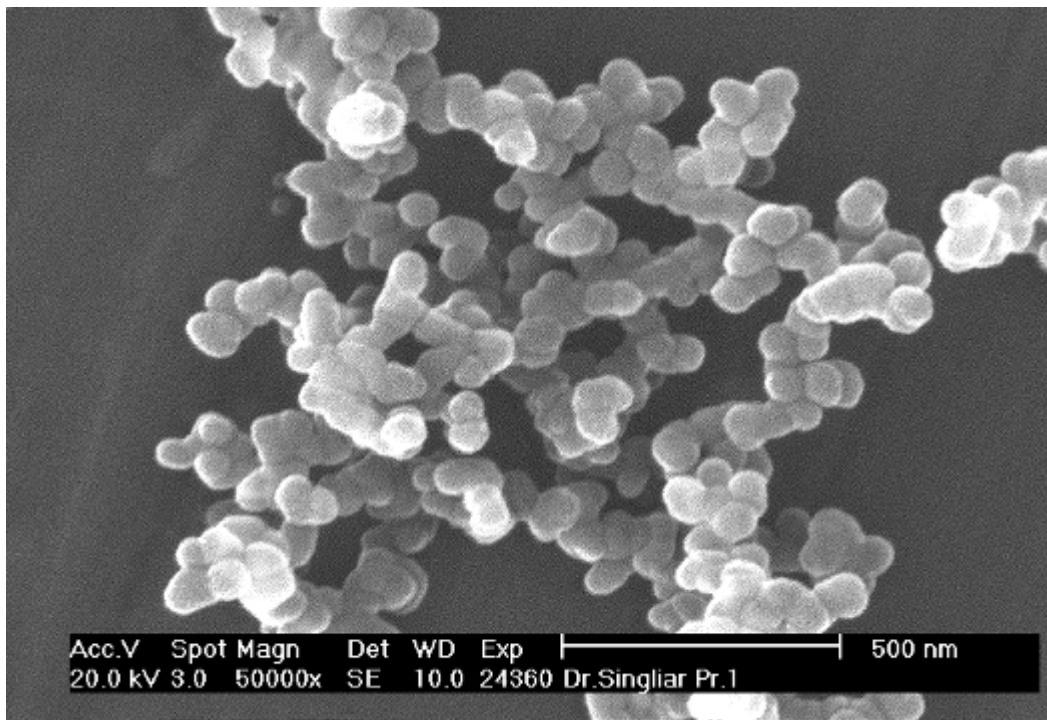


**Abbildung 19: Erzielte Silanumsätze (Einsatz Reaktor 1)**

### Untersuchungen zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung

Die Pyrolyse von Monosilan verläuft unter Siliciumpulverbildung. Bei den in der Laboranlage hergestellten Siliciumpulvern handelt es sich um sehr feine, elektrostatisch aufgeladene Siliciumpartikel von grau-gelber bis grau-brauner Farbe, die aufgrund ihrer Partikelgröße schwer zu handhaben sind. Daher wurde nach Wegen gesucht die Partikelgröße zu erhöhen und damit die Handhabbarkeit zu verbessern. In Abbildung 20 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines typischen Siliciumpulvers aus der Laboranlage dargestellt. Die Probe wurde in Reaktor 1 im Kreuzstrom bei 800 °C und einem Silanvolumenstrom von 2000 sccm synthetisiert. Aus Abbildung 20 ist ersichtlich, dass die Größe der Primärpartikel bei unter 100 nm liegt und sie zu größeren, kettenförmigen Agglomeraten zusammen-

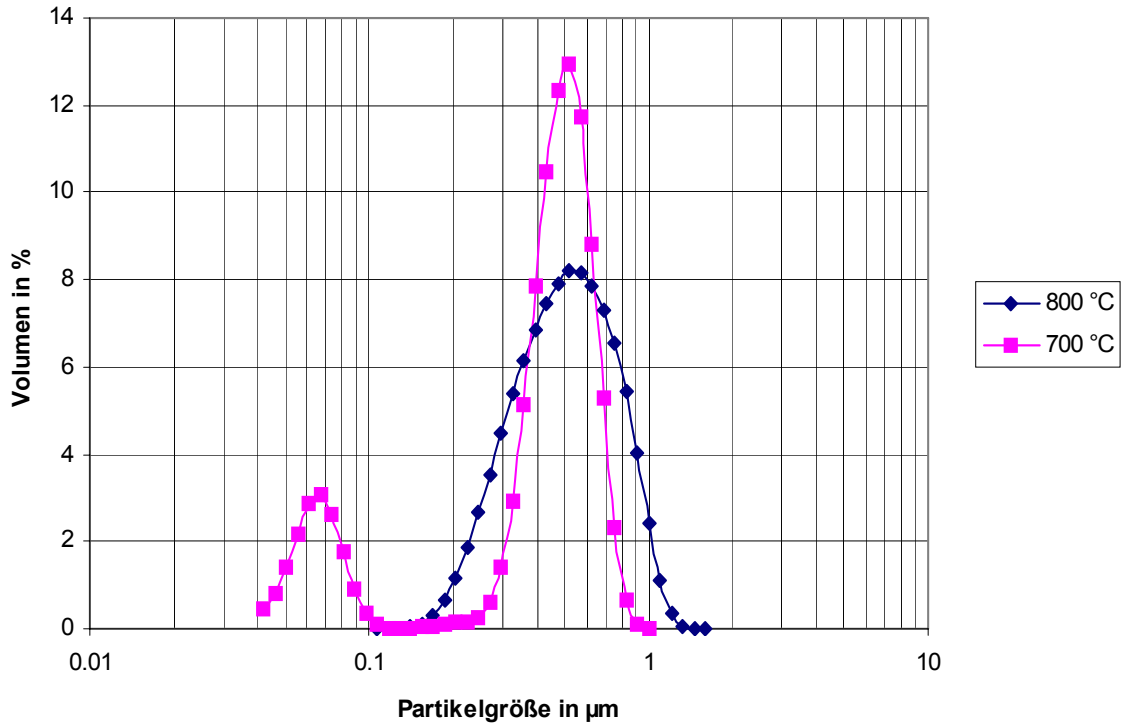
gelagert sind. Nachfolgend wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung des gebildeten Silicumpulvers von den Parametern Temperatur, Gaszuführung (Kopfstrom, Kreuzstrom), Silaneingangsvolumenstrom und Druck durchgeführt.



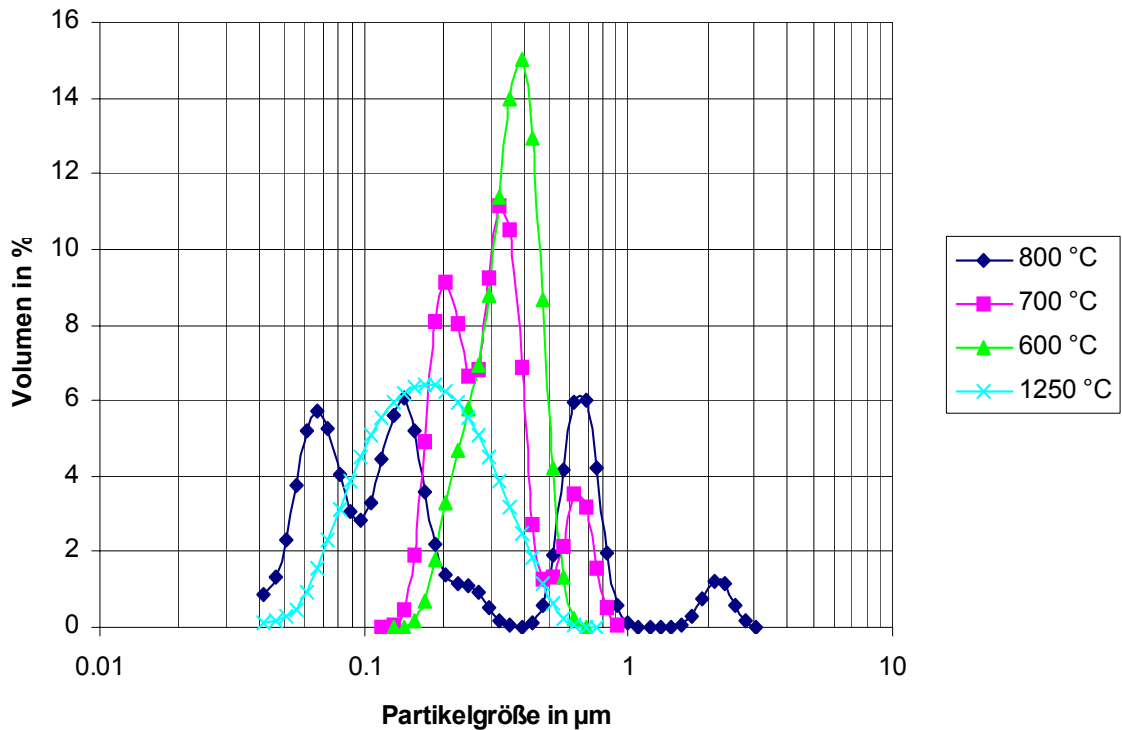
**Abbildung 20: REM-Aufnahme eines ausgewählten im Labormaßstab hergestellten Pulvers**

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mit einem Lasergranulometer LS 13 320 der Firma BECKMAN COULTER bestimmt. Die untere erfassbare Teilchengröße des Partikelgrößenmessgerätes beträgt 0,04 µm. Als optisches Modell kam das Fraunhofer-Modell zum Einsatz. Zur Messung wurden die Proben in iso-Propanol aufgeschlämmt und anschließend 5 Min. im Ultraschallbad dispergiert. Von ausgewählten Proben wurden zusätzlich REM-Aufnahmen angefertigt. Die Versuche zur Abhängigkeit der Partikelgrößen von der Temperatur, der Gaszuführung und den Eingangsvolumenströmen wurden in den Quarzreaktoren 1 bis 3 durchgeführt. Es wurde die Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung vom eingesetzten Strömungsregime untersucht. Hierbei kamen die Reaktoren 1 bis 3 bei Zuführung von Monosilan mit einem Volumenstrom von 2000 sccm zum Einsatz.

In Abbildung 21 sind die erhaltenen Größenverteilungen für Reaktor 1 (Kreuzstrom) dargestellt. Abbildung 22 zeigt die Partikelgrößenverteilung bei Einsatz von Reaktor 2 (Kopfstrom). In Abbildung 23 ist die Partikelgrößenverteilung von mit Reaktor 3 (Kopfstrom) hergestellten Proben dargestellt.

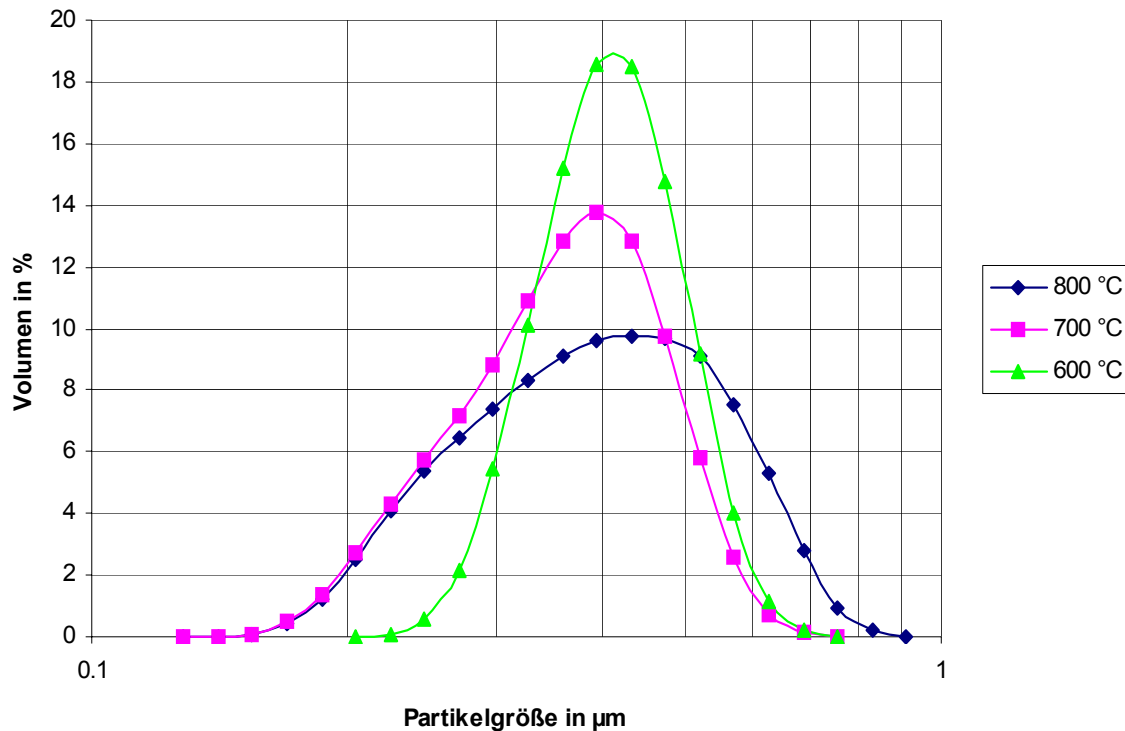


**Abbildung 21: Partikelgrößenverteilungsdichte eines in Reaktor 1 hergestellten Pulvers**



**Abbildung 22: Partikelgrößenverteilungsdichte eines in Reaktor 2 hergestellten Pulvers**

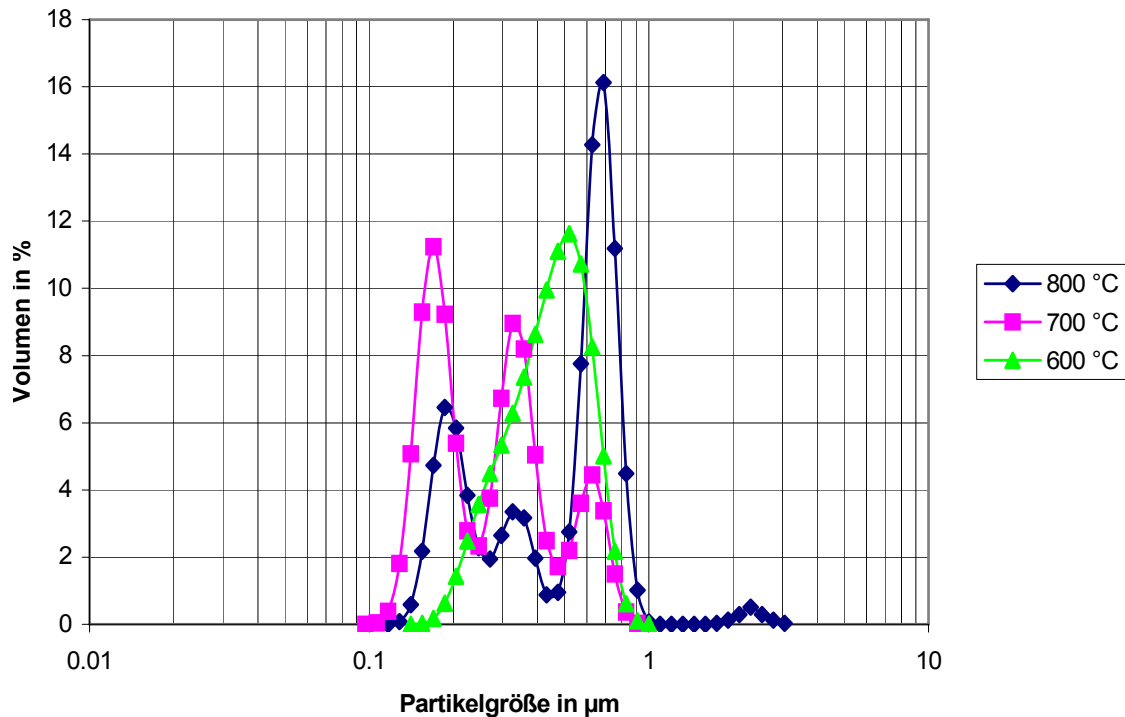




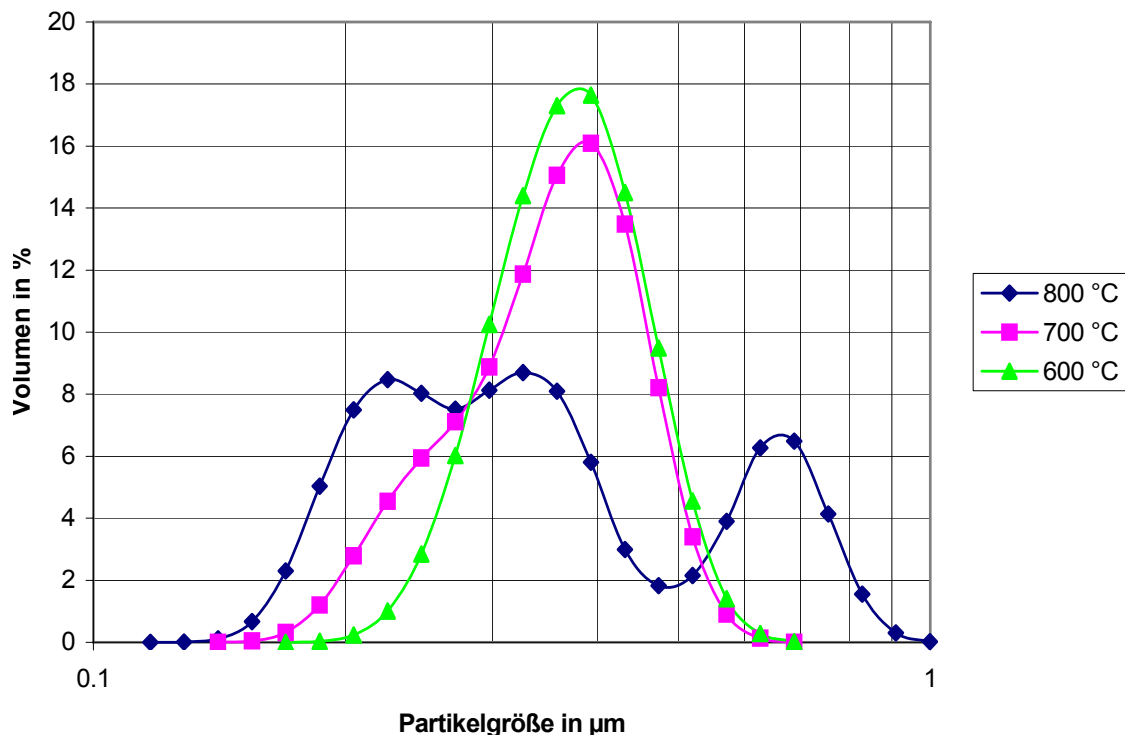
**Abbildung 23: Partikelgrößenverteilungsdichte eines in Reaktor 3 hergestellten Pulvers**

Die in den Abbildung 21 bis Abbildung 23 dargestellten Partikelgrößenverteilungsdichten weisen alle Maxima im Bereich um  $0,5 \mu\text{m}$  auf. Hervorzuheben ist, dass bei Einsatz von Reaktor 3 bei allen Reaktortemperaturen eine monomodale Verteilung erzielt wird. Bei den Versuchen mit Reaktor 2, der ebenfalls im Kopfstrom betrieben wurde, werden im Gegensatz dazu bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  multimodale Verteilungen erhalten. Die Silanzuführung im Kreuzstrom liefert gegenüber der Fahrweise mit Kopfstrom keine größeren Partikel.

Der Einfluss des Diboranzusatzes auf die Partikelgrößenverteilung des dargestellten Siliciums wurde ebenfalls untersucht. Dazu kamen die Reaktoren 2 und 3 bei Zuführung von Monosilan (1 Vol.-% in He) mit einem Volumenstrom von 2000 sccm und 10 sccm Diboran (100 ppm in He) zum Einsatz. In Abbildung 24 sind die erhaltenen Partikelgrößenverteilungsdichten des in Reaktor 2 hergestellten in-situ-dotierten Siliciums dargestellt. Es zeigt sich, dass der Zusatz von 10 sccm Diboran zu 2000 sccm Monosilan keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung des mit Reaktor 2 synthetisierten Siliciumpulvers zeigt. Dieses Verhalten tritt erwartungsgemäß auch bei Reaktor 3 auf, wie aus Abbildung 25 ersichtlich ist.



**Abbildung 24: Partikelgrößenverteilungsdichte von dotiertem Silicium (Reaktor 2)**



**Abbildung 25: Partikelgrößenverteilungsdichte von dotiertem Silicium (Reaktor 3)**

Ebenfalls wurden Versuche zur Untersuchung des Einflusses des Synthesedrucks auf die Partikelgrößenverteilung durchgeführt. Für diese Versuche wurde der unter Punkt 0 vorgestellte Druckreaktor eingesetzt. Bei Verwendung dieses Reaktors wurde der Druck im Bereich von Atmosphärendruck bis 7,4 bar Absolutdruck variiert. Die Silanzuführung erfolgte

aufgrund des Reaktordesigns bei jedem Versuch über Kopf und die Reaktortemperatur wurde bei 600 °C konstant gehalten. Bei diesen Versuchen wurden unabhängig vom eingestellten Druck zwei Produktfraktionen erhalten. Diese unterscheiden sich in ihrer Kristallinität und ihrer Korngrößenverteilung und wurden an unterschiedlichen Stellen der Apparatur aufgefunden. Fraktion 1 fand sich direkt anhaftend an der Filterkerze, während Fraktion 2 als lockere Schüttung am Reaktorboden vorlag. Es konnte in Versuchen gezeigt werden, dass die Fraktion 2 nicht während der Silanpyrolyse gebildet wird, sondern erst beim Abkühlen des Reaktors durch Abplatzen der Silicium-CVD-Schicht von der Reaktorwand an der Heizzone entsteht. Dieses Abplatzen wird durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silicium und Stahl hervorgerufen. Beim Abkühlen des Reaktors kommt es so zu Spannungen zwischen der Reaktorwand und der darauf abgeschiedenen CVD-Schicht, was zur Zerstörung der abgeschiedenen Siliciumschicht führt. Fraktion 2 kann somit nicht zur Charakterisierung des Einflusses des Reaktordrucks auf die Korngrößenverteilung des gebildeten Siliciumpulvers benutzt werden. In Abbildung 26 sind die Partikelgrößenverteilungen von den jeweils als Fraktion 1 bezeichneten Proben in Abhängigkeit des Synthesedrucks dargestellt.

Ein geringer Einfluss des Drucks auf die Partikelgrößenverteilung ist erkennbar. Während bei Atmosphärendruck (blaue Kurve) eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei ca. 0,5 µm erhalten wird, führt der Einsatz von höheren Synthesedrücken zu einer breiteren, multimodalen Partikelgrößenverteilung mit Maxima bei 0,2, 2 und 5 µm, wobei der größte Teil der Partikel jedoch weiterhin kleiner 1 µm ist. In Abbildung 27 ist die REM-Aufnahme des Synthesepulvers, welches mit 7,4 bar Synthesedruck erzeugt wurde dargestellt.

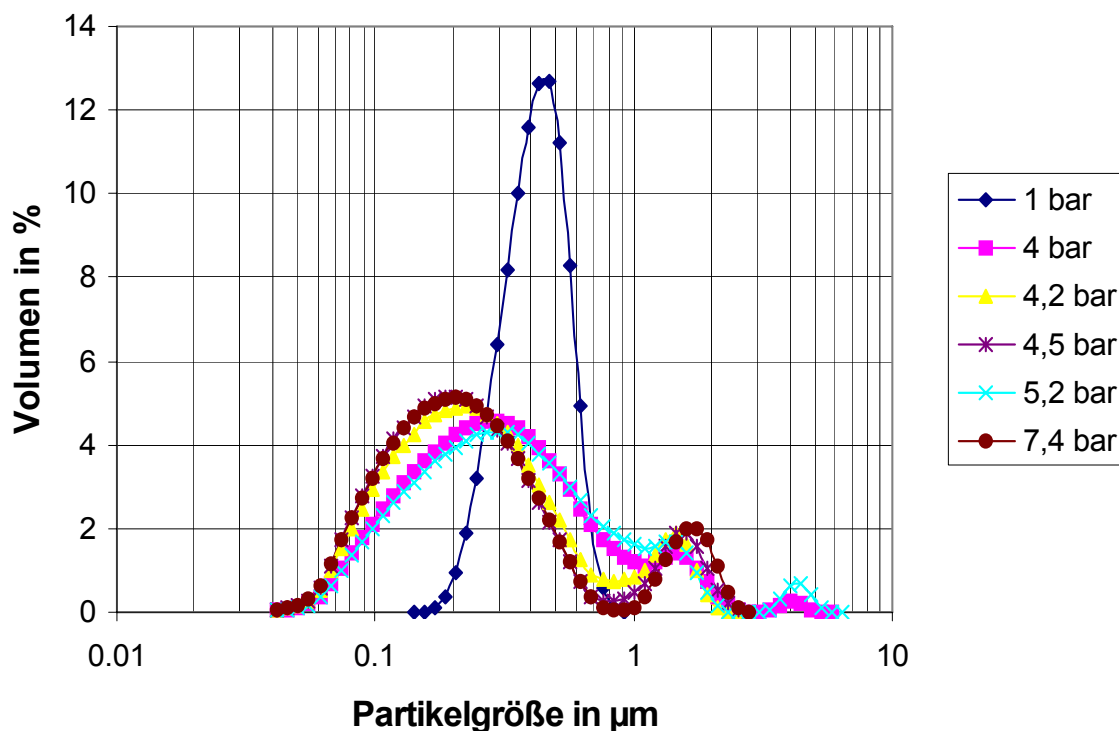
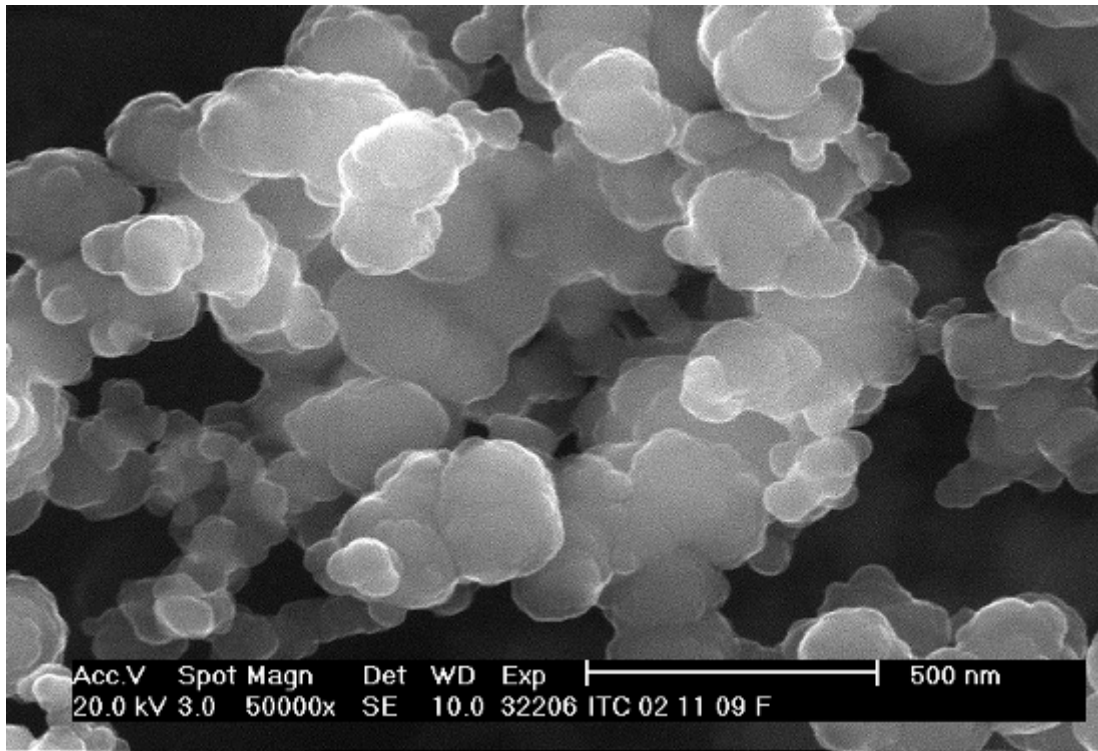


Abbildung 26: Einfluss des Drucks auf die Partikelgrößenverteilung (Fraktion 1)

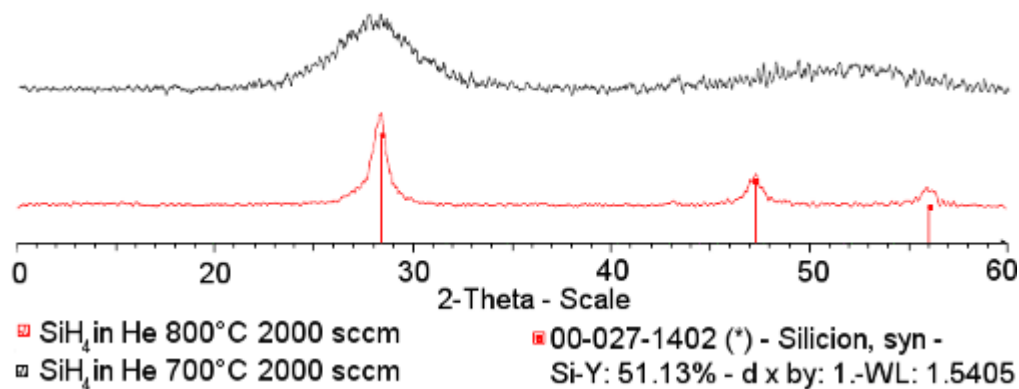


**Abbildung 27: REM-Aufnahme eines unter Druck (7,4 bar) hergestellten Pulvers**

Aus Abbildung 27 ist ersichtlich, dass die größeren sichtbaren Partikel keine Primärpartikel sind, sondern aus kleineren aufgebaut werden. Im Bildausschnitt links finden sich zusätzlich auch die für die Pyrolyse von Monosilan mit 1 Vol.-% typischen Partikel mit Größen um 50 nm. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Silanpyrolyse bei Überdruck mit der untersuchten Silankonzentration von 1 Vol.-% und den eingesetzten Drücken nicht zur Partikelvergrößerung einsetzbar ist, zumal der Einsatz des Druckreaktors hinsichtlich Reaktortemperatur und -reinigung gravierende Nachteile mit sich bringt. Es ist somit festzustellen, dass mit den untersuchten Reaktoren keine Möglichkeit zu einer signifikanten Erhöhung der Partikelgröße gefunden wurde. Des Weiteren beeinflusst der Diboranzusatz die Morphologie des Siliciumpulvers nicht.

#### **Kristallinität der erhaltenen Pulver**

Alle unterhalb von 800 °C Reaktortemperatur erzeugten Siliciumproben liegen amorph vor. Die weitere Erhöhung der Reaktortemperatur führt zum Anstieg der Kristallinität des Syntheseproduktes. Wie röntgendiffraktometrisch nachweisbar ist, wird ab 800 °C ein kristallines Produkt erhalten. In Abbildung 28 sind die Diffraktogramme zweier Synthesepulver dargestellt. Die vom Silicium verursachten Reflexe der bei 800 °C erzeugten Probe sind deutlich zu erkennen.



**Abbildung 28: XRD von bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Synthesepulvern**

### Herstellung bordotierter Siliciumpulver

Die Synthese von in-situ bordotiertem Silicium war Schwerpunkt der Arbeiten an der Laboranlage. Die Untersuchungen wurden in den Reaktoren 1 bis 3 und die bei erhöhtem Druck unter Verwendung des beschriebenen Druckreaktors durchgeführt. Die Dotierversuche erfolgten unter Variation der Parameter Temperatur, Druck, Gaszuführung, Eingangsvolumenströme und Silan/Diboran-Eingangsverhältnis. Die Silan/Diboran-Gasmischungen wurden aus Monosilan 1 Vol.-% in He und Diboran 100 ppm in He erzeugt.

### Bor-Analytik

Die Analyse der Borgehalte innerhalb einer Siliciummatrix erwies sich im Projektverlauf als ein erhebliches Problem. Deshalb verständigten sich die Projektpartner, die Analytik auch extern zu beauftragen (Evonik, Rheinfelden, Sunicon GmbH, Freiberg). Parallel dazu wurde, um schnell zu den jeweiligen Experimenten Aussagen über das Versuchsergebnis treffen zu können, versucht, die photometrische Borbestimmung mit Curcumin nach Pohl et al. zu etablieren. Diese Methode bot sich an, da sie ohne eine spezielle instrumentelle Analysetechnik realisierbar ist. Die Siliciumprobe wird dazu in einer geschlossenen Quarzapparatur mit elementarem Brom 2h bromiert, wobei das Brom im Kreislauf in der Apparatur zirkuliert. Der Ausschluss von Feuchtigkeit ist hierbei zwingend notwendig. Die entstehenden Bromide SiBr<sub>4</sub> und BBr<sub>3</sub> werden anschließend durch Destillation und Perforation von einander getrennt. BBr<sub>3</sub> bildet mit Curcumin einen Borkomplex, dessen Absorption bei 540 nm zur photometrischen Bestimmung der Borgehalte dient.

Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, dass es auf Grund der Feinteiligkeit der Siliciumpulver sowie auch infolge ihrer statischen Aufladung nicht möglich war, diese vollständig in die Apparatur zu überführen. Ein Großteil haftete beim Einfüllen bereits an der Wandung der Apparatur. Dieser Teil wurde nicht bromiert, da die erforderliche Temperatur von 750 °C an dieser Stelle nicht erreicht wird. Damit erwies sich diese Methode für das vorliegende Problem, d. h. sehr feinteiliges Material, als ungeeignet.

Als Alternative zu diesem chemischen Verfahren wurde auch eine physikalische Variante getestet. Hierzu wurde auf einem Quarz-Target, welches in der heißen Reaktionszone des Laborreaktors befestigt worden war, versucht, mit Bor dotierte Siliciumschichten abzuscheiden, um diese dann elektrisch zu charakterisieren. Ziel war, Aufschluss darüber zu erhalten, ob im Höhenprofil des Reaktors ein Borkonzentrationsgradient auftritt. Die Messungen wurden am Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg (TUBAF) von Herrn Dipl.-Nat. R. Zierer durchgeführt. Allerdings konnte in keinem Fall eine elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Die auf dem Target abgeschiedene CVD-Schicht wies auch nach mehrfachen Versuchen unter Variation von Temperatur und Volumenströmen nie die Eigenschaften auf, die eine Vermessung gestattet hätten. So kam es bei jedem Versuch zur Abscheidung von Siliciumpulver auf der Targetoberfläche, welches dann an der eigentlichen CVD-Schicht anwuchs. Die so entstandene raue Schicht wies einen extrem hohen Widerstand, höher als der von undotiertem Silicium, auf. Ursache für den hohen Widerstand sind wahrscheinlich fehlende leitfähige Verbindungen zwischen den einzelnen Siliciumpartikeln auf der Targetoberfläche.

Im Projektfortschritt wurde auf externe Analysen mittels GD-MS, ICP-MS zurückgegriffen. Für diese Zwecke wurde eine Anzahl ausgewählter Proben (22) der Firma FREMAT GmbH Freiberg zur Analyse übergeben, welche GD-MS-Analysen im Rahmen von Auftragsmessungen anbietet. Die Analyse einzelner Proben wurde mehrfach durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Dabei wurden diese Analysen zu unterschiedlichen Zeitpunkten und mit unterschiedlichen Probebezeichnungen veranlasst. Jedoch wiesen die Ergebnisse eine sehr breite Streuung auf, die eine sinnvolle Wertung nahezu unmöglich machte.

Als Ursache für die hohe Fehlerbehaftung der Boranalytik mittels GD-MS werden folgende Punkte gesehen: Zur Messung wird die Probe verpresst und als Kathode für die Erzeugung der Glimmentladung, die zur Überführung des Analyten ins Massenspektrometer dient, eingesetzt. Da Silicium als Halbleiter hierfür nicht die notwendige Leitfähigkeit besitzt, muss es mit einem leitfähigen Material vermischt werden. Dadurch ist eine Möglichkeit der Verfälschung der Analysenergebnisse gegeben. Außerdem befindet sich die gepresste Probe im Ultrahochvakuum. Der Pressling muss eine entsprechend hohe mechanische Stabilität aufweisen, um nicht unter diesen Bedingungen zu zerstäuben. Nachdem die Ergebnislage nach insgesamt 22 kostenpflichtigen Analysen keine Kohärenz zeigte, auf deren Basis sich vielleicht ein Arbeiten mit Korrekturfaktoren hätte rechtfertigen lassen, wurde die GD-MS-Analytik nicht weiter verfolgt.

Im Ergebnis wurden alternativ einzelne Proben zusätzlich durch das Analysenlabor in Rheinfelden (EVONIK Rheinfelden) mittels ICP-MS untersucht. Hierbei zeigte sich, dass der Borgehalt der analysierten Proben zu hoch ist, um in diesem Labor weiterhin untersucht werden zu können. Aufgrund der starken Memoryeffekte, die Bor im ICP-MS verursacht, kam es zu Problemen bei der Quantifizierung des Borgehalts bei sehr niedrig dotierten Proben, die vom genannten Labor üblicherweise untersucht werden. Deshalb musste auf den weiteren Einsatz der ICP-MS zur Charakterisierung der Siliciumproben in Rheinfelden verzichtet werden.

Prinzipiell zeigt sich, dass die Ergebnisse der beiden eingesetzten Analysemethoden GD-MS und ICP-MS erheblich voneinander abweichen. Die Abweichungen betragen zum Teil weit über 50 %. Es lassen sich in einigen Fällen lediglich allgemeine Tendenzen ableiten. Die konkreten Ergebnisse werden im entsprechenden Teil im Rahmen der Auswertung der Ergebnisse näher diskutiert (s. Tabelle 11, S.74).

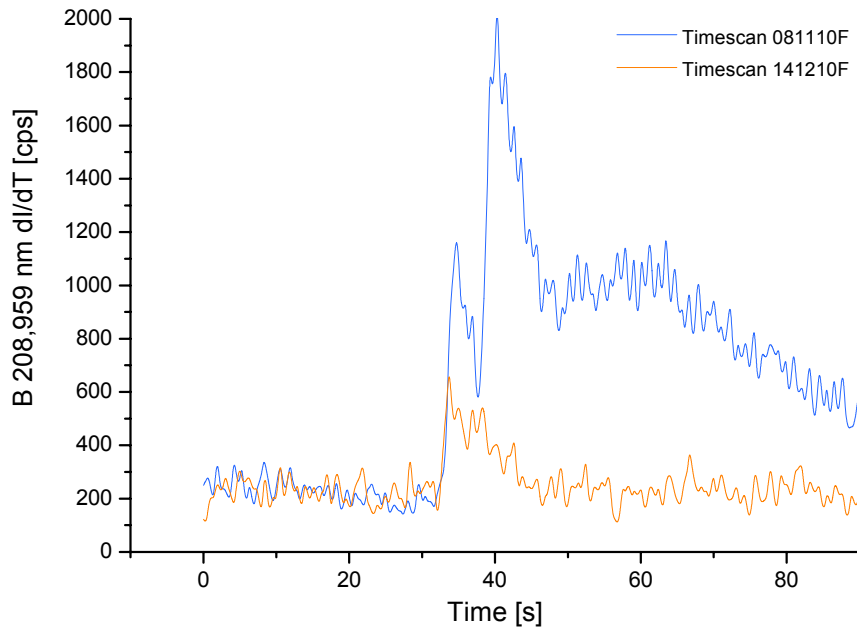
Aus den genannten Gründen wurde deshalb gemeinsam mit dem Institut für Analytische Chemie nach einer Lösung gesucht. Dies wurde möglich, da am Institut für Analytische Chemie seit Mitte 2010 eine elektrothermale Verdampfungseinheit (ETV) zur Verfügung steht, die in Kombination mit einer ICP-OES für die Boranalytik prinzipiell geeignet ist.

Das Prinzip der ETV beruht darauf, dass die feste Probe während eines festgelegten Temperaturprogrammes unter Zugabe des Reaktionsgases Dichlordifluormethan verdampft und in die entsprechenden Halogenide überführt wird. Das trockene Aerosol wird anschließend direkt in das Plasma transportiert. Der Einsatz der ETV bietet den erheblichen Vorteil, dass die direkte Analyse von Feststoffen möglich ist. Damit entfallen aufwändige Aufschlussprozeduren, die sowohl die Gefahr des Eintrags von Verunreinigungen als auch des Verlustes an Analyt durch die Entstehung flüchtiger Verbindungen bergen. Im Fall der Analyse von Bor werden für die ETV in der Literatur Detektionsgrenzen von < 30 ppb angegeben.

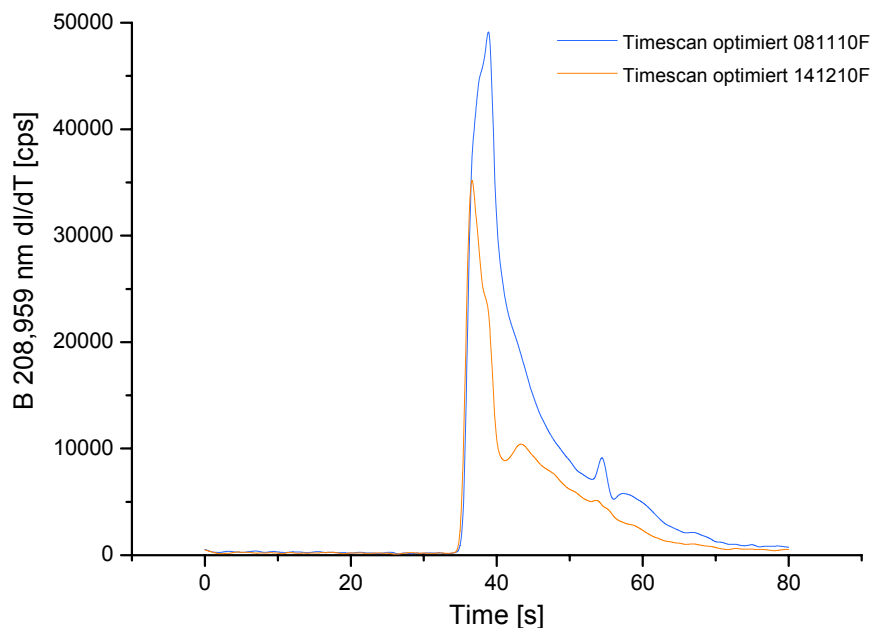
Jedoch existiert bisher keine geeignete Methode speziell für die Problematik der Analyse von Bor in Siliciumpulvern. Somit ist die Borbestimmung in Siliciumpulvern mittels ETV-ICP-OES momentan weiter Gegenstand einer gemeinsamen Methodenentwicklung. Hierbei werden entsprechende Versuchsbedingungen und Einflussfaktoren optimiert. Dies betrifft insbesondere das Temperaturprogramm, die Gasflüsse von Reaktionsgas, Trägergas und Schutzgas sowie den Einsatz spezieller Modifier zur Minimierung von Interferenzen. Die Methodenentwicklung ist in der Laufzeit des Projektes noch nicht abgeschlossen.

Exemplarische Fortschritte wurden zum Ende der Projektlaufzeit bezüglich der Optimierung des Temperaturprogrammes erzielt.

Abbildung 29 zeigt beispielsweise die Bor-Signale bei 208,959 nm, wobei mit einem Temperaturprogramm gearbeitet wurde, welches zu Beginn der Methodenentwicklung zum Einsatz kam. Die weitere Optimierung des Temperaturprogrammes führte zu einer besseren Verdampfung und damit einer 20fach höheren Intensität (Abbildung 30).



**Abbildung 29: ETV-ICP OES transientes Signal von Bor (208,959 nm), altes Temperaturprogramm**



**Abbildung 30: ETV-ICP OES transientes Signal von Bor (208,959 nm) mit optimiertem Temperaturprogramm**

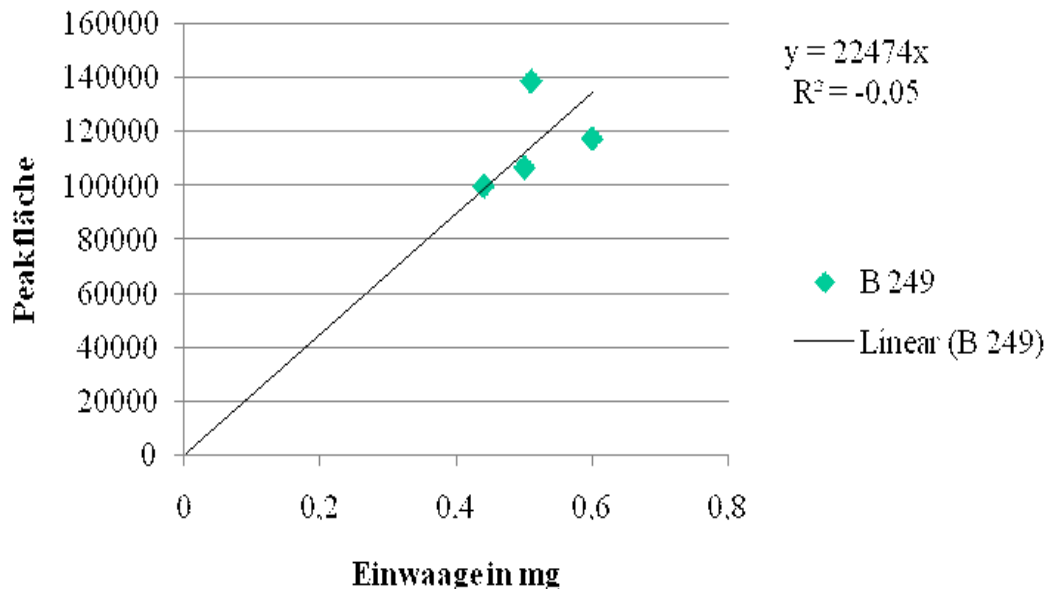
Eine Betrachtung der bei unterschiedlichen Einwaagen erhaltenen Peakflächen bestätigt die Vermutung, dass Bor in den Proben sehr inhomogen verteilt ist (Abbildung 31). Dieses Erkenntnis bietet zumindest teilweise eine Erklärung dafür, warum die Analyseergebnisse,



die mittels GD-MS bzw. ICP-MS erhalten wurden, auch innerhalb einer Methode so stark streuen. Hier liegt klar der Vorteil des Einsatzes der ETV.

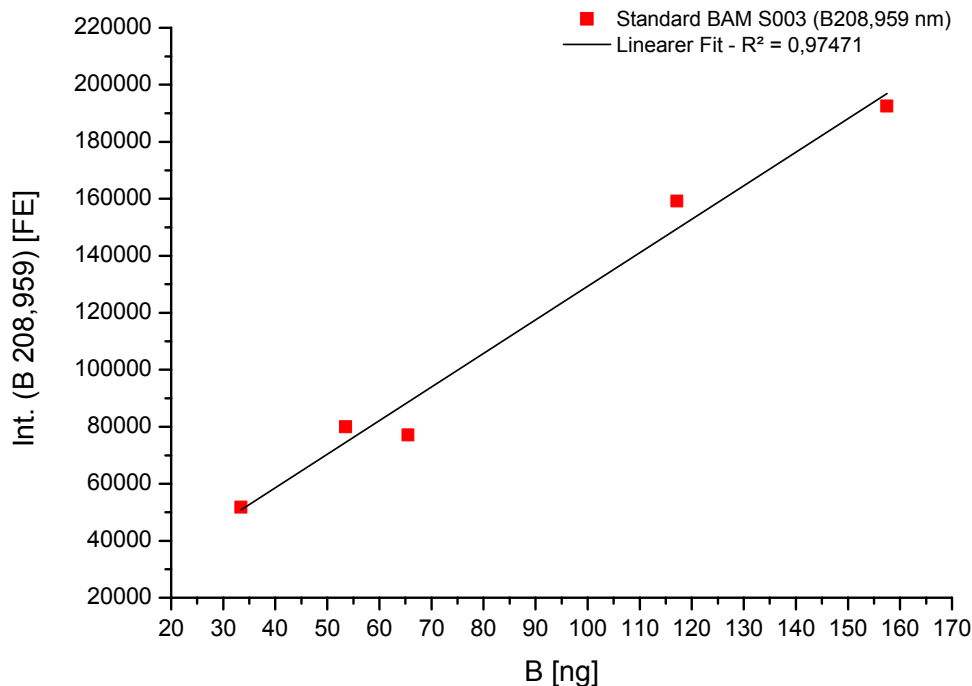
Vorausgesetzt, die Methodenentwicklung kann erfolgreich abgeschlossen werden, wird es zukünftig problemlos möglich sein, von jeder Probe eine größere Anzahl Analysen durchzuführen, was den Analysenfehler deutlich minimieren wird. Damit legte das Projekt, wenn auch zu einem für die Projektbearbeitung zu späten Zeitpunkt, einen sehr wesentlichen Grundstein für die Analytik bordotierter Siliciumpulver.

## B 249



**Abbildung 31: Abhängigkeit der Peakfläche von der Einwaage (Bor, 249,678 nm)**

Letztlich besteht noch eine Herausforderung darin, die erhaltenen Peakflächen zu quantifizieren. Die Suche nach einem geeigneten Standard erweist sich als außerordentlich schwierig. Letztlich wurde mit einem SiC-Standard der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM S003) gearbeitet, der zunächst einen Kompromiss zwischen dem was praktisch durchführbar und dem was theoretisch anstrebenswert ist, darstellt. Die entsprechende Kalibrationsfunktion ist in Abbildung 32 dargestellt.



**Abbildung 32: Kalibrationsfunktion (Standard SiC BAM S003)**

Unter Verwendung des genannten Standards konnte nun erstmals der Borgehalt von zwei Proben quantifiziert werden. Zur Quantifizierung der anderen Proben müssen diese nun ebenfalls mit dem optimierten Temperaturprogramm vermessen werden. Aus den genannten Gründen und auf Grund der Auslastung des ICP-OES-Gerätes kann die Messung der restlichen Proben nicht mehr im Berichtszeitraum durchgeführt werden.

#### **Fazit:**

Das Gesamtvorhaben wurde in seiner Bearbeitung sowie der raschen Auswertung der jeweiligen Experimente infolge des Fehlens einer geeigneten Bor-Analytik erheblich erschwert. Externe Messungen erwiesen sich als zu ungenau und insgesamt nicht finanzierbar, was die Entwicklung einer Analysenmethode erzwang. In absehbarer Zeit sollte somit eine reproduzierbare quantitative Boranalyse an Siliciumpulvern möglich werden.

#### **Charakterisierung der mit Bor dotierten Pulver**

In Tabelle 4 sind die ermittelten Borgehalte von zwei Druckversuchen mit ihren Versuchsbedingungen aufgeführt. Die Bestimmung der Borgehalte erfolgte mit ICP-MS. Die ermittelten Borgehalte in den Pulvern sind deutlich niedriger als erwartet. Wie in Abschnitt „Untersuchungen zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung“, S.38 schon dargestellt, haben die zwei erhaltenen Probefractionen unterschiedliche Eigenschaften, die auf ihre Entstehung zurückzuführen sind. Bei den mit W gekennzeichneten Proben wird angenommen, dass sie durch heterogene Keimbildung in einem CVD-Prozess an der Reaktorwand entstanden und von dieser beim Abkühlen abgeplatzt sind. Im Gegensatz dazu

wird bei den mit F gekennzeichneten Proben davon ausgegangen, dass ihre Bildung unter homogener Keimbildung ablief.

**Tabelle 4: Borgehalte Druckversuche**

Probe	Temp. [°C]	Druck [bar]	Umsatz [%]	Silan-Diboran [sccm]	B erwartet [ppma]	B gemessen [ppma]
LR071009F	600	4,2	85	2000-10	118	9,6
LR071009W	600	4,2	85	2000-10	118	44,2
LR021109F	600	7,4	85	2000-10	118	7,8
LR021109W	600	7,4	85	2000-10	118	20

Die mit W gekennzeichneten Proben weisen beide einen höheren Borgehalt als die F-Proben auf. Auf Grund der unter dem Erwartungswert liegenden Borgehalte ist es sehr wahrscheinlich, dass sich das Diboran vor Erreichen der Silanpyrolysezone bereits zum Teil zersetzt hat. Auf Grund der guten Wärmeleitfähigkeit des Stahls ist die Temperatur der Reaktorwand auf gleicher Höhe stets höher, als die der Gasphase im Reaktorinneren. Nimmt man nun das Auftreten eines Konzentrationsgradienten des Diborans über die Höhe der Reaktionszone an (am Beginn der Zone höchste Diborankonzentration, an ihrem Ende Diborankonzentration 0), so ist wahrscheinlich, dass sich das Bor eher in der CVD-Schicht finden müsste als im Pulver. Aufklärung darüber kann nur die Untersuchung der anderen im Druckreaktor erzeugten Proben unter Ausführung der Analysen als Mehrfachbestimmung, um Heterogenitäten des Probematerials auszugleichen, bringen. In Tabelle 5 sind die erhaltenen Borgehalte der in Reaktor 1 dargestellten Proben mit ihren Versuchsbedingungen aufgetragen.

**Tabelle 5: Borgehalte Reaktor 1, Kreuzstrom**

Probe	Temp. [°C]	Umsatz [%]	Silan-Diboran [sccm]	B erwartet [ppma]	B gemessen [ppma]	Methode
LR211008	800	100	2000 - 0	0	5,2	GD-MS
LR010409	500	38	2000-20	521	416	GD-MS
LR230409F	600	99,6	2000-10	100	5,7	GD-MS

Bei Betrachtung der Probe LR211008 ist deutlich der hohe Borgehalt dieses Pulvers, welches ohne Einsatz von Diboran hergestellt wurde, zu erkennen. Des Weiteren besteht zwischen den Boranalysenergebnissen von GD-MS und ICP-MS eine erhebliche Diskrepanz. Ursachen hierfür sind zum einen die unterschiedlichen systematischen Fehler der Analysemethoden und zum anderen die heterogene Verteilung des Bors in der Probe. Aufschluss hierüber können nur weitere Analysen bringen. Die Ursache des hohen Blindwertes ist zu diskutieren.

Folgende Möglichkeiten sind denkbar:

- Bor wird aus dem Reaktormaterial (Quarzglas) in das Pulver eingebaut

- die eingesetzten Gase (Stickstoff, Helium, Silan) enthalten Borverbindungen
- das Bor stammt vom Sintermetallfilter

Zur Aufklärung dieser Frage wurde das Reaktormaterial (Quarzglas) selbst mittels ETV-ICP-OES untersucht. Der Borgehalt der Probe konnte bisher nicht quantifiziert werden. In den zur Synthese benutzten Gasen (außer Diboran) konnten weder massen- noch infrarot-spektroskopisch Borverbindungen nachgewiesen werden. Bei dem eingesetzten Infrarot-spektrometer mit DTGS-Detektor liegt die Erfassungsgrenze für Diboran bei ca. 20 ppm. Demnach können Spurengehalte von Borverbindungen in den Prozessgasen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Der Eintrag von Bor über den Filter erscheint aufgrund der geringen Temperatur des Filters während der Synthesen eher unwahrscheinlich. Es könnte sich maximal um Metallabrieb handeln, der in einem erhöhten Eisengehalt der Probe sichtbar sein müsste. Der Eisengehalt wurde bisher noch nicht untersucht. Die Borgehalte, die bei Einsatz von Reaktor 2 erhalten wurden, sind in Tabelle 6 aufgeführt.

**Tabelle 6: Borgehalte Reaktor 2, Kopfstrom**

Probe	Temp. [°C]	Umsatz [%]	Silan-Diboran [sccm]	B erwartet [ppma]	B gemessen [ppma]	Methode
LR140409	700	100	2000-10	100	3,4 4,4	GD-MS ICP-MS
LR300409	600	99	2000-10	101	9,1	GD-MS
LR090210F	600	81	2000	0	0,5	GD-MS
LR090210W	600	81	2000	0	20,5	GD-MS
LR110210F	600	91	1000-10	220	194,8	GD-MS
LR110210W	600	91	1000-10	220	187	GD-MS
LR081110F	700	100	1000-50	1000	740	ETV-ICP-OES

Ab Probe LR090210F kam der beschriebene Ofen statt eines Heizbandes zur Beheizung des Reaktors zum Einsatz. Dies bedingt eine Änderung des Temperaturprofils im Reaktor und damit leicht veränderte Umsätze. Bei den mit F gekennzeichneten Proben handelt es sich um Proben direkt aus dem Metallfilter, während es sich bei den mit W gekennzeichneten Proben um Material von der Wand des Reaktorfußes handelt. Im Gegensatz zu den Proben der Druckversuche sind beide Proben (sowohl F als auch W) homogen in der Gasphase entstanden. Der Austrag des gebildeten Siliciums mit dem Gasstrom ist jedoch nicht vollständig, somit befindet sich immer ein Teil des Pulvers an den kalten Abschnitten des Reaktors. Bei Einsatz der dreiteiligen Reaktoren können Proben auch direkt von der Reaktorwand gewonnen werden. Bei Betrachtung der Proben LR090210F und LR090210W, die Blindwerte darstellen, fällt auf, dass der Borgehalt der mit W gekennzeichneten Probe höher ist als der mit F bezeichneten Probe. Dies spricht für die These, dass die Kontamination der Probe eher über den Reaktor als über das Filter erfolgt. Diese Aussage gilt unter der Annahme, dass die ermittelten Borgehalte den tatsächlichen entsprechen und

die unterschiedlichen Gehalte nicht nur aufgrund der Heterogenität der Probe zustande kommen.

Der Vergleich der Borgehalte von Probe LR140409, welche mit ICP-MS und GD-MS bestimmt wurden, zeigt etwa die gleiche Größenordnung. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass der Borgehalt der Probe tatsächlich extrem niedrig, das heißt weit unter dem Erwartungswert von 100 ppma, liegt. Auch der Borgehalt der Probe LR300409, die unter vergleichbaren Bedingungen aber bei einer niedrigeren Reaktortemperatur erzeugt wurde, ist ähnlich niedrig. Als Ursache für die niedrigen Borgehalte wird die heterogene Abscheidung des Diborans an der Reaktorwand oder in der Gaszuführung angenommen. Mit Erhöhung der Reaktortemperatur nehmen die Borgehalte der Proben ab. Werden die Dotiereffizienzen als Quotient von erhaltenem und erwarteten Borgehalt multipliziert mit 100 betrachtet, so ergeben sich für die Proben LR010409 (500 °C, Heizband) 80 %, LR110210F (600 °C, Ofen) 88 % und LR140409 (700 °C, Heizband) 4,4 % Dotiereffizienz. Die Dotiereffizienz von LR300409 (600 °C, Heizband) liegt bei 9 % und damit niedriger als bei LR110210F. Dieser deutlich niedrigere Wert ist damit zu begründen, dass die Temperaturen beider Versuche aufgrund ihrer unterschiedlichen Beheizung nicht gleich sind. Dies wird auch an den erhaltenen Silanumsätzen deutlich. Das Heizband war direkt auf den Reaktor gewickelt, während sich bei Einsatz des Ofens ein kleiner Luftspalt, der den Wärmeübergang behindert und zu einer niedrigeren Innentemperatur führt, zwischen Reaktorwand und Heizung befindet.

Um die vorzeitige Zersetzung des Diborans zu verhindern, wurden Versuche unter Diboranzuführung im Gegenstrom durchgeführt. Ziel war hierbei die heterogene Zersetzung des Diborans an den die Reaktionszone verlassenden Siliciumpartikeln. Bisher konnte nur eine dieser Proben charakterisiert werden. Das Ergebnis und die Versuchsparameter sind in Tabelle 7 aufgeführt.

**Tabelle 7: Einsatz Gegenstrom**

Probe	Temp. [°C]	Umsatz [%]	Silan-Diboran [sccm]	B erwartet [ppma]	B gemessen [ppma]	Methode
LR141210F	800	100	2000-50	500	520	ETV-ICP-OES

Sollte der gemessene Wert zutreffend sein, folgt daraus, dass die Zuführung des Diborans im Gegenstrom den quantitativen Boreinbau in das Siliciumpulver auch bei hoher Reaktortemperatur gestattet. Zur abschließenden Bewertung der Eignung der Reaktorfahrweise im Gegenstrom muss jedoch noch die Charakterisierung der anderen auf diese Weise erzeugten Siliciumproben abgewartet werden.

**Fazit:**

Abschließend können die Untersuchungen zur Bordotierung im Labormaßstab als erfolgreich bezeichnet werden. Die Machbarkeit des Konzeptes wurde belegt. Niedrigere Reaktortemperaturen führen zu höheren Dotiereffizienzen, wobei jedoch die heterogene Diboranzer-

setzung in der Zuleitung und der Reaktorwand vermieden werden muss. Hierzu ist die Zuführung des Diborans im Gegenstrom in den Reaktor zielführend.

### Herstellung phosphordotierter Siliciumpulver

Für die Versuche zur Synthese in-situ phosphordotierten Siliciums kam als Dotandquelle Phosphin 100 ppm in Helium zum Einsatz. Die Untersuchungen wurden in den Reaktoren 2 und 3 durchgeführt, zum Teil mit Dantanzuführung im Gegenstrom. Bisher konnten die erzeugten Siliciumpulver noch nicht charakterisiert werden. Zu ihrer Charakterisierung soll ebenfalls die ETV-ICP-OES zum Einsatz kommen. Erste Vorversuche legen das Vorhandensein von Phosphor im dargestellten Silicium nahe. Die Quantifizierung des Phosphorgehaltes ist Gegenstand von Folgeuntersuchungen.

### Untersuchungen zum Einfluss von Disilan und Dichlorsilan auf die Pyrolyse von Monosilan

Der Einfluss von Disilan bzw. Dichlorsilan (jeweils 1 Vol.-% in Helium) auf die Pyrolyse von Monosilan (1 Vol.-% in Helium) wurde untersucht. Hierbei kam Reaktor 2 unter Zuführung der Edukte über Kopf zum Einsatz. Die Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte und die Umsatzermittlung wurden infrarotspektroskopisch vorgenommen. In Abbildung 33 sind die erhaltenen Siliciumumsätze bei Einsatz von Monosilan, Disilan und Gasgemischen aus Monosilan mit Disilan bzw. mit Dichlorsilan dargestellt.

Es wurde unter folgenden Versuchsbedingungen gearbeitet:

- Disilanpyrolyse: 500 sccm Disilan
- Monosilanpyrolyse: 500 sccm bzw. 1000 sccm Monosilan
- Pyrolyse Monosilan-Dichlorsilan: 900 sccm Monosilan mit 100 sccm Dichlorsilan
- Pyrolyse Monosilan-Disilan: 500 sccm Monosilan mit 500 sccm Disilan

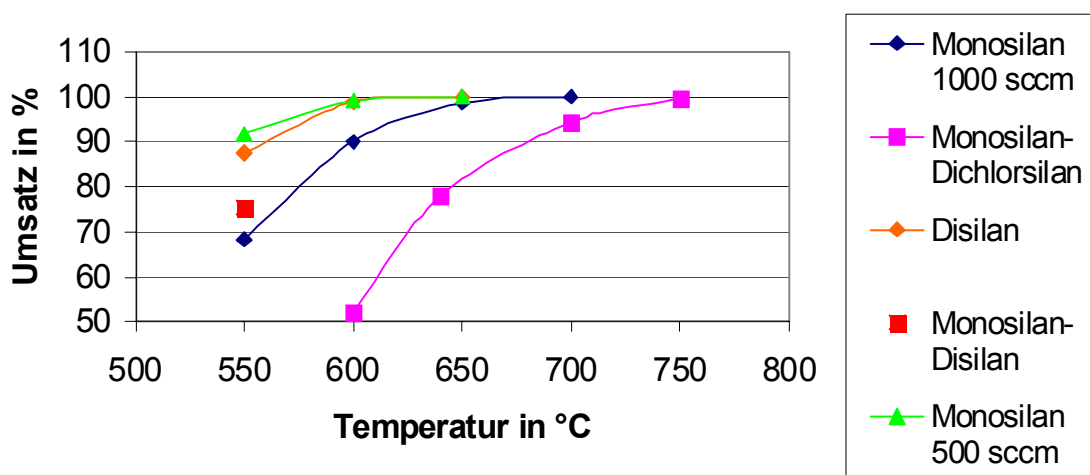


Abbildung 33: Siliciumumsätze in Abhängigkeit vom eingesetzten Silan bzw. Silangemisch

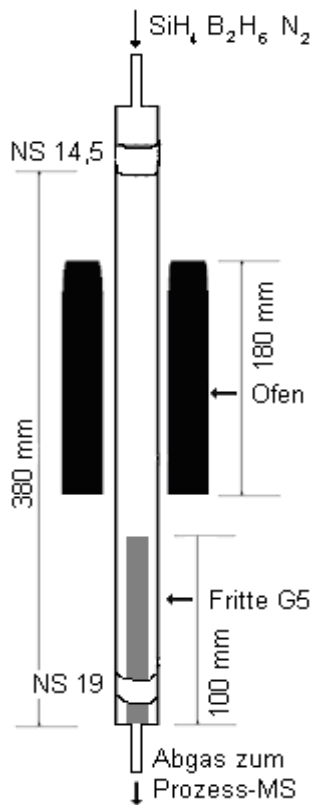
Es ist zu erkennen, dass die Zugabe von Dichlorsilan den Umsatz von Monosilan stark herabsetzt, ein Gehalt von Chlorsilanen im Edukt also von Nachteil ist. Darüber hinaus entsteht bei der Pyrolyse von Dichlorsilan Chlorwasserstoff, der korrosiv auf Anlagenteile wirken kann. Wie in Abbildung 33 beim Vergleich der Umsatzkurven für 500 sccm und 1000 sccm Eingangsvolumenstrom an Monosilan deutlich wird, ist der Silanumsatz stark vom Volumenstrom abhängig. Mit steigendem Eingangsvolumenstrom sinkt der Umsatz bei gleicher Temperatur. Vergleicht man die Pyrolyse von Disilan mit der von Monosilan ergibt sich, dass bei gleichen Volumenströmen der Umsatz bei Einsatz von Monosilan geringfügig höher ist als bei Disilan. Wird jedoch berücksichtigt, dass die Pyrolyse von 1 Mol Disilan 2 Mol Silicium ergibt, und werden die erhaltenen Umsätze von Disilan mit denen bei doppelt so hohem Monosilaneingangsvolumenstrom verglichen, ergibt sich bezogen auf die Raum-Zeit-Ausbeute ein Vorteil für den Einsatz von Disilan. Wird eine Gasmischung aus gleichen Volumina Disilan und Monosilan (beide 1 Vol.-% in He) pyrolysiert, so ergibt sich beim Gesamteingangsvolumenstrom von 1000 sccm bei 550 °C Reaktortemperatur eine leichte Umsatzsteigerung gegenüber dem Einsatz von 1000 sccm Monosilan. Berücksichtigt man nun zusätzlich die höhere erhaltene Siliciumausbeute bei Einsatz der Monosilan-Disilan-Gasmischung so wird der Vorteil noch deutlicher. Dem Vorteil mehr Silicium bei gleichen Volumenströmen und Reaktortemperaturen durch Einsatz von Disilan bzw. Monosilan-Disilan-Gasmischungen erzeugen zu können, steht aber der große Nachteil des deutlich höheren Preises von Disilan im Vergleich zu Monosilan gegenüber.

**Fazit:**

Die Zugabe von Disilan zu Monosilan wirkt sich hinsichtlich der Raum-Zeit-Ausbeute der Siliciumgewinnung positiv aus. Der Vorteil wird jedoch bei der gegenwärtigen Preislage durch die Aufwendungen für Disilan überkompensiert.

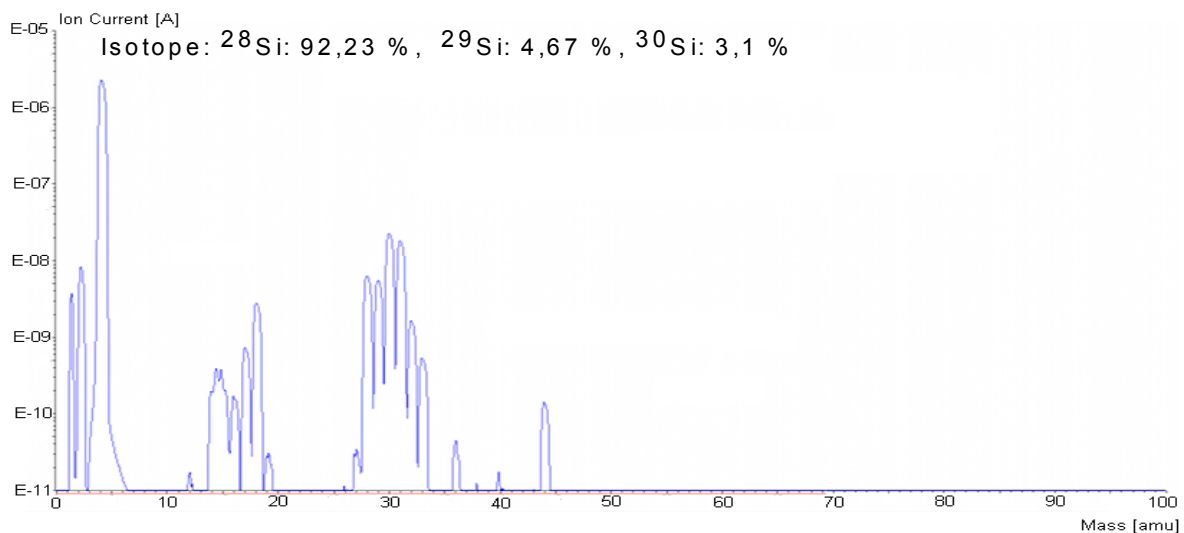
**Untersuchungen zu den Zersetzungsmechanismen****Der Zersetzungsmechanismus von Monosilan**

Die Untersuchung des Silanpyrolysemechanismus wurde an einem separaten Versuchstand durchgeführt. Der hierfür eingesetzte Reaktor ist in Abbildung 34 dargestellt. Vorteil dieses Reaktors ist das gegenüber den anderen Laborreaktoren reduzierte Reaktorvolumen. Diese Volumenreduzierung wird durch Verkleinerung des Reaktordurchmessers auf 18 mm, der geringeren Reaktorlänge und durch Einsatz eines integrierten Frittenfilters von 100 mm Länge und 8 mm Durchmesser zum Rückhalt des gebildeten Siliciumpulvers erreicht. Rückvermischungseffekte und Totvolumina werden somit klein gehalten und Veränderungen in der Abgaszusammensetzung sind schneller detektierbar. Die Beheizung des Reaktors erfolgt mit einem speziell angefertigten Ofen, der Temperaturen bis 800 °C ermöglicht. Die Messung der Abgaszusammensetzung erfolgt online durch ein Prozessmassenspektrometer, mit dem der Reaktor durch Schläuche direkt verbunden ist.



**Abbildung 34: Quarzreaktor mit integriertem Partikelfilter**

Zum Einsatz kommt ein Quadrupolprozessmassenspektrometer QMG 422 der Firma Pfeiffer Vacuum mit Sekundärelektronenvervielfacher als Detektor. Die Untersuchungen wurden im Bereich von Raumtemperatur bis 800 °C mit einem Monosilaneingangsvolumenstrom von 200 sccm durchgeführt. In Abbildung 35 ist das erhaltene Massenspektrum von Monosilan bei Raumtemperatur dargestellt.



**Abbildung 35: Massenspektrum von Monosilan bei Raumtemperatur**

Die Zuordnung der Peaks ist in Tabelle 8 aufgeführt. Wird die Reaktortemperatur erhöht, so werden folgende Effekte beobachtet:



- Ab 450 °C werden Peaks mit m/z von 57-64 detektiert. Diese Peaks wurden dem Disilan zugeordnet.
- Bei 550 °C treten, wie in Abbildung 36 gezeigt wird, zusätzlich Peaks bei 84 bis 92 auf, die nach Vergleich mit Literaturspektren dem Trisilan zugeordnet werden können.
- Bei 550 °C sind die Intensitäten der Disilan- und Trisilanpeaks maximal.
- Bei weiterer Temperaturerhöhung wird oberhalb von 550 °C kein Trisilan mehr detektiert, oberhalb 600 °C fehlt Disilan, oberhalb 650 °C ebenso Monosilan.

**Tabelle 8: Zuordnung der Massepeaks (Monosilan bei Raumtemperatur)**

m/z	Zuordnung	m/z	Zuordnung
1, 2	H <sup>+</sup> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> D <sup>+</sup>	58	<sup>28</sup> Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>29</sup> SiH <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>30</sup> Si <sup>+</sup>
4	He <sup>+</sup>	59	<sup>28</sup> Si <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>29</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>30</sup> SiH <sup>+</sup>
14	<sup>14</sup> N <sup>+</sup>	60	<sup>28</sup> Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>29</sup> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>30</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
16, 17, 18	<sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>16</sup> OH <sup>+</sup> <sup>16</sup> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	61	<sup>28</sup> Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>29</sup> SiH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>30</sup> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
28	<sup>28</sup> Si <sup>+</sup> <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	62	<sup>28</sup> Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>29</sup> SiH <sub>5</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>30</sup> SiH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
29	<sup>28</sup> SiH <sup>+</sup> <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>+</sup> <sup>29</sup> Si <sup>+</sup>	63	<sup>28</sup> Si <sup>29</sup> SiH <sub>6</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>30</sup> SiH <sub>5</sub> <sup>+</sup>
30	<sup>28</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>29</sup> SiH <sup>+</sup> <sup>30</sup> Si <sup>+</sup>	64	<sup>28</sup> Si <sup>30</sup> SiH <sub>6</sub> <sup>+</sup>
31	<sup>28</sup> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup> <sup>29</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>30</sup> SiH <sup>+</sup>	84	<sup>28</sup> Si <sub>3</sub> <sup>+</sup>
32	<sup>28</sup> SiH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sup>29</sup> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup> <sup>30</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	85	<sup>28</sup> Si <sub>3</sub> H <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>29</sup> Si <sup>+</sup>
33	<sup>29</sup> SiH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sup>30</sup> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	88	<sup>28</sup> Si <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>29</sup> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>30</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
44	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	90	<sup>28</sup> Si <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>29</sup> SiH <sub>5</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>30</sup> SiH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
56	<sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup>	91	<sup>28</sup> Si <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>29</sup> SiH <sub>6</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>30</sup> SiH <sub>5</sub> <sup>+</sup>
57	<sup>28</sup> Si <sub>2</sub> H <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>29</sup> Si <sup>+</sup>	92	<sup>28</sup> Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>29</sup> SiH <sub>7</sub> <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sub>2</sub> <sup>30</sup> SiH <sub>6</sub> <sup>+</sup>

Die Interpretation der Messergebnisse führt zu der Schlussfolgerung, dass die thermische Zersetzung von Monosilan, wie in der Literatur angegeben, über die Bildung höherer Silane erfolgt. Onischuk et al. schlagen den in Abbildung 37 dargestellten generellen Silanpyrolysemechanismus vor.

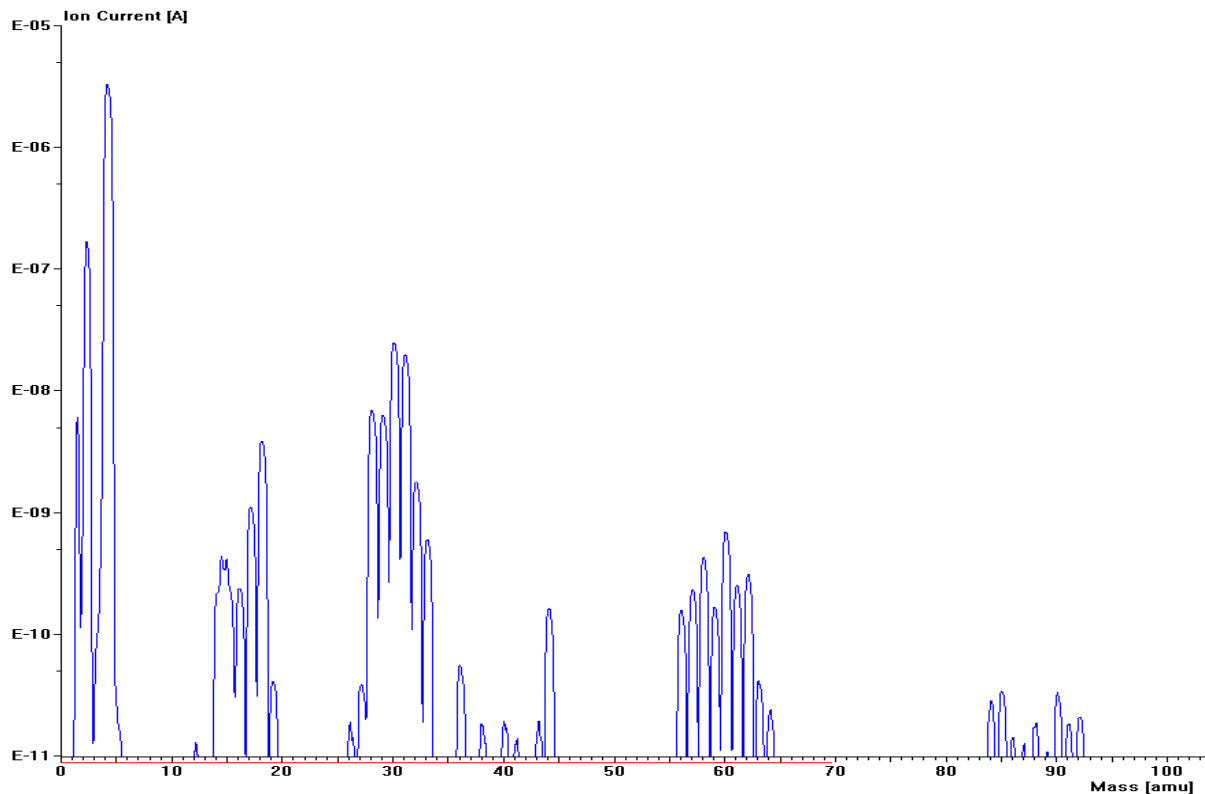


Abbildung 36: Massenspektrum von Monosilan bei 550 °C

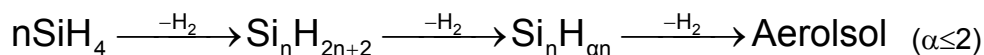
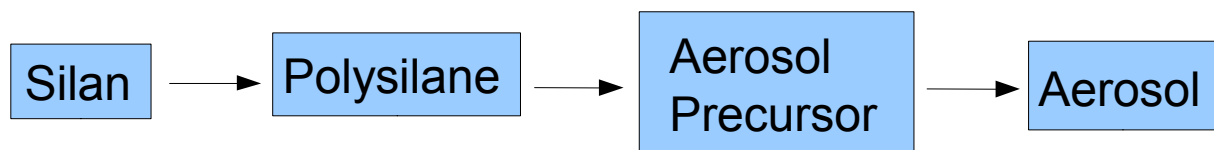
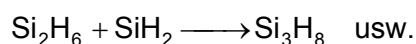
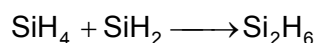
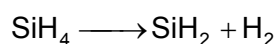
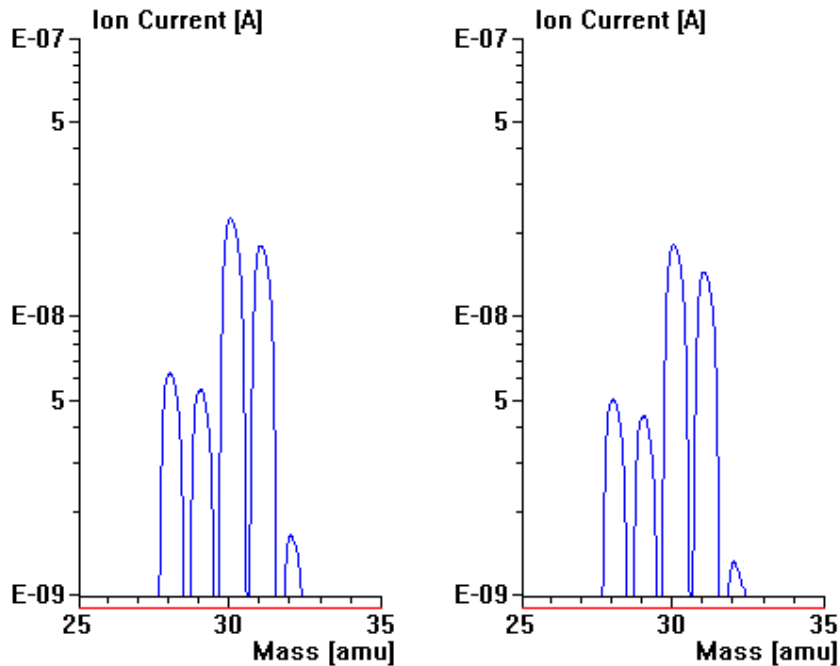


Abbildung 37: Pyrolysemechanismus von Monosilan nach Onischuk et al.

Dieser Modellvorstellung nach verarmt das Silan immer stärker an Wasserstoff und wird so dem wasserstoffhaltigen Siliciumfestkörper immer ähnlicher. Betrachtet man den Mechanismus detaillierter, so gehen Onischuk et al. davon aus, dass im ersten Schritt Wasserstoff abgespalten wird und sich Silylen bildet. Dieses Silylen bildet anschließend mit einem weiteren Molekül Monosilan ein Molekül Disilan. Auf diese Weise kommt es zur Bildung von Si-Si-Bindungen und zur Bildung größerer Spezies, die bei entsprechender Molekülgröße die Aerosolprecursor darstellen.



Es wurde versucht, Silylen massenspektroskopisch nachzuweisen. Dazu wurde das Peakverhältnis der Monosilanpeaks bei 28-32 betrachtet. Die Ausschnittsvergrößerungen dieses Bereichs der Massenspektren sind für Monosilan bei Raumtemperatur und bei 550 °C Reaktortemperatur in Abbildung 38 dargestellt. Es kann keine Änderung des Peakverhältnisses festgestellt werden. Entweder es entsteht kein bzw. zu wenig Silylen oder es ist zu reaktiv, um detektierbar zu sein.



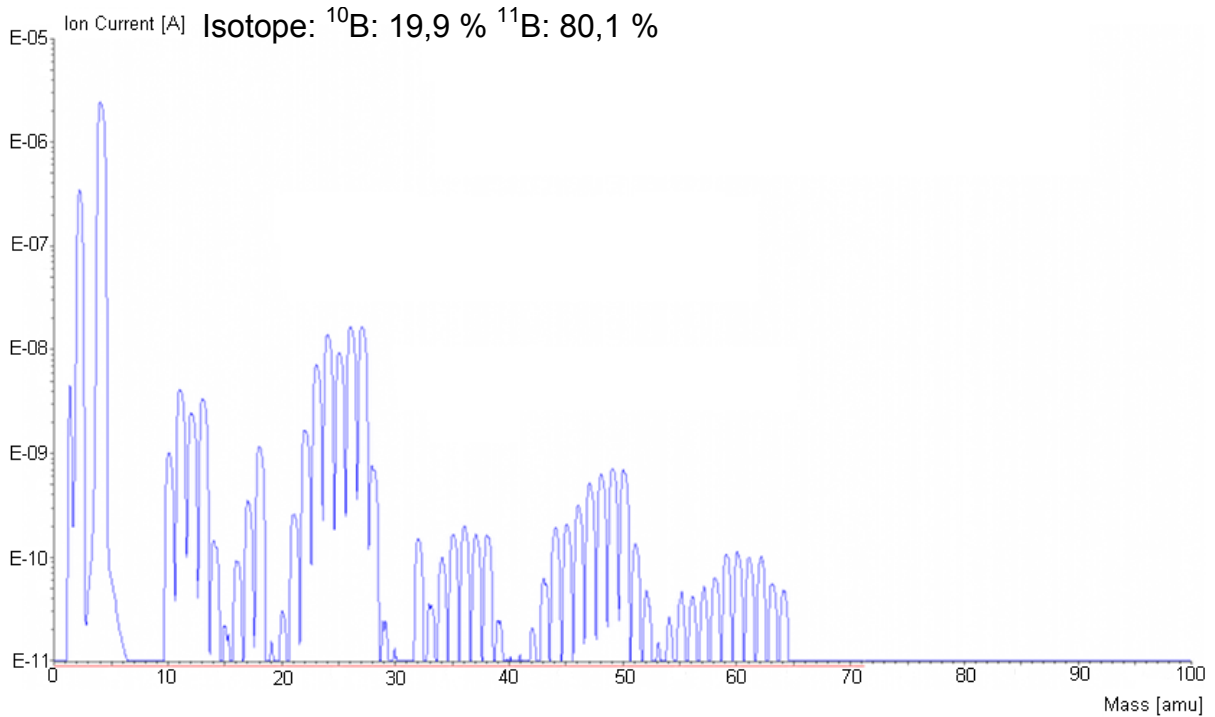
**Abbildung 38: Ausschnitt aus dem Massenspektrum von Monosilan (links Raumtemperatur, rechts 550 °C)**

### Der Zersetzungsmechanismus von Diboran

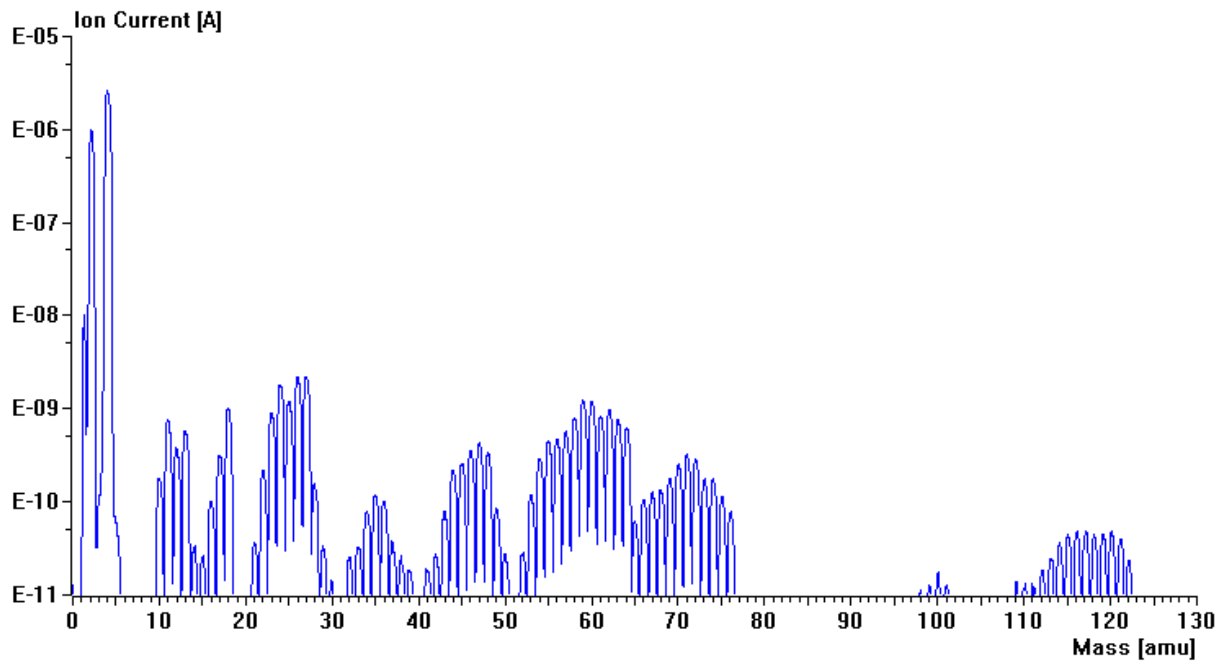
Analog zur Vorgehensweise bei den Untersuchungen zur Monosilanpyrolyse wurde die Diboranpyrolyse untersucht. Dazu kam Diboran 1 Vol.-% in Helium zum Einsatz. In Abbildung 39 ist das Massenspektrum von Diboran bei Raumtemperatur dargestellt. Die Zuordnung der Peaks erfolgte nach Tabelle 9. Neben der Peakgruppe, die Diboran entspricht (22-28), treten ebenfalls Peakgruppen bei 32-39, 43-54 und 55-64 auf. Diese Peakgruppen wurden nach Vergleich mit Literaturdaten Tri-, Tetra- und Pentaboran zugeordnet. Die Ursache für das Vorhandensein dieser höheren Borane liegt in der Instabilität des Diborans begründet. Dieses zersetzt sich auch schon langsam bei Raumtemperatur. Wird bei Diboranzuführung die Temperatur des Reaktors erhöht, so wird folgendes beobachtet:

- Ab 200 °C treten weitere Peakgruppen bei 69-74 auf, die Hexaboran ( $B_6H_{10}$ ) zugeordnet wurden.
- Wird die Temperatur auf 300 °C erhöht, so finden sich, wie in Abbildung 40 sichtbar ist, zusätzliche Peaks bei 98-101 und 109-122: die Gruppe 109-122 wurde Decaboran ( $B_{10}H_{14}$ ) zugeordnet, die bei 98-101 konnte aufgrund ihrer geringen Intensität nicht zugeordnet werden

- Bei weiterer Temperaturerhöhung ist Decaboran oberhalb 300 °C nicht mehr nachweisbar.
- Pentaboran wird über 450 °C Reaktortemperatur nicht mehr detektiert.
- Ab 500 °C ist Teraboran und ab 550 °C Diboran nicht mehr nachweisbar.



**Abbildung 39: Massenspektrum von Diboran bei Raumtemperatur**



**Abbildung 40: Massenspektrum von Diboran bei 300 °C**

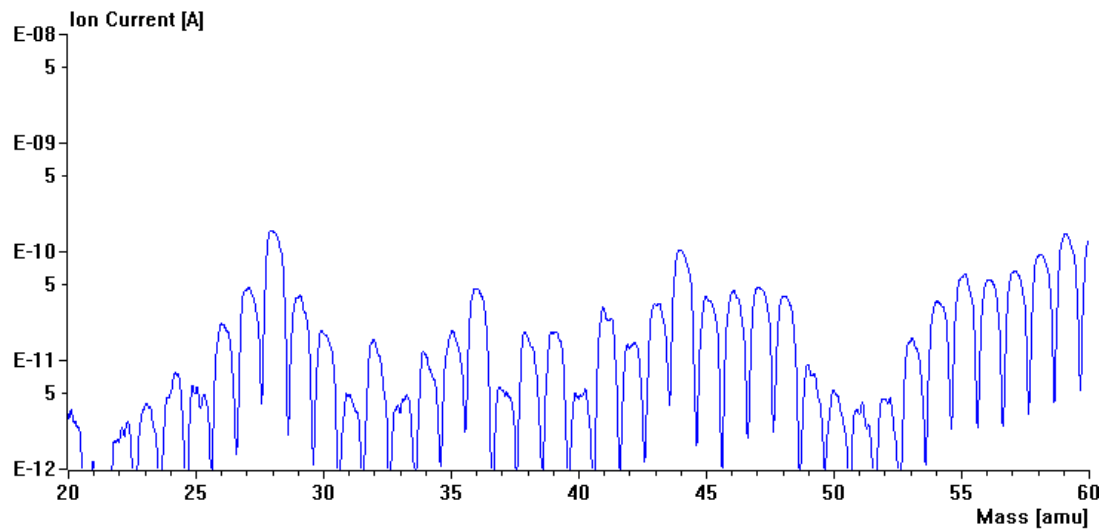
**Tabelle 9: Zuordnung der Massepeaks von Diboran**

m/z	Zuordnung	m/z	Zuordnung
10	$^{10}\text{B}^+$	58	$^{11}\text{B}_5\text{H}_3^+$ $^{11}\text{B}_4\text{B}^{10}\text{BH}_4^+$
11	$^{11}\text{B}^+$ $^{10}\text{BH}^+$	60	$^{11}\text{B}_5\text{H}_5^+$ $^{11}\text{B}_4\text{B}^{10}\text{BH}_6^+$
12	$^{11}\text{BH}^+$ $^{10}\text{BH}_2^+$	62	$^{11}\text{B}_5\text{H}_7^+$ $^{11}\text{B}_4\text{B}^{10}\text{BH}_8^+$
13	$^{11}\text{BH}_2^+$ $^{10}\text{BH}_3^+$	64	$^{11}\text{B}_5\text{H}_9^+$ $^{11}\text{B}_4\text{B}^{10}\text{BH}_{10}^+$
14	$^{11}\text{BH}_3^+$ $^{14}\text{N}^+$	66	$^{11}\text{B}_5\text{H}_{11}^+$ $^{11}\text{B}_6^+$ $^{11}\text{B}_5\text{B}^{10}\text{BH}^+$
22	$^{11}\text{B}_2^+$ $^{11}\text{B}^{10}\text{BH}^+$	68	$^{11}\text{B}_6\text{H}_2^+$ $^{11}\text{B}_5\text{B}^{10}\text{BH}_3^+$
24	$^{11}\text{B}_2\text{H}_2^+$ $^{11}\text{B}^{10}\text{BH}_3^+$	70	$^{11}\text{B}_6\text{H}_4^+$ $^{11}\text{B}_5\text{B}^{10}\text{BH}_5^+$
26	$^{11}\text{B}_2\text{H}_4^+$ $^{11}\text{B}^{10}\text{BH}_5^+$	72	$^{11}\text{B}_6\text{H}_6^+$ $^{11}\text{B}_5\text{B}^{10}\text{BH}_7^+$
28	$^{11}\text{B}_2\text{H}_6^+$ $^{14}\text{N}_2^+$	74	$^{11}\text{B}_6\text{H}_8^+$ $^{11}\text{B}_5\text{B}^{10}\text{BH}_9^+$
34	$^{11}\text{B}_3\text{H}^+$ $^{11}\text{B}_2\text{B}^{10}\text{BH}_2^+$	76	$^{11}\text{B}_6\text{H}_{10}^+$
36	$^{11}\text{B}_3\text{H}_3^+$ $^{11}\text{B}_2\text{B}^{10}\text{BH}_4^+$	112	$^{11}\text{B}_9\text{H}_{13}^+$ $^{11}\text{B}_{10}\text{H}^+$ $^{11}\text{B}_9\text{B}^{10}\text{BH}_2^+$
38	$^{11}\text{B}_3\text{H}_5^+$ $^{11}\text{B}_2\text{B}^{10}\text{BH}_6^+$	114	$^{11}\text{B}_{10}\text{H}_3^+$ $^{11}\text{B}_9\text{B}^{10}\text{BH}_4^+$
44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ $^{11}\text{B}_4^+$ $^{11}\text{B}_3\text{B}^{10}\text{BH}^+$	116	$^{11}\text{B}_{10}\text{H}_5^+$ $^{11}\text{B}_9\text{B}^{10}\text{BH}_6^+$
46	$^{11}\text{B}_4\text{H}_2^+$ $^{11}\text{B}_3\text{B}^{10}\text{BH}_3^+$	118	$^{11}\text{B}_{10}\text{H}_7^+$ $^{11}\text{B}_9\text{B}^{10}\text{BH}_8^+$
48	$^{11}\text{B}_4\text{H}_4^+$ $^{11}\text{B}_3\text{B}^{10}\text{BH}_5^+$	120	$^{11}\text{B}_{10}\text{H}_9^+$ $^{11}\text{B}_9\text{B}^{10}\text{BH}_{10}^+$
54	$^{11}\text{B}_4\text{H}_{10}^+$ $^{11}\text{B}_4\text{B}^{10}\text{B}^+$	122	$^{11}\text{B}_{10}\text{H}_{11}^+$ $^{11}\text{B}_9\text{B}^{10}\text{BH}_{12}^+$
56	$^{11}\text{B}_5\text{H}^+$ $^{11}\text{B}_4\text{B}^{10}\text{BH}_2^+$		

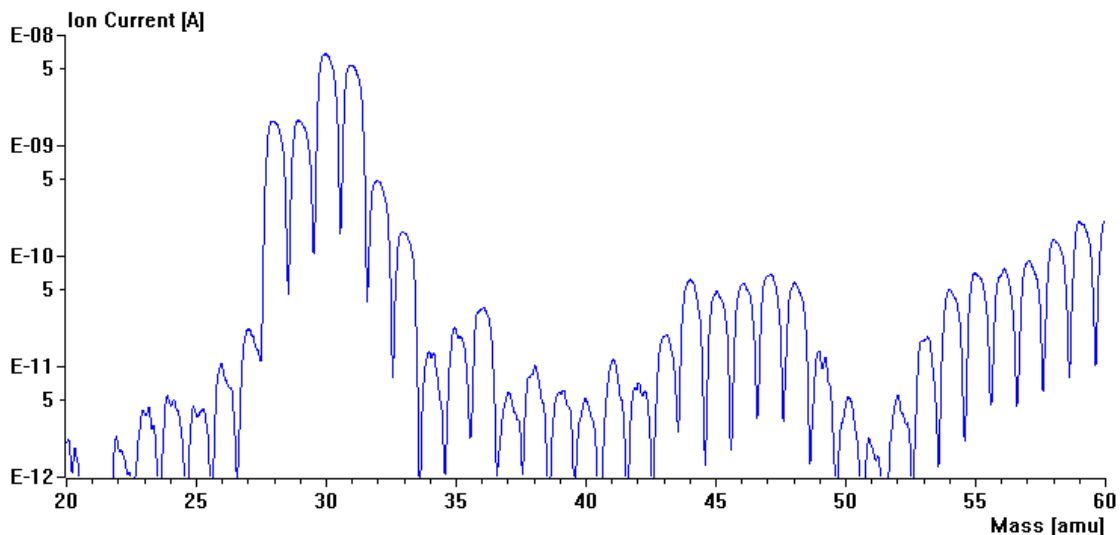
Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Diboranpyrolyse über die Bildung höherer Borverbindungen abläuft.

### Untersuchung der Zersetzung von Monosilan in Gegenwart von Diboran

Es wurde untersucht, ob sich Spezies mit Silicium-Bor-Bindungen massenspektroskopisch nachweisen lassen. Dazu wurde der Versuchstand, der auch für die Untersuchung der Silan- und Diboranpyrolyse benutzt wurde, verwendet. Es wurde eine Monosilan-Diboran-Gasmischung mit je 50 sccm Monosilan (1 Vol.-% in He) und 50 sccm Diboran (1 Vol.-% in He) in den Reaktor dosiert. In Abbildung 41 ist das Massenspektrum von Diboran bei 400 °C und in Abbildung 42 das der Monosilan-Diboran-Mischung ebenfalls bei 400 °C Reaktortemperatur dargestellt.



**Abbildung 41: Massenspektrum von Diboran bei 400 °C**



**Abbildung 42: Massenspektrum von Monosilan und Diboran bei 400 °C**

Die Hypothese war, sollte es zur Bildung von Si-B-Spezies kommen, müsste sich das Peakverhältnis im Bereich um 39 ( $^{28}\text{Si}^{11}\text{B}^+$ ) ändern. Wird nun dieser Bereich in der Abbildung 41 und Abbildung 42 verglichen, so kann eine solche Änderung des Peakverhältnisses nicht festgestellt werden. Es ist also zu schlussfolgern, dass entweder keine bzw. zu wenige Si-B-Spezies unter diesen Bedingungen gebildet werden oder sie zu instabil sind, um detektiert zu werden.

#### **Fazit:**

Es konnte massenspektroskopisch das Silankettenwachstum zu den niederen Homologen des Monosilans aufgezeigt werden. Die Diboranpyrolyse verläuft analog über die Bildung höherer Borane, welche ebenfalls massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Der Nachweis einer Bildung von Si-B-Spezies gelang nicht.

### Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboruntersuchungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen unter Einsatz der Laboranlage lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Monosilanpyrolyse verläuft bei Einsatz von 1 %-Vol. Monosilan im Temperaturbereich ab 500 °C unter Bildung von Siliciumpulver mit grau-gelber bis grau-brauner Farbe.
- Helium ist hierbei als Trägergas besser geeignet als Wasserstoff.
- Der Silanumsatz ist von den Parametern Temperatur, Eingangsvolumenstrom und Trägergas abhängig.
- Die Kristallinität des Siliciumpulvers nimmt mit steigender Synthesetemperatur zu.
- Durch die Variation der Prozessparameter Temperatur, Druck und Eingangsvolumenströme kann die Partikelmorphologie nicht signifikant verändert werden.
- Die Monosilanpyrolyse verläuft über die Bildung höherer Silane. Silylen ist hierbei nicht nachweisbar.
- Die Pyrolyse von Diboran verläuft analog über Bildung höherer Borane.
- Bei simultaner Pyrolyse von Monosilan-Diboran-Gasmischungen können keine Silicium-Bor-Spezies detektiert werden.
- Der Zusatz von Diboran beeinflusst nicht den Monosilanumsatz und führt zu keinen Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung des synthetisierten Siliciumpulvers.
- Die ETV-ICP-OES eignet sich als einzige Methode zuverlässig zur Analyse des Borgehalts von Siliciumpulvern.
- Der Zusatz von Disilan wirkt, bei Einsatz von Disilan 1 Vol.% in Helium und Monosilan 1 Vol.-% in Helium, positiv auf die Umsätze der Monosilanpyrolyse und auf die Raum-Zeit-Ausbeute.
- Die Zugabe von Dichlorsilan (1 Vol.-% in Helium) bewirkt schon bei niedriger Konzentration den Rückgang des Monosilanumsatzes.

Generell ist festzuhalten, dass aufgrund des hohen Einflusses der Trägergase Rückschlüsse auf höhere Silankonzentrationen, wie sie beispielsweise in der Technikumsanlage benutzt wurden, schwierig sind. Um verlässliche Aussagen hinsichtlich der Anwendbarkeit der in-situ-Dotierung durch simultane Zugabe von Silan und Dotandgas zu erhalten, müssen die Ergebnisse der Bor- und Phosphorbestimmung, die mittels ETV-ICP-OES am Institut für Analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg momentan durchgeführt werden, abgewartet werden.

## Untersuchungen zur Pyrolyse von Silan-Diboran-Gemischen an der Technikumsanlage

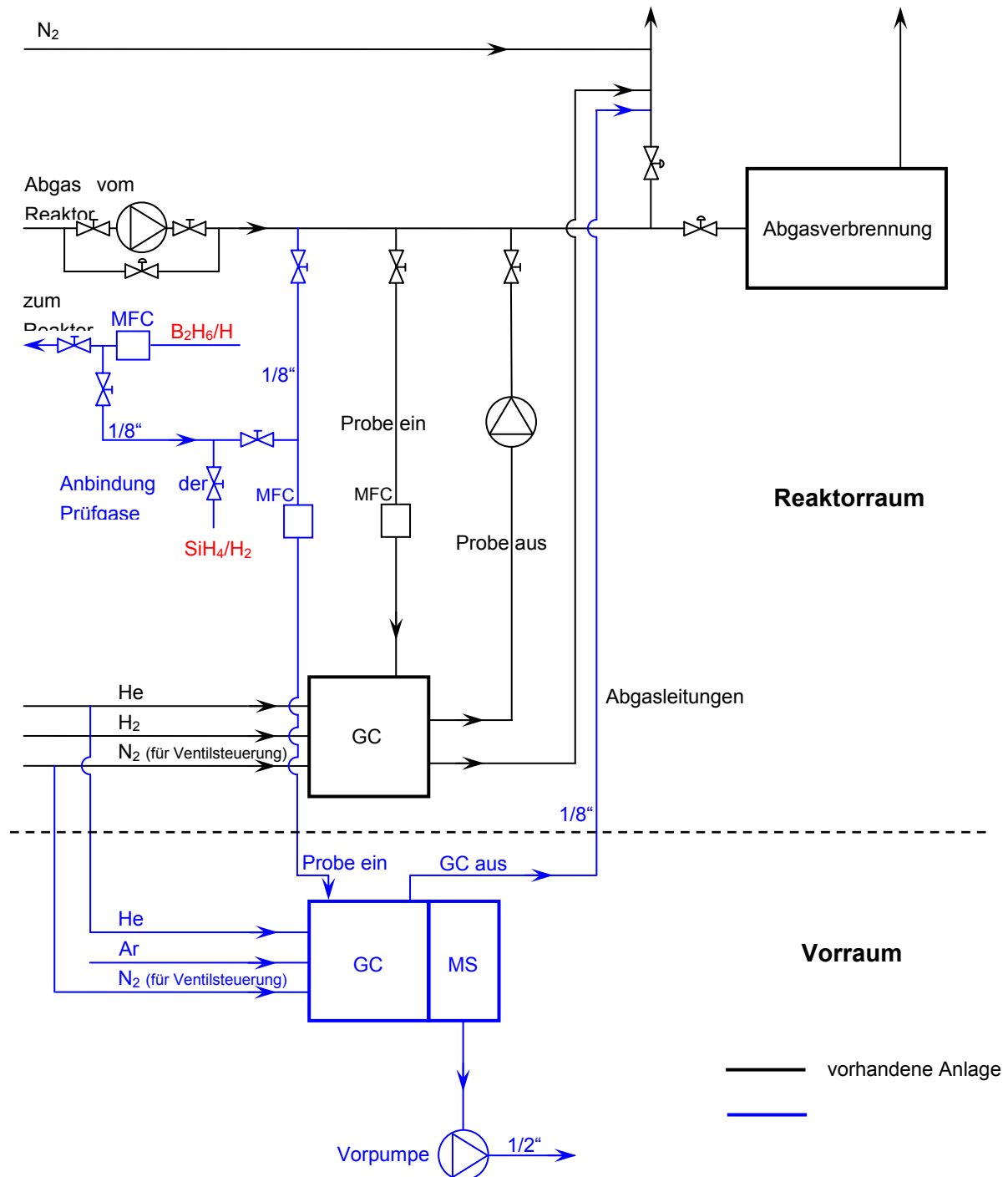
### **Anpassung der vorhandenen Technikumsanlage**

Die am Institut vorhandene Technikumsanlage war ursprünglich für Untersuchungen zur Pyrolyse von Silan in unterschiedlichen Trägergasen (Wasserstoff, Helium, Stickstoff) konzipiert worden. Dabei lag das Augenmerk insbesondere auf Umsatzuntersuchungen sowie granulometrischen Charakterisierungen der resultierenden Pulver. Zur Projektdurchführung wurden folgende Umbauarbeiten notwendig.

- a) Installation einer weiteren Gasstrecke (z.B. Diboran) in den Reaktor: Zur gleichzeitigen Pyrolyse von Silan und Diboran musste eine zweite Prozessgasstrecke bestehend aus einem Lagerschrank (Diboran, Stickstoff als Spülgas) sowie einem Durchflussregler der Firma Brooks installiert werden. Die Einbindung in den Reaktor erfolgt separat seitlich am Reaktorkopf. Alle Elemente der neu installierten Gasstrecke wurden in die Prozesssteuerung eingebunden.
- b) Installation einer inerten Pulverentnahmestelle sowie Schaffung inerner Lagermöglichkeiten: Zur Entnahme der erzeugten Pulver musste bisher der Filter geöffnet werden, wobei die Pulver zwangsläufig in Kontakt mit Luftsauerstoff/Luftfeuchtigkeit kamen. Um das zu verhindern, wurde am Filterausgang ein Entnahmebehälter installiert, der mit Inertgas gespült und im geschlossenen Zustand vom Filter getrennt werden kann. Zur weiteren Lagerung unter inerten Bedingungen wurde die am Institut für Technische Chemie vorhandene Inertgas-Box umgesetzt, repariert und wieder in Betrieb genommen.
- c) Einbindung des GC-MS: Das von Joint Solar Silicon zur Verfügung gestellte Analysengerät wurde incl. aller Gas- und Prüfgasanschlüsse (Kalibrierung des Gerätes) über feste Verrohrungen in die Abgasstrecke des Reaktors eingebunden (s. Abbildung 43). Da es zu Beginn des Projektes keine marktverfügbare Analytik hinsichtlich Silan, Boran und Phosphan gab, musste das Gerät zunächst modifiziert und eine entsprechende Analysenmethode entwickelt werden.
- d) Erneuerung der Nachverbrennungsanlage: Die in die Anlage integrierte Nachverbrennungsanlage arbeitete nicht mehr zuverlässig und musste deshalb aus Sicherheitsgründen erneuert werden. Dies erfolgte durch die Firma Meister Industriefeuerungen Neuenrade.

Ein Fließbild der kompletten Anlage nach dem Umbau ist in Abbildung 44 dargestellt.





**Abbildung 43: Einbindung des GC-MS in die Abgasstrecke**

Alle Installationsarbeiten an der Technikumsanlage wurden von der Firma SEMPA Systems Dresden durchgeführt. Durch die Firma SEMPA GmbH wurde zudem während der Laufzeit des Projektes eine grundlegende Revision der Anlage durchgeführt. Die Notwendigkeit dazu ergab sich aus der Tatsache, dass es zunehmend zum Austritt von Prozessgasen kam, was aus Sicherheitsgründen mit einem Versuchsabbruch verbunden war. Aufgrund der langjährigen Nutzung der Technikumsanlage hatten sich im Inneren der Rohrleitungen sowie in weiteren Elementen der Anlage, wie Ventile und Regler, erhebliche Pulveranlagerungen angesammelt, so dass eine Reinigung derselben unumgänglich wurde.

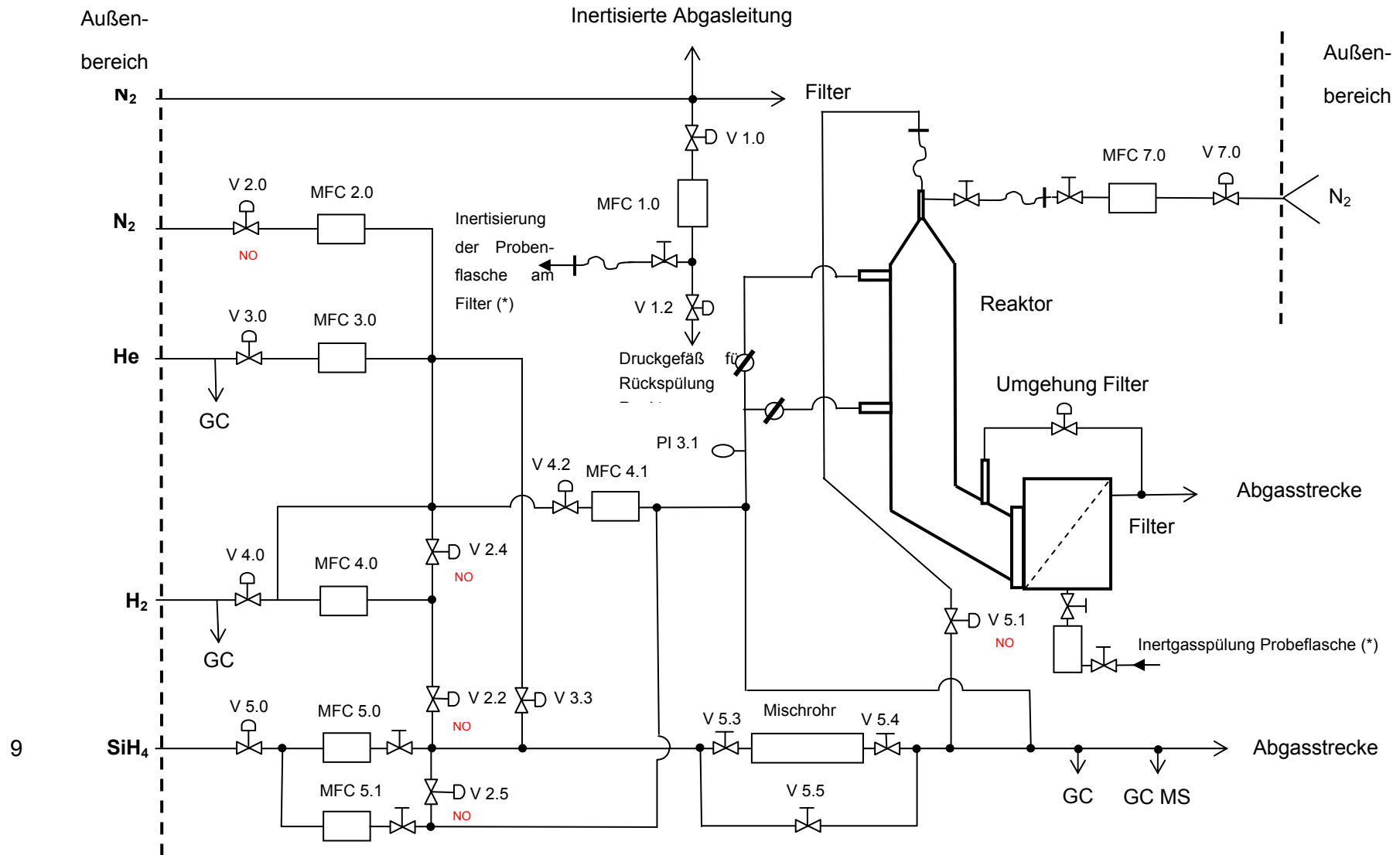


Abbildung 44: Fließbild der Technikumsanlage

## Versuchsbedingungen

Für die Untersuchungen wurde die gewünschte Konzentration an Monosilan mit Stickstoff als Trägergas über ein Mischrohr eingestellt. Diboran lag bereits als Gemisch mit Wasserstoff bzw. Helium vor. Beide Gasströme wurden separat am Reaktorkopf in den Reaktor geführt. Durch die unterhalb des Reaktorkopfes befindliche Vermischungseinheit kam es zu einer intensiven Vermischung der Gasströme, bevor die Gase in die heiße Reaktionszone des Reaktors eintraten. Nach der Pyrolyse gelangten die Pulverpartikel über einen Doppelmantelkühler in den Filter, wurden vom Gasstrom abgetrennt und in dem darunter befindlichen, mit Inertgas gespülten Behälter aufgefangen. Dieser Behälter konnte abgeschlossen und von der Anlage getrennt werden, so dass ein inertes Handling der Pulver bis hin zur Lagerung in einer Glove-Box möglich war. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 650 °C durchgeführt. Dies gewährleistete relativ hohe Silanumsätze (ca. 90 %). Höhere Temperaturen ließen sich nicht realisieren, da der für den Bau des Reaktors eingesetzte Edelstahl dafür nicht geeignet war. Eine Zusammenfassung der eingesetzten Versuchsbedingungen ist in Tabelle 10 gegeben.

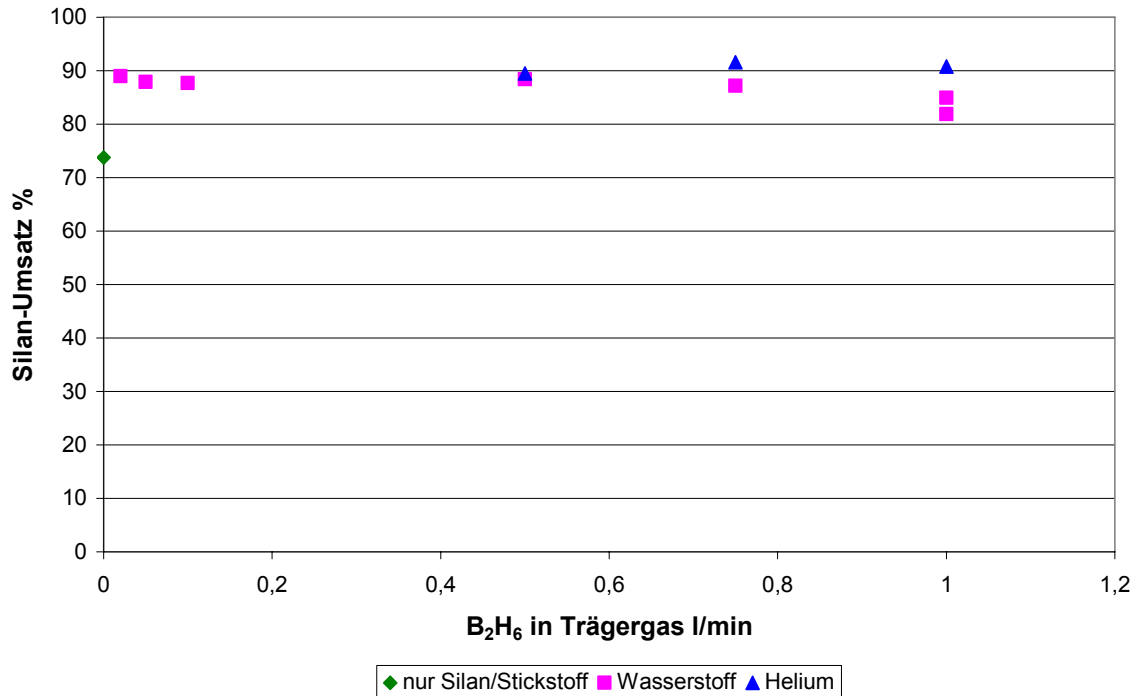
**Tabelle 10: Zusammenfassung der Versuchsbedingungen**

Gesamt-Volumenstrom [l/min]	SiH <sub>4</sub> [l/min]	SiH <sub>4</sub> [%]	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [l/min]	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Verdünnung [ppm]	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Trägergas	Mol-Verhältnis B/Si (* 10 <sup>-5</sup> )
9	1,2	13,3	0,02 ... 1	1000	Wasserstoff	8,7 ... 433,6
9	1,2	13,3	0,5 ... 1	1000	Helium	216,8 ... 433,6
9	1,2	13,3	0,5 ... 1	10	Wasserstoff	2,2 ... 4,3

## Umsatzverhalten von Silan bei der Pyrolyse von Silan-Diboran-Gemischen

Der in die Anlage integrierte Gaschromatograph der Firma Siemens ermöglichte die Detektion von unumgesetztem Silan im Abgas. Zur Quantifizierung wurde zunächst ein SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch bekannter Konzentration direkt unter Umgehung des Reaktors vermessen. Die dabei erhaltene Peakfläche diente als Grundlage für die Berechnung der Silan-Konzentration. Da bei der eingesetzten Temperatur von 650 °C kein vollständiger Silan-Umsatz stattfindet, konnte anhand der Peakflächen die Konzentration des unumgesetzten Silan im Abgas berechnet werden. Auf diesem Weg wurden für jeden Versuch die Silan-Umsätze ermittelt, wobei diese sich im Bereich von 82 % bis 92 % bewegten. Eine Abhängigkeit von den gewählten Versuchsbedingungen konnte nicht festgestellt werden. Dies war insofern auch nicht zu erwarten, da die einzelnen Versuche sich lediglich durch variable Diboran-Anteile im Eduktgemisch unterschieden, welche wiederum im Verhältnis zum Gesamtvolumenstrom vernachlässigbar niedrig waren. Lediglich das dem Diboran beigemischte Trägergas (Helium oder Wasserstoff) spielt insofern eine Rolle, als dass hier die höhere Wärmeleitfähigkeit einen Einfluss auf die Reaktion ausübt. Dies wird

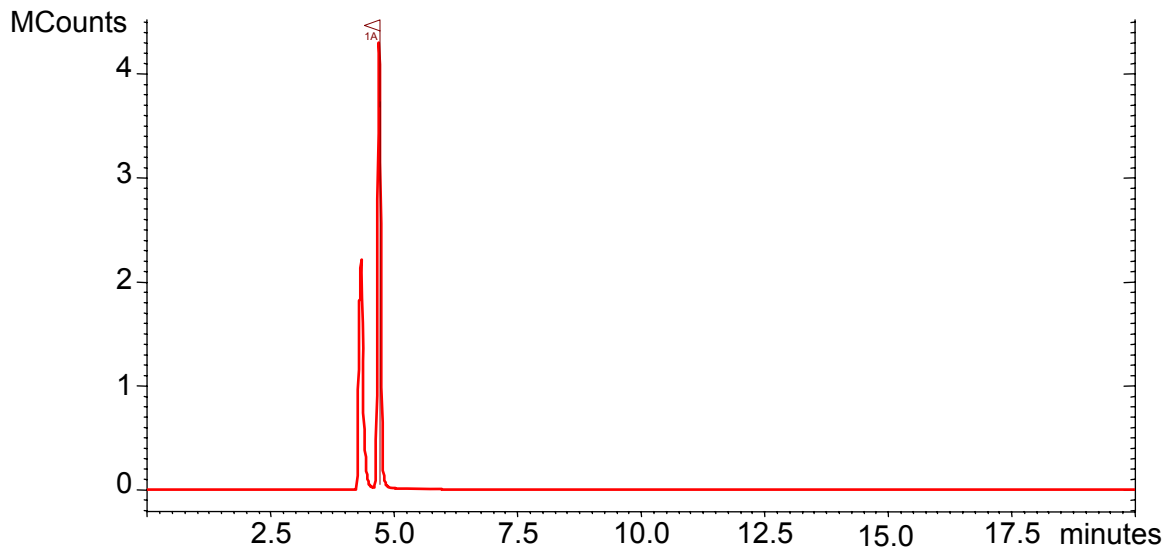
insbesondere beim Vergleich mit einem Versuch deutlich, der unter adäquaten Bedingungen, jedoch ohne Zusatz von Diboran/Trägergas durchgeführt wurde. Hier liegt der Silan-Umsatz mit 75 % deutlich niedriger (Abbildung 45).



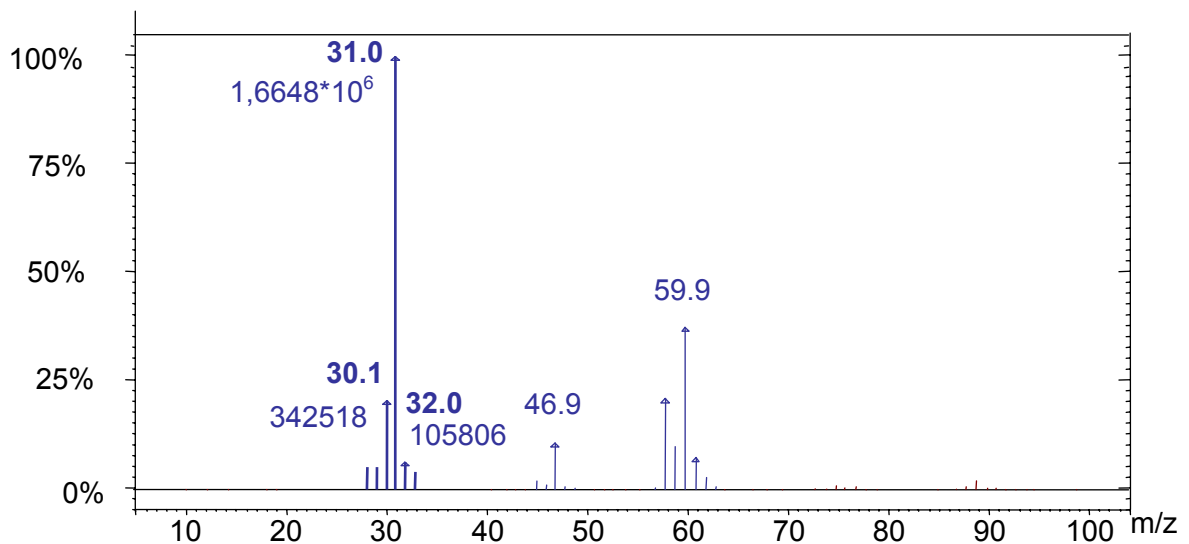
**Abbildung 45: Silan-Umsätze in Abhängigkeit vom Eingangsvolumenstrom an Diboran**

### Charakterisierung der gasförmigen Spezies

Mit der Inbetriebnahme des auf die spezifischen Belange des Projektes zugeschnittenen GC-MS wurde die Möglichkeit eröffnet, sowohl unumgesetztes Silan/Diboran als auch höhere Silane/Borane im Abgas zu detektieren. Abbildung 46 zeigt beispielhaft ein Gaschromatogramm und Abbildung 47 das entsprechende Massenspektrum von Silan. Dieses Spektrum wurde aufgenommen, indem 1 %-iges Silan in Wasserstoff unter Umgehung des Reaktors direkt analysiert wurde. Der nach einer Retentionszeit von 4,8 min auftretende Peak entspricht Silan. Bei dem weiteren im Chromatogramm auftretenden Peak handelt es sich um das Trägergas Stickstoff.

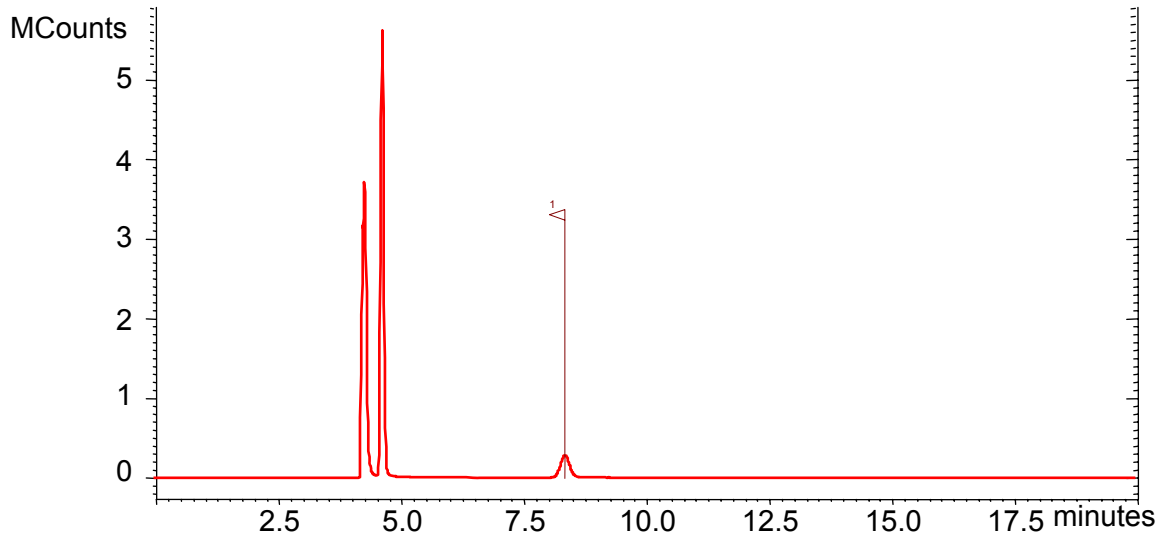


**Abbildung 46: Gaschromatogramm von Silan (Eichgas 1 % Silan in Wasserstoff)**

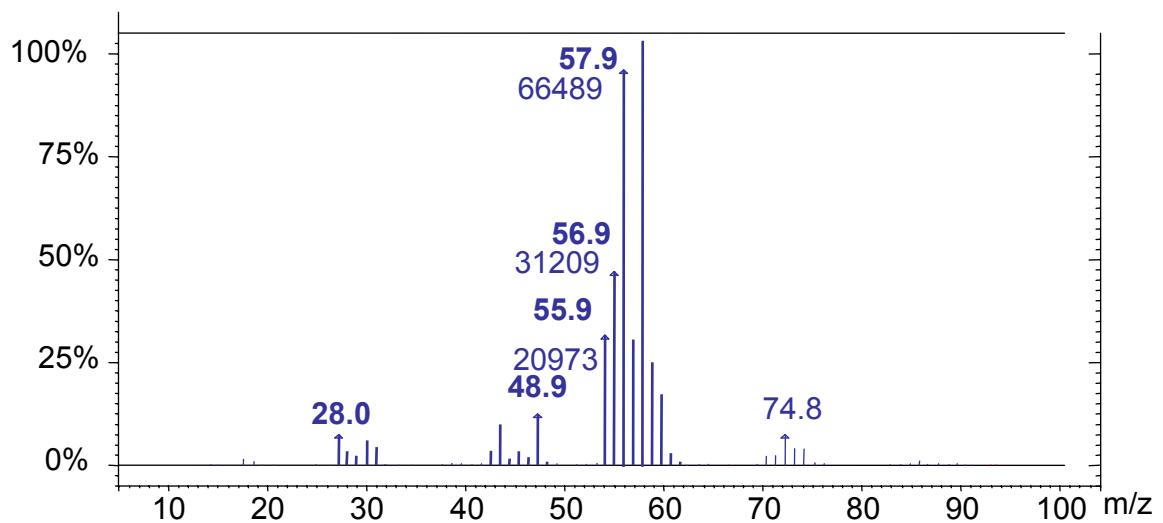


**Abbildung 47: Massenspektrum von Silan (Eichgas 1 % Silan in Wasserstoff)**

Da die Silanumsätze prinzipiell unter 100 % lagen, wurde folglich bei allen nachfolgend durchgeführten Synthesen Silan im Abgas detektiert. In den Gaschromatogrammen und Massenspektren der Syntheseabgase konnte neben Silan auch Disilan detektiert werden (Abbildung 48 und Abbildung 49). Disilan ist ein relativ stabiles Zwischenprodukt bei der Zersetzung von Silan zu Silicium. Es lässt sich bei Reaktortemperaturen oberhalb 450 °C nachweisen, was mit dem Beginn der Silan-Zersetzung ab 450 °C korreliert. Höhere Silane konnten aufgrund ihrer Kurzlebigkeit nicht mehr nachgewiesen werden.

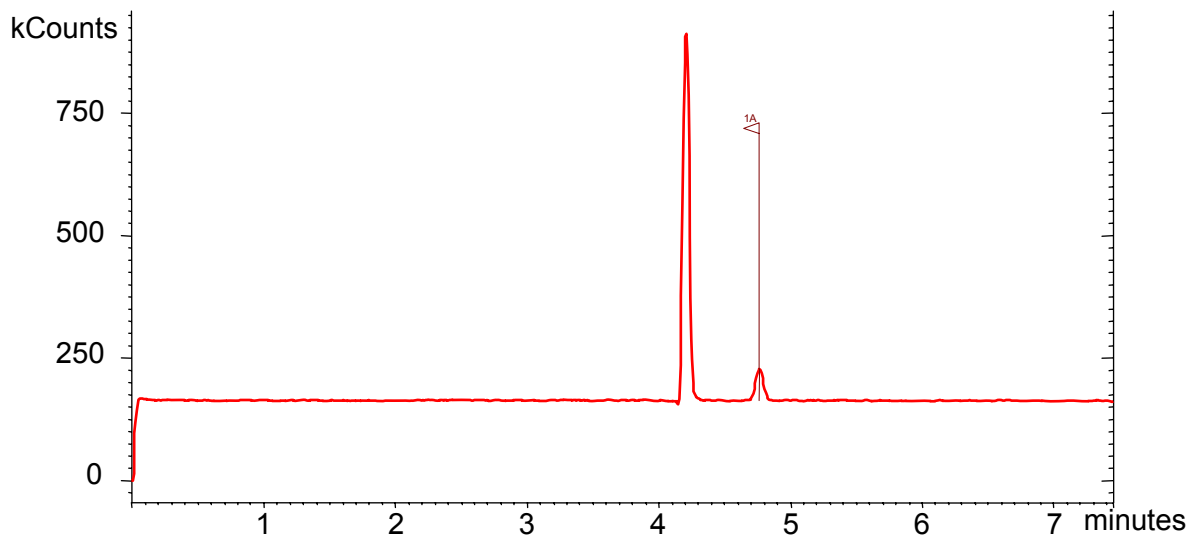


**Abbildung 48: Gaschromatogramm als Beispiel für ein Syntheseabgas ( $T_{\text{Reaktor}}$ : 650 °C)**

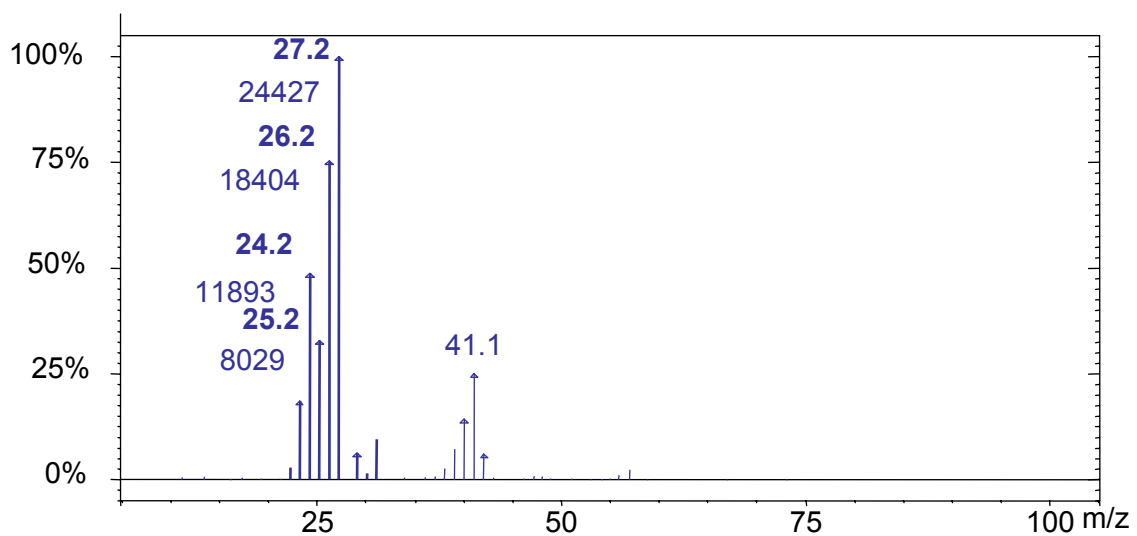


**Abbildung 49: Massenspektrum als Beispiel für ein Syntheseabgas ( $T_{\text{Reaktor}}$ : 650 °C)**

Das GC-MS-System gestattet erstmals auch den Nachweis von Diboran. Dazu wurde ein Gasgemisch von 1000 ppm  $B_2H_6$  in Wasserstoff eingesetzt. Das entsprechende Gaschromatogramm ist in Abbildung 50 und das Massenspektrum in Abbildung 51 dargestellt.



**Abbildung 50: Gaschromatogramm von Diboran (Eichgas 1000 ppm Diboran in Wasserstoff)**



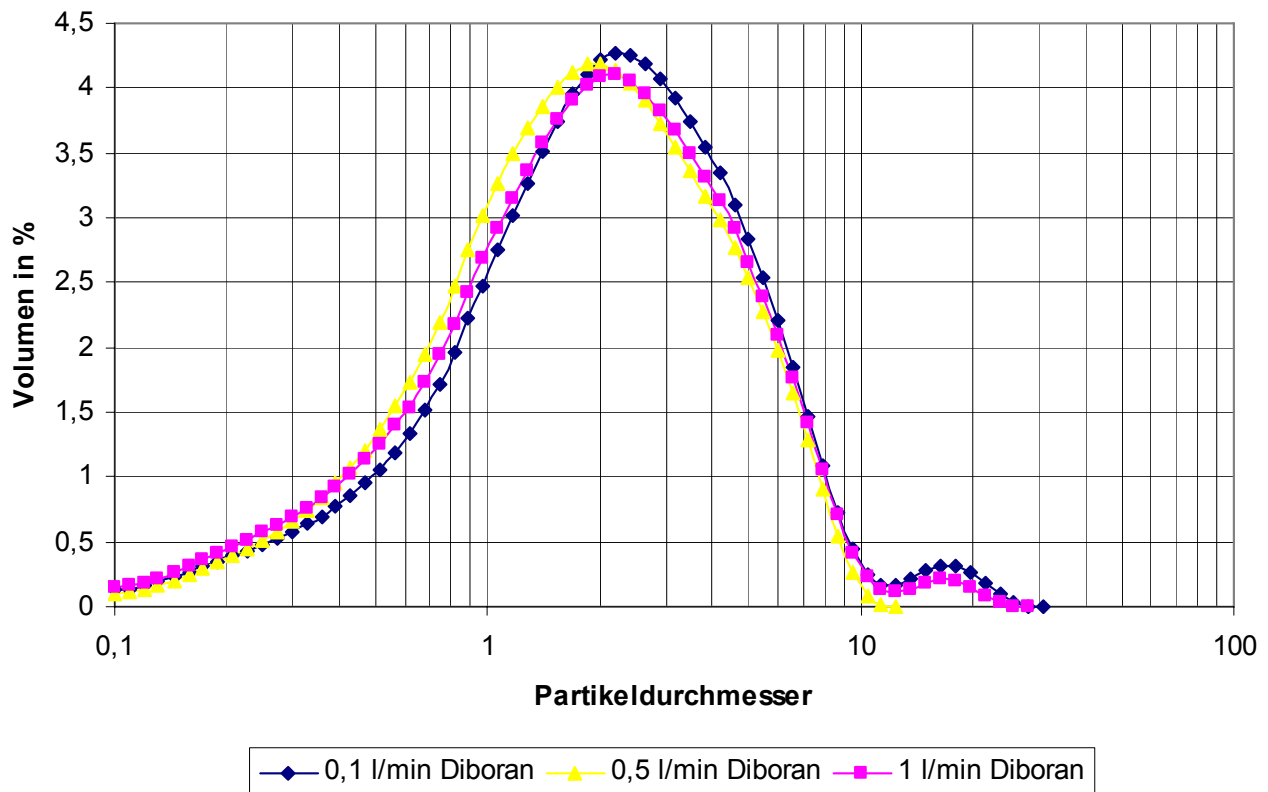
**Abbildung 51: Massenspektrum von Diboran (Eichgas 1000 ppm Diboran in Wasserstoff)**

Während der Pulversynthesen bei einer Reaktortemperatur von 650 °C kann von einer vollständigen Zersetzung des Diboran ausgegangen werden. Entsprechend konnte auch im Abgas in keinem Fall Diboran nachgewiesen werden. Auch der Nachweis höherer Borane war aufgrund ihrer Kurzlebigkeit sowie auch ihrer zu erwartenden maximalen Konzentration nicht erfolgreich.

## Charakterisierung der erhaltenen Pulver

### Morphologie und Kristallinität

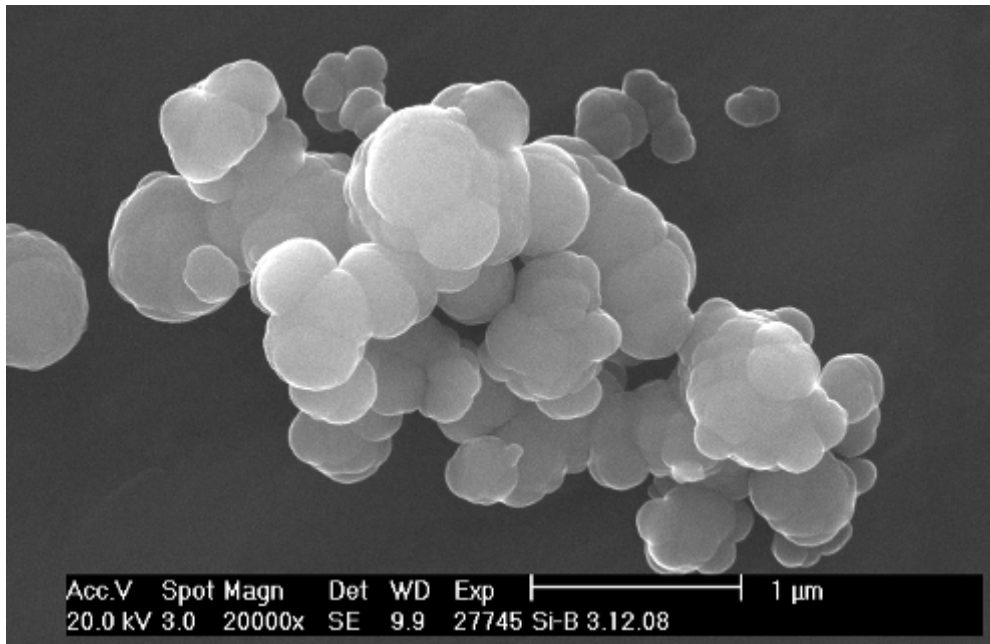
Es wurden unabhängig von den Versuchsbedingungen grau-schwarze Synthesepulver erhalten. Die Pulver unterscheiden sich bezüglich ihrer Korngrößenverteilung nur unwesentlich. Beispielhaft sind die Korngrößenverteilungen ausgewählter Pulver in Abbildung 52 dargestellt. Die Kurven zeigen bimodale Verteilungen und weisen Maxima von etwa  $2\ \mu\text{m}$  und  $18\ \mu\text{m}$  auf. Der Kurvenverlauf lässt sich dadurch erklären, dass die Teilchen aufgrund ihrer Feinheit und der damit wirkenden Haftkräfte zwischen den Teilchen zur Agglomeratbildung neigen.



**Abbildung 52: Korngrößenverteilungsdichten ausgewählter Synthesepulver**

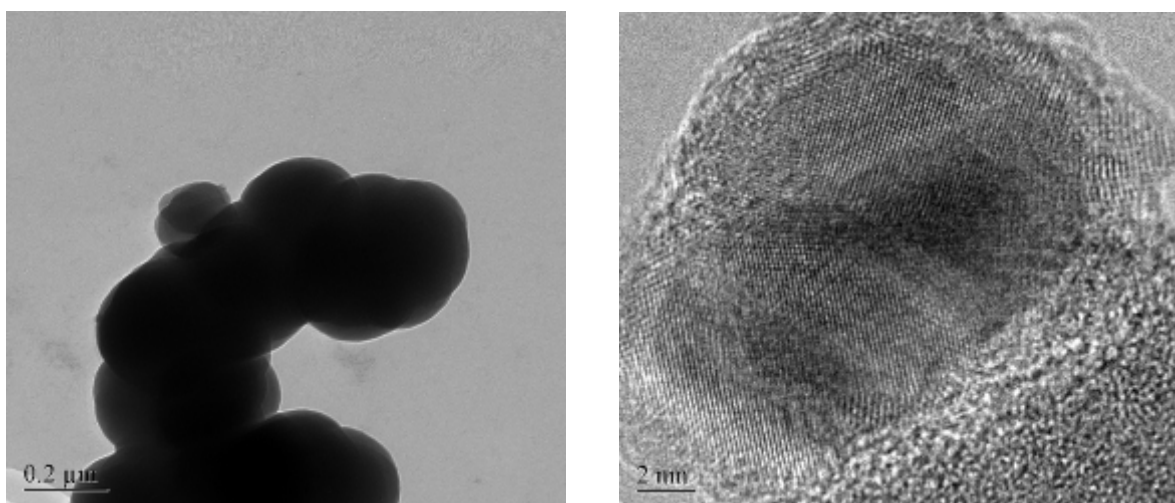
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Synthesepulver zeigen hinsichtlich Partikelgröße und -form in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen keine signifikanten Unterschiede. Die in Abbildung 53 dargestellte REM-Aufnahme kann beispielhaft für alle erhaltenen Synthesepulver gesehen werden.





**Abbildung 53: REM-Aufnahme eines ausgewählten Pyrolysepulvers**

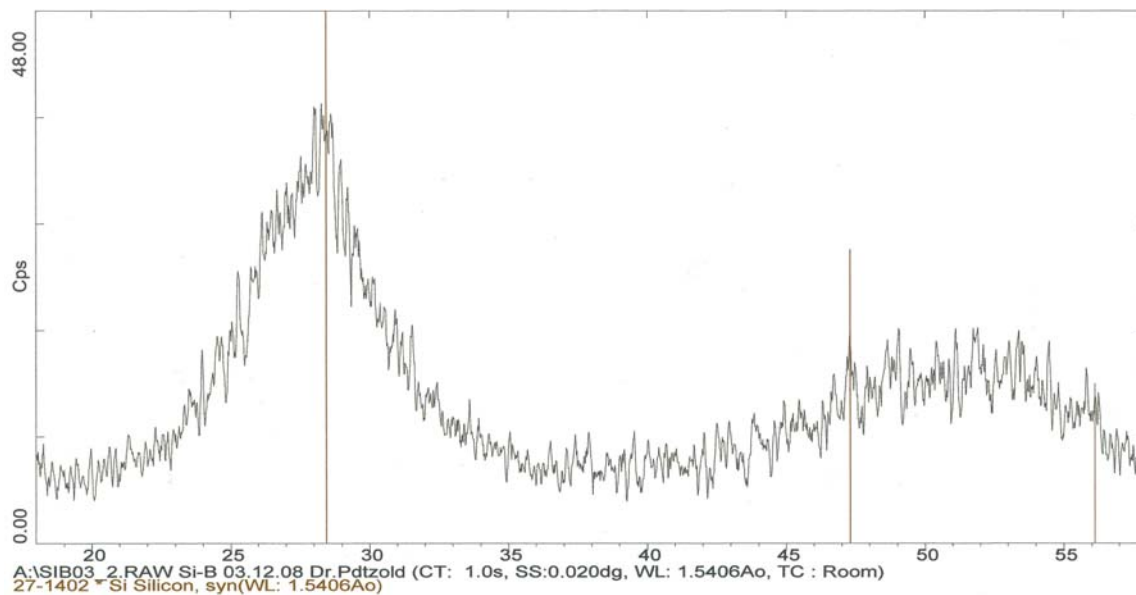
Eine Agglomeratbildung ist auch in den REM-Aufnahmen klar zu erkennen. Die Primärteilchen sind deutlich kleiner, als es die ermittelten Korngrößenverteilungen implizieren. Die Durchmesser der Teilchen liegen im Bereich von ca. 150 nm bis 500 nm. In jedem Fall entstehen Teilchen mit sphärischer Form. Zusätzlich wurden TEM-Aufnahmen eines Pulvers angefertigt, welches einen relativ hohen Borgehalt (660 ppma) aufweist (Abbildung 54). Hier war insbesondere von Interesse, inwieweit Bor im Gitter gebunden vorliegt. Es konnte kein signifikantes Bor-Signal detektiert werden, was heißt, dass Bor nicht separat vorliegt.



**Abbildung 54: TEM-Aufnahme eines ausgewählten Synthesepulvers**

Auch die Röntgendiffraktogramme der einzelnen Pulver lassen keine Abhängigkeit von den Synthesebedingungen erkennen. Das Material liegt in jedem Fall überwiegend amorph vor.

Hinweise auf stattgefundenen Kristallisationsprozesse deuten sich an, jedoch tritt eine sehr breite Hauptlinie auf, die auf starke Gitterstörungen hinweist. Das Röntgendiffraktogramm eines ausgewählten Pulvers ist in Abbildung 55 dargestellt.



**Abbildung 55: Röntgendiffraktogramm eines ausgewählten Synthesepulvers**

### Chemische Zusammensetzung der Pulver, Dotiereffizienzen

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Analysen, die von ausgewählten Pulvern durchgeführt wurden, zusammengestellt. Die Berechnung des theoretisch im Pulver zu erwartenden Borgehaltes erfolgte unter der gegebenen Voraussetzung, dass Diboran vollständig zersetzt wird und das entstehende Bor im pulverförmigen Produkt vorliegt. Weiterhin erfolgt die Berechnung auf der Basis der in dem jeweiligen Versuch praktisch ermittelten Silanumsätze.

**Tabelle 11: Borgehalte ausgewählter Proben in Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen**

B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Verdünnung	Einsatz mol B je mol Si (*10 <sup>-5</sup> )	Si- Umsatz [%]	Bor berechnet [ppma]	Bor analysiert [ppma]	
				FREMAT	EVONIK
1000 ppm in He	433,64	90,8	1890,9	660,0	
1000 ppm in He	216,82	89,5	932,3	530,0	280,0
1000 ppm in H <sub>2</sub>	43,36	87,7	182,8	116,9	41,6
1000 ppm in H <sub>2</sub>	21,68	87,9	91,6	26,0	12,2
1000 ppm in H <sub>2</sub>	8,7	89,0	37,1	12,5	13,5
10 ppm in H <sub>2</sub>	4,3	82,0	17,1	98,7	62,4
10 ppm in H <sub>2</sub>	3,3	87,2	13,6	67,6	33,0
10 ppm in H <sub>2</sub>	2,2	88,4	9,2	52,0	15,3

Die Ergebnisse Tabelle 11 zeigen Tendenzen, aus denen grundlegende Aussagen abgeleitet werden können. Zunächst muss unterschieden werden, in welcher Form das Diboran zum Einsatz kam. Es bestehen deutliche Unterschiede zwischen einem Einsatz von 10 ppm und 1000 ppm Diboran (jeweils in Trägergas). Beim Einsatz von 1000 ppm Diboran liegen die ermittelten Borgehalte in jedem Fall unter den theoretisch berechneten zu erwartenden Gehalten. Mit steigendem Diboraneinsatz nimmt auch der im Pulver nachgewiesene Boranteil zu. In Tabelle 12 sind die Dotiereffizienzen für die genannten Versuche zusammengestellt, wobei sich jeweils auf den Mittelwert aller Analyseergebnisse bezogen wird.

**Tabelle 12: Dotiereffizienzen (Versuche unter Einsatz von 1000 ppm Diboran in Trägergas)**

<b>Einsatz mol B je mol Si (*10<sup>-5</sup>)</b>	<b>Bor berechnet [ppma]</b>	<b>Bor analysiert [ppma]</b>	<b>Dotiereffizienz [%]</b>
433,64	1890,9	660,0	34,9
216,82	932,3	405	43,4
43,36	182,8	109,1	59,7
21,68	91,6	19,1	20,9
8,7	37,1	10,8	29,1

Die ermittelten Dotiereffizienzen liegen im Bereich von 21 % bis 60 %. Dies berechtigt zu der Aussage, dass die in-situ-Dotierung mit Diboran als erfolgreich bezeichnet werden kann. Sicherlich ist es wünschenswert, dass höhere Dotiereffizienzen, im Idealfall 100 %, erzielt werden. Inwieweit hier Korrekturen möglich werden, wenn die Optimierung der Analyse-methode selbst abgeschlossen ist und damit deutlich mehr Ergebnisse zur Verfügung stehen, ist noch offen.

Jedoch stellt sich die Frage, wo das nicht im Pulver befindliche Bor zu lokalisieren ist, da doch Diboran nachweislich vollständig zersetzt wird. Zunächst wurde vermutet, dass eine Anreicherung in der Pulverfraktion stattfindet, die sich im Reaktorkopf ablagert. Eine entsprechende Probe wies jedoch nur 4 ppma Bor auf. Daraus folgt, dass das im Reaktorkopf angesammelte Pulver nicht primär dort entstanden ist, sondern durch die Strömungsverhältnisse im Reaktor aus der heißen Zone nach oben getragen wird. Zudem ist die Zersetzung von Diboran unter homogener Keimbildung im Reaktorkopf bei den eingesetzten hohen Verdünnungen eher unwahrscheinlich. Denkbar ist die Bildung von CVD-Schichten im oberen kühleren Bereich des Reaktors, jedoch wurden visuell keine derartigen Schichten wahrgenommen. In Anbetracht der sehr geringen Diborankonzentration und des niedrigen Volumenstromes von maximal 1 l/min an bereits stark verdünntem Diboran kann allerdings die Bildung visuell nicht nachweisbarer Schichten nicht ausgeschlossen werden. Zudem besteht die Vermischungseinheit aus spiralförmig gebogenen Leitblechen, wodurch ihr Inneres nicht direkt zugänglich ist. Beim Einsatz von Diboran mit einer Verdünnung von 10 ppm in Trägergas zeigt sich, dass die ermittelten Bor-Gehalte sehr deutlich über den theoretisch berechneten erwarteten Borgehalten liegen. Hier

lassen sich mehrere Fehlerquellen benennen. Zunächst soll die Zuführung des Diboran betrachtet werden. Der eingebaute Mass-Flow-Controller kann einen Gasfluss bis maximal 1 l/min regeln. Bei einem Anteil von nur 10 ppm Diboran im Gasstrom wird deutlich, dass auch nur geringe Abweichungen des Volumenstroms vom Sollwert einen erheblichen Einfluss auf den Anteil an Diboran ausüben, der dann tatsächlich eingespeist wird. Die Prozesssteuerung ist so ausgelegt, dass der Gasfluss mit nur einer Kommastelle angezeigt wird, das heißt bei einem eingestellten Sollwert von beispielsweise 0,5 l/min kann der Durchfluss effektiv 0,45 l/min bis 0,55 l/min betragen. Was dies bei einem Gehalt von nur 10 ppm im Gesamtgasstrom bedeutet, erschließt sich leicht. Jedoch erklärt dies nicht, dass in den betrachteten Fällen prinzipiell erhöhte Borgehalte in den Pulvern vorliegen. Es muss also während der Pyrolyse mehr Bor im Reaktor vorhanden sein, als im Eduktgasstrom eingetragen worden war. Dies kann nur bedeuten, dass im Reaktor trotz erfolgter Reinigung Restmengen aus vorherigen Versuchen vorhanden sind.

Die Technikumsanlage wurde ursprünglich konzipiert, um Umsatzuntersuchungen durchzuführen. Die Gewinnung von Pulvern hoher Reinheit stand dabei nicht im Mittelpunkt. Für die im Rahmen dieses Projektes durchzuführenden Versuche wurde deshalb eine inertisierbare Probeentnahmestelle am Filterausgang angebracht. Damit können die synthetisierten Pulver unter Sauerstoffausschluss gewonnen werden. Jedoch ist nicht auszuschließen, dass Pulver unterschiedlicher Versuche sich letztendlich im Probegefäß wieder finden. Die Ursache hierfür wird darin gesehen, dass Reaktor und Filterstrecke nur mechanisch gereinigt werden können. Prinzipiell erfolgt die mechanische Reinigung der Anlage nach jedem Versuch. Die Abreinigung der Filterkerzen erfolgt durch einen Druckstoß in Gegenrichtung. Diese mechanischen Prozeduren können nicht gewährleisten, dass das Pulver vollständig aus der Anlage entfernt wird. Das Innere der schrägen sowie horizontalen Rohrleitung sowie auch das Innere des Filters sind visuell nicht einsehbar. Die Flansch-Verbindung zwischen Reaktor und Filter kann nicht geöffnet werden, da sowohl der Reaktor (über einen Stahltisch) als auch der Filter fest im Boden verschraubt sind. Desgleichen ist es nicht möglich, den Filter selbst zu öffnen, da konstruktiv bedingt aus Sicherheitsgründen nach jeder Öffnung eine neue Dichtheitsprüfung durch einen Prüfenieur erforderlich wäre. Dies erscheint aus Kosten- und Zeitgründen nicht praktikabel, zudem damit nicht sicher gestellt ist, dass die Gasstrecke zwischen Reaktor und Filter vollständig pulverfrei ist.

### **Zusammenfassung der an der Technikumsanlage erzielten Ergebnisse**

Als wesentlichster Erfolg der Versuche im kleintechnischen Maßstab kann gesehen werden, dass durch die gemeinsame Pyrolyse von Silan und Diboran borhaltige Siliciumpulver erzeugt werden können. Die ermittelten Dotiereffizienzen liegen im Bereich um 50 %, wobei die diesem Wert zugrunde liegenden Analysenwerte vorerst wenig belastbar sind. Es zeigt sich jedoch ein deutlicher Zusammenhang zwischen Diboraneinsatz und Borgehalt im erzeugten Pulver. Allerdings stieß die Technikumsanlage insofern an ihre Grenzen, als dass Diboraneinsätze unter  $10^{-6}$  mol B je mol Si nicht mehr zu sinnvollen Ergebnissen führten. Der Diboraneingangsstrom mit einer Konzentration von 10 ppm in Trägergas kann nicht mit

hinreichender Genauigkeit dosiert werden. Kleinste Schwankungen des Volumenstromes wirken sich erheblich auf den tatsächlichen Diboraneintrag und damit auf den Borgehalt im Pulver aus. Zudem kam es massiv zur Verschleppung von Pulvern unterschiedlicher Versuche, da nur eine mechanische Reinigung der Anlage möglich ist.

Nichtsdestotrotz soll nochmals betont werden, dass die insitu-Dotierung von Silicium mit Bor einen gangbaren Weg darstellt. In Anbetracht der hohen Volumenströme in einem großtechnischen Reaktor wird das Problem der Realisierung kleinster Durchflüsse hinfällig.

### **II.1.5.3 Zusammenfassung**

In einer Technikumsanlage, sollten Voraussetzungen geschaffen werden, um Siliciumpulver aus der Pyrolyse von Silan zu erhalten, die reaktionsbegleitend mit Bor dotiert werden sollten. Die Rechtfertigung ergab sich aus dem Umstand der vorhandenen Großanlage in Rheinfelden, bei der versuchstechnische Unwägbarkeiten beim Down-Scaling, wie es dann bei der Diboranzuführung auch eintrat, keine Rolle spielen. Vorbereitend zu den Technikumsversuchen musste eine Silan/Boran-Analytik begleitend für den Prozessbetrieb aufgebaut werden. In Ermangelung marktetablierter Produkte wurde in Zusammenarbeit mit der Herstellerfirma Varian eine höchst leistungsfähige GC/MS/MS-Analytik installiert.

Begleitend zu den Versuchen im Technikumsmaßstab wurden Versuche mit verdünntem Silan und Diboran bzw. Phosphan im Labor durchgeführt, um daraus Hinweise auf das Versuchsdesign im Technikumsmaßstab abzuleiten. Die Gangbarkeit des Konzeptes der insitu Dotierung konnte belegt werden.

Als eine schwer zu lösende Herausforderung erwies sich die Bor-Analytik an Siliciumpulvern. Der Ursprungsgedanke, die Proben per GD-MS / ICP-MS zu vermessen, erwies sich bereits kurz nach Projektbeginn als nicht durchführbar. Somit konzentrierten sich die weiteren wesentlichen Projektarbeiten auf die Entwicklung einer instrumentellen Analysenmethode, (ETV-ICP OES), was in Zusammenarbeit mit dem Institut für Analytische Chemie stattfand und im Ergebnis sehr erfolgreich verlief. Somit kann dem Gesamtvorhaben, trotz aller Schwierigkeiten und zu überbrückenden Engpässe ein durchweg erfolgreicher Abschluss bescheinigt werden.

### **II.1.6 Optimierung der Kompaktierung von Solarsilicium im Hinblick auf Produktqualität und Standzeit**

(in Zusammenarbeit mit TU BA Freiberg, Institut für Aufbereitungsmaschinen und Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik)

### **II.1.6.1 Charakterisierung der Si-Pulver**

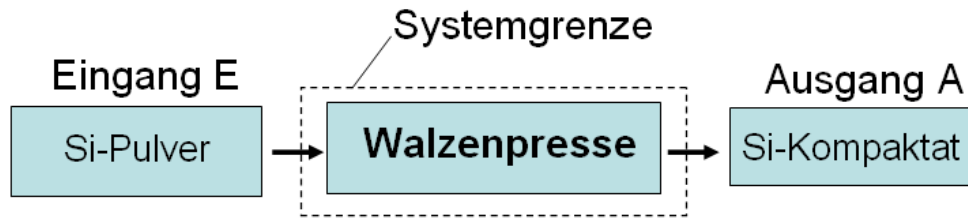
Zur Charakterisierung der verwendeten Si-Pulver werden solche Parameter wie Korngröße, Schüttdichte und Rütteldichte verwendet. Aus der Auswertung der Literaturquellen ist ersichtlich, dass überwiegend sehr feinkörnige Si-Pulver zum Einsatz kommen (Aufbauagglomeration 13  $\mu\text{m}$ , Pressagglomeration von 0,005 bis 150  $\mu\text{m}$ , Sintern 0,2 – 3  $\mu\text{m}$ ). Die Schüttdichte der eingesetzten Pulversorten liegt bei 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  (Aufbauagglomeration) – 0,56  $\text{g}/\text{cm}^3$  (Sintern). Über die Schüttdichte des für die Pressagglomeration verwendeten Pulvers gibt es keine Angaben. Es wurden sowohl Untersuchungen mit hochreinen als auch mit oxidierten Si-Pulvern durchgeführt.

### **II.1.6.2 Charakterisierung der Si-Kompaktate**

Die Kompaktate lassen sich durch Angabe der Rohdichte, Korngrößenverteilung und Festigkeit charakterisieren. Die höchsten Agglomeratdichten werden durch Sintern erreicht. Sie liegen bei 80-100 % der theoretischen Reindichte des Siliciums (2,33  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Die erreichbaren Dichten bei der Aufbauagglomeration und Pressverdichtung sind geringer. Sie liegen bei ca. 50-80 % der Reindichte des Siliciums. Die Größe der hergestellten Agglomerate reicht von 1-2 mm großen Granulatkörnern bei Laserkonversion bis zu Presslingen mit einem Durchmesser von 15 mm bei der Pressverdichtung mit hydraulischen Stempelpressen. Bei der Aufbau- und Pressagglomeration wird von der geringen Festigkeit der Agglomerate berichtet. Beispielsweise sind bei der Pressagglomeration mit hydraulischen Stempelpressen unter Anwendung hoher Pressdrücke Überpressungserscheinungen in Form von Rissbildung mit Verringerung der Agglomeratdichte aufgetreten.

### **II.1.6.3 Systembetrachtung**

Das mit dem JSSi-Verfahren hergestellte Si-Pulver hat eine sehr geringe Partikelgröße und Schüttdichte (50-80  $\text{g}/\text{l}$ ), was seine direkte Weiterverarbeitung deutlich erschwert und fast unmöglich macht. Für eine wirtschaftliche Weiterverarbeitung ist es notwendig, das in Rhein-felden anfallende Solarsilicium-Pulver weiter zu verdichten. Für den industriellen Einsatz ist neben einer hohen Rohdichte auch ein geringer Feinanteil (< 0.5 mm) sinnvoll, da dieser im Fertigungsverlauf zusätzliche Probleme verursachen kann. Hohe Rohdichten und ein geringer Feinanteil ermöglichen somit eine verbesserte Ausnutzung der Kokille und führen zu verbesserten Blockeigenschaften und Ausbeuten (z.B. durch Nachchargierung in die Schmelze). Die Gegenüberstellung der Agglomerationsverfahren und Maschinen zeigte, dass für die Kompaktierung des Si-Pulvers eine Walzenpresse am besten geeignet ist. Somit lässt sich die vereinfachte Systembetrachtung wie folgt anpassen.



**Abbildung 56: Vereinfachte Systembetrachtung des Kompaktiervorgangs von Si-Pulver mit einer Walzenpresse**

Zum allgemeinen Verständnis des Kompaktierprozesses und der Wechselwirkung der Systemelemente untereinander sowie zur Einschätzung des Optimierungspotentials bedarf es einer Betrachtung der Systemelemente. Aus der Betrachtung lassen sich die Einflussgrößen und Zielgrößen des Prozesses ableiten. Zur Veranschaulichung (Eingangspulver, Walzenpresse) dient das Übersichtsdiagramm in Abbildung 57. Die Zielgrößen können als Funktionen mehrerer Einflussgrößen dargestellt werden. Die wichtigste Zielgröße für den Kompaktiervorgang ist die Realisierung einer Kompaktschüttdichte  $>0,5 \text{ g/cm}^3$  in Kombination mit einer ausreichenden mechanischen Stabilität des Kompaktats. Außerdem sind solche systembezogenen Zielgrößen wie Energieausnutzung, Energiebedarf, Verdichtungseffektivität und Verdichtungsarbeit für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses von Bedeutung.

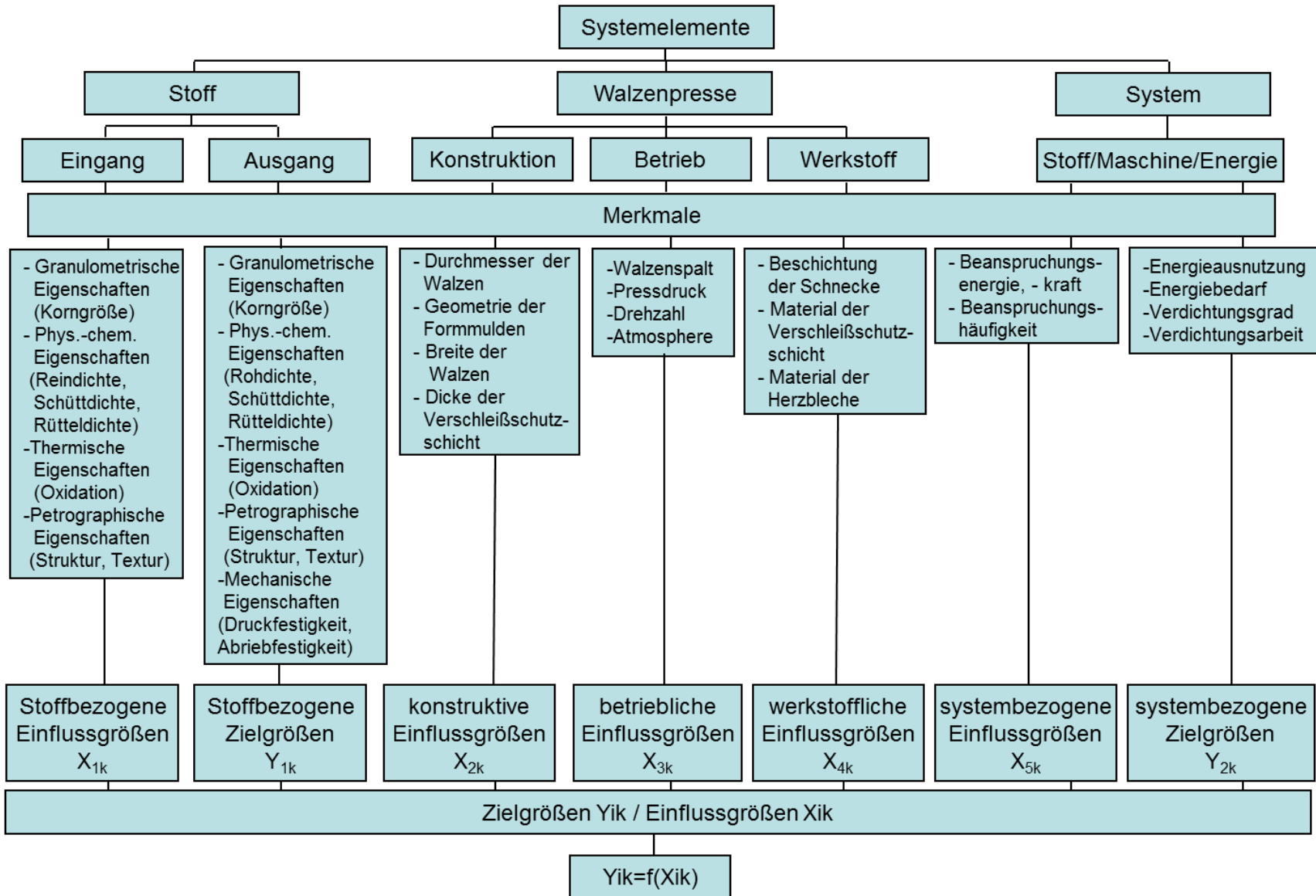


Abbildung 57: Ziel- und Einflussgrößen bei der Walzenkompaktierung von Solarsilicium - Pulver aus dem JSSi-Verfahren



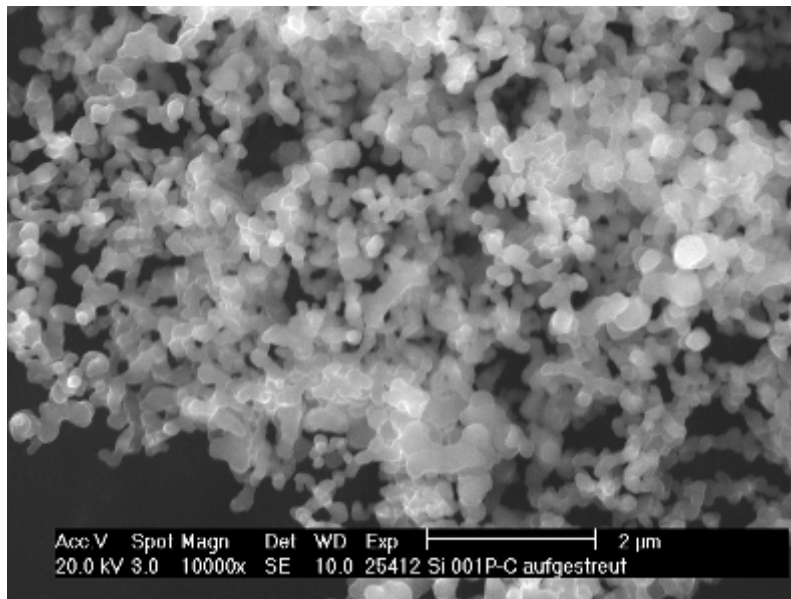
#### **II.1.6.4 Charakterisierung des zu kompaktierenden Siliciumpulvers (Edukt) aus dem neuen JSSi-Verfahren**

Im Vorfeld der verfahrenstechnischen Optimierung erfolgte eine umfassende Charakterisierung des Edukts mittels granulometrischer Untersuchungen, physikalisch-chemischer Untersuchungen, thermischer Untersuchungen sowie mikroskopischer Untersuchungen zur optischen Beurteilung der Form und Struktur der Partikel und Partikelcluster. Die physikalischen Eigenschaften des Siliciumpulvers bestimmen dessen Kompaktiereigenschaften wesentlich. Problematisch für die Pressverdichtung ist auf alle Fälle der extrem hohe Lückenluftanteil sowie die bei der Lasergranulometrie gefundene hohe Stabilität der Primärpartikelcluster. Außerdem werden sich die hohe Härte der Primärpartikel und der große E-Modul des Siliciums ungünstig auf die Kompaktierbarkeit auswirken, weil unter diesen Umständen Primärpartikelbruch und plastische Deformation der Primärpartikel als Verdichtungsmechanismus weitgehend ausgeschlossen werden können.

Aus den genannten Eigenschaften folgt zwangsläufig eine hohe elastische Rückexpansion nach der Pressdruckentlastung, die dem Verdichtungsgrad entgegenwirkt und sich insgesamt negativ auf die Kompaktatqualität auswirkt. Mit den ermittelten physikalischen Eigenschaften hat das Si-Pulver schlechte Voraussetzungen für die Kompaktierbarkeit. Das gilt für alle untersuchten Si-Pulverqualitäten. Ein signifikanter Einfluss des Silanstroms bei der Gewinnung des Si-Pulvers auf dessen physikalische Eigenschaften zeichnet sich nicht ab. Um Kompaktate der geforderten Qualität herstellen zu können, wird es darauf ankommen, die Primärpartikelcluster vor der Pressverdichtung oder im Zuge der Pressverdichtung weitgehend zu zerstören. In diesem Zusammenhang könnten sich Herstellungsbedingungen für das Si-Pulver als sehr vorteilhaft erweisen, die zur Ausbildung von weniger stabilen Primärpartikelclustern führen oder unter denen die Bildung von Clusterhohlräumen ganz vermieden wird. Exemplarisch wird folgend nur auf die mikroskopischen Untersuchungen zur optischen Beurteilung der Partikelstruktur und Partikelcluster eingegangen.

#### **Mikroskopische Untersuchungen zur optischen Beurteilung der Partikelform und -struktur**

Aus den REM-Aufnahmen (Abbildung 58) ist erkennbar, dass annähernd kugelförmige Primärpartikel vorliegen. Diese nichtporösen Primärteilchen liegen in Form von offenen makroporösen Clusteraggregaten vor und besitzen in diesem Fall einen Durchmesser von 100-300 nm. Sehr deutlich ist das hohe Hohlräumvolumen in Abbildung 58 ersichtlich. Die sich ausbildenden „elastischen Cluster“ resultieren aus einer Versinterung der entstandenen Feststoffbrücken zwischen den einzelnen Partikeln bzw. Partikelketten und zeichnen sich durch eine hohe Stabilität und Härte aus.



**Abbildung 58: REM-Aufnahme von JSSi-Si-Pulver 1**

Für die Erzielung einer hohen Kompaktatdichte und -festigkeit ist es wichtig, dass die Primärpartikelcluster im Zuge der Pressverdichtung zerstört werden. Gelingt das nicht, dann verhalten sich die Cluster wie Federn unter Last, die nicht brechen und nach Entlastung wieder ihre ursprüngliche Form annehmen. In Verbindung mit dem richtungsabhängigen hohen E-Modul des Siliciums von 130-188 GPa würde das zu einer hohen elastischen Rückexpansion bei Druckentlastung zum Nachteil der Kompaktatqualität führen.

**Tabelle 13: Qualitätsmerkmale der Pulver**

	Maßeinheit	Pulver 1	Pulver 2	Pulver 3
Volumenstrom Q von Silan	[m <sup>3</sup> /h]			
Primärpartikel (REM)	d <sub>50</sub> nm	100-300	100-300	100-300
Cluster (Laser)	d <sub>10</sub> µm	0,23	0,23	0,24
	d <sub>50</sub> µm	1,1	1,08	1,12
	d <sub>90</sub> µm	2,67	2,54	2,74
Schüttdichte $\rho_{Shütt.}$	g/cm <sup>3</sup>	0,0532	0,048	0,0514
Rütteldichte $\rho_{Rüttel.}$	g/cm <sup>3</sup>	0,0666	0,0594	0,0658
Reindichte $\rho_{Rein.}$	g/cm <sup>3</sup>	2,004	2,078	2,091
spezifische Oberfläche $S_m$	m <sup>2</sup> /g	10,647	10,602	11,100
Porosität $\epsilon$	%	97,3	97,6	97,5
TG: Masseänderung $\Delta m$	%	ca.50	ca.50	ca.50
DSC: Wärmestromdifferenz $\Delta\Phi$	mW/mg	+5	+4,6	+4,6

### **II.1.6.5 Charakterisierung der derzeit eingesetzten Walzenpresse**

#### **Betriebliche Parameter**

Zur umfassenden Charakterisierung der derzeit genutzten Walzenpresse sind die Betriebsparameter (Kräfte, Drücke, Geschwindigkeiten), Angaben über konstruktive Gegebenheiten (Abmessungen, Form) der Maschine sowie Informationen über die verwendeten Werkstoffe zum Verschleißschutz erforderlich. Die betrieblichen Parameter der Walzenpresse haben einen direkten Einfluss auf die Qualität der hergestellten Kompaktate. Durch die Ermittlung der optimalen Kombination von Betriebsparametern lassen sich deutliche Fortschritte bei der Kompaktatqualität erzielen. Zu den wichtigsten Parametern der Walzenpresse, die mit der Kompaktatqualität unmittelbar in Verbindung stehen, gehören folgende Angaben:

- spezifische Presskraft der Walzen
- Umfangsgeschwindigkeit der Walzen
- Walzenspalt

Während der Kompaktierversuche mit der Pilotanlage (JSSi) wurde die Walzenpresse mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 0,042-0,052 m/s (4-5 Umdr. / min) betrieben. Die spezifische Presskraft  $F_s$  betrug 16-20 kN/cm. Der Kompaktiervorgang erfolgte unter Vakuum bei Raumtemperatur. Der Walzenspalt betrug ca. 0 mm. Die Schüttdichte ist von 50-80 g/l (Si-Pulver) auf mindestens 500 g/l (Kompaktat) zu steigern. Es ist notwendig, den Kompaktierprozess für die Realisierung einer verbesserten Kompaktatqualität zu optimieren.

#### **Konstruktive Parameter**

Zur Verminderung des metallischen Fremdstoffeintrags ist die Beschichtung der Arbeitsorgane der Walzenpresse (insbesondere Kompaktierwalzen) mit verschleißbeständigen, metallfreien Materialien erforderlich. Der Einsatz von Hochleistungskeramiken hat sich in Anwendungen, wo lange Standzeiten und Verschleißbeständigkeit gefordert sind, seit langer Zeit bewährt. Der Einsatz von Keramiken stellt aber auf Grund ihrer hohen Sprödigkeit besondere Anforderungen an die Konstruktion der keramischen Bauteile. Folgende konstruktive Faktoren sind von Bedeutung:

- Geometrie des Keramikrings
- Dicke des Keramikrings
- Geometrie der Formmulden an der Oberfläche des Keramikrings (Form, Anordnung)

Der Walzendurchmesser der für die Kompaktierung von Solarsilicium derzeit eingesetzten Kompaktieranlage liegt bei 200 mm bei einer Walzenbreite von 50 mm. Die Walzenoberfläche kann mit verschiedenen Formmulden versehen werden. Zum Beispiel sind in einer 6,4 ° Teilung, 56 Formmulden mit einer Tiefe von 1,8 mm im Keramikring eingearbeitet. Die Breite der Formmulden entspricht der Breite der Walze (50 mm). Die Walzen bestehen aus 2 Komponenten: Stahlkern und Keramikring. Die Dicke des Keramikrings beträgt 27,5 mm. Ein

großes Problem der so konfektionierten Anlage ist häufiger Bruch des Keramikrings infolge von Presskraftschwankungen im Walzenspalt. Das verteuert den Kompaktierprozess im starken Maße. Die Pressgutzuführung erfolgt mittels einer vertikal angeordneten Stopfschnecke.

### **Werkstoffliche Parameter**

Neben der Realisierung einer gewünschten Kompaktatqualität steht die Aufgabe der Verschleißminimierung an den Arbeits- und Zuführungsorganen der Walzenpresse im Vordergrund. Das pulverförmige Silicium ist ein sehr hartes Material mit hoher Verschleißwirkung. Folgende Verschleißzonen sind besonders zu berücksichtigen:

- Walze-Walze
- Stopfschnecke
- Herzblech-Walze

Es müssen Materialien und Beschichtungen in diesen Zonen der Walzenpresse eingesetzt werden, die einen minimalen Fremdstoffeintrag sowie eine hohe Standzeit der Anlage gewährleisten. Die Verschleißproblematik gekoppelt mit Fremdstoffeintrag insbesondere im Hinblick auf metallische Verunreinigungen spielte bei der Pressagglomeration von Silicium eine wichtige Rolle, da dadurch die spätere Funktionalität der Solarzellen beeinträchtigt wird. Es sind deshalb metallfreie Verschleißschutzmaterialien einzusetzen. Die seitliche Abdichtung des Pressenraumes erfolgt mit Herzblechen, die aus verschleißfester SiC-Keramik bestehen. Durch das Anlegen des Vakuums für die Entlüftung des Si-Pulvers steigt die Schüttdichte des Pulvers, wodurch sich seine abrasive Wirkung in der Stopfschnecke erhöht, die als Mittel zum Druckaufbau im Walzenspalt, wegen des kleinen Walzendurchmessers der Walzenpresse, eingesetzt wird. Der Verschleiß geschieht hier hauptsächlich an den Wendeln der Stopfschnecke. Zur Verschleißvermeidung sind die Wendeln mit einer Verschleißschicht beschichtet.

### **II.1.6.6 Charakterisierung des Siliciumkompaktats zum Start des Projekts**

Zur Realisierung einer verbesserten Kompaktatqualität ist es notwendig, den Kompaktierprozess weiter zu optimieren. Die wichtigsten Fragestellungen sind die geringe Rohdichte, Festigkeit und die Reduzierung des Feinanteils. Die Analyse der derzeitigen Agglomerate ist Ausgangspunkt zur Optimierung der Agglomeratqualität. Alle Eigenschaften für das Si-Kompaktat wurden genau so ermittelt wie für das Si-Pulver. Außerdem wurden einige spezifische Untersuchungen für das Si-Kompaktat durchgeführt, die im Folgenden näher erläutert werden.

- a) granulometrische Untersuchungen
- b) Für die Si-Kompaktate wurde die Korngrößenverteilung durch Siebung ermittelt.
- c) physikalisch-chemische Untersuchungen zur Ermittlung von:

- d) Rein-, Schütt-, Rütteldichte und spezifischer Oberfläche sowie Porenradialverteilung (Quecksilberporosimetrie)
- e) thermische Untersuchungen zur Ermittlung von Reaktivität des Si-Kompaktats in bestimmten Temperaturbereichen
- f) mikroskopische Untersuchungen zur Beurteilung der Struktur
- g) schüttgutmechanische Untersuchungen zur Bestimmung der Festigkeit und Handhabbarkeit der Kompaktate
  - Messung der Druckfestigkeit (Drucktopf)
  - Messung der Abriebfestigkeit (Drehrohr)

Zur Untersuchung stehen drei unterschiedliche Kompaktatqualitäten zur Verfügung, die den drei zuvor untersuchten Siliciumpulvern zugeordnet sind. Für jede Kompaktatqualität wurde eine Doppelprobe untersucht (Probe 1 und Probe 2). Da bei der Kompaktatherstellung die gemessene spezifische Anpresskraft der Walzenpresse im weiten Bereich schwankte, kann diese nicht als eine eindeutige Einflussgröße betrachtet werden.

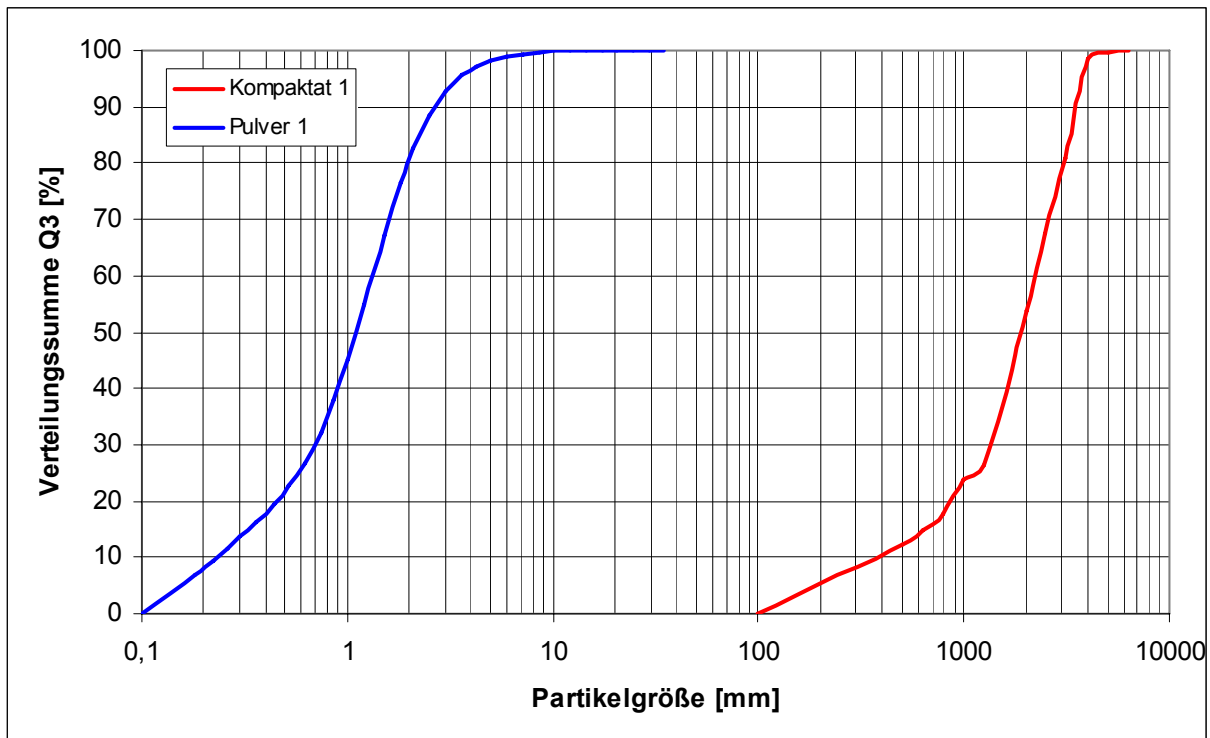
### **Granulometrische Untersuchungen**

Die Siebanalyse unterstreicht die schlechte Qualität der Kompaktate. Diese bestehen trotz der Verwendung einer Formmuldenwalzenpresse für die Pressverdichtung nicht aus diskreten Presslingen mit einer der Geometrie der Formmulden entsprechenden Form, sondern stellen ein granulatähnliches Zerfallsprodukt dar. Zeugnis der schlechten Kompaktatqualität ist der Umstand, dass Presslinge mit einer der Formmulden der Presse nahe kommenden Größe überhaupt nicht im Pressprodukt vorhanden sind. Kompaktatstücke im Bereich von 4-6 mm spielen mit insgesamt 2-3 % eine untergeordnete Rolle. Durch den starken Zerfall der Presslinge erreicht die Kornklasse von 1,25-2 mm mit 25-30 % den höchsten Mengenanteil. Kennzeichnend für die schlechte Effektivität des Kompaktierprozesses ist auch der hohe Anteil an Feinkorn < 0,5 mm im Kompaktat, der hauptsächlich durch Abriebbildung bedingt ist, aber auch zum Teil auf Durchrieseln von unverpresstem Pulver durch den Walzenspalt zurückgeführt werden kann. Die Abbildung enthält die Korngrößenverteilung des Pulvers 1 und des daraus hergestellten Kompaktats 1.

### **Physikalisch-chemische Untersuchungen**

Die Dichte der Kompaktate hat eine große Bedeutung für den Transport und den späteren Schmelzprozess. Die Reindichtemessungen wurden an Kompaktatkörnern der Größe 0-0,5 mm vorgenommen. Dazu wurden die Körner in einer Scheibenschwingmühle vorher aufgemahlen, um die Benetzung der gesamten Feststoffoberfläche mit der Pyknometerflüssigkeit Xylol zu gewährleisten. Die Messungen sollten zeigen, ob durch die zusätzliche Druckbeanspruchung des Siliciums im Rahmen des Kompaktierprozesses Aktivierungsreaktionen ablaufen, die zu einer Annäherung der Reindichtewerte an den Normwert für reines kristallines Silicium von  $2,33 \text{ g/cm}^3$  führen. Wie die in der Tabelle 13, S. 82 zusammengestellten Messwerte zeigen, ist dieser Effekt nicht eingetreten. Die Reindichtewerte für das Kompaktat stimmen gut mit den entsprechenden Werten für das Ausgangspulver

überein (Tabelle 13). Die Abweichungen können dem zufälligen Fehler zugeschrieben werden.



**Abbildung 59: Vergleich der Korngröße (Siebanalyse) des Kompaktats 1 und des Pulvers 1 (Laserbeugungsanalyse)**

Die Messungen der Rohdichte wurden an Kompaktatkörnern der Größe 2,5-3,15 mm durchgeführt. Die Werte liegen im Bereich von 0,5 bis 0,63 g/cm<sup>3</sup>, wobei eine Abhängigkeit von der Einflussgröße Silanstrom nicht zu erkennen ist (s. Tabelle 14, S. 87). Die Schüttdichten der Kompaktate schwanken im Bereich von 0,4 bis 0,435 g/cm<sup>3</sup>. Eine systematische Wirkung der Einflussgröße Silanstrom auf die Schüttdichte und Rütteldichte des Kompaktates ist nicht zu erkennen.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche bei den Kompaktaten erfolgte ebenfalls mit Hilfe der BET-Methode. Die gemessenen Werte für die spezifische Oberfläche der drei getesteten Kompaktatsorten liegen im Bereich von 10,7 - 12,3 m<sup>2</sup>/g und unterscheiden sich somit kaum von den spezifischen Oberflächen der dazugehörigen Si-Pulversorten. Dieses Untersuchungsergebnis bestätigt die geringe Effizienz des Kompaktierprozesses für die Siliciumpulver. Normalerweise wird durch Pressverdichtung infolge der zwangsläufigen Zunahme der Feststoff/Feststoff-Grenzfläche eine deutliche Absenkung der spezifischen Oberfläche bewirkt. Bei den Siliciumkompaktaten ist das nicht der Fall, weil wegen der starken elastischen Rückexpansion nur ein geringer Dichtegrad bei offenem Porensystem erreicht wird. Die insgesamt geringen spezifischen Oberflächen für Kompaktate und Pulver zeigen an, dass die Si-Primärpartikel keine Poren oder zumindest keine offene Poren haben.

Für die drei unterschiedlichen Kompaktatqualitäten (je 2 Proben) wurde der häufigste Porenradius mit Hilfe eines Quecksilberporosimeters bestimmt. Der häufigste Porenradius

der Si-Kompaktate liegt im Bereich von 65 - 75 nm. D.h., diese Poren existieren im Kontaktbereich der quasi runden Si-Primärpartikel. Die weniger zahlreichen Meso- und Makroporen im Größenbereich  $> 10 \mu\text{m}$  betreffen die Hohlräume innerhalb und zwischen den Primärpartikelclustern.

**Tabelle 14: Qualitätskennwerte der Kompaktate**

	Einheit	Kompaktat 1		Kompaktat 2		Kompaktat 3	
		Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
Volumenstrom Q von Silan	$\text{m}^3/\text{h}$						
Spezifische Presskraft $F_s$	$\text{kN}/\text{cm}$	50-125	50-125	50-90	50-90	60-110	60-110
Reindichte $\rho$	$\text{g}/\text{cm}^3$	2,021	2,069	2,038	2,028	2,089	2,087
Rohdichte $\rho_{\text{Roh.}}$	$\text{g}/\text{cm}^3$	0,62	0,59	0,6	0,5	0,63	0,62
Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt.}}$	$\text{g}/\text{cm}^3$	0,435	0,428	0,4	0,422	0,417	0,417
Rütteldichte $\rho_{\text{Rüttel.}}$	$\text{g}/\text{cm}^3$	0,526	0,536	0,517	0,517	0,508	0,507
rechnerische Porosität $\epsilon$	%	78,4	79,7	80,3	79,1	80,0	80,0
spezifische Oberfläche $S_m$	$\text{m}^2/\text{g}$	11,559	10,792	11,232	12,326	12,418	11,788
häufigster Porenradius	nm	65	65	75	70	63	66
TG: Masseänderung $\Delta m$	%	ca.50	ca.50	ca.50	ca.50	ca.50	ca.50
DSC: Wärmestromdifferenz $\Delta\Phi$	$\text{mW}/\text{mg}$	6,1	5,95	6,1	5,3	5,95	6

### Thermische Untersuchungen

Es wurde die DSC – Analyse für die 3 Kompaktatqualitäten (je zwei Proben) unter Luftbedingungen durchgeführt. Beim Vergleich mit den DSC-Kurven für die entsprechenden Pulver wird deutlich, dass die Unterschiede im Kurvenverlauf für Pulver und Kompaktate minimal sind. Das gilt auch für die DSC-Werte im Bereich der durch exotherme Oxidationsreaktionen hervorgerufenen Kurvenmaxima. Die geringen Unterschiede bei der DSC-Analyse von Pulver (s. Abbildung 62, S.89) und Kompaktat (s. Abbildung 60, S. 88) sind eher zufälligen oder auch systematischen Analysefehlern zuzuschreiben. Kleine Abweichungen in den DSC-Verläufen von den Kompaktaten (s. Abbildung 60, S. 88) im Bereich von 600-1200 °C sind möglicherweise auf Fehler bei der Probenahme und Probenteilung zurückzuführen. Somit ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Effekt der mechanischen Aktivierung der Si-Partikel durch die Pressverdichtung auszuschließen. Auch die TG–Analyse zeigt, dass es keinen signifikanten Unterschied zwischen Pulver und Kompaktat gibt. Die Gewichtszunahmen infolge der Oxidation unterscheiden sich kaum voneinander. Ebenso wie bei den Pulvern setzt bei den Kompaktaten ab einer Temperatur von ca. 600 °C unter Anwesenheit von Luftsauerstoff eine verstärkte Oxidation ein.

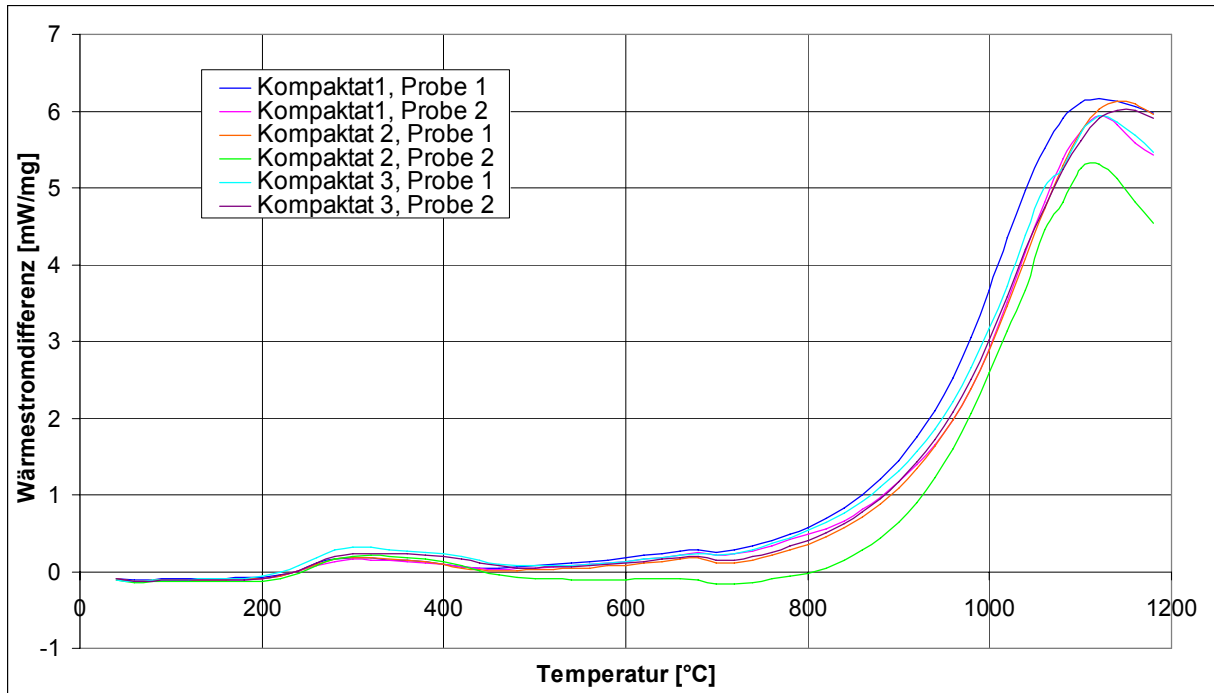


Abbildung 60: DSC - Analyse der Kompaktate unter Luft

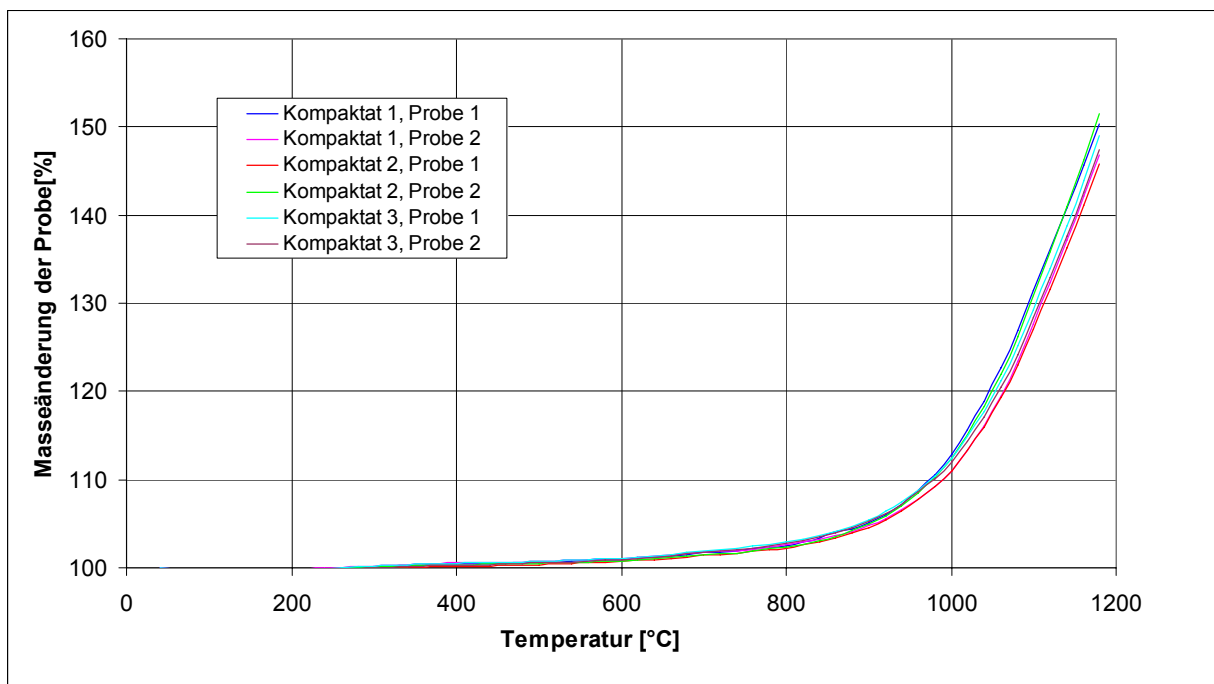
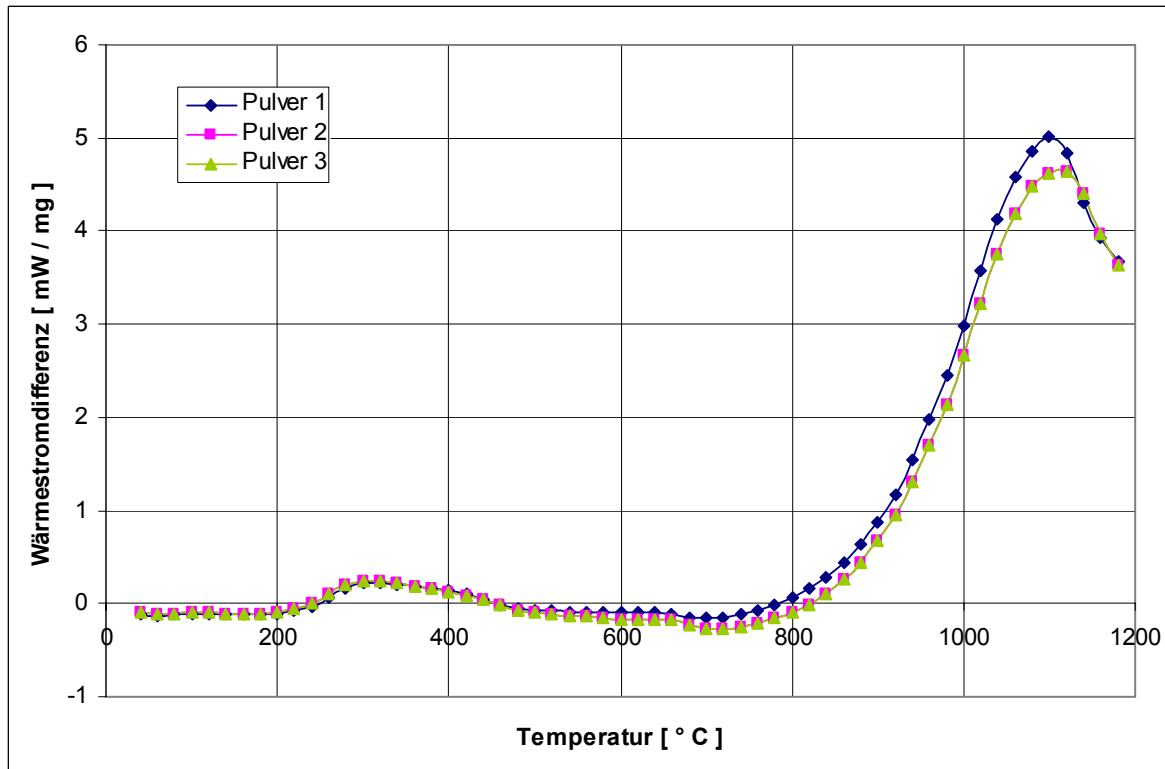


Abbildung 61: TG - Analyse der Kompaktate unter Luft





**Abbildung 62: DSC-Analyse der Pulver unter Luftatmosphäre (Verläufe für Pulver 2 und Pulver 3 sind nahezu deckungsgleich)**

### Mikroskopische Untersuchungen

Es wurden Mikroskopaufnahmen von Kompaktatörnern der Klasse 3,15 - 4 mm mit Hilfe eines Stereomikroskops vom Typ SteREO Discovery.V12 angefertigt. Die Aufnahmen zeigen die starke Rissigkeit der Si-Kompaktate, die auf die starke elastische Rückexpansion zurückzuführen ist. Die Risse verlaufen zumeist parallel, woraus eine geschichtete Struktur der Presslinge resultiert, die ihre hohe Zerfallsneigung bedingt bzw. befördert.

Die Hauptursache für das schlechte Kompaktierergebnis liegt aber in den besonderen physikalischen Eigenschaften des Si-Pulvers. Dieses besteht aus sich abstützenden, hohlkugelähnlichen Primärpartikelclustern, die mechanisch sehr stabil sind und sich wie Federn verhalten, die bei der Pressverdichtung elastische Deformationsenergie speichern, die dann im Verlauf der Druckentlastung wieder frei wird. Durch die Clusterbildung enthält das Si-Pulver mehr als 97 % Lückenluft, die ein weiteres Problem für den Kompaktierprozess darstellt. Beide Faktoren, die stabilen elastischen Cluster und die Lückenluft, führen zu einer hohen elastischen Rückexpansion der Kompaktate, mit sehr negativen Auswirkungen auf deren Qualität.

Die hohe Rückexpansion bedingt die geringen Dichtegrade der Si-Kompaktate von weniger als 30 %. Unter diesen Bedingungen sind die Zahl der Partikelkontakte und die Gesamtkontaktfläche zwischen den Feststoffphasen im Agglomerat zu gering, um die Bindekräfte ausreichender Anzahl und Intensität auszubilden. Aus den genannten Gründen entstehen

unter den gegebenen Kompaktierbedingungen sehr rissige und nur wenig feste Presslinge. Unter den gegebenen Bedingungen des Kompaktierprozesses ist die Clusterzerstörung wahrscheinlich auch unter Ausnutzung der vorhandenen Optimierungspotentiale nicht möglich.

### **Festigkeitsuntersuchungen**

Die Festigkeit der Kompaktate hat eine große Bedeutung für den Transport und die Lagerung. Die Kompaktate sollen eine Mindestfestigkeit haben, um den mechanischen Beanspruchungen beim Handling zu widerstehen. Mit dem Drucktopftest und dem Drehrohrtest lässt sich eine komplexe Charakterisierung der Festigkeitseigenschaften realisieren. Auf Grund von Materialknappheit konnte nicht jede einzelne Kornklasse des Kompaktats auf Abrieb und Stauchung geprüft werden. Aus diesem Grund wurde für die Messungen eine repräsentative Probe mit dem für die Prüfung notwendigen Gewicht zusammengesetzt (Drehrohr 100 g, Drucktopf 60 g), die dem Originalkompaktat im prozentuellen Verhältnis der einzelnen Kornklassen zueinander entspricht.

Die Drehrohr-Prüfapparatur besteht aus einem mittig drehbar gelagerten Hohlzylinder. Das zu untersuchende Granulat wird in den Zylinder gefüllt und unter dessen Drehbewegung der Beanspruchung ausgesetzt. In Abhängigkeit von der gewünschten Beanspruchungsenergie können unterschiedliche Umdrehungsanzahlen an der Steuerungseinheit eingestellt werden. Die Untersuchungen wurden für 50, 100, und 300 Umdrehungen durchgeführt. Die Beurteilung des Zerstörungsgrades infolge der Beanspruchung erfolgte anschließend durch Prüfsiebung mit Maschenweiten von 0,5 mm, 1 mm und 2,5 mm. Zum Beispiel geben die Festigkeitswerte R 2,5 (50) den Rückstand > 2,5 mm nach 50 Umdrehungen des Zylinders bezogen auf die eingesetzte Menge > 2,5 mm an. Die relativ hohen Werte für den Rückstand  $R > 0,5$  dürfen nicht überbewertet werden, weil wegen ihres geringen Gewichts die kleinen Kompaktatkörner mit geringer Intensität im Drehrohr beansprucht werden. Zur geringen Beanspruchungsintensität trägt auch der Umstand bei, dass die kleinen Körner stärker in die Gesamtprobe eingebettet sind. Die ungenügende Festigkeit der Kompaktate kommt in den R 2,5 (300)-Werten, die unter 50 % liegen, deutlich zum Ausdruck. Der starke Abfall dieser Werte mit steigender Umdrehungsanzahl zeigt eine starke Zerstörung der größeren Kompaktatkörner an. Eine systematische Wirkung der Einflussgröße Silanstrom auf die Abriebfestigkeit der Kompaktate zeichnet sich nicht ab.

**Tabelle 15: Drehrohrtest**

	Einheit	Kompaktat 1		Kompaktat 2		Kompaktat 3	
		Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
Volumenstrom von Silan	m <sup>3</sup> /h						
Spezifische Presskraft	kN/cm	50-125	50-125	50-90	50-90	60-110	60-110
R 0,5 (50)	%	94,2	94,4	90,9	93,4	93,1	94,5
R 0,5 (100)	%	93,1	93	89,5	91,4	91,5	93,3
R 0,5 (300)	%	89,5	89,2	86,1	88,1	88	89,1
R 1 (50)	%	93,5	90,97	88,52	88,24	88,21	91,28
R 1 (100)	%	91,29	86,22	85,71	84,4	85,12	89,26
R 1 (300)	%	79,93	77,08	75,76	75,55	76,88	79,71
R 2,5 (50)	%	91,04	86,27	97,04	79,1	84,16	80,61
R 2,5 (100)	%	76,01	70,86	80,74	70,89	71,38	67,41
R 2,5 (300)	%	45,08	45,09	49,4	29,89	41,6	33,42

**Tabelle 16: Drucktopftest**

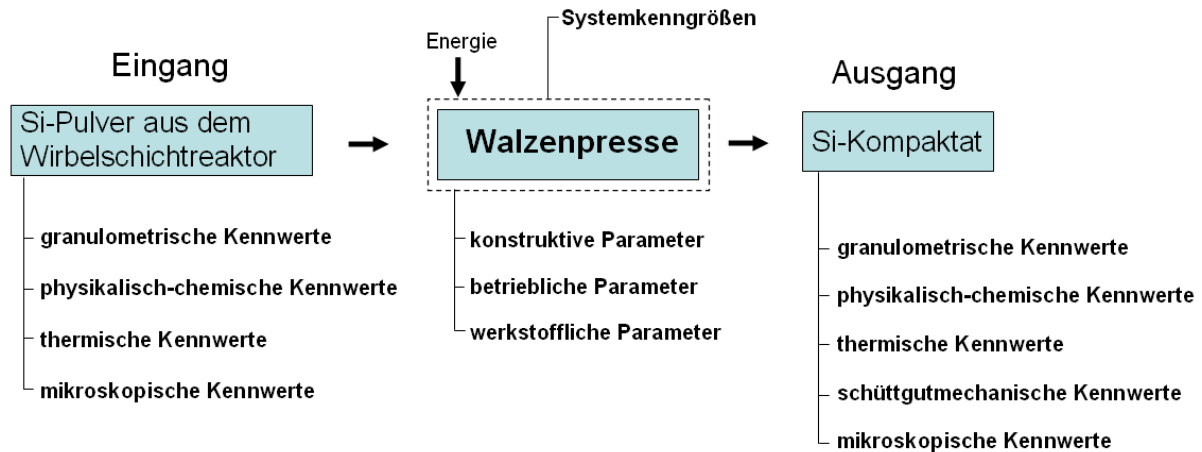
	Einheit	Kompaktat 1		Kompaktat 2		Kompaktat 3	
		Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
Volumenstrom Q von Silan	m <sup>3</sup> /h						
Spezifische Presskraft $F_s$	kN/cm	50-125	50-125	50-90	50-90	60-110	60-110
Stauchung bei 1 MPa	%	39,9	39,53	38,54	39,93	34,79	35,52
Druckwiderstand bei 33,3 %	N	937,51	1064,20	1140,21	939,51	1951,03	1773,66
Rückstand R> 2,5 mm	%	44,71	50,47	47,78	47,34	49,07	46,26
Rückstand R> 1,0 mm	%	64,41	68,92	65,69	67,9	66,79	66,2
Rückstand R> 0,5 mm	%	84,7	84,7	84,5	84,7	85,5	83,0

### **II.1.6.7 Präzisierung der Aufgabenstellung**

Aus der systematischen Systembetrachtung (s. Abbildung 63, S. 92) und dem wissenschaftlich-technischen Stand der Technik geht hervor, dass die Pressagglomeration mit einer Walzenpresse die größten Aussichten hat, um die Qualität der Si-Kompaktat weiter zu verbessern. Die konkrete Aufgabe besteht darin, das Si-Pulver aus dem Free Space Reactor (FSR) mit sehr schwierigen Eigenschaften zu kompaktieren. Die Anforderungen an das Kompaktat beziehen sich hauptsächlich auf granulometrische und physikalisch-chemische Kennwerte. Ein wesentliches Kriterium hierbei ist die Beibehaltung der notwendigen hohen chemischen Reinheit über die gesamte Herstellungskette. Für die Realisierung der erforderlichen Kompaktatreinheit ist der Einsatz hochfester Verschleißschutzmaterialien erforderlich,

deren Auswahl auf der Basis von Verschleißuntersuchungen erfolgen kann. Für die systematischen Untersuchungen des Projekts ergeben sich aus den Vorbetrachtungen nachfolgende Untersuchungskomplexe:

- 1.) grundlegende Untersuchungen zum Kompaktieverhalten des Si-Pulvers mit Hilfe einer Stempel­presse
- 2.) konstruktive Optimierung der Werkzeuge des Arbeitsraums der Walzen­presse
- 3.) Verschleißoptimierung der Werkzeuge des Arbeitsraums der Walzen­presse



**Abbildung 63: Vereinfachte Systembetrachtung zur Kompaktierung des Si-Pulvers aus Free Space Reactor (FSR) mit einer Walzenpresse**

### II.1.6.8 Verfahrenstechnische Optimierung: Untersuchung des Kompaktieverhaltens von Si-Pulver mit der hydraulischen Stempel­presse

#### **Aufgabenstellung**

Mit einer Reihe von systematischen Untersuchungen soll herausgefunden werden, unter welchen Bedingungen sich das Si-Pulver am besten zu Kompaktat verarbeiten lässt, das die Anforderungen für die Weiterverarbeitung erfüllt. Insbesondere wird eine Kompaktatschüttdichte von mindestens  $0,5 \text{ g/cm}^3$  gefordert. Die Festigkeit und Stabilität der Kompaktate soll für eine niedrige Abriebbildung sorgen. Die Hauptursache der derzeit niedrigen Kompaktatqualität liegt in den besonderen physikalischen Eigenschaften des Si-Pulvers. Die Partikel bilden stabile hohlkugelähnliche Cluster, die sich durch eine erhöhte Elastizität auszeichnen. Durch die Clusterbildung enthält das Si-Pulver mehr als 97 % Lückenluft, die ein weiteres Problem für den Kompaktierprozess darstellt. Beide Faktoren, die stabilen elastischen Cluster und die Lückenluft, führen zu einer hohen elastischen Rückexpansion der Kompaktate, mit sehr negativen Auswirkungen auf deren Qualität.

Auf den REM-Aufnahmen des Si-Pulvers erkennt man annähernd kugelförmige Primärpartikel, die hohlkugelähnliche Clusterstrukturen bilden. Die Voraussetzung für das Entstehen einer der geordneten Packungen ist die Beseitigung der Clusterstruktur des Si-Pulvers. Eine bessere Kompaktatqualität ist somit nur denkbar, wenn

- die Primärpartikelcluster aufgelöst sind
- die Entlüftung des Partikelsystems gelingt

Dazu wurden zunächst folgende Maßnahmen experimentell getestet (s. Abbildung 64):

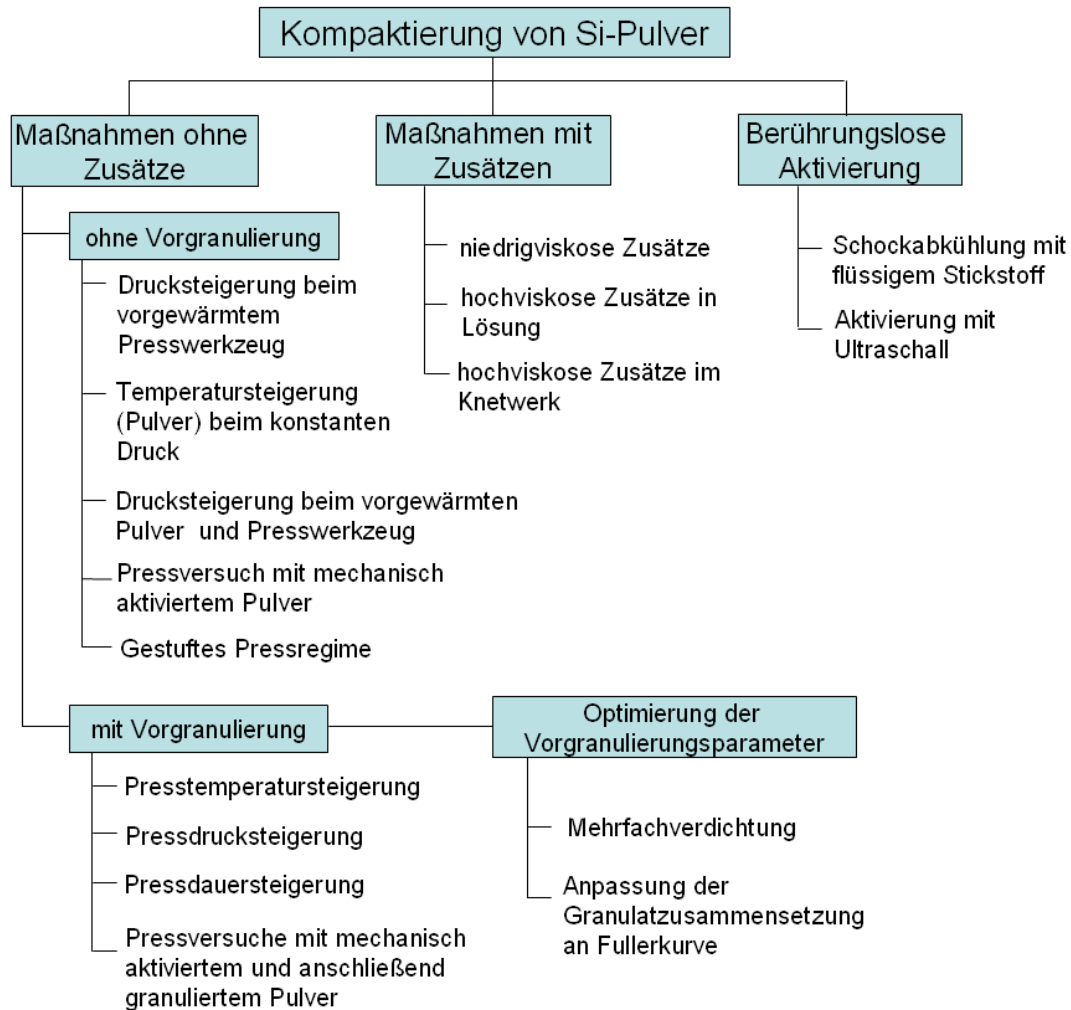
- erhöhte Pressdrücke
- erhöhte Presstemperaturen
- verlängerte Pressdauer sowie getaktetes Pressregime
- Vorgranulierung des Si-Pulvers
- Intensivzerkleinerung des Si-Pulvers
- Mehrfachverdichtung des Si-Pulvers
- Anwendung von Zusätzen
- Ultraschallbeanspruchung von Si-Pulver
- Schockabkühlung des Si-Pulvers

### Kompaktierverhalten von Si-Pulver

Die Ergebnisse der granulometrischen Untersuchung des für die Pressversuche verwendeten Si-Pulvers sind in der Tabelle 17 zusammengefasst. Die Korngrößenanalyse wurde mit dem Lasergranulometer durchgeführt.

**Tabelle 17: Qualitätsmerkmale des Si-Pulvers**

	Maßeinheit	Pulver
Primärpartikel (REM) $d_{50}$	nm	100-300
Clustergröße (Laser) $d_{10}$	$\mu\text{m}$	0,33
$d_{50}$	$\mu\text{m}$	1,37
$d_{90}$	$\mu\text{m}$	3,95
$\rho_{\text{Schütt}}$	$\text{g}/\text{cm}^3$	0,07
$\rho_{\text{Rüttel}}$	$\text{g}/\text{cm}^3$	0,09
$\rho_{\text{Rein}}$	$\text{g}/\text{cm}^3$	2,12
Luftanteil	%	97
spezifische Oberfläche $S_m$	$\text{m}^2/\text{g}$	10,78

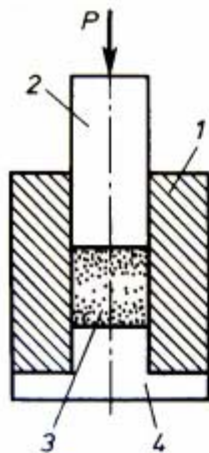


**Abbildung 64: Übersicht über Testreihen zur Untersuchung des Kompaktierverhaltens von Si-Pulver**

Neben dem feinen Si-Pulver kann im Free Space Reactor (FSR) ein grobkörniges Silicium als Nebenprodukt (Grobgut) anfallen. Dieses Produkt bildet sich an den Wänden des Reaktors und besitzt auf Grund längerer Verweilzeit im Reaktor eine erhöhte dichte Sinterstruktur. Die Korngröße des Begleitproduktes variiert von einigen Millimetern bis einigen Zentimetern.

### Allgemeine Bedingungen der Kompaktatherstellung und Bewertung

Die Pressversuche wurden mit einer hydraulischen Stempelpresse mit geschlossener Pressform durchgeführt unter Einhaltung eines konstanten Presslingsformats.



- 1 - zylindrische Pressform
- 2 - beweglicher Stempel
- 3 - Siliziumpulver
- 4 - fester Stempel



**Abbildung 65: Schematische Darstellung der Presswerkzeuge und Foto der hydraulischen Stempelpresse**

Pro Versuchspunkt wurden 3 Presslinge erzeugt. Das Pressprinzip, das Presslingsformat sowie die Anzahl der Presslinge pro Versuchspunkt wurden in allen Untersuchungen beibehalten. Im Rahmen aller Versuche zur Verbesserung der Kompaktiererergebnisse wurde nur die Kompaktatrohddichte als Hauptqualitätsmerkmal ermittelt. Die Rohddichte korreliert streng mit allen Festigkeitsmerkmalen, auf deren Messung auch deshalb verzichtet werden musste, weil wegen der hohen elastischen Rückexpansion keine unversehrten (nicht gesplitterten) Kompaktate herstellbar waren.



**Abbildung 66: Charakteristisches Erscheinungsbild eines Si-Presslings**

Von jedem Pressling wurden 2-3 Bruchstücke mittels Quecksilbervolumenometer und Analysewaage vermessen, und die resultierende Rohddichte wurde als Gesamtmittelwert für alle Presslinge pro Versuchspunkt ausgewiesen.

### Maßnahmen ohne Zusätze

Allein durch die Bindung zwischen den Feststoffteilchen ohne Verwendung von Agglomerationshilfsmitteln, können Partikelagglomerate großer Festigkeit erzeugt werden. Voraussetzung dafür ist eine sehr weite Annäherung der Partikeloberflächen. Das kann im Zuge der

Verdichtung des dispersen Systems unter Anwendung von äußerem Druck erreicht werden. Bei geringen Abständen zwischen den Partikeloberflächen werden natürliche Anziehungskräfte wirksam, die den Pressagglomeraten eine große Stabilität verleihen. Das sind Van-der-Waals-Kräfte, Rekombinationsbindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische und magnetische Kräfte. Zur Verbesserung der Festigkeit der Presslinge müssen Maßnahmen ergriffen werden, die zur Verringerung des Partikelabstandes führen. Besonders hilfreich ist die Erhöhung der Partikelfinheit und der Packungsdichte durch Optimierung der Korngrößenverteilung. Beim Siliciumpulver würde das die Beseitigung der Clusterstruktur durch eine geeignete Maßnahme zum Erreichen der Partikelgröße im Bereich der Primärkorngröße bedeuten. Zur Festigkeit und Stabilität der Agglomerate tragen in der Regel mehrere Bindemechanismen gleichzeitig bei. Aus diesem Grund ist die Ermittlung des dominanten Bindemechanismus teilweise problematisch. Insbesondere bei den Pressagglomeraten ist eine quantitative Bestimmung aufgrund der Vielseitigkeit der Bindemechanismen schwierig. Bei der Agglomeratfestigkeit kommt es nicht nur auf die Intensität der Einzelbindung an, sondern auch auf die Anzahl der an der Partikeloberfläche ausgelösten Bindekräfte. Die Anzahl der Bindekräfte ist praktisch nicht ermittelbar. Sie ist steigerbar über die Erhöhung der Packungsdichte der Partikel durch Erhöhung des Pressdrucks und der Pressdauer. Des Weiteren ist die Erhöhung der Presstemperatur vorteilhaft, weil sie mit einer Plastifizierung der Partikel verbunden ist. Das begünstigt die Verdichtbarkeit des Partikelkollektivs. Außerdem begünstigen hohe Presstemperaturen die Ausbildung der Festkörperbrücken durch Schmelzhaftung, die als ein weiterer Bildungsmechanismus bei anorganischen Stoffen in Frage kommt.

### **Versuche ohne Vorgranulierung**

Bei den Maßnahmen ohne Vorgranulierung wurde das Siliciumpulver verpresst, ohne zuvor seine Struktur und Dichte durch Pressgranulierung geändert zu haben.

### **Pressdrucksteigerung bei vorgewärmtem Si-Pulver**

Hohe Festigkeiten und Rohdichten der Si-Kompaktate können nur durch Anwendung hoher Pressdrücke erzielt werden. Andererseits führen hohe Pressdrücke bei hochelastischen Stoffen zu einer starken elastischen Rückexpansion, die das Gefüge der Presslinge schädigt. Zur Ermittlung des Pressdruckeinflusses wurde auf 80 °C vorgewärmtes Si-Pulver eingesetzt, um über die plastifizierende Wirkung der Temperatur die elastische Rückexpansion zurückzudrängen. Die anderen Einflussparameter (Presswerkzeugtemperatur  $\approx$  20 °C, Pressdauer 5 s, Masse der Einwaage 15 g) sind unverändert geblieben. Aus der Einwaage und den erzielten Rohdichten resultieren Presslingsdicken von ca. 10 bis 25 mm. Die Druckvariation wurde im Bereich von 60 bis 140 MPa durchgeführt. Die Rohdichtemittelwerte lassen eine deutliche Abhängigkeit vom angewandten Pressdruck erkennen. Das erreichte Rohdichteniveau entspricht aber nur 57 bis 64 % des theoretisch erreichbaren Dichteniveaus bei kubisch flächenzentrierter Partikelpackung. Auf Grund der hohen Härte und Elastizität des Siliciums ist Partikelbruch bei der Pressverdichtung (Drücke bis 140 MPa) fast ausgeschlossen. Aus diesem Grund können Hauptvalenzbindungen oder Rekombi-



nationsbindungen keine große Rolle spielen. Daraus resultiert die nur mäßige Festigkeit der Kompaktatbruchstücke. Der Hauptanteil der Bindung wird durch schwächere Nebenvalenzkräfte getragen (Van-der-Waals-Kräfte), wobei die Gesamtintensität dieser Bindungen wegen des nicht sehr hohen Dichtegrades der Presslinge eben auch nicht sehr hoch sein kann. Die Clusterstruktur des Si-Pulvers, welche die Verdichtung behindert, konnte durch die Pressdrucksteigerung nicht zerstört werden.

### **Steigerung der Presstemperatur bei konstantem Pressdruck**

Allgemeingültig lässt sich durch Anwenden höherer Presstemperaturen für anorganische Pressgüter die Qualität der Presslinge steigern. Die Steigerung der Presstemperatur führt zur Aktivierung der Bindekräfte hauptsächlich durch die Verbesserung der druckplastischen Eigenschaften der Materialien. Um den Einfluss der Presstemperatur auf das Kompaktierverhalten des Siliciumpulvers zu untersuchen, wurde dieses in einer Vorwärmapparatur auf 200-350 °C aufgeheizt. Der Pressdruck wurde bei 140 MPa konstant gehalten. Konstant blieben des Weiteren die Pressdauer (5 s) sowie die Presslingsmasse (15 g). Um die unerwünschte Reibung zwischen Pulver und Presswerkzeug zu vermindern, wurden Pressform und Stempel gekühlt. Nach der visuellen Begutachtung der Kompaktate und Auswertung der Rohdichtemessungen ist ersichtlich, dass die Anwendung einer erhöhten Presstemperatur im Bereich von 200 bis 350 °C keinen signifikanten positiven Einfluss auf die Kompaktatqualität hat. Die Rohdichtewerte liegen im Bereich von 0,889 g/cm<sup>3</sup> bei 200 °C bis 0,929 g/cm<sup>3</sup> bei 350 °C. Das Wertenniveau liegt etwas unter dem im vorhergehenden Versuchskomplex ermittelten Rohdichtewert bei einem Pressdruck von 140 MPa. Die geringfügige Differenz kann ggf. dem zufälligen Fehler zugeschrieben werden. Der ausgebliebene Erfolg der Presstemperaturmaßnahme ist auf die hohe Härte der Si-Partikel und hohe Stabilität der Si-Partikelcluster zurückzuführen, welche im untersuchten Temperaturbereich sich nicht maßgeblich ändern.

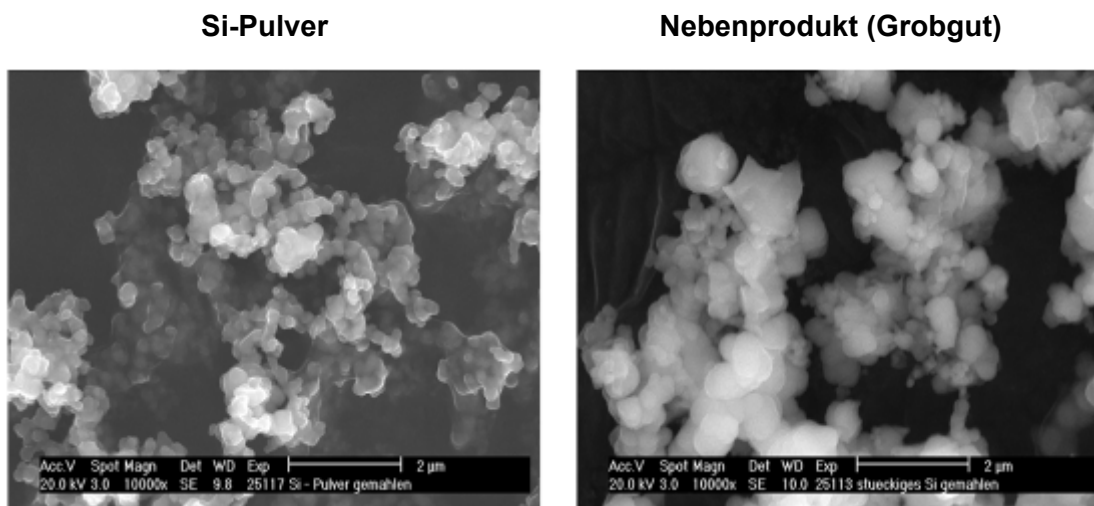
### **Pressdrucksteigerung bei vorgewärmtem Si-Pulver und vorgewärmtem Presswerkzeug**

Bei nicht beheiztem Presswerkzeug verliert das in die Pressform gefüllte, vorgewärmte Si-Pulver an Temperatur, bevor der maximale Pressdruck erreicht ist. Um diesen Abkühlungseffekt zu eliminieren, wurden Versuche mit geheiztem Presswerkzeug durchgeführt, dessen Temperatur über Elektroheizung konstant gehalten werden kann. Durch das Vorwärmen des Presswerkzeugs soll das Entstehen von Thermospannungen zwischen der kalten Oberfläche des Presslings und dem Presslingskern verhindert werden. Die Thermospannungen können zur Entstehung von Rissen im Kompaktat führen und dadurch erheblich dessen Festigkeit herabsetzen. Ein Nachteil dieser Maßnahme ist die Erhöhung der Reibung zwischen entstehendem Pressling und Pressformwand, die der Presslingsqualität abträglich ist. In den Versuchen wurde der Pressdruck auf 100 und 140 MPa und die Temperatur des Pulvers und des Presswerkzeugs auf 80 °C eingestellt. Die restlichen Pressparameter wurden konstant gehalten (Einwaage 15 g, Pressdauer 5 s). Die Versuche mit vorgewärmtem Si-Pulver und vorgewärmtem Presswerkzeug erbrachten keine wesentliche Verbesserung der Presslingsqualität im Vergleich zu den bereits durchgeführten Versuchsreihen. Die elastische Rück-

expansion stellt nach wie vor die Hauptursache für die verstärkte Splitterung der Presslinge dar.

### Vorbeanspruchung des Si-Pulvers durch Intensivzerkleinerung

Die Clusterstruktur des Siliciumpulvers bereitet große Probleme bei der Kompaktierung. Die sich als elastische Federn verhaltenden hohlkugelähnlichen Cluster versuchen nach der Entlastung der Schülpen ihre ursprüngliche Form wieder aufzunehmen, wodurch die Stabilität der Kompaktate stark beeinträchtigt wird, was in verstärkter Bruchstückbildung zum Ausdruck kommt. Eine Möglichkeit zur Beseitigung der Clusterstrukturen stellt die Intensivzerkleinerung dar. Die mechanische Intensivzerkleinerung wurde sowohl mit Si-Pulver als auch mit dem grobkörnigen Nebenprodukt (Großgut) des Si-Pulvers (Sinterkorn) durchgeführt. Durch die Einwirkung der Druck- und Scherkräfte werden die Clusterstrukturen teilweise zerstört, wobei scharfkantige Bruchstücke entstehen. Besonders deutlich kann das auf den REM-Aufnahmen (s. Abbildung 67) des gemahlene Sinterkorns beobachtet werden.



**Abbildung 67: Si-Pulver und grobkörniges Begleitprodukt des Si-Pulvers nach Mahlung in der Scheibenschwingmühle**

Die Intensivzerkleinerung wurde mit Hilfe einer Scheibenschwingmühle durchgeführt. Als Einflussgröße wurde die Mahldauer variiert. Neben der Rohdichte der Kompaktate wurde auch die Schüttdichte des gemahlene Pulvers gemessen. Es konnte ein signifikanter Einfluss der Mahldauer in der Scheibenschwingmühle auf die Schüttdichte des Pulvers festgestellt werden. Das kann dadurch erklärt werden, dass neben dem Mahlvorgang in der Mühle noch ein zusätzlicher Verdichtungsvorgang stattfindet. Das Pulver wird durch den Mahlkörper an die innere Mantelfläche des Mahlraumes gepresst, wodurch dort verdichtete Sekundärkörner entstehen. Je länger die Mahldauer, desto mehr Pulver wird zusätzlich verdichtet. Das führt zu einer deutlichen Erhöhung der Schüttdichte. Bei den Pressversuchen mit zerkleinerungsbeanspruchtem Si-Pulver wurde der Pressdruck auf 140 MPa eingestellt. Die Versuchsdurchführung erfolgte bei Raumtemperatur. Die Einwaage in die Pressform betrug 15 g, die Presszeit 5 s. Die Rohdichten der aus gemahlenem Pulver und gemahlenem Sinterkorn hergestellten Presslinge sind in Abbildung 68 und Abbildung 69 dargestellt.

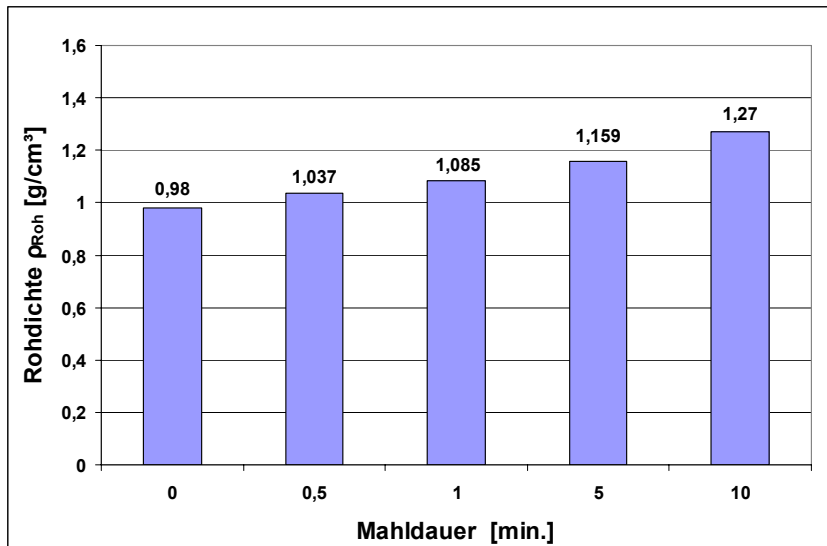


Abbildung 68: Rohdichten der Presslinge aus gemahlenem Si-Pulver

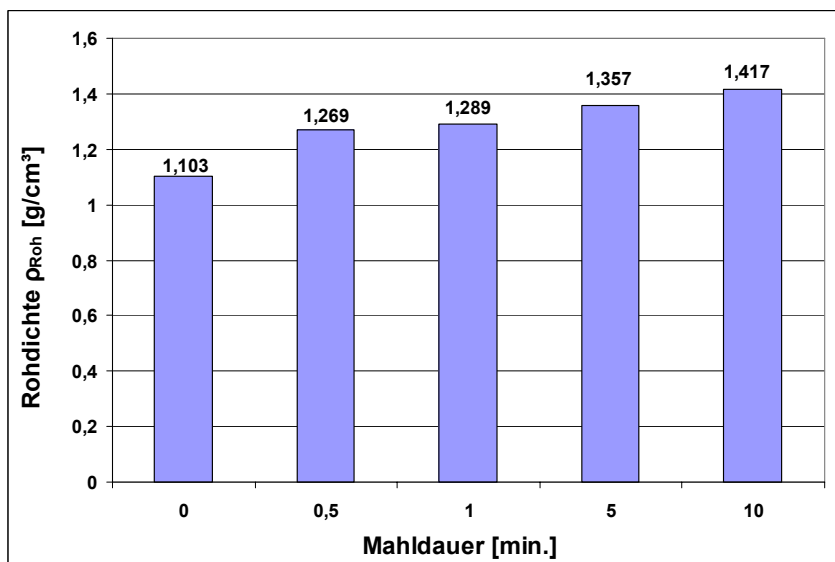


Abbildung 69: Rohdichten der Presslinge aus gemahlenem Sinterkorn

Die Zerstörung der Primärpartikelcluster hat höchste Priorität bei der Herstellung von Pressagglomeraten mit einem hohen Dichtegrad. Durch die Zerstörung der Clusterstruktur werden die Lückenluftvolumina im Si-Pulver deutlich reduziert, was zur erheblichen Steigerung der Kompaktatdichte führt. Mit einer Kompaktatrohddichte von  $1,4 \text{ g/cm}^3$ , wie für das gemahlene Sinterkorn erreicht, hat die Packungsdichte der Primärpartikel das Niveau einer theoretischen kubisch raumzentrierten Packung bereits überschritten. Die elastische Rückexpansion stellt aber nach wie vor ein großes Problem dar, wodurch die Presslinge beim Ausstoßen aus der Pressform zerbrechen. Bei der Intensivzerkleinerung ist die Abriebproblematik seitens der Mahlwerkzeuge zu berücksichtigen. Aus diesem Grund ist die Mahlung mit Scheibenschwingmühlen aus Stahl nicht praxisrelevant, da durch den Abrieb eine große Menge an Eisen in das Siliciumpulver gelangt. Das macht das Siliciumpulver für die Solarzellenherstellung unbrauchbar. Die Versuche konnten jedoch schlüssig die positive

Wirkung der Zerstörung der Primärpartikelclusterstrukturen belegen. Es müssen aber andere Methoden gefunden werden, um das zu erreichen.

### **Gestuftes Pressregime**

Eine weitere Maßnahme zur Verbesserung der Presslingsqualität stellt die Verdichtung des Si-Pulvers unter Verwendung eines gestuften Pressregimes dar. Bei dem angewandten Pressregime wurde zuerst der Druck stufenweise gesteigert, wobei an jeder Stufe eine Pressdruck-Haltezeit von 15 s eingehalten wurde. Durch die Verlängerung der Pressdauer sollte die Entlüftung des Pressgutes positiv beeinflusst werden. Nach dem Erreichen des maximalen Druckes von 100 MPa wurde der Pressling stufenweise entspannt, wobei an jeder Stufe ebenfalls eine Wartezeit von 15 s eingehalten wurde. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch stufenweise Entspannung unter Einhaltung der Wartezeiten an jeder Stufe sollte die negative Auswirkung der Rückexpansion vermindert werden. In der Tabelle 18 sind die Pressparameter dieses Versuches zusammengefasst.

**Tabelle 18: Einflussparameter beim Versuch mit Pressregime**

Stufe	Druck [MPa]	Presszeit [s]
1	10	15
2	50	15
3	100	15
4	30	15
5	5	15

Die zerstörerische Wirkung der elastischen Rückexpansion und somit auch die Splitterbildung kann durch das gestufte Pressregime nicht wesentlich unterdrückt werden. Die mittlere Rohdichte der Presslingsbruchstücke kommt über einen Wert von  $0,94 \text{ g/cm}^3$  nicht hinaus und hebt sich somit von dem in den vorangegangenen Versuchen erreichten Dichtegradniveau nicht ab. Die Verwendung des gestuften Pressregimes für die Verdichtung des Si-Pulvers diene ohnehin nur der allgemeinen Untersuchung des Verdichtungsverhaltens des Si-Pulvers und hat wegen der langen Haltezeiten auf den einzelnen Druckstufen keine praxisrelevante Bedeutung.

### **Versuche mit Vorgranulierung**

Die Versuche wurden mit der hydraulischen Stempelpresse mit geschlossener Pressform durchgeführt. Zuerst wurden Presslinge mit einem Druck von 140 MPa gepresst, welche nachfolgend durch schonende Zerkleinerung mit Hilfe einer Scheibenmühle in ein Granulat überführt wurden. Das Granulat wurde anschließend unter hohem Pressdruck zu Finalpresslingen verdichtet.



**Abbildung 70: Vorgehensweise bei den Pressversuchen mit Vorgranulierung**

Mit dieser Verfahrensweise wird ein Großteil der Lückenluft des feinen Si-Pulvers vor der Hochdruckverdichtung ausgetrieben, was sehr positive Auswirkungen auf den Kompaktiervorgang und die Presslingsqualität hat. Aus vielen pulverförmigen mineralischen Stoffen können nur unter Einbeziehung der Vorgranulierung qualitätsgerechte Presslinge hergestellt werden. Weitere positive Effekte der Vorgranulierung vor dem eigentlichen Hauptverdichtungsvorgang sind eine Verbesserung des Dosierverhaltens, sowie eine Stabilisierung der Mischung bei Mehrkomponentensystemen. Die Staubbildung beim Granulat ist deutlich geringer als beim Pulver. Im Rahmen der Versuche zur Vorgranulierung wurde die Korngröße des Granulates auf 0 bis 4 mm festgelegt. Bei allen Versuchen des Versuchskomplexes mit Vorgranulierung wurde die Einwaage bei 30 g gehalten, woraus eine Presslingsdicke von ca. 15 mm resultierte.

### **Presstemperatursteigerung**

Zur allgemeinen Orientierung wurden zwei Tastversuche mit Granulattemperaturen von 80 und 160 °C durchgeführt. Anschließend wurde der Temperaturbereich von 200 bis 1000 °C untersucht. Dazu wurden die Si-Proben in luftdicht abschließende Behälter mit Deckel und Bodenschieber gefüllt und die Behältnisse in einen Muffelofen eingesetzt.

Nach dem Durchwärmen auf die gewünschte Temperatur wurden die heißen Behältnisse auf die Pressform aufgesetzt und durch Ziehen des Bodenschiebers der Füllvorgang eingeleitet. Zur Vermeidung zu hoher Temperaturspannungen am Presswerkzeug wurde dieses über die Wasserkühlung gekühlt. Der Pressdruck wurde bei 140 MPa gehalten. Die Pressdauer betrug 5 s. Nach der visuellen Begutachtung der Briketts kann man zunächst feststellen, dass der Einsatz von Granulat eine bessere Formstabilität und Festigkeit der Briketts ermöglicht. Die Splitterbildung ist deutlich geringer. Das gilt für alle Presstemperaturen.



**Si-Granulat bei 1000°C**  
**Pressdruck 140 MPa**  
**Pressdauer 5 s**



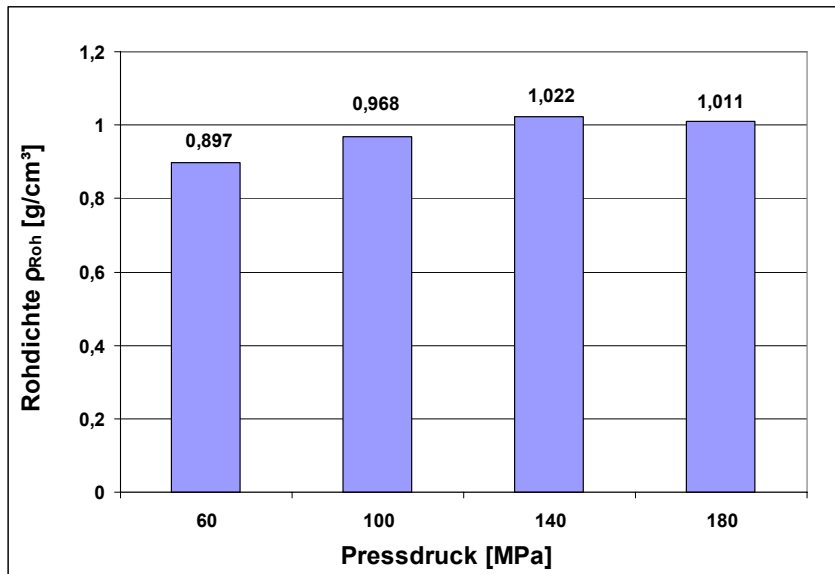
**Si-Pulver bei Raumtemperatur**  
**Pressdruck 140 MPa**  
**Pressdauer 5 s**

### **Abbildung 71: Charakteristisches Bild der Presslinge aus Si-Pulver bei Raumtemperatur und Si-Granulat nach Heißbrikettierung**

Dieser Effekt ist auf die Verringerung der elastischen Rückexpansion infolge der Vorverdichtung zurückzuführen. Es ist nicht auszuschließen, dass durch die Vorverdichtung die Clusterstabilität teilweise geschwächt wird. Die Verarbeitung von Si-Granulat bei höheren Temperaturen bringt Oxidationsverluste mit sich, wenn nicht unter Inertatmosphäre gearbeitet wird. Man konnte visuell erkennen, dass die bei Temperaturen von 800 und 1000 °C hergestellten Briketts hellbraune Oxidationseinschlüsse sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren haben. Es konnte auch eine leichte Gewichtssteigerung der Briketts registriert werden. Die Oxidationsreaktionen des Si-Pulvers bei Temperaturen über 700 °C wurden durch eine TG-Analyse für das Si-Pulver bestätigt. Obwohl die Formstabilität und Festigkeit der Briketts durch den Granulateinsatz und die Presstemperatursteigerung etwas verbessert werden konnte, ist sie nicht ausreichend für eine zerstörungsfreie Handhabung. Leider konnte keine signifikante Rohdichtesteigerung nachgewiesen werden. Die gemessenen Rohdichten liegen etwa im gleichen Bereich wie die für die Pulververpressung bei  $t=20\text{ °C}$  und  $p=140\text{ MPa}$  ermittelten. Die Steigerung der Presstemperatur bei der Verpressung von Granulat bringt somit eher Nachteile als Vorteile mit sich. Eine Erhöhung der Druckplastizität des Granulates durch Steigerung der Presstemperatur bis 1000 °C ist nicht nachweisbar bzw. kann nicht zur Verbesserung der Presslingsqualität genutzt werden.

### **Pressdrucksteigerung**

Der Pressdruck wurde im Bereich von 60 bis 180 MPa bei Raumtemperatur variiert. Die Pressdauer betrug 5 s bei einer Granulateinwaage von 30 g. Im Vergleich zu den Briketts von der Versuchsreihe mit erhöhter Presstemperatur sind die Festigkeit und Formstabilität der Kompaktate geringer. Alle Briketts sind beidseitig abgedeckt. Die Rohdichten der Presslinge aus Granulat können der Abbildung 72, S.103 entnommen werden. Analog zu der Versuchsreihe zum Pressdruckeinfluss ohne Vorgranulierung lässt sich eine Abhängigkeit der Rohdichte der Briketts vom angewandten Pressdruck feststellen. Die Rohdichten dieser Versuchsreihe liegen im Bereich von  $0,897\text{ g/cm}^3$  bei 60 MPa bis  $1,011\text{ g/cm}^3$  bei 180 MPa und damit signifikant höher als bei der Vergleichsversuchsreihe mit Pulver. Damit ist die positive Wirkung der Vorgranulierung für das Si-Pulver eindeutig nachgewiesen.



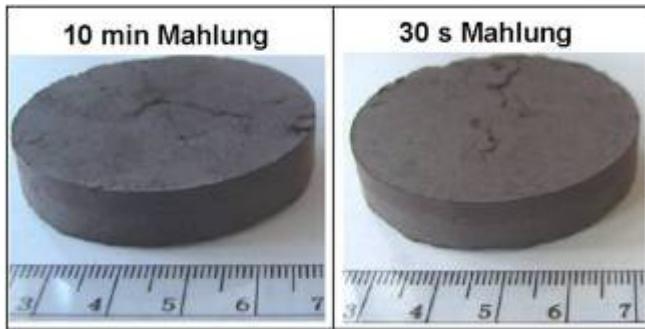
**Abbildung 72: Rohdichten der Presslinge in Abhängigkeit vom Pressdruck**

### **Pressdauersteigerung**

Die Verdichtung der Pressgüter und die Ausbildung der Bindekräfte zwischen den einzelnen Partikeln sind zeitabhängige Prozesse. Aus diesem Grund kann die Steigerung der Pressdauer die Brikettqualität positiv beeinflussen. In den Pressversuchen mit Granulat wurde die Pressdauer für die Pressdrücke von 100 MPa und 140 MPa im Bereich von 5 bis 60 s variiert. Die positive Wirkung der erhöhten Pressdauer vermindert sich durch den ansteigenden Querdruck in der Pressform, der zur Erhöhung der Reibungskraft an der Pressformwand führt, was die Rissbildung in den Briketts bei der Entformung begünstigt. Die Einwaage betrug 30 g. Pressgut und Pressform hatten Raumtemperatur. Durch die Erhöhung der Pressdauer wird keine Qualitätsverbesserung hinsichtlich der Kompaktatroh-dichte erreicht. Eine Verbesserung der Festigkeit und Stabilität der Presslinge tritt ebenfalls nicht ein, was wahrscheinlich auf die Reibungsproblematik zurückzuführen ist. Bei der Walzenkompaktierung entfällt diese Reibungsproblematik, eine Erhöhung der Pressdauer kann über die Verringerung der Umfangsgeschwindigkeit der Walzen aber nur in geringem Maße realisiert werden.

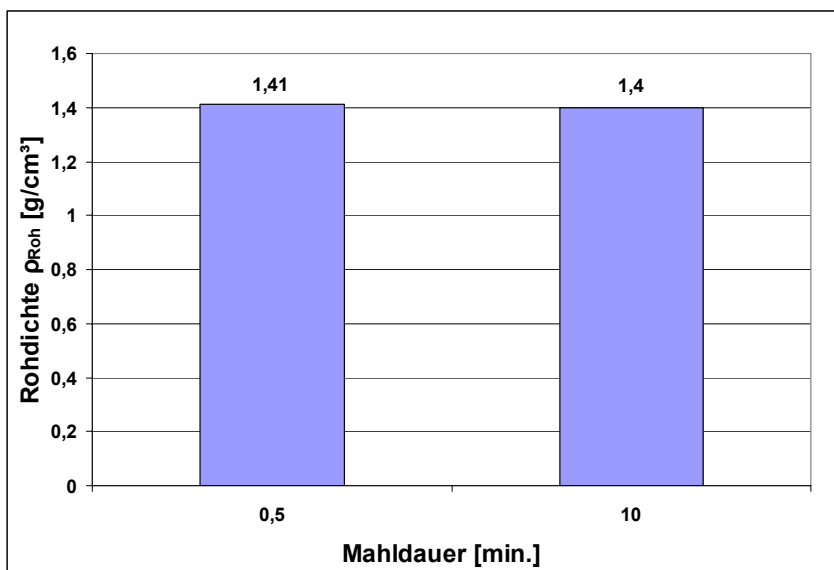
### **Vorbeanspruchung durch Intensivzerkleinerung und anschließende Granulierung**

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss der Vorgranulierung in Kombination mit der mechanischen Aktivierung auf das Kompaktierverhalten des Sinterkorns untersucht. Das Sinterkorn wurde zuerst in der Scheibenschwingmühle gemahlen und anschließend in der hydraulischen Stempelpresse zu einer Schülpe verpresst. In den nächsten Schritten wurde die Schülpe mittels Scheibenmühle zu Granulat der Korngröße (0-4 mm) zerkleinert und schließlich das Granulat mittels hydraulischer Stempelpresse bei 180 MPa zu Brikett verpresst. Nach der visuellen Begutachtung ist ersichtlich, dass die Briketts von Granulat aus gemahlenem Sinterkorn im Vergleich zu allen bisher hergestellten Briketts eine deutlich höhere Formstabilität besitzen.



**Abbildung 73: Charakteristisches Bild der Presslinge aus gemahlenem und vorgranuliertem Sinterkorn**

Auf der Oberfläche sind nur wenige Risse vorhanden und die Presslinge sind nicht gedeckelt. Das gemahlene Sinterkorn besitzt im Vergleich zum Siliciumpulver keine hochelastische Clusterstruktur. Aufgrund dessen ist die elastische Rückexpansion deutlich geringer, woraus eine größere Formstabilität und ein deutlicher Anstieg der Rohdichte resultiert. Die Rohdichten der Presslinge aus gemahlenem Sinterkorn mit anschließender Vorgranulierung können der Abbildung 74, S. 104 entnommen werden. Durch die Mahlung des Sinterkorns in der Scheibenschwingmühle entsteht ein Pulver, dessen Schüttdichte um ein Vielfaches die Schüttdichte des Siliciumpulvers übersteigt. Beim Sinterkorn steigt die Schüttdichte nach 10 min Mahlung auf einen Wert von  $0,77 \text{ g/cm}^3$ . Das ist eine gute Ausgangsposition zur Herstellung von Granulat und Briketts mit einer hohen Rohdichte.



**Abbildung 74: Rohdichten der Presslinge aus Sinterkorn nach Mahlung mit anschließender Granulierung**

### Maßnahmen mit Zusätzen

Obwohl natürliche Bindemechanismen und viele Möglichkeiten zu ihrer Intensivierung vorhanden sind, reichen diese manchmal nicht aus, um die erforderliche Presslingsqualität



zu gewährleisten. In solchen Fällen ist der Einsatz von Bindemitteln und Agglomerationshilfsmitteln erforderlich, die dazu beitragen, die Bindekräfte im Pressling zu entfalten und die natürlichen Bindungskräfte zu verstärken. Der Zusatz von Bindemitteln zum Si-Pulver erfolgt vor dem Pressvorgang. Die Bindemittel können die Presslingsfestigkeit direkt oder nach einer Erhärtungsphase steigern. Für ihren optimalen Einsatz sollen folgende allgemeine Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Partikel des dispersen Systems und deren Oberfläche sollen eine hohe Festigkeit aufweisen. Diese Voraussetzung wird vom Si-Pulver erfüllt.
- In der erstarrenden Schicht des Bindemittels sollen hohe Kohäsionskräfte entwickelt werden. Das hängt von der Viskosität des Bindemittels und seinem Erhärtungsmechanismus ab.
- Es sollen möglichst hohe Adhäsionskräfte zwischen dem Bindemittel und den Partikeln des dispersen Systems vorhanden sein.
- Das Bindemittel soll während der Weiterverarbeitung vollständig entfernbar sein, um den hohen Reinheitsgrad der herzustellenden Si-Produkte aufrechterhalten zu können.

Die Bindemittel unterteilen sich allgemein in zwei Typen: Film- oder Brückenbindemittel und Matrizenbindemittel. Film- oder Brückenbindemittel sind in der Regel partikelbeschichtende Flüssigkeiten, die zu den Kontaktpunkten der Partikel gezogen werden, wodurch sich an den Kontaktstellen Brücken bilden. Meistens werden nur geringe Bindemittelanteile benötigt, um eine ausreichende Presslingsstabilität zu erreichen. Für die effektive Ausbildung der Bindungskräfte bei Anwendung des Filmtyps müssen folgende Voraussetzungen erfüllt werden:

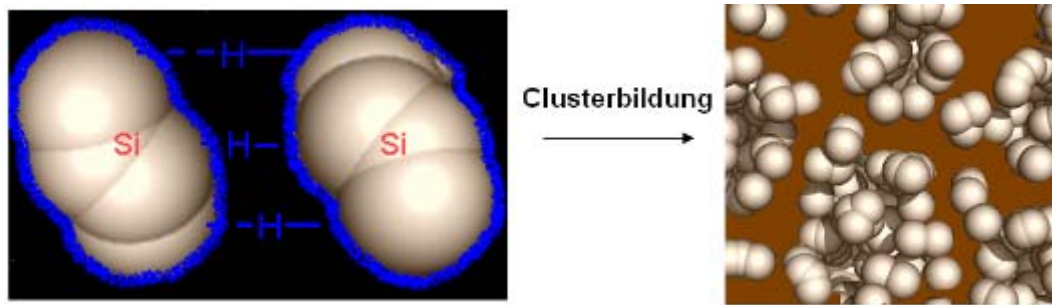
- niedrige Viskosität in Phase der Verteilung (beim Einmischen)
- gute Benetzbarkeit mit dem Feststoff

Zur Verbesserung der Verteilung des Bindemittels im Siliciumpulver können folgende Maßnahmen hilfreich sein:

- Erwärmen des Bindemittels
- Verdünnen des Bindemittels
- Dispergieren des Bindemittels

### **Niedrigviskose Zusätze**

Primäres Kriterium zur Auswahl der Zusatzmittel ist die Benetzbarkeit. Das niedrigviskose Zusatzmittel muss in der Lage sein, die Partikel des Si-Pulvers bzw. die Primärpartikelcluster zu benetzen und dadurch die Lückenluft aus den Hohlräumen zu verdrängen. Außerdem soll der Zusatz als Haftkraftvermittler zwischen den Si-Partikeln fungieren und nach Möglichkeit die Stabilität der Si-Partikelcluster durch Eindringen in die Wasserstoffhülle bzw. durch Verdrängen dieser schwächen. Bedingt durch den Herstellungsprozess sind die vorliegenden Siliciumpartikeloberflächen teilweise durch  $-O_xSiH_y$  ( $x, y = 1-3$ ) Funktionalitäten belegt, womit entsprechende hydrophobe Eigenschaften verbunden sind.



**Abbildung 75: Hypothese der Bindung innerhalb der Partikelcluster durch eine Wasserstoffsicht**

Für die Untersuchung wurden folgende Zusätze ausgewählt: Ethanol, Toluol, Wasser-Tensid-Mischung. Ziel der Prozedur ist das Austreiben der Lückenluft und Wirkung als Haftkraftvermittler.

## Anwendungsprozedur für Ethanol, Toluol, Wasser-Tensid Lösung:

### 1.) Auflösung und Dispergierung des Si-Pulvers

Um die vollständige Dispergierung im Ultraschallbad zu ermöglichen, wurden die Anteile der flüssigen und der festen Phase so gewählt, dass die Dispersion möglichst dünnflüssig bleibt (z.B. auf 100 g Ethanol 50 g Si-Pulver). Bei der Pressagglomeration muss der Flüssigkeitsanteil im Partikelsystem niedrig gehalten werden. Aus diesem Grund ist die Abdestillierung der flüssigen Phase bis auf wenige Restprozent erforderlich. Die Hochdruckpressverdichtung führt zu einer starken Reduzierung der Agglomeratporen. Zuviel Feuchtigkeit wird entweder ausgepresst oder verbleibt als inkompressible Komponente in der Partikelmasse. Beides führt zu einem Verlust an Festigkeit.

### 2.) Verpressung des Si-Pulvers im heißen Zustand

Am Ende des Destillationsvorgangs bildet das Si-Pulver eine etwas verdichtete Schicht am Boden des Verdampfungsbehälters. Die Volumenreduzierung kommt durch Verdrängung der Lückenluft zustande. Es ist sehr wichtig, vor dem Pressvorgang die Temperatur des nach der Destillation gebildeten Pulvers über dem Siedepunkt des Bindemittels zu halten (Ethanol > 78 °C, Toluol > 111 °C, Wasser-Tensid Lösung ca. 100 °C), damit das entweichende Bindemittel das Einströmen von Lückenluft in das Si-Pulver verhindert. Die Pressverdichtung erfolgte bei einem Druck von 140 MPa. Die Einwaage in die Pressform betrug 15 g, die Pressdauer 5 s. Mit Hilfe der niedrigviskosen Zusätze konnte keine signifikante Verbesserung der Presslingsqualität erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Lückenluft nicht das Hauptproblem bei der Kompaktierung des Si-Pulvers darstellt. Vielmehr ist das Hauptproblem die hohe Stabilität und Elastizität der Primärpartikelcluster, die durch die Zusätze nicht gemindert werden konnten. Dass die Komprimierung der Lückenluft nicht die Hauptursache für die Qualitätsmängel der Si-Kompaktate darstellt, zeigt auch die folgende Überschlagsrechnung (s. Formel 1) zum Druckanstieg in den Presslingsporen unter der Annahme, dass sämtliche Lückenluft eingesperrt bleibt. Da ein beachtlicher Anteil der Lückenluft im Verlauf des Verdichtungsprozesses entweicht, ist der reale, dem Pressstempel entgegenstehende Gasdruckwiderstand noch viel kleiner.

$$p_p = \left( \frac{m \cdot \varepsilon_p}{\rho_p} \cdot p_u \cdot \rho_{rein} \right) / \left( \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h_{pmax} \cdot \rho_{rein} - m \right) \quad \text{Formel 1}$$

(mit:  $p_p$ = Porengasdruck des Presslings,  $p_u$ = Umgebungsdruck,  $\varepsilon_p$ = Porenvolumen des Presslings,  $\rho_{rein}$ = Reindichte,  $\rho_p$ = Rohdichte des Presslings,  $m$ = Masse,  $d$ = Presslingsdurchmesser,  $h_{pmax}$ = Höhe des Presslings unter Maximallast).

**Tabelle 19: Berechnung der Luftkomprimierung im Pressling**

Rohdichte $\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität des Presslings $\varepsilon_p$ [%]	Porengasdruck im Pressling $p_p$ [MPa]	Pressdruck [MPa]
0,867	62,7	2,64	60
0,899	61,4	2,58	80
0,891	61,7	2,9	100
0,942	59,5	3,43	120
0,976	58,4	3,8	140

### Hochviskose Zusätze in Lösung

Primäres Kriterium für die Auswahl der hochviskosen Bindemittel, die eigene Bindekraft in das Partikelsystem einbringen können, ist die Möglichkeit ihrer vollständigen Entfernung nach der Kompaktierung, um die Anforderungen an die Reinheit des Si-Pulvers zu gewährleisten. Es wurden für die Untersuchungen Glycerin und Propandiol ausgewählt. Die ausgewählten Zusatzmittel sind alle löslich in Ethanol und lassen sich aus dem Kompaktat abdampfen.

Ziel:

- Austreiben der Lückenluft
- Verminderung der Clusterstabilität durch Partikelbeschichtung und Quelleffekte
- Wirkung als Gleitmittel im Lösungszustand
- Wirkung als Bindemittel im hochviskosen Zustand nach Entfernung des Lösungsmittels

### Anwendungsprozedur für Ethanol und Glycerin oder Propandiol-Lösung

#### 1.) Auflösung und Dispergierung des Si-Pulvers

Neben dem guten Benetzungsvermögen in Bezug auf das Si-Pulver besitzt Ethanol die Fähigkeit, die ausgewählten hochviskosen Zusätze zu lösen. Durch die Auflösung des hochviskosen Zusatzes im Ethanol wird seine gleichmäßige Verteilung zwischen den Partikeln des Si-Pulvers gewährleistet. Im nächsten Schritt wurde zur Ethanol-Bindemittel-Lösung das Si-Pulver beigemischt. Zur Homogenisierung der Suspension wurde Ultraschall eingesetzt. Der Ultraschall versetzt die Partikel des Si-Pulvers in Schwingung, was einerseits zur Entstehung der homogenen Suspension führt und andererseits die Auflösung der Partikelcluster bewirken kann, falls die Zusätze in der Lage sind, die Bindung zwischen den Einzelpartikeln zu lockern. Die Suspension wurde für 15 Minuten der Ultraschalleinwirkung ausgesetzt. Der nachfolgende Verfahrensschritt stellt die Entfernung des Ethanols bis auf einen kleinen Rest aus der Suspension mittels Destillation unter der Siedetemperatur des hochviskosen Binde-

mittels dar. Die Kontrolle des restlichen Ethanolanteils war durch das Abwiegen der durch die Destillation zurück gewonnenen Ethanolmenge möglich. Zusätzlich wurde der Restethanolgehalt mittels Schnellfeuchtebestimmer kontrolliert. Da die Destillation unter dem Siedepunkt des Bindemittels durchgeführt wurde, ist davon auszugehen, dass die Bindemittelphase im Si-Pulver komplett erhalten und homogen verteilt ist.

## 2.) Verpressung des Si-Pulvers im heißen Zustand

Analog zu den Versuchen mit niedrigviskosen Zusätzen wurde das nach der Destillation gewonnene, entlüftete Si-Pulver im kochend heißen Zustand verpresst. Die Dämpfe des siedenden Ethanols verhindern die Rückströmung der Luft in die Poren, während die hochviskose Bindemittelphase auf der Partikeloberfläche und in der Porosität des Partikelkollektivs erhalten bleibt. Dafür muss die Temperatur des Pulvers oberhalb des Siedepunktes von Ethanol und unterhalb des Siedepunktes vom hochviskosen Zusatz gehalten werden (Glycerin:  $78\text{ °C} < t\text{-Pulver} < 290\text{ °C}$ ; Propandiol:  $78\text{ °C} < t\text{-Pulver} < 188\text{ °C}$ ).

Die Pressverdichtung erfolgte bei einem Druck von 140 MPa. Die Einwaage in die Pressform betrug 15 g, die Pressdauer 5 s. Die Rohdichten der Presslinge mit Propandiolzusatz und Glycerinzusatz sind in der Abbildung 76 und Abbildung 77 dargestellt.

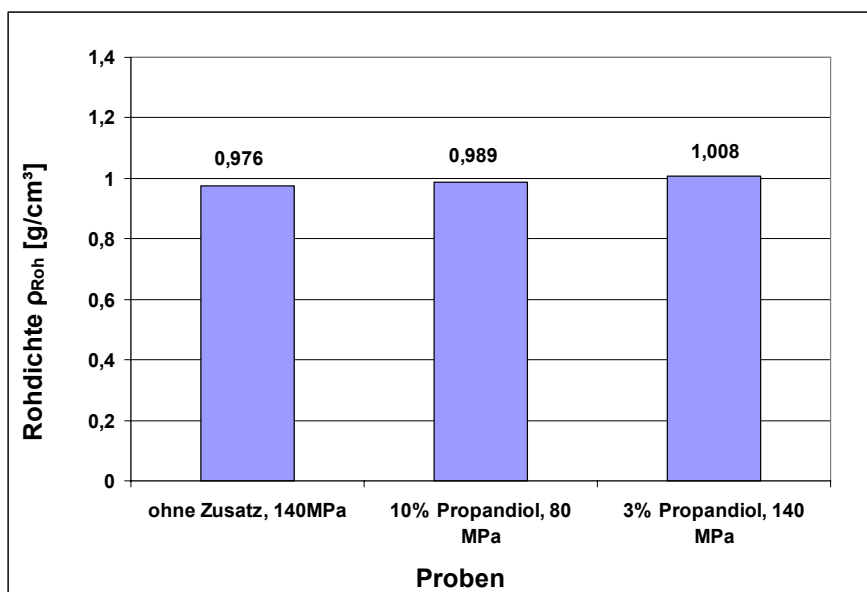
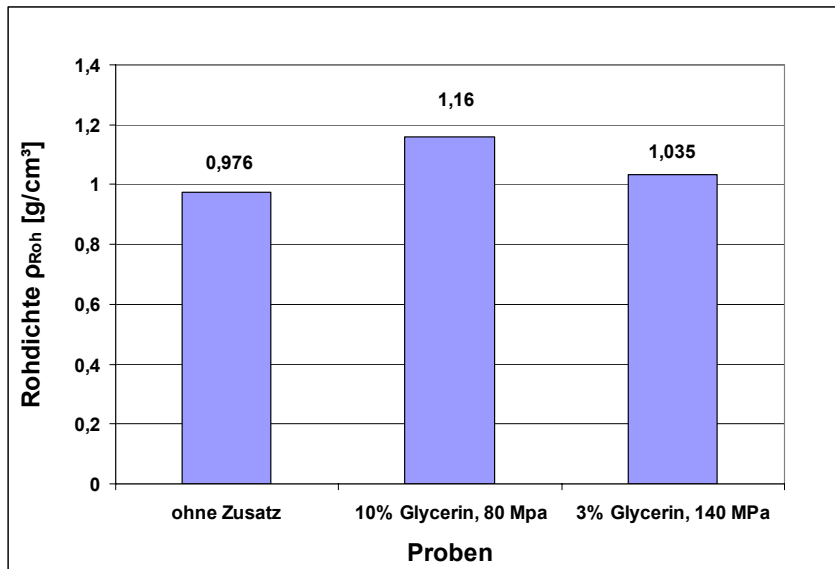


Abbildung 76: Rohdichten der Presslinge mit Propandiolzusatz



**Abbildung 77: Rohdichten der Presslinge mit Glycerinzusatz**

Die Anwendung der hochviskosen Zusätze ergibt eine signifikante Verbesserung der Presslingsqualität. Das ist wahrscheinlich sowohl auf die Schmierwirkung als auch auf die Bindewirkung der Zusätze zurückzuführen. Allerdings sind die Aufwendungen dieser Maßnahme im Vergleich zum Effekt zu groß. Eine signifikante Zerstörung bzw. Schwächung der Si-Partikelcluster ist mit diesen Zusätzen offensichtlich nicht gelungen, was aus den maximalen Rohdichtewerten von knapp über 1 g/cm<sup>3</sup> geschlossen werden kann.

### Hochviskose Zusätze im Knetwerk

Der Eintrag eines hochviskosen Bindemittels in Lösung ist aufwändig, aber eine sichere Methode für die schnelle Verteilung auf der Partikeloberfläche und an die Kontaktpunkte der Partikel bzw. Partikelcluster. Eine alternative Verfahrensweise wäre das Einkneten des Bindemittels bei erhöhten Temperaturen in einem knetend wirkenden Mischer. Allerdings kann man unter diesen Bedingungen keine gleichmäßige und vollständige Partikelbeschichtung wie im vorgenannten Fall erreichen. Denkbar ist eine Umhüllung der allerdings nur wenig festen Sekundärkörner des Si-Pulvers und Primärpartikelcluster, so dass der Zusatz im Sinne eines Matrixbindemittels für die Körner wirksam werden kann. Ein Kriterium für die Bindemittelauswahl ist die Benetzbarkeit der Oberfläche der Si-Partikel. Dieses primäre Kriterium wird von Paraffin und Montanwachs erfüllt. Im geschmolzenen Zustand können die beiden Zusätze das Si-Pulver gut beschichten.

Ziel der Zusatzanwendung:

- Wirkung als Gleitmittel im warmen Zustand
- Wirkung als Bindemittel im hochviskosen Zustand nach Abkühlung
- Zerstörung bzw. Schwächung der Si-Partikelcluster durch Partikelbeschichtung und knetende Beanspruchung

## Anwendungsprozedur Paraffin und Montanwachs:

### 1.) Heißvermischung des Si-Pulvers im Doppel-Z-Mischer

Um die optimale Verteilung des Bindemittels im Siliciumpulver zu gewährleisten, wurden die Raspeln von einem Paraffinblock bzw. Bruchstücke von einem Montanwachsblock mit Hilfe einer Messermühle fein zerkleinert. Schließlich wurden die Mischungskomponenten gemäß vorgegebenen Anteilen in den vorgewärmten Doppel-Z-Mischer eingegeben. Der Doppel-Z-Mischer wurde auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen Zusatzes vorgewärmt (Paraffin ca. 70 °C, Montanwachs ca. 85 °C). Durch die knetende Beanspruchung verteilt sich das schmelzende Zusatzmittel optisch gleichmäßig unter die Partikel des Siliciumpulvers. Die Mischung wurde für 10 min der knetenden Beanspruchung im beheizten Z-Mischer ausgesetzt.

### 2.) Verpressung des Si-Pulvers im heißen Zustand

Die Mischung wurde im heißen Zustand verpresst, um die vorzeitige Erstarrung des Zusatzmittels zu vermeiden. Die Rohdichten der Presslinge mit Paraffin und Propandiol sind in der Abbildung 84 dargestellt. Die Pressverdichtung erfolgte bei einem Druck von 140 MPa. Die Einwaage in die Pressform betrug 15 g, die Pressdauer 5 s. Durch den Eintrag der Bindemittel Paraffin und Montanwachs in das Si-Pulver unter knetender Beanspruchung in einem Doppel-Z-Mischer wird eine signifikante Verbesserung der Presslingsqualität im Hinblick auf Brüchigkeit und Rohdichte erreicht. Mit Rohdichtewerten von knapp über 1,0 g/cm<sup>3</sup> wird allerdings kein Durchbruch in der Qualitätsverbesserung erreicht, wenn die theoretischen Packungsdichten als Maßstab angelegt werden. Außerdem ist einzuschätzen, dass der Qualitätsfortschritt mit einem unverhältnismäßig hohen Aufwand verbunden ist.

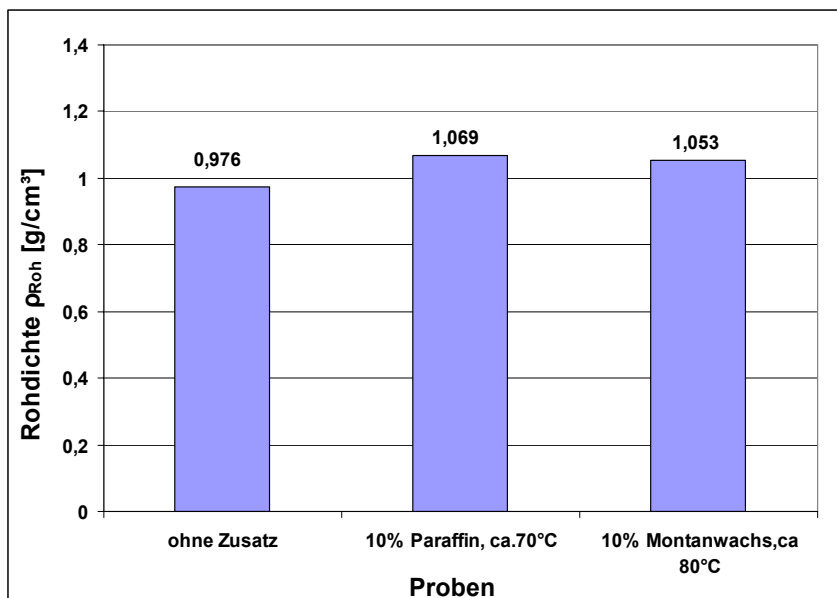


Abbildung 78: Rohdichten der Presslinge mit Paraffin und Montanwachs

Der hohe Bindemittelanteil von 10 % ist nicht nur aus wirtschaftlicher Sicht kritisch zu betrachten, sondern auch unter dem Aspekt der stofflichen Reinheit des Si-Kompaktates, die

eine weitgehende Entfernung des Bindemittels vor dem Einsatz der Kompaktate oder während des Einsatzes der Kompaktate in den Schmelzprozess voraussetzt.

**Fazit:** Die Methoden zur Qualitätsverbesserung durch Bindemittelzusätze ist im industriellen Maßstab nicht praktikabel und wirtschaftlich nicht sinnvoll.

### **Berührungslose Aktivierung**

Die Pressversuche mit dem intensiv zerkleinerten Si-Pulver haben die Wirksamkeit der Aktivierungsmahlung nachgewiesen. Die mechanische Aktivierung des Si-Pulvers in der Scheibenschwingmühle führt zur Kollabierung der hochelastischen hohlkugelähnlichen Primärpartikelcluster und zur Verminderung des Lückenluftvolumens innerhalb der Pulverschüttung, was eine deutliche Verringerung der elastischen Rückexpansion zur Folge hat. Die Mahlungsaktivierung erweist sich aber wegen des hohen metallischen Abriebs von den Mahlelementen als nicht praktikabel, da für die Weiterverarbeitung das Si-Pulver einen sehr hohen Reinheitsgrad besitzen muss. Ziel der Untersuchungen ist, eine Reihe von Beanspruchungsmethoden zu testen, bei denen keine zusätzliche Verunreinigung des Si-Pulvers durch Abriebbildung zustande kommt.

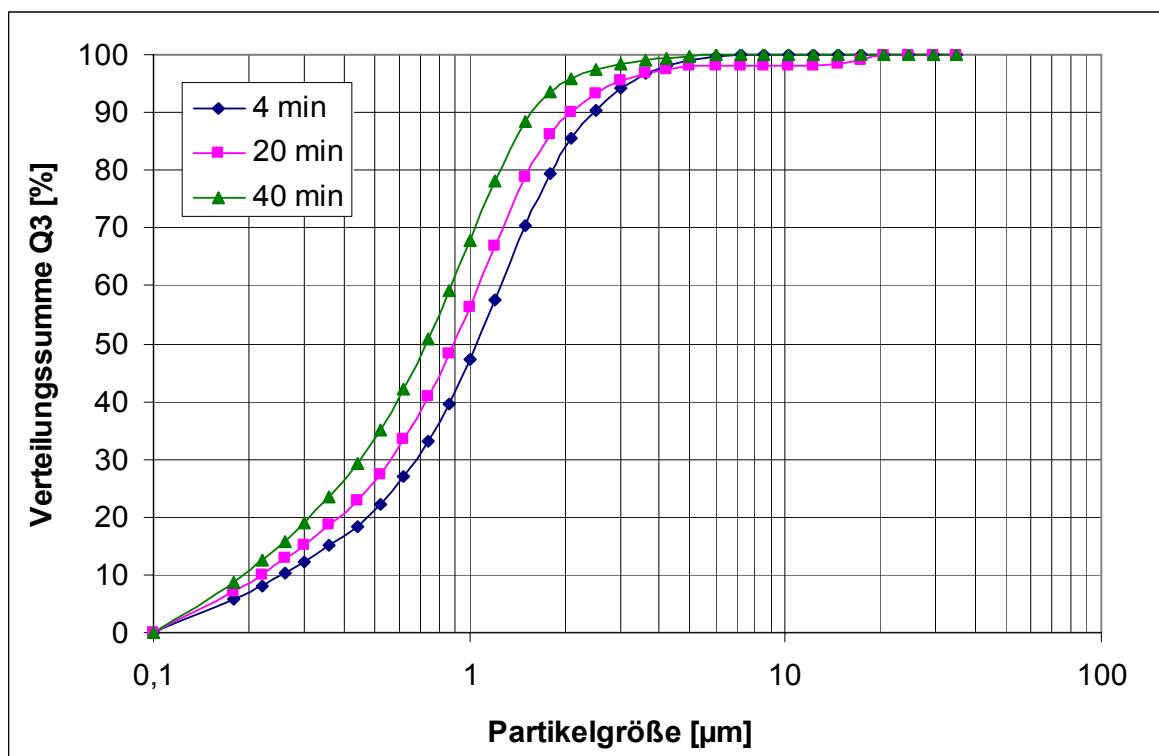
### **Ultraschall**

Eine interessante Möglichkeit der berührungslosen mechanischen Aktivierung des Si-Pulvers stellt die Beanspruchung mit Ultraschall dar. Die Ultraschall-Homogenisatoren erzeugen Hochleistungslautschall mit hohen Intensitäten und Ultraschall-Amplituden, die über Arbeitswerkzeuge (Sonotroden) in flüssige Medien übertragen werden. Ein HF-Generator transformiert die aufgenommene Netzenergie (Netzfrequenz 50 Hz bzw. 60 Hz) in eine Hochfrequenzenergie mit einer Frequenz von 20 kHz. Somit wird diese Hochfrequenzenergie in mechanische Energie umgesetzt. An der Sonotroden spitze entstehen mechanische Auslenkungen mit der Frequenz  $f$  von 20 kHz, die als Ultraschall-Wellen in das Medium übertragen werden. In den Versuchen betrug die Ultraschallamplitude 50 %. Das Si-Pulver wurde mit ethoxyliertem Alkylphenol WON100 (0,1 %) benetzt und anschließend mit TNPP (Natriumpyrophosphat neutral) mit Konzentration 1 g/l aufgefüllt und gemessen. Für die Versuche wurde eine Musterpulversorte eingesetzt, deren Silanvolumenstrom bei der Herstellung im Free Space Reactor (FSR)  $5 \text{ m}^3/\text{h}$  betrug. Die Beanspruchungsdauer wurde zwischen 4 und 40 Minuten variiert. Um den Zerkleinerungseffekt begutachten zu können, wurde anschließend die Laserbeugungskorngrößenanalyse durchgeführt. Die Veränderung der  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  Werte in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer ist in der Tabelle 20 dargestellt.



**Tabelle 20: Abhängigkeit der  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  Werte des Si-Pulvers von der Aktivierungsdauer mit Ultraschall**

Aktivierungsdauer [min]	$d_{10}$ -Wert [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ -Wert [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ -Wert [ $\mu\text{m}$ ]
4	0,26	1,05	2,47
20	0,22	0,89	2,05
40	0,19	0,73	1,59



**Abbildung 79: Laserbeugungsanalyse einer Musterpulversorte nach Ultraschallaktivierung**

Aus den Korngrößenparametern ist ersichtlich, dass die berührungslose Beanspruchung mittels Ultraschall keine tief greifende Zerkleinerung der Partikelcluster bis auf die Primärpartikelgröße bewirkte. Die Primärpartikelgröße bei dem untersuchten Pulver 006-P liegt im Bereich zwischen 100 bis 300 nm. Für die Ultraschallaktivierung des Pulvers ist die Verwendung einer Flüssigkeit notwendig. Auf Grund der hohen Reinheitsanforderungen müsste das Aktivierungsmedium rückstandsfrei entfernbar sein.

### Tiefe Temperaturen

Zur Untersuchung des Einflusses einer Schockabkühlung auf das Kompaktierverhalten wurde das Si-Pulvers in flüssigen Stickstoff ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) getaucht (s. Tabelle 21). Es war beab-

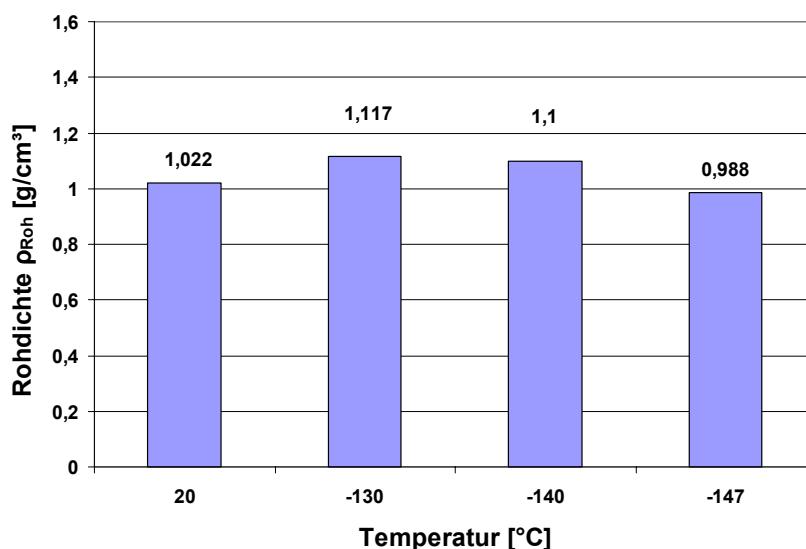
sichtigt, durch die Schockabkühlung eine Kaltversprödung des Siliciums hervorzurufen und damit die Stabilität der Primärpartikelcluster herabzusetzen. Die Effektivität der Wärmeleitung innerhalb der Pulverschüttung und die Wärmeausleitung aus dieser sind auf Grund der nur vorhandenen Punktkontakte zwischen den Partikeln sowie zwischen den Partikeln und der Wand des Reagenzgefäßes ziemlich niedrig. Das macht eine hohe Einwirkzeit erforderlich. Der Wärmetransport ist dagegen beim Granulat aufgrund der viel höheren Packungsdichte der Partikel viel effektiver. Außerdem ermöglicht der Einsatz von Granulat einen direkten Kontakt mit flüssigem Stickstoff. Die Schockabkühlung erfolgt dabei innerhalb kürzester Zeit.

#### Anwendungsprozedur für Si-Kompaktat:

- Einfüllen des Si-Granulats (0-4 mm) in ein Reagenzgefäß und N<sub>2</sub>(l) -Zugabe
- Abdampfen des in der Porosität des Granulats befindlichen flüssigen Stickstoffs zur Vermeidung seiner explosionsartigen Ausdehnung in der Pressform infolge des Kontakts mit dem wärmeren Presswerkzeug bei der Pressverdichtung
- Verpressen des tiefgekühlten Si-Granulats in der hydraulischen Stempelpresse.

**Tabelle 21: Einflussparameter der Verpressung von gekühltem Si-Granulat**

Pressdruck [MPa]	T-Granulat [°C]	Einwaage [g]	Pressdauer [s]
140	-130	3,9	5
140	-140	30	5
140	-147	9,1	5



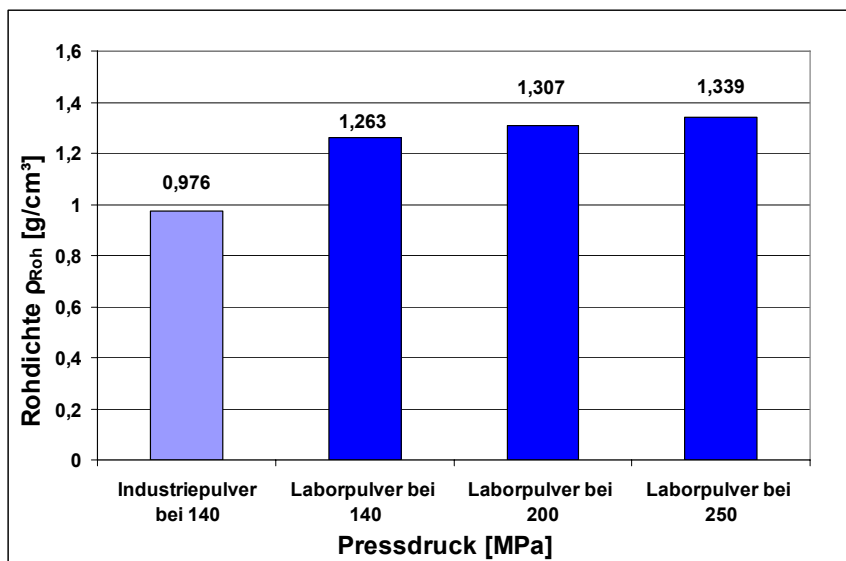
**Abbildung 80: Rohdichten der Presslinge nach Schockabkühlung mit flüssigem Stickstoff**

Für die Untersuchung des Einflusses der Masse der Probe auf die Durchkühlung wurde die Einwaage in das Reagenzgefäß bzw. die Pressform variiert. Durch die Schockkühlung des

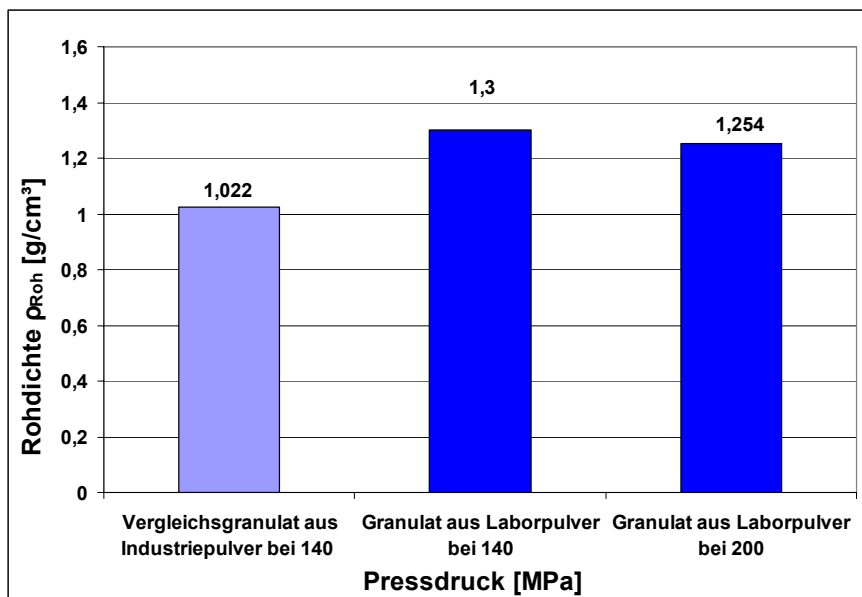
Granulates mit flüssigem Stickstoff konnte ein geringfügiger Anstieg der Rohdichte registriert werden (s. Abbildung 80). Mit großer Wahrscheinlichkeit haben durch Kaltversprödung mehr Bruchvorgänge in den Clustern bei der Pressverdichtung stattgefunden. Der Effekt ist aber angesichts des Aufwandes zu gering. Die Methode ist nicht praktikabel.

### Pressversuche mit einer unter Laborbedingungen hergestellten Pulversorte

Um die Erkenntnisse zum Einfluss der Si-Pulverqualität auf das Kompaktierergebnis zu erweitern, wurde ein unter Laborbedingungen erzeugtes Si-Pulver in die Untersuchungen einbezogen, dessen Primärpartikel deutlich größer waren im Vergleich zu den bislang verwendeten Industripulvern. Die Herstellungsbedingungen unterscheiden sich deutlich (z.B. größere Verweilzeit). Auf Grund der größeren Primärpartikel sind die Kontaktstellen zwischen den einzelnen Partikeln innerhalb der Primärpartikelcluster in der Anzahl weniger und in der flächenmäßigen Ausprägung größer, was eine effektivere Kraffeinleitung in das Pulvergemenge bei der Pressverdichtung ermöglicht. Als Folge sind mehr Bruchvorgänge sowohl bei den Primärpartikeln als auch bei den Clustern zu erwarten. Bei den Versuchen mit Laborpulver betrug die Einwaage in die Pressform 15 g. Daraus resultierte eine Presslingsstärke von ca. 5 mm. Die Pressdauer lag bei 5 s. Die Durchführung der Versuche erfolgte bei Raumtemperatur. Die Rohdichten der Presslinge aus Laborpulver sind in der Abbildung 81 zu sehen.



**Abbildung 81: Rohdichten der Presslinge aus Laborpulver**



**Abbildung 82: Rohdichten der Presslinge aus Laborgranulat**

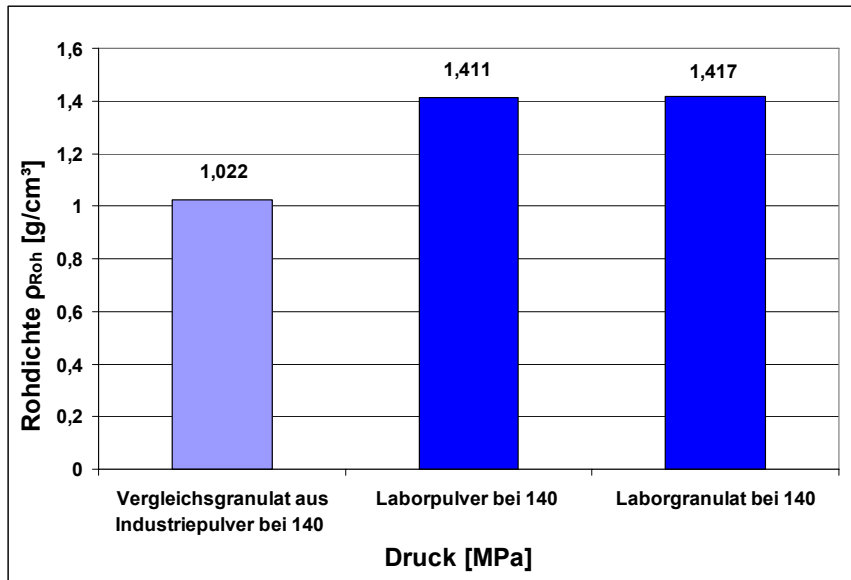
Die größeren Primärpartikel und die dichteren Primärpartikelcluster beim Laborpulver verbessern die Nutzbarkeit höherer Presskräfte und führen aufgrund ihrer besseren Kompaktiereigenschaften in Summe zu einer gegenüber dem industriell hergestellten Pulver deutlich gesteigerten Kompaktatrohddichte. Das Rohdichteniveau der Presslinge aus dem Laborpulver von 1,26-1,34 g/cm<sup>3</sup> liegt schon sehr nahe am theoretischen Dichtegrad für die kubisch raumzentrierte Packung. Dieses Versuchsergebnis zeigt recht eindrucksvoll die Möglichkeit, über die Herstellungsbedingungen für das Si-Pulver positiven Einfluss auf die Kompaktierbarkeit nehmen zu können. Die Kompaktatstabilität ist aber immer noch nicht zufriedenstellend, weil wegen der elastischen Rückexpansion auch aus dem Laborpulver nur Presslingsbruchstücke entstehen. Auch bei dem Laborpulver wurde die Methode der Vorgranulierung getestet. Wegen der bereits erhöhten Schüttdichte des Laborpulvers erbringt dessen Vorgranulierung jedoch keinen signifikanten Fortschritt für die Kompaktatqualität. Die größeren Primärpartikel des Laborpulvers steigern auch den Effekt der mechanischen Aktivierung aufgrund der besseren Kraffteinleitung durch die großflächigen Kontaktstellen zwischen den Primärpartikeln. Die Rohdichten der Presslinge aus granuliertem Laborpulver können der Abbildung 82 entnommen werden.

**Tabelle 22: Einflussparameter der Versuchsreihe mechanische Aktivierung des Laborpulvers**

Druck [MPa]	Aktivierung [s]	Einwaage [g]	Pressdauer [s]
140	60	30	5

Durch die mechanische Aktivierung des Si-Laborpulvers mittels Scheibenschwingmühle steigt die Rohdichte der Presslinge auf ein Niveau von 1,41-1,42 g/cm<sup>3</sup> an. Damit nähert sich der Dichtegrad dem theoretischen für die kubisch flächenzentrierte Packung an (74 %, Dichte = 1,52 g/cm<sup>3</sup>). Die Rohdichten der Presslinge aus mechanisch aktiviertem Labor-

pulver können der Abbildung 83 entnommen werden. Abgesehen von der erreichbaren Presslingsrohichte zeigt das Si-Laborpulver gegenüber den industriell hergestellten Laborpulvern ein nahezu analoges Kompaktierverhalten. Das Hauptproblem bei all diesen Pulvern ist die Primärpartikelclusterstruktur, die eine hohe elastische Rückexpansion nach sich zieht, in deren Folge die Presslinge beim Ausstoßen aus der Pressform zersplittern.



**Abbildung 83: Rohdichten der Presslinge aus mechanisch aktiviertem und anschließend granuliertem Laborpulver**

### Optimierung der Vorgranulierungsparameter

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Kompaktierprozesses für Si-Pulver stellt die Vorgranulierung dar. Die Vorgranulierung benötigt keine Zusatzstoffe, so dass die Anforderung an die Reinheit des Pulvers eingehalten werden kann. Die bereits durchgeführten Untersuchungen haben den positiven Einfluss der Vorgranulierung auf der Basis einer zwei-stufigen Verdichtung nachgewiesen. Es war deshalb zu prüfen, ob durch mehrstufige Verdichtung im Rahmen der Granulatherstellung die Rohdichte und die Festigkeit der Kompaktate noch weiter steigerbar sind. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob durch Anpassung der Korngrößenverteilung an die Fullerkurve für das durch Vorgranulierung hergestellte Si-Granulat ein Fortschritt im Kompaktierergebnis erzielt werden kann.

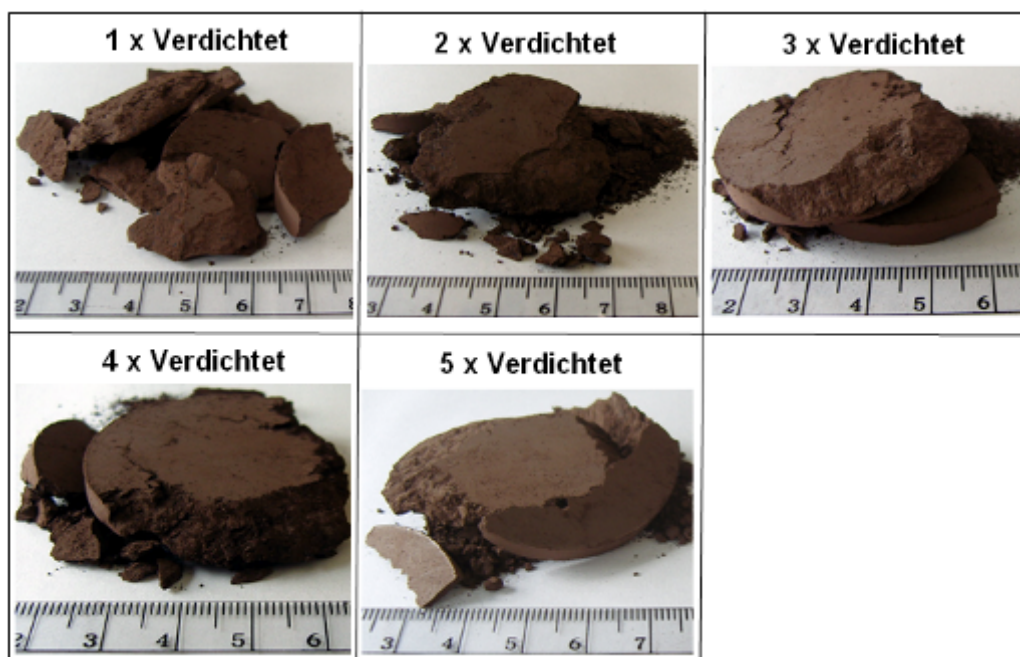
### **Vorgranulierung durch Mehrfachverdichtung**

Neben der Kompaktatqualität sollte der Einfluss der mehrstufigen Verdichtung auf die Parameter elastische Rückexpansion, Verdichtungsverhältnis, Verdichtungsarbeit und Verdichtungseffektivität des Kompaktierprozesses untersucht werden. Die Anzahl der Verdichtungsstufen wurde von 1 bis 5 variiert:

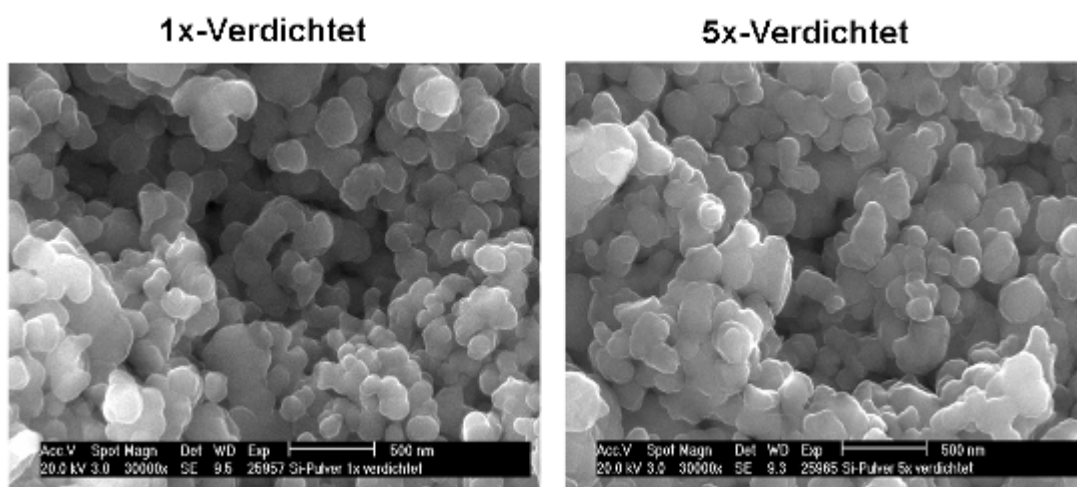
**1. Verdichtungsstufe:** Verpressung des Si-Pulvers ohne Vorgranulierung

**2. Verdichtungsstufe:** Erzeugung von Granulat aus Presslingen der ersten Verdichtungsstufe. Verpressung des Granulates in der zweiten Verdichtungsstufe.

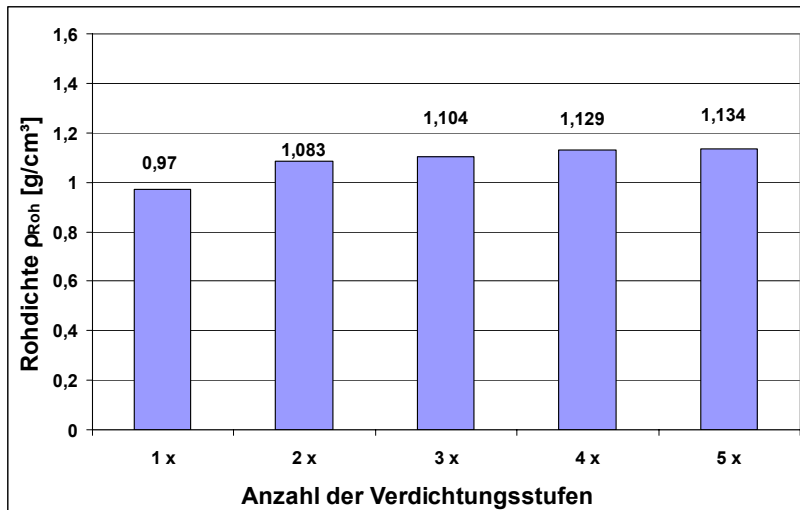
**3. – 5. Verdichtungsstufe:** Erzeugung und Verpressung von Granulat aus Presslingen der 2. - 4. Verdichtungsstufe. Das Granulat wurde jeweils durch schonende Zerkleinerung der Presslinge in einer Scheibenmühle unter Einleitung geringer Zerkleinerungskräfte erzeugt. Es hatte eine Körnung von 0 bis 4 mm. Die Mehrfachverdichtung wurde bei einem Druck von jeweils 140 MPa durchgeführt. Die Einwaage in die Pressform betrug 15 g, die daraus resultierende Presslingsdicke ca. 5 - 7 mm. Die Pressdauer betrug 5 s. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch die Mehrfachverdichtung wird die Brüchigkeit der Kompaktate deutlich unterdrückt. Der visuelle Eindruck der REM-Aufnahmen (Abbildung 85, S.118) bestätigt die Zunahme des Dichtegrades.



**Abbildung 84: Charakteristisches Bild der Presslinge in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungsstufen**



**Abbildung 85: REM-Aufnahmen von Presslingen nach 1x- und 5x Verdichtung**



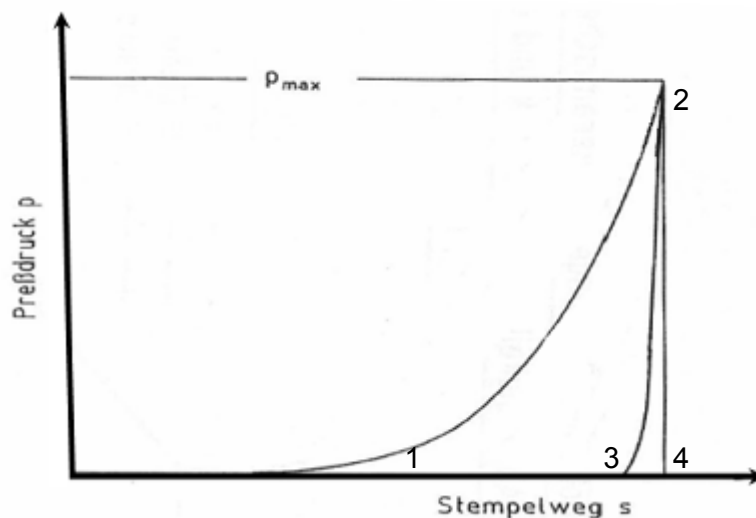
**Abbildung 86: Rohdichten der Presslinge nach der Mehrfachverdichtung**

Die Rohdichten der Presslinge in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungsstufen können Abbildung 86, S. 119 entnommen werden. Für die Beurteilung des Kompaktierprozesses wurden bei allen Verdichtungsschritten die Pressdruck-Weg-Diagramme aufgenommen. Mit Hilfe der Pressdruck-Weg-Diagramme kann das Verdichtungsverhalten des Si-Pulvers umfassend charakterisiert werden. Es können solche charakteristischen Merkmale der Pressverdichtung, wie elastische Rückexpansion des Pressgutes, geleistete irreversible Verdichtungsarbeit, geleistete reversible Verdichtungsarbeit und andere Parameter, bestimmt werden. In der Abbildung 87 ist der schematische Verlauf eines Pressdruck-Weg-Diagramms dargestellt.

Positionen 1-2 : Pressgutverdichtung bis zum maximalen Pressdruck

Positionen 2-3: elastische Rückexpansion des Pressgutes

Position 4: maximaler Stempelhub

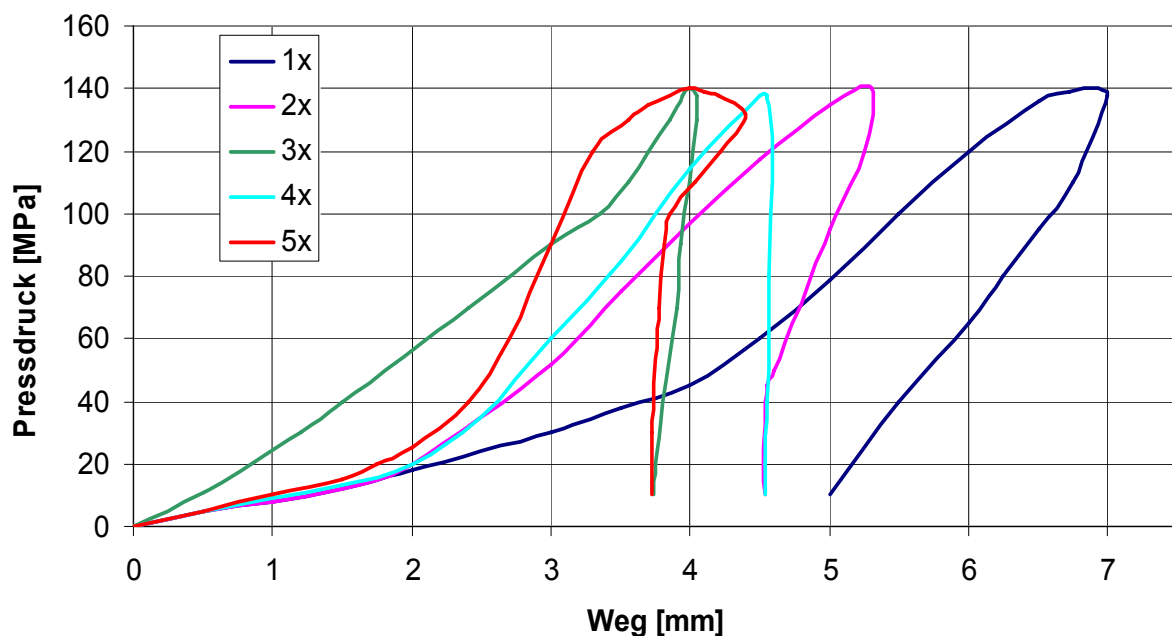


**Abbildung 87: Pressdruck-Weg-Diagramm**



## Elastische Rückexpansion

Die Fläche unter der Kurve entlang Pos. 1,2,3 entspricht der geleisteten irreversiblen Verdichtungsarbeit. Die Fläche unter der Kurve entlang der Pos. 3,2,4 entspricht der geleisteten reversiblen Verdichtungsarbeit und ist ein Maß für die elastische Rückexpansion. Die für jede Verdichtungsstufe aufgenommenen p-s-Kurven sind in der Abbildung 88 dargestellt und können so leicht miteinander verglichen werden. Aus dem Vergleich dieser Kurvenverläufe ist ersichtlich, dass die Druckerhöhungsphase bei 1x-Verdichtung viel länger ist als bei 5x-Verdichtung. Das hängt damit zusammen, dass bei 1x-Verdichtung das Si-Pulver mit seiner sehr lockeren Schüttung in die Pressform eingesetzt wird. Das Kompressionsverhältnis ist deshalb bei der ersten Verdichtung im Vergleich zu den nachfolgenden Verdichtungsstufen höher. Im Gegensatz zum ersten Verdichtungsprozess erfolgen alle nachfolgenden Verdichtungsprozesse mit Granulat. Da das Granulat eine höhere Packungsdichte besitzt resultieren kleinere Kompressionsverhältnisse bei steilerem Anstieg des Pressdruckes.



**Abbildung 88: Pressdruck-Weg-Verläufe in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungsprozesse**

Aus dem Vergleich der Kurvenverläufe ist des Weiteren ersichtlich, dass mit zunehmender Anzahl der Verdichtungsprozesse die elastische Rückexpansion deutlich abnimmt. Die Fläche unter den Kurven entlang der Positionen 3,2,4 wird mit steigender Verdichtungsanzahl kleiner. Als Maß für die elastische Rückexpansion dient auch der Koeffizient

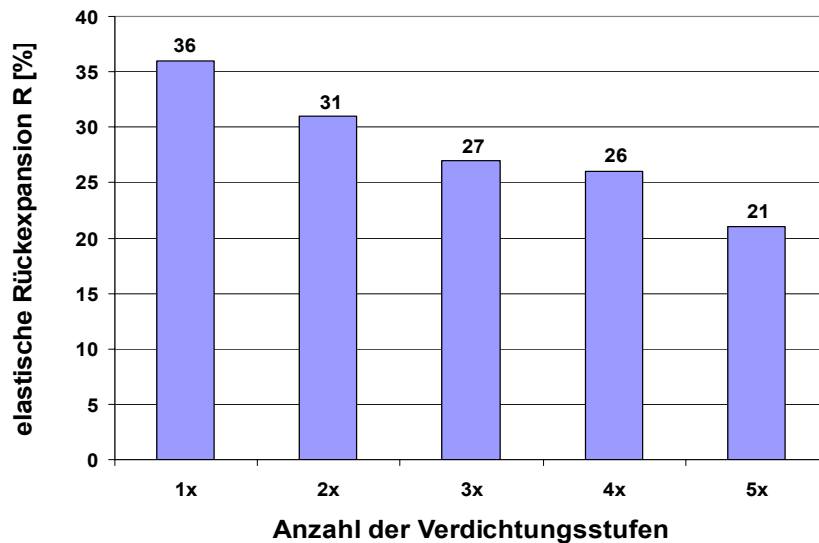
$$R = \frac{h_p - h_{P_{max}}}{h_{P_{max}}} * 100 \text{ in } [\%] \quad \text{Formel 2}$$

(mit: R= elastische Rückexpansion,  $h_p$ = Presslingshöhe,  $h_{P_{max}}$ = Höhe Pressling bei Maximallast)

Die auf der Basis des Koeffizienten R berechnete elastische Rückexpansion schwankt im Bereich zwischen 36 % bei der ersten Verdichtungsstufe und 21 % bei der fünften



Verdichtungsstufe (Abbildung 88) und bleibt damit auch unter der Bedingung der Mehrfachverdichtung noch sehr hoch.

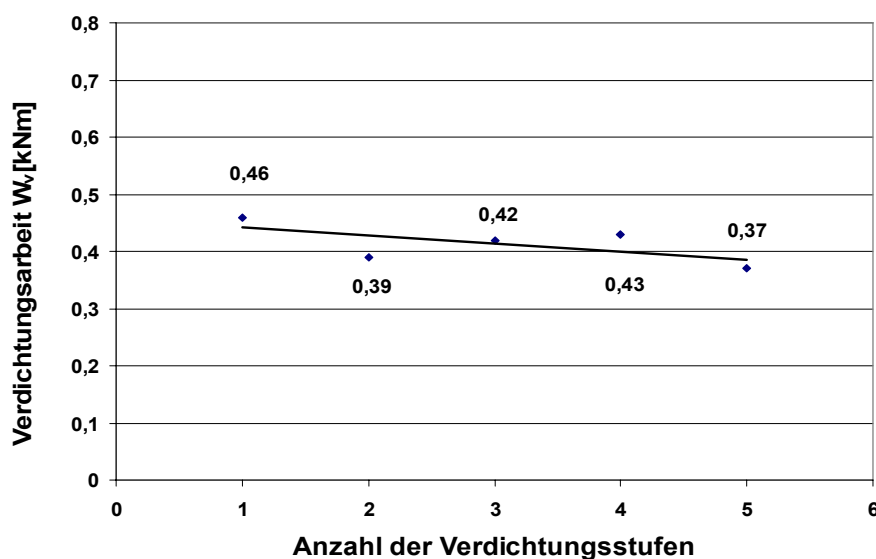


**Abbildung 89: Elastische Rückexpansion der Presslinge in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungsvorgänge**

### Verdichtungsarbeit

Die durch numerisches Parametrieren aus den p-s-Diagrammen berechnete irreversible Verdichtungsarbeit ist in der Abbildung 90 grafisch dargestellt. Mit fortschreitender Vorverdichtung des Si-Pulvers nehmen die Werte dieser Größe logischerweise ab. Das kann man deutlich an der Trendlinie erkennen.

**Fazit:** In der Praxis ist somit eine effektive einstufige Vorverdichtung ausreichend



**Abbildung 90: Verdichtungsarbeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungsstufen**

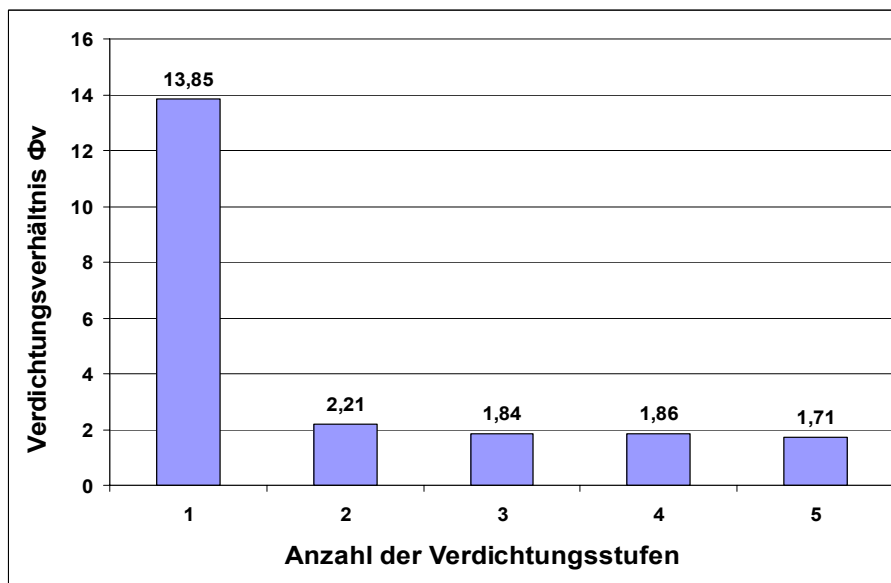
## Verdichtungsverhältnis

Das Verdichtungsverhältnis ist ein wichtiger Parameter zur Auslegung von Walzenpressen mit Zwangseinspeisung. Aus dieser Kenngröße resultiert der erforderliche Walzendurchmesser bei gegebenem Guteinzugswinkel bzw. die von der Stopfschnecke zu leistende Verdichtungsarbeit. Zur Bestimmung des Verdichtungsverhältnisses wurde für jede Verdichtungsstufe die Rohdichte des Presslings auf die Schüttdichte des zur Herstellung dieses Presslings eingesetzten Schüttgutes (Pulver oder Granulat) bezogen.

$$\Phi_V = \frac{\rho_{roh,B}}{\rho_{Schütt,P}}$$

Formel 3

(mit:  $\Phi_V$ = Verdichtungsverhältnis,  $\rho_{Roh}$ = Rohdichte,  $\rho_{Schütt}$ = Schüttdichte)



**Abbildung 91: Das Verdichtungsverhältnis in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungs Vorgänge**

Es ist festzustellen, dass sich das Verdichtungsverhältnis mit jeder weiteren Verdichtungsstufe verkleinert (s. Abbildung 91). Den größten Sprung gibt es beim Übergang von der ersten zur zweiten Verdichtungsstufe, wobei das Verdichtungsverhältnis von 13,85 auf 2,21 absinkt. Weil das Granulat im Vergleich zum Si-Pulver (Schüttdichte  $0,07 \text{ g/cm}^3$ ) eine viel größere Schüttdichte hat (s. Abbildung 92, S. 123), liegen die Werte für das Verdichtungsverhältnis bei den Verdichtungsstufen 2-5 deutlich niedriger.

## Verdichtungseffektivität

Bei der Bestimmung der Verdichtungseffektivität wird das Verdichtungsverhältnis für jede Verdichtungsstufe auf die bei der Verdichtung in dieser Stufe verrichtete Verdichtungsarbeit bezogen. Die Verdichtungsarbeit wird durch Integration der Pressdruck - Stempelweg - Diagramme ermittelt. Die Verdichtungseffektivität verhält sich im Trend analog zum Verdichtungsverhältnis in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungs Vorgänge. Bei der ersten Verdichtungsstufe ist die Verdichtungseffektivität am größten ( $30,1 \text{ kNm}^{-1}$ ).

$$\varphi_B = \frac{\Phi_V}{W_V}$$

Formel 4

(mit:  $\varphi_B$ = Verdichtungseffektivität,  $\Phi_V$ = Verdichtungsverhältnis,  $W_V$ = Verdichtungsarbeit)

Mit jeder weiteren Verdichtungsstufe verringert sich die Verdichtungseffektivität aufgrund des kleiner werdenden Verdichtungsverhältnisses (Abbildung 93). Mit dem Kennwert Verdichtungseffektivität wird das Nutzen-Aufwand-Verhältnis gebildet, das den Kompaktierprozess unter Berücksichtigung der Ausgangsschüttdichte des Pressgutes bewertet. Diese Kenngröße eignet sich somit für die Festlegung eines Rankings beim Vergleich verschiedener Si-Pulver im Hinblick auf die Effektivität des Kompaktierprozesses.

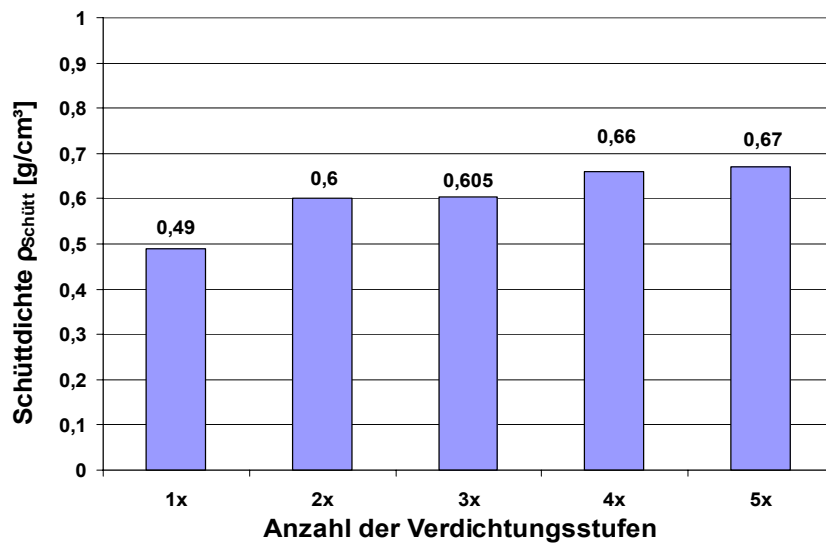


Abbildung 92: Schüttdichte des Granulats in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungsstufen

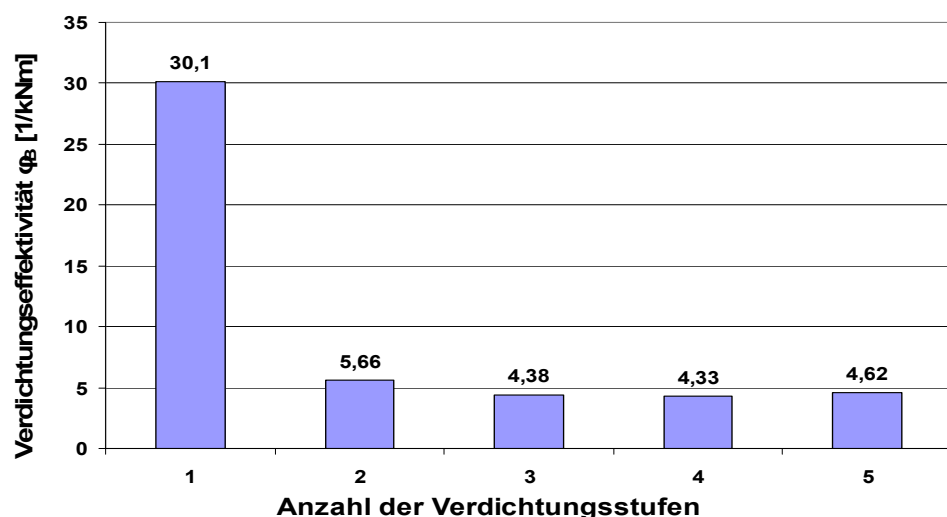


Abbildung 93: Verdichtungseffektivität in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungs Vorgänge

## Kompressionsverhältnis

Die Kennziffer Kompressionsverhältnis ist dem Verdichtungsverhältnis verwandt. Bei der Bestimmung des Kompressionsverhältnisses wird für jede Verdichtungsstufe die Schütthöhe des eingesetzten Pressgutes in der Pressform auf die Höhe des dazugehörigen Presslings unter maximalem Pressdruck bezogen. Das Kompressionsverhältnis verringert sich mit steigender Anzahl der Verdichtungsstufen aufgrund der immer kleiner werdenden Schütthöhe des Granulats in der Pressform bei gleich bleibender Einwaage (Abbildung 94).

$$K = \frac{h_{\text{Schütt}}}{h_{\text{Pmax}}} \quad \text{Formel 5}$$

(mit:  $K$  = Kompressionsverhältnis,  $h_{\text{Schütt}}$  = Schütthöhe der Probe in der Pressform,  $h_{\text{Pmax}}$  = Presslingshöhe bei Maximallast)

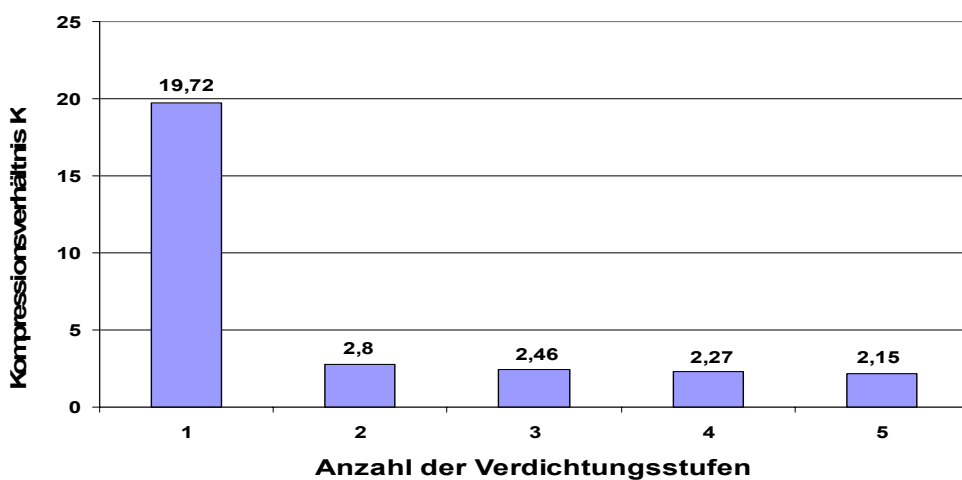


Abbildung 94: Kompressionsverhältnis in Abhängigkeit von der Verdichtungsanzahl

## Anpassung der Granulatschüttung an die Fullerkurve

Die Fullerkurve stellt eine ideale Abstufung der Korngröße dar, die die größtmögliche Dichte einer Schüttung durch das Ausfüllen der Lücken zwischen großen Partikeln mit Feinkorn ermöglicht.

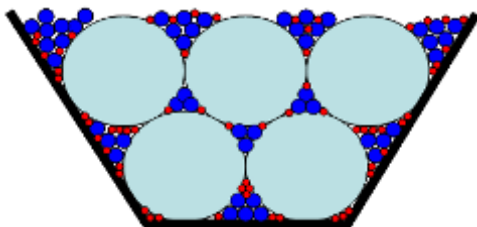


Abbildung 95: Steigerung der Dichte der Schüttung durch Ausfüllen der Lücken mit Feinkorn

Das Konzept der dichtesten Packung des Pressgutes sollte am Beispiel des Verfahrens der Vorgranulierung überprüft werden. Wenn Granulat mit einer höheren Schüttdichte verpresst wird, müsste das eine sehr positive Auswirkung auf das Kompaktierergebnis für das Reinstsilicium haben. Für die Pressversuche wurde Granulat der Krönung 0 bis 4 mm verwendet.

Zur Anpassung an die Fullerkurve wurde das Granulat in 5 Kornklassen unterteilt: 0-0,5 mm; 0,5-1,25 mm; 1,25-2,5 mm; 2,5-3,15 mm; 3,15-4 mm. Mit Hilfe der Formel, auf der die Fullerkurve basiert, lassen sich die optimalen Massenanteile der Kornklassen für die Anpassung an die Fullerkurve berechnen.

$$\text{Siebdurchgang} = \sqrt{\frac{\text{Sieböffnung}}{\text{Größtkorndurchmesser}}} * 100 \text{ in [\%]} \quad \text{Formel 6}$$

**Tabelle 23: Massenanteile der Granulat Kornklassen**

Korngröße [mm]	0-0,5	0,5-1,25	1,25-2,5	2,5-3,15	3,14-4
Massenanteil [%]	35	20	24	9	12

Die Pressverdichtung erfolgte bei einem Druck von 140 MPa. Die Masse der Einwaage betrug 15 g, die Pressdauer 5 s. Der Pressversuch erfolgte bei Raumtemperatur. Der gemittelte Rohdichtewert der Presslinge liegt bei 1,016 g/cm<sup>3</sup>. Für die Rohdichte der Presslingsbruchstücke kann gegenüber der Verpressung von nicht angepasstem Granulat kein Fortschritt ausgewiesen werden.

### Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen hatten das Ziel, Bedingungen für die Pressverdichtung des Si-Pulvers zu erkunden, unter denen ohne und mit Anwendung von Zusätzen Kompaktate entstehen, die gegenüber der derzeitigen Praxis eine deutlich gesteigerte Rohdichte und Festigkeit haben. Maßnahmen:

- 1.) Pressdrucksteigerung
- 2.) Presstemperaturerhöhung
- 3.) Pressdauererlängerung
- 4.) gestuftes Pressregime

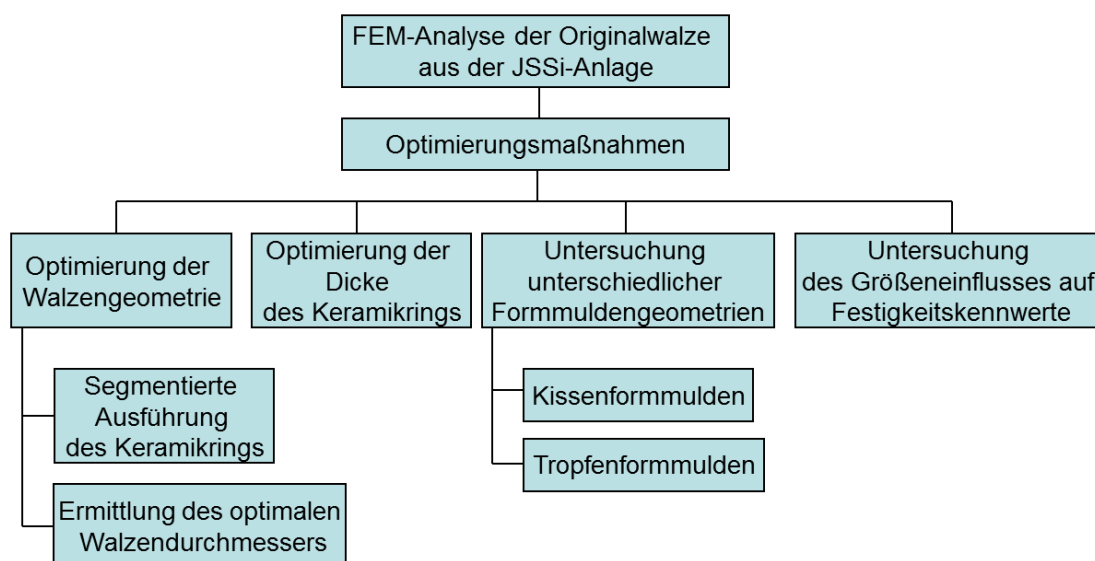
Die Maßnahmen erbrachten zwar alle einen signifikanten Fortschritt in der Kompaktatqualität, aber noch keinen Durchbruch, wenn man die theoretischen Packungsdichten für die Si-Primärpartikel als Maßstab nimmt. Die Ursache für diesen nur mäßigen Erfolg ist die Tatsache, dass mit diesen Maßnahmen keine ausreichende Auflösung bzw. Zerstörung der Primärpartikelcluster des Si-Pulvers möglich war. Gelungen ist dies nur unter den Bedingungen einer intensiven Vormahlung des Si-Pulvers in einer Scheibenschwingmühle. Infolge der hohen Intensität der Mahlkräfte in der Scheibenschwingmühle kollabieren nicht nur die Primärpartikelcluster, sondern es entsteht zugleich ein Material aus verdichteten Sekundärkörnern, dessen Schüttdichte bereits über der Zielschüttdichte für das Kompaktat liegt. Die Schwingmahlung scheidet aber als praktikable Vorbehandlungsmethode aus, weil erheblicher Abrieb von den Mahlwerkzeugen das Reinstsilicium verunreinigt. Die

Untersuchungen haben gezeigt, dass ohne intensive Krafteinwirkung die Primärpartikelcluster nicht zerstört werden können.

Von den getesteten Maßnahmen hat somit nur die Vorgranulierung des Si-Pulvers unter der Bedingung der Mehrfachverdichtung praktische Bedeutung, weil sie sich im Rahmen der Walzenpressen-Kompaktiertechnologie auf einfache Weise realisieren lässt.

### II.1.6.9 Konstruktive Optimierung der keramischen Kompaktierwalzen mit FEM

Die Optimierung der Walzengeometrie im Hinblick auf die Vermeidung von Brüchen der Keramik hat eine sehr große Bedeutung für das wirtschaftliche Betreiben einer Walzenpresse für die Kompaktierung von Reinstsilicium. Ein geeignetes Instrument zur Ermittlung der optimalen Geometrie der Keramik und zur Abschätzung der dort auftretenden Zugspannungen, die zum Keramikbruch führen, stellt das Programm ANSYS dar, das nach der Methode der finiten Elemente arbeitet. Berechnet werden Verschiebungen, Spannungen, Dehnungen und Kräfte in Strukturen auf Grund wirkender Lasten. Es wurde eine Reihe von FEM-Berechnungen zur Ermittlung des Spannungsbildes der Originalwalzengeometrie durchgeführt. Anschließend folgt eine Reihe von Optimierungsrechnungen mit dem Ziel, die Geometrie mit möglichst niedrigem Zugspannungsniveau zu ermitteln. Die Übersicht der durchgeführten Untersuchungen kann der Abbildung 96 entnommen werden.



**Abbildung 96: Übersicht der FEM-Untersuchungen an der Kompaktierwalze**

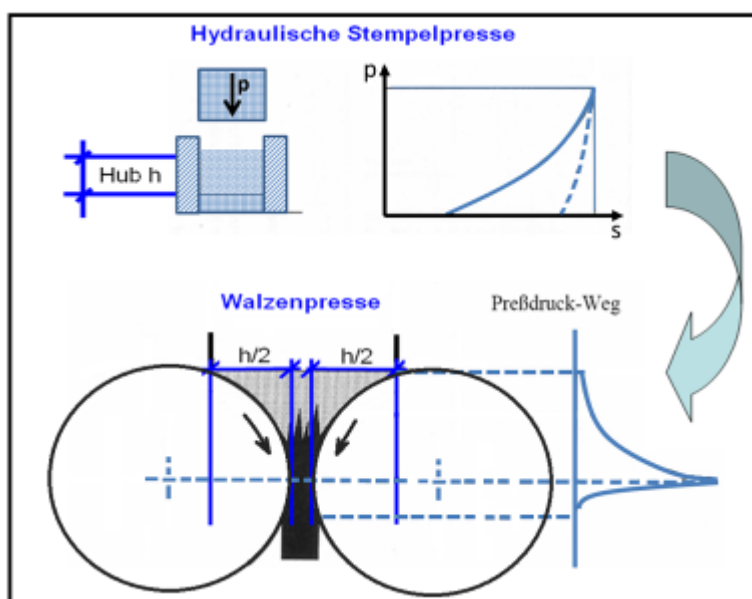
Der große Nachteil der keramischen Werkstoffe liegt in ihrer Sprödigkeit, d.h. in ihrer Eigenschaft, ohne vorausgehende plastische Verformung zu versagen. Ein weiterer Nachteil, der mit der Sprödigkeit zusammenhängt, ist die große Streuung der Festigkeit. Beide Eigenschaften müssen bei der Dimensionierung und der Werkstoffauswahl berücksichtigt werden. Der Bruch von keramischen Werkstoffen geht von Fehlern aus. Diese können während der Werkstoffherstellung in Form von Poren, Rissen oder Einschlüssen oder während der Oberflächenbearbeitung entstehen. Das Versagen erfolgt durch die Ausbreitung von Rissen, die

von diesen Fehlern ausgehen. Die Sprödigkeit der keramischen Werkstoffe wird durch den geringen Widerstand gegen die Rissausbreitung verursacht. Die große Streuung der mechanischen Eigenschaften ist auf Streuung der Fehlergröße zurückzuführen.

### Modellierung des Belastungsszenarios für das FEM-Modell

Für die Beurteilung der Spannungsverläufe im Keramikring ist es notwendig, das FEM-Modell der Walze mit einer möglichst realistischen Belastung zu erstellen. Das Kompaktierverhalten von Si-Pulver wurde ausführlich anhand von Versuchen mit der hydraulischen Stempelpresse untersucht. Dabei wurden Pressdruck-Weg-Diagramme aufgenommen. Mit Hilfe der Pressdruck-Weg-Diagramme lässt sich das Kompaktierverhalten der Pressgüter charakterisieren. Für die Belastung des FEM-Modells soll das während der Verpressung von Si-Pulver aufgenommene Pressdruck-Weg-Diagramm von der hydraulischen Stempelpresse in den Walzenspalt der Walzenpresse übertragen werden. Bei der Übertragung des Pressdruck-Weg-Diagramms müssen die konstruktiven Unterschiede beider Pressenarten berücksichtigt werden. Vor allem muss beachtet werden, dass bei der hydraulischen Stempelpresse der Hub vollständig vom bewegten Stempel realisiert wird. Bei der Walzenpresse leistet dagegen jede Walze eine Hälfte des Hubes (Abbildung 97). Aus diesem Grund wird bei der Walzenpresse der gleiche Druck auf dem halben Weg aufgebaut. Zum Generieren des realitätsnahen Belastungsszenarios für die Walzenpresse wurde ein Pressdruck-Weg-Diagramm von der hydraulischen Stempelpresse für die Verdichtung des Si-Pulvers bei einem Enddruck von 140 MPa ausgewählt. Dabei wurde von gleichen Verdichtungsverhältnissen bei einer Presslingsstärke von 10 mm ausgegangen.

Der Verdichtungsweg im Pressdruck-Weg-Diagramm (Abbildung 98) beträgt 7 mm. Dabei wird ein Druckanstieg von 0 bis 140 MPa registriert. Durch feine Skalierung der Abszisse unterteilt man den Stempelweg in Abschnitte, wobei zu jedem Stempelwegabschnitt ein dazugehöriger Pressdruck aus dem Diagramm abgelesen werden kann.



**Abbildung 97: Übertragung des Pressdruck-Weg-Diagramms von der hydraulischen Stempelpresse an eine Walzenpresse**

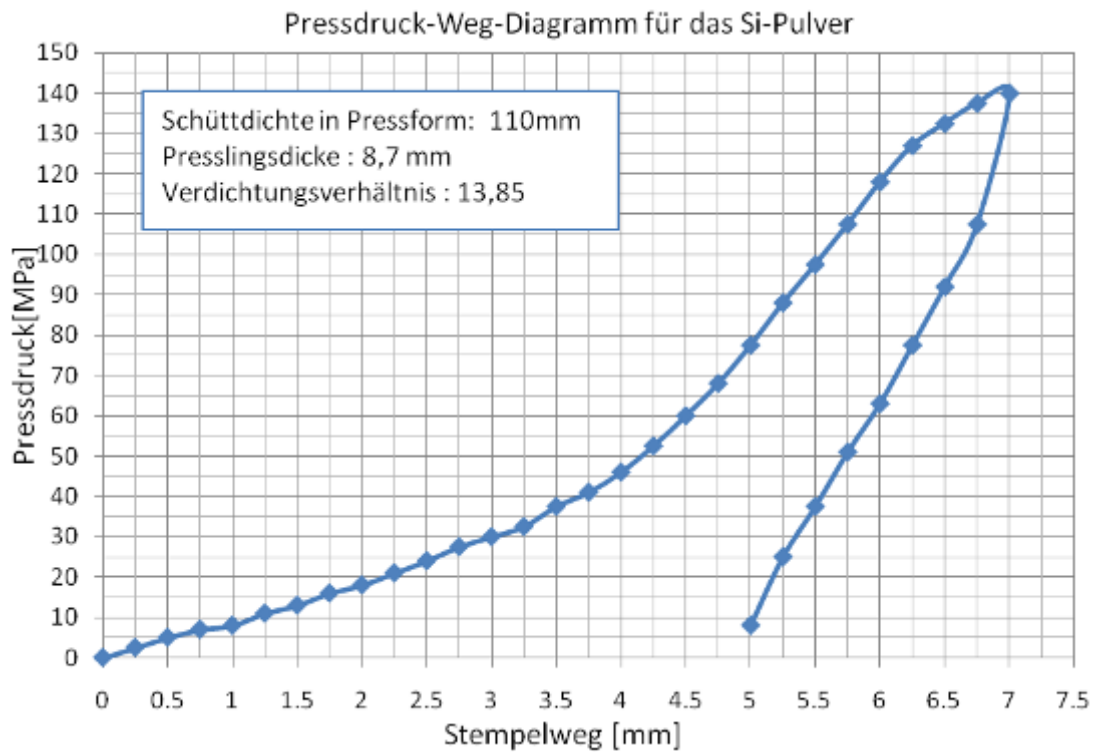


Abbildung 98: Pressdruck-Weg-Diagramm für das Si-Pulver



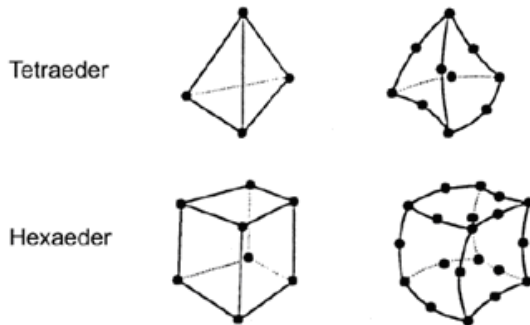
**Tabelle 24: Zuordnung der Drücke zu den Winkeln für die Übertragung des realistischen Belastungsszenarios auf die Walzenoberfläche**

Verdichtung				elastische Rückexpansion			
$\Delta L$	r- $\Delta L$	Winkel	Druck	$\Delta L$	r- $\Delta L$	Winkel	Druck
0,125	99,875	2,86	140	0,125	99,875	-2,86	110
0,25	99,75	4,05	137	0,25	99,75	-4,05	93
0,375	99,625	4,96	133	0,375	99,625	-4,96	78
0,5	99,05	5,73	126	0,5	99,05	-5,73	65
0,625	99,375	6,4	117	0,625	99,375	-6,4	50
0,75	99,25	7,02	107	0,75	99,25	-7,02	38
0,875	99,125	7,58	97	0,875	99,125	-7,58	25
1	99	8,1	87	1	99	-8,1	10
1,125	98,875	8,6	77				
1,25	98,75	9,06	67				
1,375	98,625	9,51	60				
1,5	98,5	9,93	52				
1,625	98,375	10,34	47				
1,75	98,25	10,73	42				
1,875	98,125	11,11	37				
2	98	11,47	33				
2,125	97,875	11,83	30				
2,25	97,75	12,17	27				
2,375	97,625	12,51	24				
2,5	97,5	12,83	21				
2,625	97,375	13,15	18				
2,75	97,25	13,46	15				
2,875	97,125	13,77	12				
3	97	14,06	10				
3,125	96,875	14,36	8				
3,25	96,75	14,64	6				
3,375	96,675	14,81	4				
3,5	96,5	15,2	2,5				

### Spannungsanalyse der Originalwalzengeometrie

Das Programm ANSYS bietet eine Vielzahl an Elementtypen, aus denen für jede konkrete Aufgabenstellung das passende Element ausgewählt werden kann. Man unterscheidet Fachwerkelemente, Balkenelemente, Schalenelemente, Membranelemente, Plattenelemente, Scheibenelemente und Volumenelemente. Die Elemente unterscheiden sich in der Anzahl

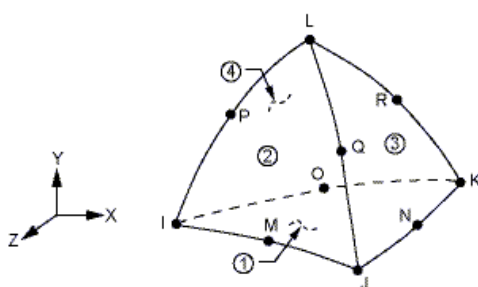
der Knoten, durch die sie mit den Nachbarelementen verbunden sind (Abbildung 99). Für allgemeine dreidimensionale Bauteile sind Volumenelemente zu verwenden. Die Elemente mit Zwischenknoten haben eine gute Qualität und bieten noch den Vorzug, dass auch gekrümmte Bauteilränder genauer approximiert werden können. Die Elemente ohne Zwischenknoten sollten möglichst vermieden oder nur in Bereichen verwendet werden, wo man nicht so sehr an den Spannungen interessiert ist.



**Abbildung 99: Beispiel für finite Volumenelemente mit und ohne Mittelknoten**

**[Dokumentation für ANSYS, Version 11.0]**

Für die FEM-Berechnung der Keramikwalze wurde ein dreidimensionales strukturelles Tetraedersolidelement SOLID 187 mit 10 Knoten ausgewählt (s. Abbildung 100). Bei der Auswahl des Elementtyps musste die eingeschränkte Leistungsfähigkeit (in Bezug auf die Maximalzahl der Elementenknoten) von 256.000 Knoten der zur Verfügung stehenden Programmversion *ANSYS 11.0 Academic Teaching Advanced* berücksichtigt werden. Die Verwendung der Hexaederelemente mit 20 Knoten würde eine höhere Genauigkeit im Vergleich zu den Tetraederelementen mit 10 Knoten liefern. Aufgrund der begrenzten Maximalzahl der zu verwendenden Knoten musste ein Kompromiss zwischen der Feinheit der Vernetzung und der Auswahl des am besten geeigneten Elementtyps gefunden werden.

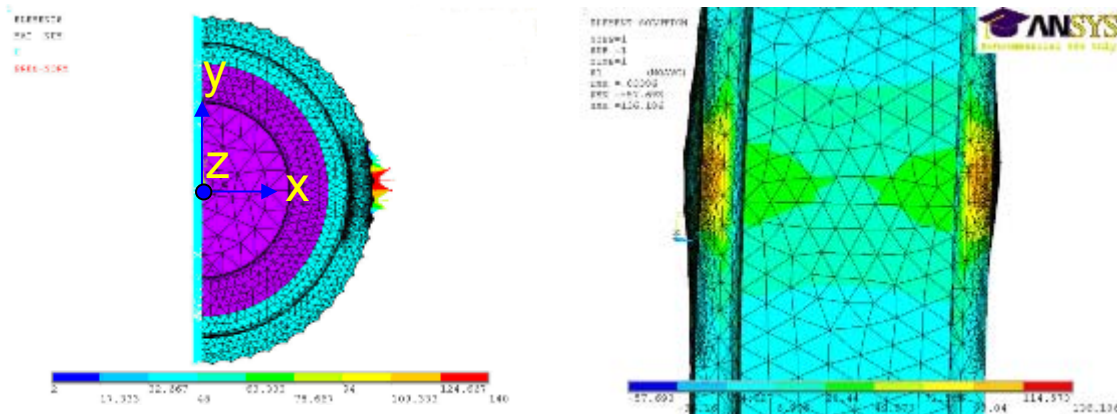


**Abbildung 100: Tetraederelement SOLID 187 [Dokumentation für ANSYS, Version 11.0]**

Das dreidimensionale Element SOLID187 ist zur Modellierung von unregelmäßigen Netzen gut geeignet und wird durch 10 Knoten mit drei Freiheitsgraden an jedem Knoten definiert. An den Knoten sind Verschiebungen in x, y, und z-Richtung möglich. Mit diesem Element lassen sich inkompressible Materialien, elastoplastische und vollständig inkompressible hyperelastische Materialien berechnen [Dokumentation für ANSYS, Version 11.0]. Um die Vorteile automatischer Vernetzung des Modells zu nutzen, wurde die Methode der freien Vernetzung verwendet. Bei der Vernetzung wurde immer versucht, die Netzdichte möglichst

hoch zu halten. Da bei der verwendeten ANSYS-Version die Anzahl der Knoten und Elemente eingeschränkt ist, wurde versucht, die größere Netzfeinheit an Kraftangriffspunkten und Stellen mit den größten Spannungen zu verwenden, um dort ein möglichst genaues Ergebnis zu erhalten. In übrigen Teilen des FEM-Modells wurde die Netzdichte niedrig gehalten. Bei der Auswertung soll die Materialdiskontinuität (unterschiedliche Materialeigenschaften von Stahl und Keramik) berücksichtigt werden. Sowohl die Kombination aus Stahl und Keramik als auch die Kleberschicht, die diese Komponenten verbindet, stellen eine Inhomogenität dar. Die Vorgehensweise bei den Verklebungen ist im Wesentlichen von der Dicke der Kleberschicht abhängig. Bei geringen Schichtdicken wird empfohlen, die Kleberschicht zu vernachlässigen und davon auszugehen, dass die Klebeverbindung für die Kraftübertragung ausreichend dimensioniert ist. Bei solchen Verbindungen ist es im Allgemeinen ausreichend, die Elemente der unterschiedlichen Materialien direkt an gemeinsame Knoten angrenzen zu lassen. In der Analyse verlaufen die Dehnungen trotz der Bereichsgrenze zwischen den beiden Materialien stetig. Die Spannungen (sie ergeben sich aus der arithmetischen Kombination der Dehnungen mit den Materialwerten) sind jedoch an der Bereichsgrenze unstetig. Diese Unstetigkeit ist bei der Auswertung der Berechnungsergebnisse dadurch zu berücksichtigen, dass die Mittelwertbildung der Zugspannungen an der Bereichsgrenze unterdrückt wird.

Um die Größe und den Umfang des Modells zu reduzieren, ist es sinnvoll, das Geometriemodell auf die Bereiche mit wesentlichen Spannungen und Dehnungen einzuschränken. Bei der Auswertung der Berechnungsergebnisse ist der Verlauf der Zugspannungen besonders interessant, da die Zugspannungen für den Bruch der Keramik verantwortlich sind. Der ermittelte Wert der maximalen Zugspannung soll mit der Zugfestigkeit der Keramik verglichen werden. Für die Keramik wird vom Hersteller eine Biegefestigkeit von  $750 \text{ N/mm}^2$  angegeben. Die Zugfestigkeit der Keramik ist deutlich geringer und beträgt oft weniger als 20 % der Biegefestigkeit. Beim Vergleich der ermittelten Zugspannungen mit Festigkeitskennwerten der Keramik muss der Einfluss des Größeneffekts auf Festigkeitskennwerte unbedingt berücksichtigt werden. Der Einfluss des Größeneffekts wird im weiteren Verlauf ausführlich erläutert. Der maximale Wert der Zugspannung wurde auf der Rückseite des Keramikrings im Bereich der Hinterschneidung festgestellt (Abbildung 101).

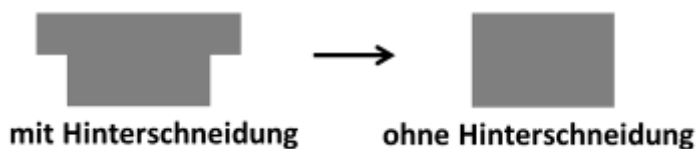


**Abbildung 101: FEM-Analyse der Originalwalzengeometrie (Zugspannungen erhöht im Bereich der Hinterschneidung)**

Dieser Wert liegt bei  $136,106 \text{ N/mm}^2$ . Der höhere Wert der Zugspannung an den Rändern des Keramikrings im Bereich der Hinterschneidung ist dadurch zu erklären, dass die Dicke der Keramikschicht an dieser Stelle viel geringer ist als in dem sich auf den Stahlkern stützenden mittleren Teil des Keramikrings. Die Keramik wird im Bereich der Hinterschneidung deshalb mehr deformiert. Aus der größeren Verformung resultiert ein größerer Wert der Zugspannung an dieser Stelle. Die erhöhte Konzentration der Zugspannung im Bereich der Hinterschneidung erfordert eine Korrektur der Keramikringgeometrie. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass die Zugspannung hauptsächlich in den mit dem Pressdruck belasteten Bereichen höhere Werte annimmt. Die Bereiche ober- und unterhalb der belasteten Stelle sind nahezu spannungsneutral (Abbildung 101). Das erlaubt die Einschränkung der FEM-Berechnungen auf deutlich kleinere Segmente.

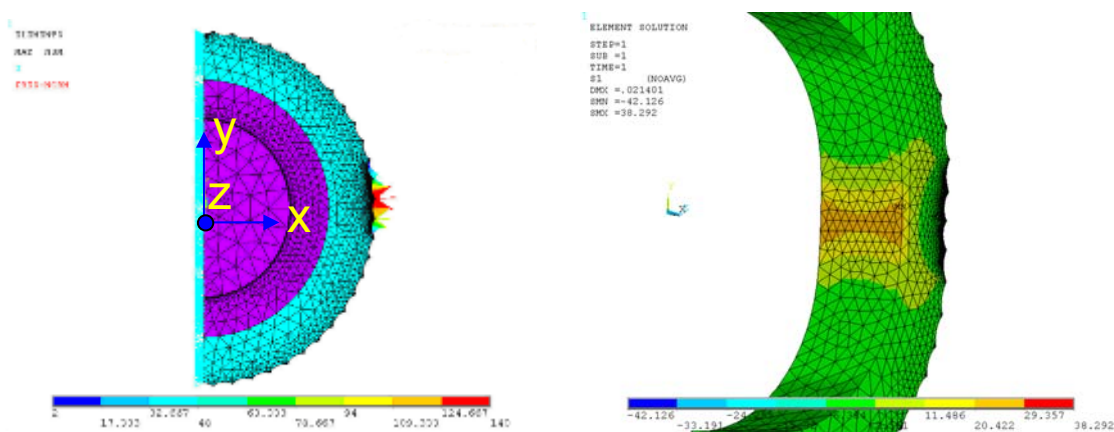
### Konstruktive Optimierungsmaßnahmen zur Reduktion der Zugspannungen in den Keramikwalzen

Die erste Maßnahme für die Optimierung der Walzengeometrie ist die Vermeidung der Hinterschneidung auf der Rückseite des Keramikrings (Abbildung 102).



**Abbildung 102: Optimierung der Walzengeometrie**

Die Breite des Keramikrings wird somit an die Breite des stützenden Stahlkerns angepasst. In dieser Optimierungsberechnung wurde lediglich die Hinterschneidung weggelassen. Alle übrigen Abmessungen der Walze blieben ohne Veränderung. Die Belastung des Modells entsprach dem realitätsnahen Belastungsszenario aus dem Stempelpressversuch.



**Abbildung 103: FEM-Analyse der optimierten Walze ohne Hinterschneidung (deutliche Reduktion der Zugspannungen)**

Auf der Rückseite des Keramikrings gegenüber der Stelle mit Maximallast befindet sich ein Bereich mit maximaler Zugspannung bis ca. 30 MPa. Auf der Walzenoberfläche im Bereich der Stege bilden sich Zugspannungen mit einem Maximalwert von 38,3 MPa. Die Optimierung der Geometrie des Keramikrings erbrachte somit eine 3,5 fache Senkung der maximalen Zugspannung an den Stegen von 136,3 MPa auf 38,3 MPa gegenüber der Originalwalzengeometrie mit Hinterschneidung.

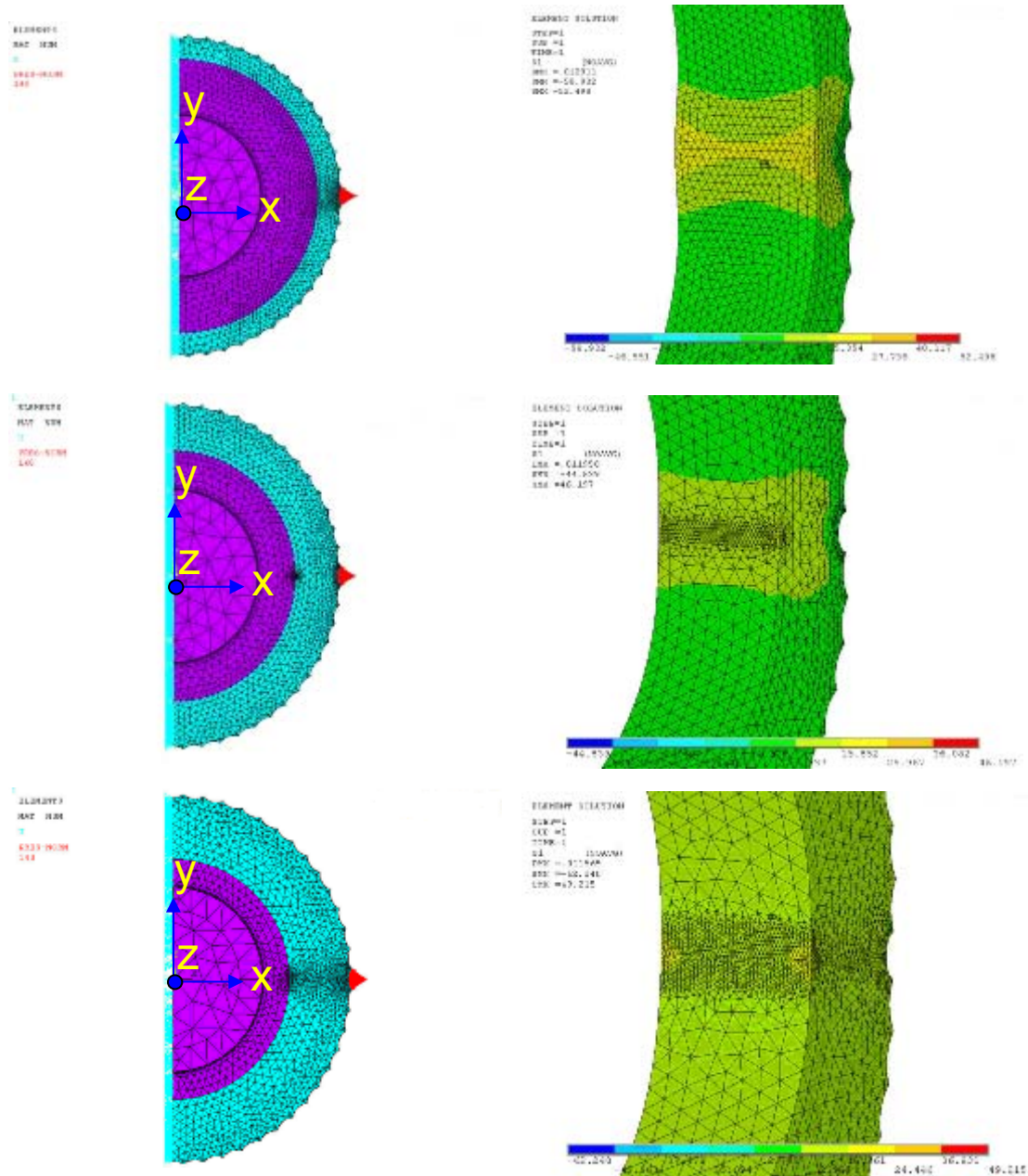
#### Optimierung der Keramikdicke ohne Hinterschneidung

Eine weitere Möglichkeit der Optimierung der Walzengeometrie stellt die Variation der Dicke des Keramikrings dar. Für die Untersuchung des Einflusses der Dicke der Keramik auf die Zugspannungen wurden 3 Modelle mit Keramikdicken von 15 mm, 27,5 mm (Originaldicke) und 35 mm erstellt. Die Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist die gleiche Belastung in den Modellen. Für die Modellierung wurde mit einer vereinfachten Belastung von 140 MPa auf eine Formmulde im Bereich des engsten Walzenspalt gerechnet. Bei der Auswertung wurden die lokalen Zugspannungsspitzen, die im Bereich der Lastanbringung (Außenfläche des Keramikrings) auftreten und die Zugspannungen entlang der Innenfläche des Keramikrings interpretiert. Bei der Variation der Schichtdicke konnten zwei Effekte beobachtet werden: Veränderung des Zugspannungsbetrags und des Wirkungsbereiches der Zugspannung.

Bei der Betrachtung der Zugspannungen (s. Abbildung 104, S.134 oben) für eine Keramikschichtdicke von 15 mm lässt sich ein lokales Maximum im Bereich des Stegs (Außenfläche) mit einem Wert von 52,5 MPa feststellen. Auf der Innenfläche des Keramikrings beträgt die maximale Zugspannung 27,7 MPa. Der Wirkungsbereich der Zugspannung dieser Intensität reicht quer über die gesamte Breite des Keramikrings mit einer Verengung in der Mitte.

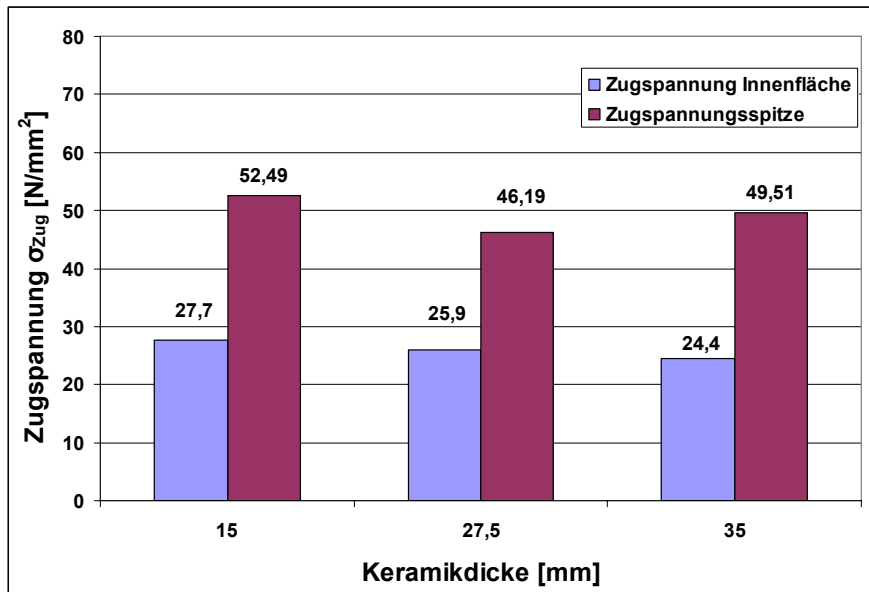
Bei der Keramikdicke von 27,5 mm (Abbildung 104, S.134 mitte) sind die berechneten maximalen Zugspannungen geringer sowohl im Bereich des Stegs als auch auf der Rück-

seite des Keramikrings. Auf der Walzenoberfläche beträgt der Höchstwert der Zugspannung im Bereich des Stegs 46,2 MPa. Die maximale Zugspannung auf der Innenfläche des Keramikrings beträgt 25,9 MPa. Die Wirkungsbereiche der Zugspannungen dieser Intensität befinden sich auf beiden Seiten des Keramikrings und sind nicht miteinander verbunden.



**Abbildung 104: Zugspannungen bei unterschiedlicher Dicke der Keramikschicht ohne Hinterschneidung: a) oben: 15 mm, b) mitte: 27,5 mm und c) unten: 35 mm**





**Abbildung 105: Abhängigkeit der Zugspannungen auf der Innenfläche des Keramikrings von der Dicke des Keramikrings**

Bei der Keramikdicke von 35 mm (Abbildung 104, S.134 unten) wurde eine weitere Reduktion der maximalen Zugspannung auf der Rückseite des Keramikrings mit einem Wert von 24,4 MPa festgestellt, während auf der Vorderseite des Keramikrings die maximale Zugspannung im Bereich des Stegs mit einem Wert von 49,5 MPa leicht ansteigt. Die Wirkungsbereiche der maximalen Zugspannung der Rückseite befinden sich wiederum auf beiden Seiten des Keramikrings und sind nicht mit einander verbunden.

Die FEM-Berechnungen mit unterschiedlichen Dicken der Keramikschicht haben gezeigt, dass eine viel geringere Dicke des Keramikrings im Vergleich zur Originalversion (27,5 mm) möglich ist, ohne dass es zu gefährlichen Veränderungen des Spannungsprofils kommt. Die Abhängigkeit der maximalen Zugspannungen von der Dicke des Keramikrings kann der Abbildung 105, S. 135 entnommen werden.

Der Anstieg der Zugspannungen entlang der Innenwand des Keramikrings (Rückseite) mit kleiner werdenden Dicke der Keramikschicht wurde ebenfalls in der Publikation von Kailer et al. [A. Kailer et al. Tagungsband zum Fachsymposium „Keramik für Walzwerktechnik“, 17-18 März 2004, Neuwied, Fraunhofer IRB Verlag, S.15] festgestellt. In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an Zweikomponentenwalzen (Stahlkern mit Keramikring) zum Wälzen von Draht vorgestellt. Es darf aber nicht außer Acht gelassen werden, dass mit abnehmender Dicke bei gleich bleibender Belastung des Keramikrings die Durchbiegung ansteigt.

### **Berechnung unterschiedlicher Formmuldengeometrien**

Die Wahl einer geeigneten Formmuldengeometrie spielt eine große Rolle für ein gutes Kompaktiererergebnis. Die Verwendung von Keramik als Werkstoff zwingt zur Auswahl einer zugspannungsarmen Formmuldengeometrie. Des Weiteren hängt das Auslöseverhalten der

Presslinge aus den Formmulden von der Formmuldengeometrie ab. Die Rechnungen erfolgten für einen Walzendurchmesser von 200 mm. Die Dicke der Keramikschicht in Modellen entspricht der Originalwalze und beträgt 27,5 mm.

### **Kissenformmulden**

Die Größe des modellierten Segments entspricht  $35^\circ$  bei einem Walzendurchmesser von 200 mm. Auf der Walzenoberfläche befinden sich 4 Reihen der Kissenformmulden, wobei jede nachfolgende Reihe gegenüber der vorhergehenden um die Hälfte versetzt ist. Die Formmulden an den Rändern der Walze sind seitlich offen.

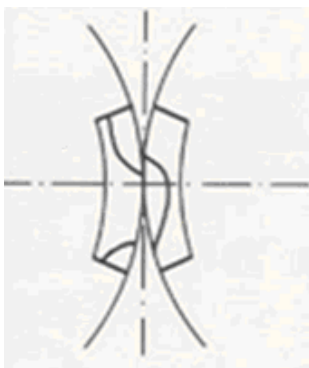
Die Auswertung des Spannungsbildes lieferte den Höchstwert der Zugspannung von 67,9 MPa im Inneren einer Formmulde. Auf den Stegen lasten hohe Druckspannungen, die für die Keramik aber keine negative Auswirkung haben. Auf der Rückseite des Keramikrings betragen die maximalen Zugspannungen 16,4 MPa.

### **Tropfenformmulden**

Die Größe des modellierten Segments beträgt  $35^\circ$  bei einem Walzendurchmesser von 200 mm. Die Dicke der Keramikschicht beträgt 27,5 mm. Auf der Walzenoberfläche befinden sich 4 Reihen der Formmulden, wobei jede nachfolgende Reihe gegenüber der vorhergehenden um die Hälfte versetzt ist. Das Tropfenformmuldenprofil mit seitlich geschlossenen Formmulden an den Rändern liefert ein sehr ungünstiges Zugspannungsbild. Im Inneren der Randformmulden bilden sich hohe Zugspannungen. Der Maximalwert beträgt 175,6 MPa. Auf der Rückseite des Keramiksegments beträgt die Zugspannung maximal 29,4 MPa.

### **Formmuldengeometrie für Betriebsart Steg auf Mulde**

Um den Durchpressungsverlust im Bereich der Formmulden zu vermeiden, wird für die Walzenpresse die Betriebsart „Steg auf Mulde“ vorgeschlagen. Bei diesem System übernimmt ein breiter Steg die Rolle des Stempels, wobei die gegenüberliegende Formmulde als Pressform fungiert. Diese Betriebsart wird auch als Zahnradprinzip bezeichnet.



**Abbildung 106: Betriebsart „Steg auf Mulde“**



Die Betriebsart „Steg auf Mulde“ erfordert die Bestückung der Walzen mit Segmenten unterschiedlicher Form. Bei der Segmentform 1 sind die Formmulden so bezüglich der Segmentform 2 in Umfangsrichtung versetzt, dass die Stege von Segmentform 1 in die Mulden der Segmentform 2 greifen. Die Formmuldengeometrie der beiden Segmentformen ist gleich. Der Unterschied besteht nur in deren Anordnung an der Segmentoberfläche und deren Anzahl.

Der maximale Wert für die Zugspannung an der Oberfläche liegt bei 21,3 MPa und auf der Rückseite von ca. 15 MPa. Bei der Auswahl der optimalen Formmuldengeometrie darf der Durchsatz der Walzenpresse nicht außer Acht gelassen werden. Im Vergleich zum Walzenprofil mit Kissen- oder Tropfenformmulden wird der Einsatz neuer Formmuldengeometrien für die Betriebsart „Steg auf Mulde“ zur Verminderung des Durchsatzes führen. Auf Grund der breiten Stege, die als Stempel beim Zahnradprinzip dienen, reduziert sich die Anzahl der Formmulden auf der Walzenoberfläche erheblich. Außerdem reduziert sich bei der Betriebsart „Steg auf Mulde“ das Volumen jeder Schülpe um die Hälfte gegenüber der Betriebsart „Steg auf Steg“. Die zu erwartenden Vorteile bei der Kompaktatqualität könnten jedoch entscheidend sein.

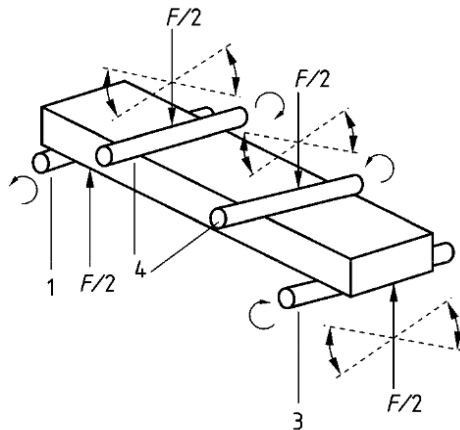
### **Größeneinfluss auf die Festigkeitskennwerte der Keramik**

Die Festigkeit eines größeren keramischen Bauteils liegt unter den an den Prüfkörpern gemessenen Werten [D. Munz et al., Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe, Springer Verlag Berlin Heidelberg, New-York (1989)]. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen der Größe des auf Zug belasteten Volumens und der Anzahl der möglichen Fehlstellen in der Keramik ist bei der konstruktiven Auslegung die verminderte Zug- und Biegefestigkeit der Keramikwalzen im Vergleich zur 4-Punkt-Biegeprobe, an der die Biegefestigkeit gemessen wird, zu berücksichtigen. Der Zusammenhang zwischen Bauteilgröße und Festigkeit wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\sigma_{Bauteil} = \sigma_{Probe} \left( \frac{V_{Zug\_Probe}}{V_{Zug\_Bauteil}} \right)^{\frac{1}{m_w}} \quad \text{Formel 7}$$

(mit:  $\sigma_{Bauteil}$  = Biegefestigkeit des Bauteils,  $\sigma_{Probe}$  = Biegefestigkeit der Probe,  $V_{Zug\_Bauteil}$  = effektiv auf Zug belastetes Volumen des Bauteils,  $V_{Zug\_Probe}$  = effektiv auf Zug belastetes Volumen der Probe,  $m_w$  = Weibull-Modul)

Die 4-Punkt-Biegefestigkeit an monolithischer Keramik wird nach DIN EN 843-1 ermittelt. Dabei werden keramische Proben mit Abmessungen 3 mm x 4 mm x 45 mm (h,b,l) verwendet.



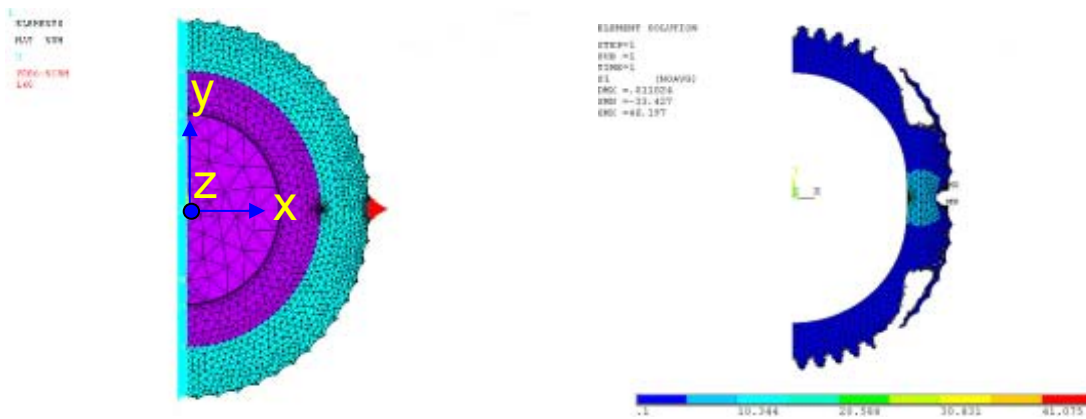
**Abbildung: 4-Punkt-Biegeversuch [DIN EN 843-1]**

Das effektive 4-Punkt-Biegevolumen lässt sich mit Hilfe folgender Beziehung berechnen:

$$V_{\text{eff } 4b} = \frac{h b l_s \left( \frac{l_L}{l_s} m + 1 \right)}{2(m + 1)^2} \quad \text{Formel 8}$$

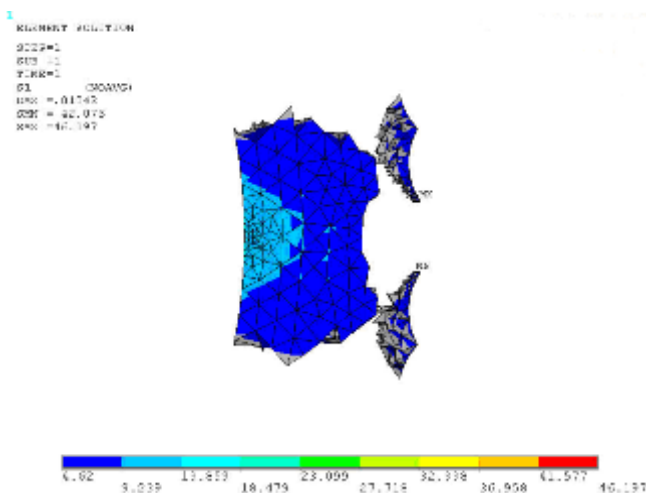
(mit:  $V_{\text{eff } 4b}$  = effektives Zugvolumen für die 4-Punkt-Biegung,  $l_L$  = Abstand der Lastrollen bei 4-Punkt-Biegeversuch,  $l_s$  = Abstand der Stützrollen bei 4-Punkt-Biegeversuch,  $h \cdot b \cdot l$  = Höhe \* Breite \* Länge des Probekörpers bei 4-Punkt-Biegeversuch,  $m$  = Masse)

Das effektive Zugvolumen der keramischen Walze wird mit Hilfe der FEM ermittelt. Die Bestimmung der zugvolumenbezogenen Zugfestigkeit wird am Beispiel des bereits vorgestellten Modells der optimierten Walzengeometrie ohne Hinterschneidung (Abbildung 103, S. 133 und Abbildung 104, S.134) mit der Dicke der Keramikschicht von 27,5 mm erläutert. Das Modell wird mit einem Druck von 140 MPa im Bereich des engsten Walzenspaltes belastet. Die programminterne Analyse des Spannungszustandes erlaubt die Ausgabe der Elemente des Bauteils, die einer Zugspannung ausgesetzt sind. Da die Spannungen in unterschiedlichen Bereichen des Keramikrings sich betragsmäßig voneinander unterscheiden, ist die Auswahl der Elemente im interessierenden Spannungsbereich zwischen  $\sigma_{\min}$  und  $\sigma_{\max}$  durch die Eingabe der Bereichsgrenzwerte möglich. Es ist ebenfalls möglich, das Volumen jedes einzelnen Elementes und das Gesamtvolumen aller Elemente im interessierenden Spannungsbereich auszugeben.



**Abbildung 107 : Das effektive Zugvolumen des Keramikrings im Zugspannungsbereich von 0,1 MPa bis 46,1 MPa**

In der Abbildung 107 sind Teile des Keramikrings dargestellt, in denen die Zugspannung im Bereich von 0,1 bis 46,1 MPa wirkt. Das summierte Volumen aller auf Zug in diesem Bereich belasteten Elemente beträgt dabei 185919 mm<sup>3</sup> und ist somit das effektive Zugvolumen des Keramikrings. Die Spannungen in den ausgesparten Bereichen liegen entweder unterhalb des angegebenen Minimums auf der Spannungsskala (<0,1 MPa) oder sind Druckspannungen, die auf dieser Darstellung nicht ausgegeben werden. Aus der Abbildung 107 ist ersichtlich, dass ein Bereich höherer Zugspannung auf der Innenfläche des Keramikrings gegenüber der Position des engsten Walzenspalts liegt. Für die Berechnung der größenabhängigen Festigkeit ist das Volumen der Elemente interessant, an denen die betragsmäßig höheren Zugspannungen wirken, da diese in der Regel für den Keramikbruch verantwortlich sind. Durch die Eingrenzung des Spannungsbereichs zugunsten der höheren Spannungen ( $\sigma_{\text{Min}}=10\%$  von  $\sigma_{\text{Max}}$  bis  $\sigma_{\text{Max}}$ ) verkleinert sich das effektive Zugvolumen (Abbildung 108) auf 12967 mm<sup>3</sup>.



**Abbildung 108: Das effektive Zugvolumen der Keramikwalze im Zugspannungsbereich 4,6 MPa bis 46,2 MPa**

Mit Hilfe der Größeneffektformel kann die an einer 4-Punkt-Biegeprobe ermittelte Biegefestigkeit aus den Herstellerangaben für das mit Hilfe von FEM ermittelte effektive Zugvolumen umgerechnet werden. Im Rechenbeispiel (Tabelle 25, S.140) wird die Zugfestigkeit

für das zugunsten der höheren Zugspannungen reduzierte Zugvolumen von 12967 mm<sup>3</sup> bestimmt.

$\sigma_{\text{Biege}} (A)=750 \text{ MPa}$ ;  $V_{\text{Zug\_Probe}} (4\text{-Punkt-Biegung})=6,73 \text{ mm}^3$ ;  $m (A)=20$

$$\sigma_{\text{Bauteil}} = 750 \text{ MPa} * \left( \frac{6,73 \text{ mm}^3}{12967 \text{ mm}^3} \right)^{\frac{1}{20}} = 513 \text{ MPa} \quad \text{Formel 9}$$

Anschließend kann die dazugehörige Zugfestigkeit (ca. 20 % der berechneten Biegefestigkeit) bestimmt werden. Die liegt bei 102,7 MPa. Auch für andere keramische Materialien (Tabelle 25), deren Einsatz für die Beschichtung der Walzen in Frage kommt, wurde die zugvolumenbezogene Zugfestigkeit bestimmt. Ziel der Rechnung ist die Ermittlung einer keramischen Alternative zur Panzerung der Walzen.

**Tabelle 25: Zugvolumenbezogene Biege- und Zugfestigkeit für unterschiedliche Keramiksorten**

Keramik	Biegefestigkeit 4-Punkt-Probe [N/mm <sup>2</sup> ]	Zugfestigkeit 4-Punkt-Probe [N/mm <sup>2</sup> ]	zugvolumenbezogene Biegefestigkeit vom Keramikring [N/mm <sup>2</sup> ]	zugvolumenbezogene Zugfestigkeit vom Keramikring [N/mm <sup>2</sup> ]
A	750	150	513	102
B	470	94	220	44
C	1400	280	1021	204
D	350	70	136	27

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass für die Materialien B und D die zugvolumenbezogene Zugfestigkeit unter der für Keramik A berechneten Zugfestigkeit im geometrisch optimierten Keramikring liegt (102,7 MPa). Diese Materialien sollten deshalb als möglicher Konstruktionswerkstoff für die Walzen ausgeschlossen werden. Das Material C mit doppelter Zugfestigkeit im Vergleich zum A ist eine gute Alternative. Für die endgültige Entscheidung sollen die Ergebnisse der Verschleißuntersuchungen, die in einem nachfolgenden Kapitel erläutert werden, herangezogen werden.

#### Ermittlung des optimalen Walzendurchmessers

Die Verwendung einer Walzenpresse mit einem Walzendurchmesser von 200 mm für die Herstellung von Pressagglomeraten hoher Dichte ist problematisch. Der Einsatz der Stopfschnecke als zusätzliches Druckaufbaumittel kann zu Druckschwankungen im Walzenspalt und zur Instabilität des Verdichtungsprozesses führen, was einen Keramikbruch begünstigen kann. Ein wichtiger Schritt zur Stabilisierung des Kompaktierprozesses sollte deshalb die Entlastung der Stopfschnecke sein, deren Primäraufgabe die Beförderung des Si-Pulvers in

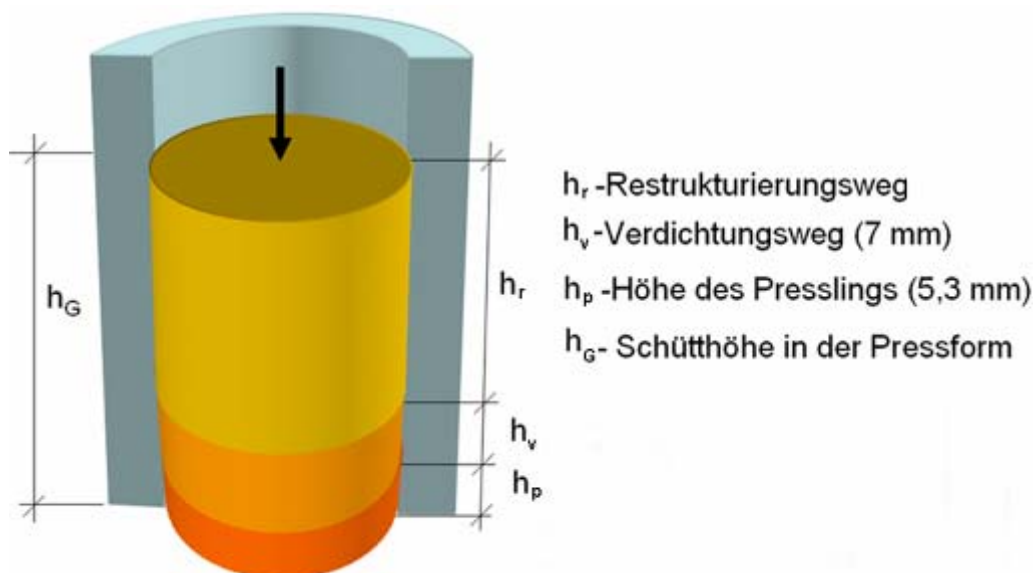
den Walzenspalt und die Verhinderung von dessen Rückströmung ist. Zur Reduzierung der Funktionalität der Stopfschnecke auf diese Aufgabe, muss der Pressdruckaufbau den Kompaktierwalzen zugeteilt werden. Dies kann durch den Einsatz von Walzen mit einem größeren Durchmesser erreicht werden. Mit zunehmendem Walzendurchmesser verlängern sich der Verdichtungsweg und die Verdichtungszeit. Zur Bestimmung des für die Verdichtung des Si-Pulvers notwendigen Walzendurchmessers muss der Verdichtungsprozess von Si-Pulver mit der hydraulischen Stempelpresse genauer analysiert werden (Abbildung 109).

Bei der Pressverdichtung durchfährt der Pressstempel den Restrukturierungsweg  $h_r$ , den Verdichtungsweg  $h_v$  und formt den Pressling einer bestimmten Dicke  $h_p$ . Auf dem Restrukturierungsweg baut sich nur ein kleiner, praktisch nicht messbarer Druck auf. Hier findet die Umorientierung der Pulverpartikel und ein Entweichen der zwischenpartikulären Luft statt. Ist die zwischenpartikuläre Luft zum größten Teil entfernt und sind die Pulverpartikel in eine dichtere Packung gebracht worden, so findet der Druckaufbau statt. Dieser Druckaufbau wird von einem mit der hydraulischen Stempelpresse gekoppelten Messsystem registriert. Es wird von einem bei der Verdichtung von 15 g Si-Pulver zu einem Pressling mit einer Dicke von ca. 5,3 mm unter einem maximalen Druck von 140 MPa aufgenommenen Pressdruck-Weg-Verlauf ausgegangen. Die Presslingsdicke von 5 mm entspricht in etwa der Dicke einer mit Originalwalzenpresse hergestellten Schülpe.

Für die vollständige Entlastung der Stopfschnecke ist es notwendig, dass alle Teilstrecken des Kompaktierprozesses inklusive dem Restrukturierungsweg allein von den Walzen ohne Stopfschneckenaktion geleistet werden.

$$h_G = h_r + h_v + h_p$$

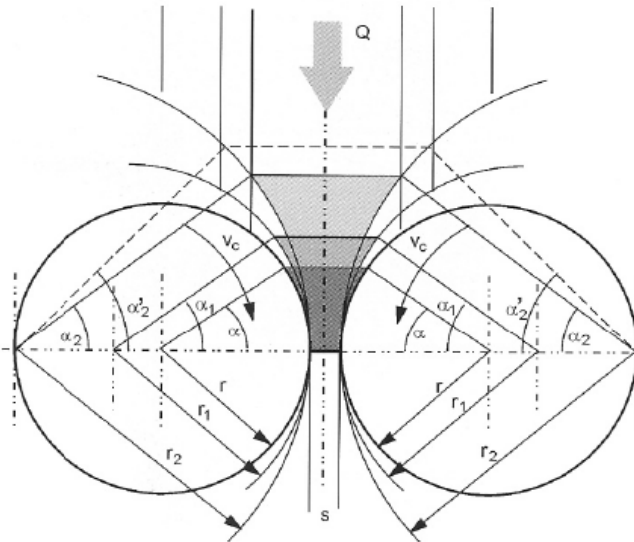
Formel 10



**Abbildung 109: Unterteilung des Verdichtungsprozesses in Teilstrecken**

Das Pressgut wird durch die Walzen im Bereich des Einzugswinkels eingezogen. Also muss der Walzendurchmesser so gewählt werden, dass alle Teilstrecken des Verdichtungs-

vorgangs vom Einzugswinkel überdeckt werden (Restrukturierungsweg plus Verdichtungsweg). Mit steigendem Walzendurchmesser und gleich bleibendem Einzugswinkel steigt das Verdichtungsverhältnis (Abbildung 110). Daraus resultiert bei gleich bleibender Spaltweite  $S$  eine höhere spezifische Presskraft. Für die Ermittlung des optimalen Walzendurchmessers ist es notwendig, das Pressdruck-Weg-Diagramm mit allen Teilstrecken des Verdichtungs-vorgangs auf die Kompaktierwalze zu projizieren.



**Abbildung 110: Abhängigkeit des eingezogenen Materialvolumens vom Walzendurchmesser [W. Pietsch: Agglomeration Processes, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002]**

Für die Ermittlung des optimalen Walzendurchmessers müssen folgende Berechnungen durchgeführt werden:

- 1.) Berechnung der Schütthöhe des Si-Pulvers in der Pressform
- 2.) Ermittlung der Länge des Restrukturierungswegs
- 3.) Projektion der Restrukturierungs- und Verdichtungsstrecken auf eine Walze
- 4.) Ermittlung des resultierenden Winkels am Kreisbogen
- 5.) Ermittlung des Walzendurchmessers, bei dem der Restrukturierungs- und Verdichtungsweg innerhalb des Einzugswinkels von  $15^\circ$  liegen.

### Test an der industriellen Walzenpresse

Um die Vorteile einer Walzenpresse mit größerem Walzendurchmesser zu bestätigen, wurde ein Testversuch an der industriellen Walzenpresse durchgeführt. Die Tabelle 26 enthält die Eckdaten des Walzenkompaktors und die Dichtewerte der Kompaktate.

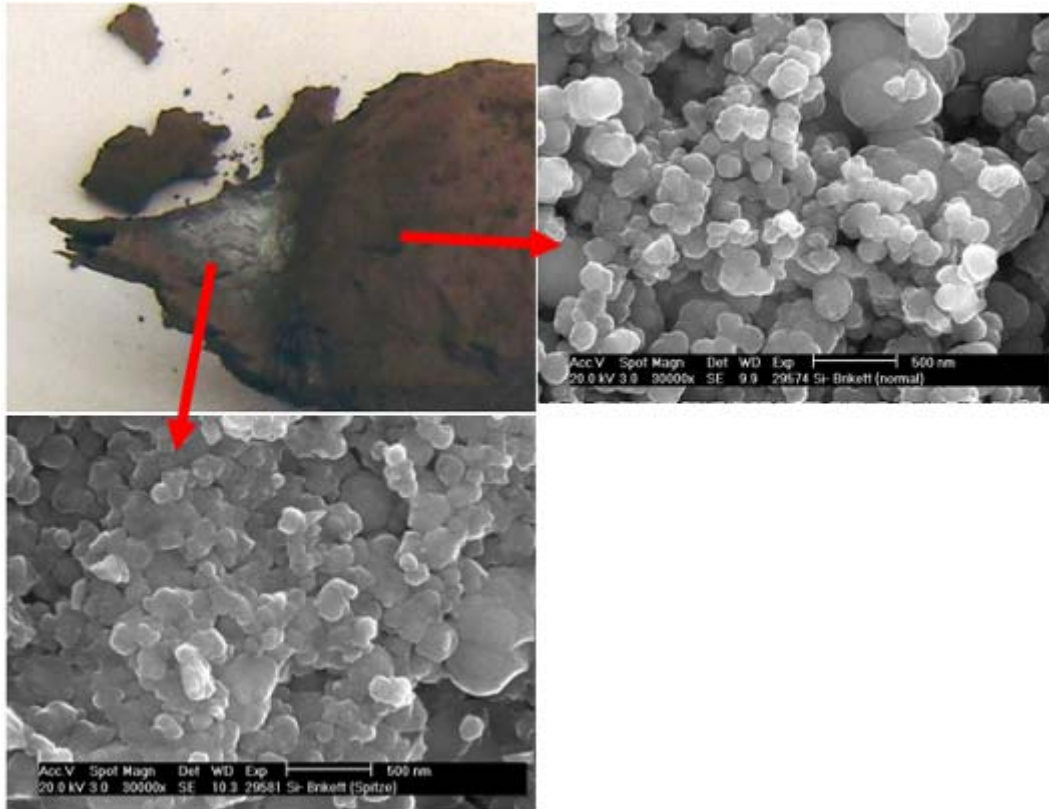
**Tabelle 26: Eckdaten des Walzenkompaktors**

Walzendurchmesser:	760 mm
1 Loswalze / 1 Festwalze	Stahl
Walzenspalt:	2 mm
Drehzahl:	2 U/min
Umfangsgeschwindigkeit:	4,77 m/min
Formmuldenvolumen:	5 cm <sup>3</sup>

Um Presslinge gewünschter Qualität zu erhalten, wurde eine Mehrzahl an Verdichtungsstufen unter Wiedereinsatz des jeweils vorverdichteten Materials aus der vorhergehenden Verdichtungsstufe benötigt. Die Ausgangsschüttdichte des eingesetzten Si-Pulvers betrug 0,14 g/cm<sup>3</sup>. Die optischen Erscheinungsbilder der Presslinge nach 4 und 5 Verdichtungsstufen sind in der Abbildung 111 zu sehen. Auf den Presslingen sind Bereiche mit zwei unterschiedlichen Dichten vorhanden. Im Bereich der Stege ist eine deutliche Dunkelfärbung im Vergleich zum Presslingskörper zu erkennen. Das spricht für eine höhere Verdichtung im Bereich der Stege. Die REM-Aufnahmen bestätigen diese Aussage (Abbildung 112, S. 144). Die Ergebnisse des Versuchs sind in der Tabelle 27, S.145 zusammengefasst.

Die Versuche zeigen, dass das Si-Pulver prinzipiell auch bei weitgehender Druckentlastung der Stopfschnecke auf größeren Walzenpressen kompaktiert werden kann und demzufolge die damit verbundenen Vorteile für den Kompaktierprozess, wie gleichmäßiger Pressenlauf und Vermeidung von Druckspitzen im Walzenspalt, praktisch nutzbar sind. Das Ziel der industriellen Kompaktierung mit größeren Walzen muss es sein, unter Rückführung von vorverdichtetem Kreislaufgut qualitätsgerechte Si-Kompaktate zu erzeugen. Die Testversuche bestätigen, dass es dafür gute Chancen gibt. Die resultierenden Qualitätsmerkmale Festigkeit, Dichte und resultierender Feinanteil wurde aus Kostengründen an dieser industriellen Walzenpresse nicht ermittelt.

**Abbildung 111: Presslinge der 5. und 4. Verdichtungsstufe hergestellt mit Stahlwalzen**



**Abbildung 112: Höhere Verdichtung im Bereich des Stegs im Vergleich zum übrigen Brikettkörper hergestellt mit Stahlwalzen**



**Tabelle 27: Anstieg der Schüttdichte des Kompaktats in Abhängigkeit von der Anzahl der Verdichtungsstufen**

Verdichtungsstufen	Schüttdichte des Pulvers / Rohdichte der Presslinge
1	Feingut mit $\rho_{\text{Schütt.}}=0,20 \text{ g/cm}^3$
2	Feingut mit $\rho_{\text{Schütt.}}=0,25 \text{ g/cm}^3$
3	Feingut mit $\rho_{\text{Schütt.}}=0,33 \text{ g/cm}^3$
4	Feingut mit $\rho_{\text{Schütt.}}=0,50 \text{ g/cm}^3$ , dazwischen Presslinge mit $\rho_{\text{Roh.}}=1,063 \text{ g/cm}^3$
5	An- und Abfahrsschnitt mit Feingutbildung, dazwischen eine größere Menge diskreter Presslinge mit $\rho_{\text{Roh.}}=1,19 \text{ g/cm}^3$

### Zusammenfassung

Mit Hilfe der FEM-Modellierung konnten wertvolle Erkenntnisse über die Spannungsverteilung im Keramikring der Presswalzen gewonnen werden. Es wurden Stellen mit kritischer Zugspannungsüberhöhung im Bereich der Hinterschneidung auf der Rückseite des Keramikrings lokalisiert, die zu einem Keramikbruch führen können. Die Berechnung für eine optimierte Geometrie ohne Hinterschneidung des Keramikrings ergab eine deutliche Verminderung der Zugspannungen. Bei der FEM-Berechnung der Keramikringe wurde festgestellt, dass geringere Dicken der Keramiksicht ohne grundlegende Veränderung des Zugspannungsbildes möglich sind. Der Einsatz der Kompaktierwalzen mit einer dünneren Keramiksicht bringt einen großen Vorteil aus ökonomischer Sicht.

Um die Stopfschnecke nur als Förderorgan sowie zur Unterdrückung von Materialrückströmungen zu benutzen, wurde ein Walzendurchmesser berechnet, bei dem sowohl die Vorverdichtung als auch die Hauptverdichtung im Walzenspalt erfolgen kann. Es ergibt sich ein großer Walzendurchmesser, der jenseits der technischen und wirtschaftlichen Machbarkeit liegt. Praktisch muss der Walzendurchmesser auf ca. 1 m begrenzt werden. D.h. die Stopfschnecke kann nicht vollständig, aber zu einem großen Teil von ihrer Funktion als Vorverdichtungsorgan entbunden werden mit den zu erwartenden Vorteilen für die Stabilität des Kompaktierprozesses. Die an der Walzenoberfläche ermittelten Zugspannungen sind von der Formuldengeometrie abhängig.

Insgesamt haben die FEM - Untersuchungen einen wertvollen Einblick sowohl in die Zusammenhänge zwischen den Zugspannungen und der Geometrie der Walze als auch in die Abhängigkeit der Zugspannungen von den Materialwerten ermöglicht.

## **II.1.6.10 Tribologische Optimierung der Arbeitsorgane der Walzenpresse**

### **Tribologische Grundlagen**

#### **Definitionen**

Reibung ist nach DIN 50281 die Größe, die einer Relativbewegung sich berührender Oberflächen entgegenwirkt. Aufgrund der Wechselwirkung ist zur Aufrechterhaltung der Bewegung eine Energie erforderlich, die zwischen den Elementen übertragen und von kinetischer in andere Energieformen umgewandelt wird. Eine der Auswirkungen ist Verschleiß. Verschleiß bezeichnet entsprechend DIN 50320 den fortschreitenden Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt mit einem festen, flüssigen oder gasförmigen Körper und Relativbewegung. Verschleiß äußert sich im Auftreten von losgelösten kleinen Teilchen (Verschleißpartikel) und in Stoff- und Formänderungen der Oberflächenschicht.

#### **Allgemeine Systemanalyse**

Zur Systemanalyse eines Verschleißvorgangs werden die am Verschleiß unmittelbar beteiligten Bauteile und Stoffe von den übrigen Bestandteilen einer technischen Konstruktion gedanklich abgegrenzt. Diese Bauteile und Stoffe werden als Elemente des Tribosystems bezeichnet. Sie charakterisieren zusammen mit ihren tribologisch wichtigen Eigenschaften und Wechselwirkungen die Struktur des Tribosystems. Die auf die Elemente des Tribosystems von außen einwirkenden Beanspruchungsgrößen bilden das Beanspruchungskollektiv. Der beim Einwirken des Beanspruchungskollektivs auf die Oberfläche eines Festkörpers auftretende Verschleiß wird durch Verschleißkenngrößen beschrieben. Die Systemanalyse eines Verschleißvorgangs umfasst nach H.Uetz et al. [Abrasion und Erosion, Carl Hanser Verlag München Wien 1986]:

- 1.) Technische Funktion
- 2.) Beanspruchungskollektiv
- 3.) Struktur des Tribosystems
- 4.) Verschleiß- und Reibungskenngrößen

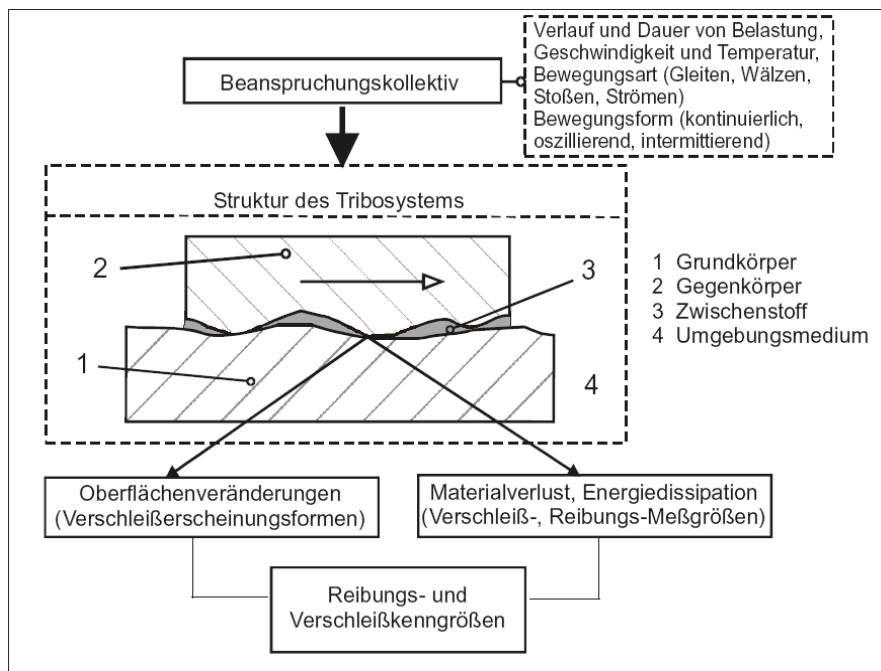
#### **Beanspruchungskollektiv**

Das Beanspruchungskollektiv umfasst a) die Bewegungsform mit zeitlichem Ablauf (z.B. Geschwindigkeit) und b) die technisch-physikalischen Beanspruchungsparameter (Normalkraft, Temperatur, Beanspruchungsdauer). Die Bewegungen sind auf die vier Elementarformen Gleiten, Rollen, Stoßen und Strömen oder deren Überlagerung zurückzuführen. Das Beanspruchungskollektiv ist gekennzeichnet durch die mechanische Energie, die von außen dem System zugeführt wird, von der ein großer Teil das System wieder verlässt und der Rest in die Partner aufgeteilt sowie dort in andere Energieformen umgewandelt wird. Infolge örtlicher Energiekonzentration kann es zu hohen Temperaturen und schockartigen Temperaturwechseln mit der Folge einer allgemeinen Erhöhung des Temperaturniveaus kommen.

Betragsmäßig von geringerer Bedeutung ist die Energie für Sekundärreaktionen (z.B. Phasenumwandlung, Bildung von Eigenspannungen, Schall), welche jedoch gravierende Auswirkungen auf das tribologische Geschehen haben, wie z.B. durch Reaktionsschichtbildung bei Mischreibung [H.Uetz et al.].

### Struktur des Tribosystems

Die Struktur des Tribosystems wird durch die am Verschleißvorgang beteiligten stofflichen Elemente mit ihren Eigenschaften und Wechselwirkungen bestimmt (Abbildung 113).



**Abbildung 113: Schema eines tribologischen Systems [GfT, Arbeitsblatt 7, Tribologie]**

Die Körper werden durch die Konstruktion, Form, Größe, Oberflächenbeschaffenheit sowie mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften gekennzeichnet. Der Zwischenstoff befindet sich im Raum zwischen Grundkörper und Gegenkörper. Das Umgebungsmedium kann direkt als Zwischenstoff wirken oder bei Anwesenheit anderer Stoffe deren Eigenschaften in der Kontaktzone ändern. Wegen der zahlreichen Einflussgrößen und Wechselwirkungen gibt es sehr viele Möglichkeiten für den Ablauf tribologischer Vorgänge, was sich in unterschiedlich hohem Verschleiß und den verschiedensten Erscheinungsformen ausdrückt. Durch gleichzeitiges Vorliegen mehrerer Verschleißmechanismen ist die qualitative Deutung der Verschleißmechanismen oft schwierig.

### Verschleißmechanismen

Aus der Vielzahl der Wechselwirkungsmöglichkeiten ergeben sich unterschiedliche Verschleißmechanismen, die mit charakteristischen Verschleißerscheinungsformen verbunden sind. Falls die einer Bauteiloberfläche zugeführte mechanische Energie hauptsächlich durch Kraftschluss zwischen den Elementen übertragen wird, überwiegt der Mechanismus der Adhäsion. Adhäsive Wechselwirkung erfolgt über sekundäre Anziehungskräfte oder Haupt-

valenzbindungen und ist besonders zwischen "reinen" Oberflächen stark ausgeprägt. Die Bindungsstärke bestimmt, ob ein Lösen der adhäsiven Bindungen erfolgt, wobei kein Verschleiß auftritt, oder ob ein Verschleißpartikel durch Bindungstrennung im Werkstoffinneren entsteht. Typische Verschleißerscheinungsbilder sind Schuppen, Werkstoffübertrag und Scherwaben.

Bei formschlüssigem Kontakt im Mikrobereich, z.B. beim Gleiten von Abrasivkörnern über eine Oberfläche, herrscht der Mechanismus der Abrasion. Das Eindringen des Kornes bewirkt eine Werkstoffverdrängung, Mikrospanbildung und/oder Mikroausbrüche. Die typische Verschleißerscheinungsform der Furchung sind Riefen, wie sie bei abrasivstoffverarbeitenden Maschinen und Schürfwerkzeugen beobachtet werden.

Bei kraft- und formschlüssiger Energieübertragung im System sowie vor allem bei Stoßvorgängen entstehen lose Verschleißpartikel meist erst nach mehrmaliger (zyklischer), lokaler Beanspruchung der Oberflächen durch Zerrüttung im Kontaktbereich. Nach wiederholter plastischer Deformation ist das Formänderungsvermögen des Werkstoffs erschöpft, und es entstehen mikroskopische Anrisse sowie teilweise Ausbrechungen in der Oberfläche. Bei Stößen mit hoher Energiekonzentration, insbesondere bei harten, spröden Werkstoffen können schon bei einmaliger Beanspruchung Mikrobrüche auftreten. Typische Verschleißerscheinungsbilder für die Zerrüttung sind Grübchen an Zahnrädern.

Die komplexen Wechselwirkungen in den Kontaktzonen fester Körper können über tribochemische Reaktionen zur Bildung von Reaktionsschichten an einer oder beiden beanspruchten Oberflächen einer Paarung führen. Die Reaktion erfolgt mit dem Umgebungsmedium oder einem Zwischenstoff. Die Eigenschaften der Reaktionsschicht unterscheiden sich von denen der Ausgangsoberfläche, was sich auf die Verschleißhöhe positiv oder negativ auswirken kann. Reaktionsschichten können als Schutzschichten temperaturgesteuert herbeigeführt werden. Dieser Mechanismus (tribochemische Reaktion) kommt gelegentlich auch bei Abrasiv-Vorgängen, z.B. infolge Oxidschichtbildung (Tribooxidation), zum Tragen.

## **Verschleißarten**

Zur Kennzeichnung des Verschleißes in tribochemischen Anwendungen ist eine Unterteilung nach Verschleißarten üblich. Je nach Art des betrachteten tribologischen Systems und der dominierenden Kinematik hat sich für die Verschleißarten folgende Einteilung bewährt. 1.) Verschleißarten, die primär in geschlossenen Systemen auftreten:

- Gleitverschleiß
- Wälzverschleiß
- Stoßverschleiß
- Schwingungverschleiß
- Furchungverschleiß (Gegenkörperfurchung)

2.) Verschleißarten, die primär in offenen Systemen auftreten:

- Furchungverschleiß (Teilchenfurchung)
- Strahlverschleiß
- Erosion (Strömungverschleiß) [H. Czichos et al., Tribologie-Handbuch, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden 2003]

### **Gleitverschleiß**

Als Gleitverschleiß werden Ablauf und Ergebnis von Verschleißprozessen bei einer Gleitbewegung kontaktierender Werkstoffe oder Bauteile bezeichnet. An den Verschleißprozessen bei Gleitverschleiß können - je nach tribologischem System – alle grundlegenden Verschleißmechanismen (Oberflächenzerrüttung, Adhäsion, Abrasion, tribochemische Reaktionen) beteiligt sein. Typische Erscheinungsformen des Wirkens der einzelnen Verschleißmechanismen bei Gleitverschleiß sind:

- Risse, Grübchen bei Oberflächenzerrüttung
- Kratzer, Riefen, Mulden, Wellen bei Abrasion
- Fresser, Löcher, Kuppen, Schuppen, Materialübertrag bei Adhäsion
- Reaktionsprodukte in Form von Partikeln oder Schichten bei tribochemischen Reaktionen [H. Czichos et al.]

### **Wälzverschleiß**

Der Begriff Wälzverschleiß bezeichnet zusammenfassend die Verschleißart, die bei Rollen oder Wälzen in tribologischen Systemen auftritt. Bei Wälzverschleiß ist der dominierende Verschleißmechanismus die Oberflächenzerrüttung. Bei den Wälzkörpern, wie z. B. in Kugellagern, treten Mehrfachüberrollungen und damit wechselnde mechanische Spannungen auf. Die wechselnden Beanspruchungen führen zu Gefügeänderungen, Rissbildungs- und Risswachstumsvorgängen bis hin zu Abtrennung von Verschleißpartikeln, die in den Werkstoffoberflächen häufig so genannte „Grübchen“ [H. Czichos et al.].

### **Stoßverschleiß**

Mit dem Begriff Stoßverschleiß wird zusammenfassend die mit dem Zusammenstoßen oder Aufprallen fester Körper verbundene Verschleißart bezeichnet. Diese Verschleißart wird durch die dabei wirkenden impulsförmigen, kräftemäßigen und energetischen Wechselwirkungen ausgelöst. Die im Kontaktbereich umgesetzte Stoßenergie führt zu lokalen Formänderungen (plastische Deformation, Rissbildung) sowie zu Stoffänderungen der Kontaktparameter infolge mechanischer Aktivierung und Temperaturüberhöhungen und eine damit gestiegene Reaktionsfähigkeit der beanspruchten Kontaktpartien mit dem Umgebungsmedium [H. Czichos et al.].

## Schwingungsverschleiß

Schwingungsverschleiß entsteht, wenn die Kontaktpartner eines tribologischen Systems oszillierende Relativbewegungen mit kleinen Schwingungsamplituden ausführen und ist als Verschleißart schwer sichtbar. Es wird direkt über die Erzeugung der Oberflächenrisse die Dauerschwingfestigkeit vorzeitig herabgesetzt. Bei den zu Schwingungsverschleiß führenden relativen Oszillationen der beiden Kontaktpartner sind zwei Fälle zu unterscheiden:

### *Quasistatischer Tribokontakt*

Bei fest verbundenen statischen Kontaktflächen (Presspassungen, Schraubverbindungen) erzeugen wechselnde oder vibrierende Kräfte schwingende elastische Verformungen von Grund- und Gegenkörper.

### *Dynamischer Tribokontakt*

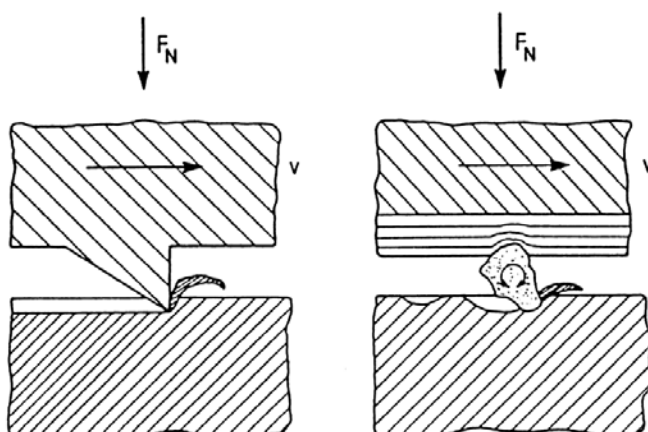
Hierunter werden Schwingungen verstanden, die funktionsbedingt bei Gleit-, Wälz- oder Prallbewegungen auftreten. Ein durch derartige Relativbewegungen ausgelöster Schwingungsverschleiß ist gekennzeichnet durch:

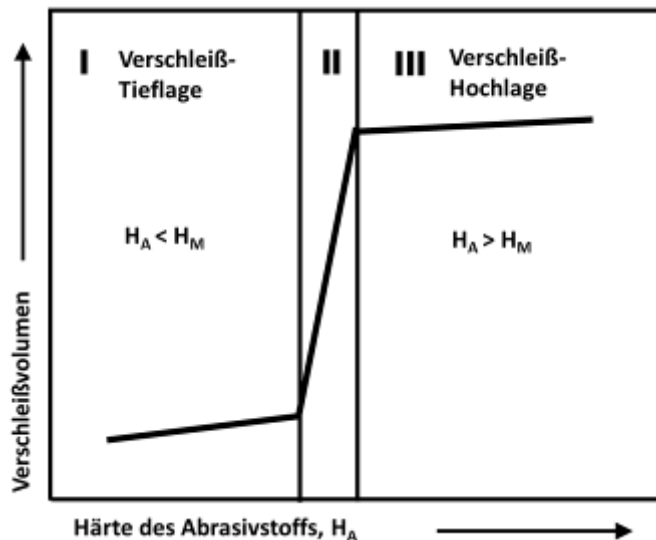
- Oberflächenschädigungen und tribochemisch gebildete Verschleißpartikel, die eine freie Bewegung des Tribokontaktes blockieren können
- Verminderung der Dauerfestigkeit des Grundwerkstoffes durch das Entstehen von Mikrorissen mit dem Resultat eines „Reibdauerbruchs“ [H. Czichos et al.]

## Furchungsverschleiß

Beim Furchungsverschleiß dringen raue Rauheitshügel eines kontaktierenden Partners oder harte Partikel in die Oberflächenbereiche des beanspruchten Werkstoffes oder Bauteils ein und erzeugen durch Abrasionsprozesse Kratzer oder Riefen bzw. Furchen. Es ist üblich den Furchungsverschleiß in zwei Gruppen zu unterteilen (s. Abbildung 114, S.151):

1. Gegenkörperfurchung, auch Abrasiv-Gleitverschleiß genannt (Zwei-Körper-Abrasion)
2. Teilchenfurchung, je nach Kinematik gegliedert in Korngleitverschleiß, Kornwälzverschleiß und Kornstoßverschleiß (Drei-Körper-Abrasion)



**Abbildung 114: links: Gegenkörper / Zwei-Körper-Abrasion****rechts: Teilchenfurchung / Drei-Körper-Abrasion [H. Czichos et all.]****Abbildung 115: Einfluss der Härte des Abrasivstoffs auf den Verschleiß eines Materials [H. Czichos et all.]**

Ein wichtiges Charakteristikum des Furchungverschleißes ist die so genannte Tieflage-Hochlage-Charakteristik (s. Abbildung 115). Sie besteht darin, dass in vielen Fällen eine Korrelation zwischen der Härte des Abrasivstoffs  $H_a$  und der Härte des abrasiv beanspruchten Materials  $H_m$  besteht, wobei drei Verschleißbereiche zu unterscheiden sind:

1. Verschleiß-Tieflage, wenn  $H_a < H_m$
2. Übergangsbereich, wenn  $H_a \approx H_m$
3. Verschleißhochlage, wenn  $H_a > H_m$

Daraus ergibt sich die zur Verminderung des Furchungverschleißes in technischen Anwendungen sehr bedeutsame Folgerung, dass die Härte eines abrasiv beanspruchten Materials  $H_m$  um einen Faktor von etwa 1,3 höher sein muss, als die Härte des angreifenden Abrasivstoffes, d.h. dass

$$H_m > 1,3 \cdot H_a$$

gelten muss, damit der Furchungverschleiß in der Verschleiß-Tieflage bleibt [H. Czichos et all.].

### Strahlverschleiß

Strahlverschleiß entsteht beim Auftreffen körniger Teilchen auf eine Werkstoff- oder Bauteiloberfläche. Der Strahlverschleiß wird teilweise dem Furchungverschleiß und teilweise der Erosion zugerechnet. Der Strahlverschleiß wird je nach dem Anstrahlwinkel  $\alpha$ , mit der die Partikel auf die Werkstoffoberfläche treffen, wie folgt eingeteilt:

Gleitstrahlverschleiß ( $\alpha=0$ )

Prallstrahlverschleiß ( $\alpha \approx 90$ )

Schrägstrahlverschleiß ( $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ )

Beim Gleitstrahlverschleiß wird eine tribologische Beanspruchung durch die gleichen Prozesse wie bei der Teilchenfurchung hervorgerufen. Durch die Abrasionsmechanismen Mikropflügen, Mikrospanen oder Mikrobrechen können dabei je nach tribologischem System und den Beanspruchungsbedingungen, unter denen Strahlverschleiß auftritt, die charakteristischen Erscheinungsformen der Abrasion auf den Verschleißoberflächen beobachtet werden.

### **Erosion**

Unter dem Oberbegriff Erosion werden Verschleißarten zusammengefasst, bei denen infolge der Gas- oder Flüssigkeitsströmung ohne bzw. mit darin enthaltenen Teilchen Kräfte auf Werkstoff- oder Bauteiloberflächen übertragen werden und auf diese Weise Materialschädigungen entstehen. Die hauptsächlichen Erosionsarten - gekennzeichnet durch die unterschiedlichen Beanspruchungsmedien, also strömendes Fluid, bewegte Materie oder deren Kombinationen - sind in der Tabelle 28 zusammengefasst.



**Tabelle 28: Erosionsarten**

Erosionsart	Beanspruchungsmedium
Gaserosion	Gas
Kavitationserosion	Flüssigkeit (Unterdruckzonen)
Tropfenschlagerosion	Flüssigkeit (Tropfen)
Flüssigkeitserosion	Flüssigkeit + Partikel
Erosionskorrosion	Flüssigkeit + Partikel + Fluidphasen

### Kategorien der Verschleißprüfung

In Industrie und Forschung werden bei der Bearbeitung von Reibungs- und Verschleißproblemen unterschiedliche tribologische Prüfungen durchgeführt, die von Untersuchungen an kompletten Maschinen, Systemen und Anlagen unter realen Betriebsbedingungen bis hin zu Modellprüfungen mit einfachen Probekörpern reichen. Die Vielzahl der existierenden Verschleißprüfverfahren wird in sechs Kategorien unterteilt.

**Tabelle 29: Kategorien der tribologischen Prüftechnik nach Uetz et al.**

Nr.	Versuchsart	Versuchsbeschreibung
1	Betriebsversuch	Originale komplette tribotechnische Systeme unter originalen Betriebsbedingungen
2	Prüfstand-Versuch	Originale komplette tribotechnische Systeme unter praxisnahen Betriebsbedingungen
3	Aggregat-Versuch	Originale Einzelaggregate unter praxisnahen Betriebsbedingungen
4	Bauteil-Versuch	Bauteiluntersuchungen (original oder vereinfacht) unter praxisnahen Betriebsbedingungen
5	Probekörper-Versuch	Beanspruchungsähnlicher versuch mit bauteilähnlichen Probekörpern
6	Modell-Versuch	Grundlagenuntersuchung mit speziellen Probekörpern unter beliebigen, aber definierten Beanspruchungen

Betriebs- bzw. betriebsähnliche Versuche werden in Kategorien 1-3 zusammengefasst, die Versuche mit Modellsystemen gehören zu Kategorien 4-6. Hierbei bedeutet eine höhere Kategorie jeweils eine Vereinfachung des Systems bezüglich des Beanspruchungskollektivs und / oder der Struktur des betreffenden Systems gegenüber der vorhergehenden Kategorie [H. Czichos et al.].

## Verschleißprüfverfahren

Bei einer fast unübersehbaren Zahl tribologischer Systeme in der Technik wurde im Laufe der letzten Jahrzehnte eine Vielfalt an Prüfverfahren, auch auf dem Abrasiv-Verschleißgebiet entsprechend Kategorie IV bis VI entwickelt. Grundsätzlich kann man zwischen zwei Hauptgruppen von Tribometern unterscheiden:

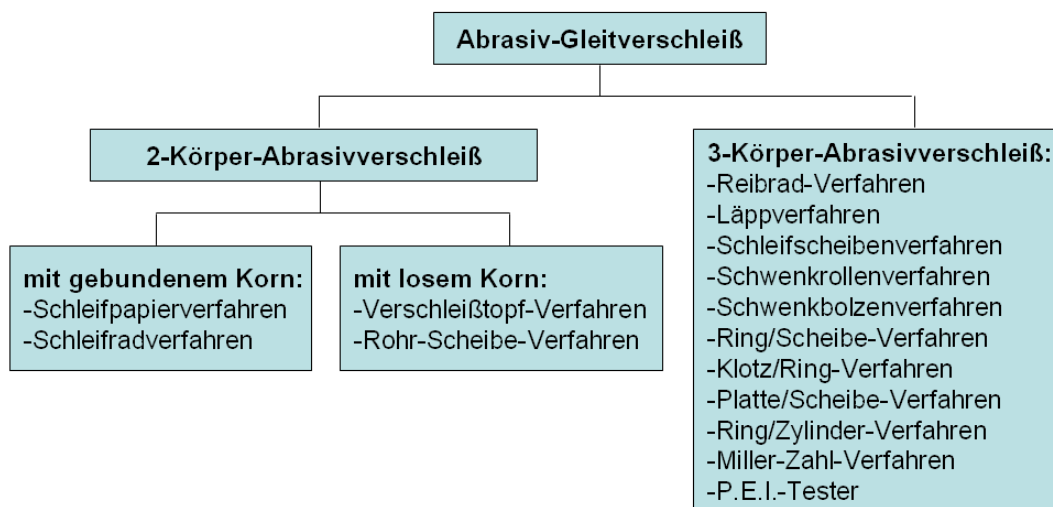
- a) Untersuchung des Verschleißes von Werkstoffen:

Tribologische Beanspruchung eines Werkstoffs durch feste, flüssige oder gasförmige Gegenkörper bzw. -stoffe, wobei nur das Verschleißverhalten des Werkstoffs den Hauptinhalt der Untersuchungen darstellt.

- b) Untersuchung des Verschleißes von Werkstoffpaarungen:

Hierzu zählen Tribometer, bei denen mit oder ohne Schmierung der Verschleiß des Grundkörpers wie auch des Gegenkörpers in Abhängigkeit der Werkstoffpaarung von Interesse ist [K.-H. Habig, Verschleiß und Härte von Werkstoffen, München : Carl- Hanser- Verlag, 1986].

Für den Fall der Verdichtung von Si-Pulver mit einer Walzenpresse sind in den beiden Gruppen in der ersten Linie Prüfverfahren, die abrasiven Gleitverschleiß hervorrufen können, von Interesse. Nach Uetz et al. werden die Gleitverschleißprüfverfahren wie folgt klassifiziert:



**Abbildung 116: Klassifizierung der Gleitverschleißprüfverfahren nach Uetz et al.**

### Analyse der tribologischen Systeme

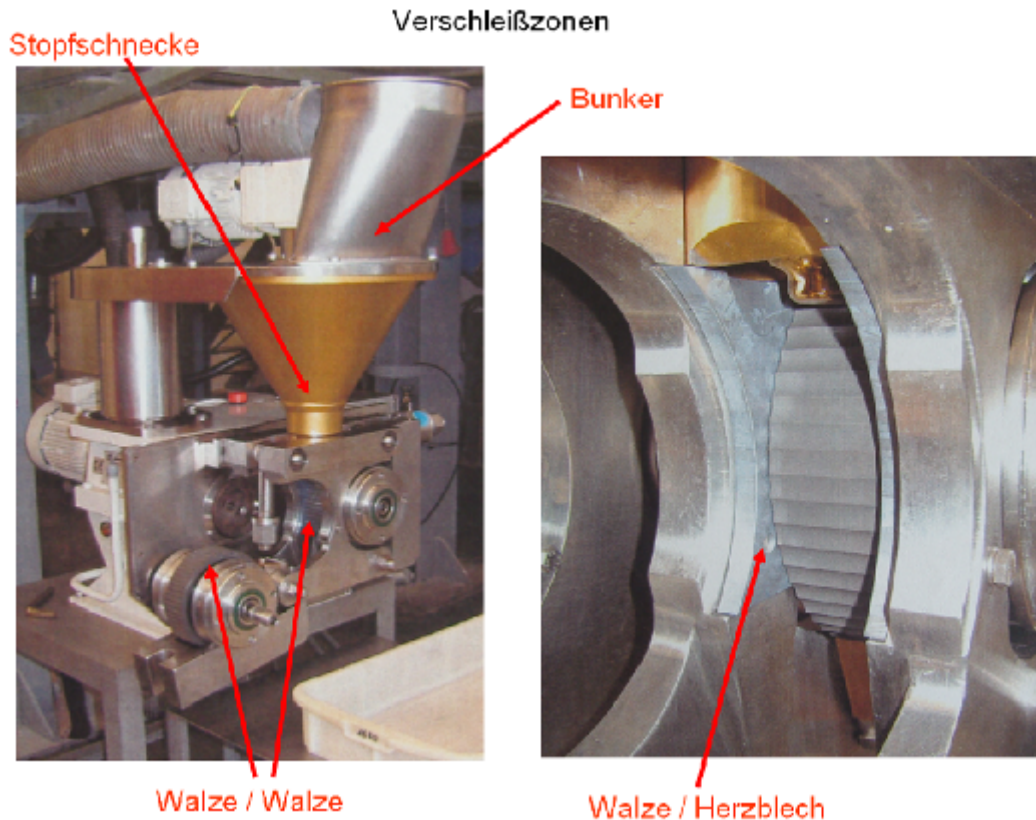
#### Eingrenzung der Verschleißbereiche

Erster Schritt bei der Untersuchung der Verschleißproblematik an den Arbeitsorganen einer Walzenpresse ist die Analyse des Beanspruchungskollektivs (Kräfte und Relativgeschwindigkeiten) zur Charakterisierung des tribologischen Gesamtsystems in der Walzenpresse samt

Zuführungssystem sowie die Einteilung des Gesamtsystems in verschleißrelevanten Bereiche.

Bei der vorliegenden Walzenpresse sind drei typische Verschleißbereiche zu erkennen. Das sind:

- 1.) Stopfschnecke
- 2.) Bereich Herzblech / Walze
- 3.) Bereich Walze / Walze.



**Abbildung 117: Verschleißzonen des Walzenkompaktors**

Zur Charakterisierung der tribologischen Systeme sind folgende verschleißbestimmende Einflussgrößen zu erfassen:

- Grundkörper (Werkstoff, Form, Oberfläche)
- Zwischenstoff (Art, Teilchengröße, Kornform, Feuchtegehalt, usw.)
- Gegenkörper (Werkstoff, Form, Oberfläche)
- Belastung (Größe der Kräfte, Drücke, zeitlicher Verlauf)
- Art und Geschwindigkeit der Relativbewegung (Gleiten, Rollen, Stoßen)
- Umgebende Atmosphäre
- Temperatur

## Verschleißuntersuchungen am Verschleißtopfversuchsstand

### **Funktion und Struktur des Tribosystems Stopfschnecke**

Die primäre Funktion der Stopfschnecke ist die Beförderung der für eine homogene und gleichförmige Kompaktierung bei gegebener Kraft und Geschwindigkeit notwendigen Materialmenge in den Walzenspalt. Außerdem dient die Stopfschnecke in Verbindung mit einem Vakuumsystem der Entlüftung und Vorverdichtung des Si-Pulvers. Aufgrund des geringen Walzendurchmessers der Kompaktieranlage sind die Kompaktierwalzen nicht in der Lage, selbständig einen hohen Druck aufzubauen. Aus diesem Grund wird die Stopfschnecke als zusätzliches Druckaufbaumittel verwendet. Die Funktion der Schnecke als Druckaufbaumittel vergrößert die Reibungskraft zwischen den Stopfschneckenflügeln und dem Si-Pulver. Das führt zur Erhöhung der Verschleißintensität in diesem Bereich. Der Verschleiß an dieser Stelle bestimmt die Einsatzdauer der Stopfschnecke, da nur die Stopfschnecke mit einer intakten Beschichtung eingesetzt werden darf. Die Stopfschnecke wird im tribologischen System als Grundkörper bezeichnet. Die Systemstruktur besteht aus dem Grundkörper und dem Abrasivstoff. Der Gegenkörper ist in diesem Fall nicht vorhanden.

**Grundkörper:** Stopfschnecke (beschichteter Stahl)

**Gegenkörper:** kein

**Zwischenstoff:** Si-Pulver

**Umgebungsmedium:** Umgebungsluft bei Raumtemperatur (bzw. Vakuum)

**Beanspruchungsart und wirkende Verschleißmechanismen:** Es liegt eine tribologische Beanspruchung in Form von Gleiten vor. Die wirkende Verschleißart ist der 2-Körper-Abrasivverschleiß. Der wirkende Verschleißmechanismus ist hauptsächlich die Furchung. Zusätzliche tribochemischen Reaktionen können nicht ausgeschlossen werden.

#### **Beanspruchungskollektiv:**

Die Drehzahl der Stopfschnecke im Betrieb variiert zwischen 25 U/min und 90 U/min. Je nach Drehzahl der Schnecke verändert sich die Schüttdichte des Si-Pulvers im Bereich zwischen Stopfschnecke und den Walzen. Dementsprechend ändern sich auch die Reibungsverhältnisse zwischen Si-Pulver und der Stopfschnecke. Außerdem wird die Entlüftung mit Hilfe von Vakuum realisiert, was zusätzlich zur Steigerung der Schüttdichte des Si-Pulvers beiträgt. Es ist zurzeit nicht möglich, eine eindeutige Aussage über die an der Schnecke wirkenden Kräfte zu machen.

### **Ergebnisse der Verschleißuntersuchungen am Verschleißtopfversuchsstand**

Bei der Stopfschnecke wird ein hoher Verschleißabtrag vorrangig an den Flügeln der Stopfschnecke festgestellt. Durch schleißende Beanspruchung des Si-Pulvers kommt es zum Ablösen der Beschichtung an den Stopfschneckenflügeln. Für die Nachbildung dieses Verschleißmechanismus eignen sich Verschleißversuche mit losem Korn in einem Verschleißtopf. Die Dimensionen für die Konstruktion des Verschleißtopfes wurden aus der Fach-

literatur entnommen [Uetz et al.]. Der Verschleißstopfversuchsstand wird mittels eines Bohrwerks betrieben. Die Drehzahl kann stufenweise eingestellt werden. Es können gleichzeitig 4 Probenkörper getestet werden. Die von den 4 Probekörpern gewonnenen Messwerte dienen zur statistischen Absicherung der Messergebnisse in Form von Mittelwertbildung. Zur Simulation unterschiedlicher Steigungen der Stopfschnecke ist eine Verstellung des Neigungswinkels der Probe vorgesehen. Der Neigungswinkel kann im Bereich von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  in  $15^\circ$ -Schritten verstellt werden.

## **Ergebnisse der Grundlagenuntersuchungen am Verschleißstopfversuchsstand**

Zur allgemeinen Untersuchung des Betriebsverhaltens wurden am Verschleißstopfversuchsstand eine Reihe von Grundlagenuntersuchungen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen ist die Erfassung der Einflussparameter im Verschleißstopfversuch. Zu den Parametern, die die Höhe des Verschleißabtrags im Verschleißstopfversuch beeinflussen können, zählen: 1.) die Rotationsgeschwindigkeit der Proben, 2.) der Anstellwinkel der Proben und 3.) die Art des Abrasivstoffs (Härte, Korngröße, Kornform). Als Abrasivstoff für Grundlagenuntersuchungen wurde Hohenbockaer Quarzsand mit einer Korngröße von 0,1 bis 0,3 mm verwendet. Der Verschleißversuch wurde über eine Gesamtdistanz von 20 km durchgeführt, wobei alle 5 km der Verschleißstrecke ein Abrasivstoffwechsel durchgeführt wurde. Als Probekörpermaterial wurde einfacher Baustahl S235 eingesetzt. Mit diesem Versuchsstand können unterschiedliche Verschleißschutzschichten unter gleichen Bedingungen getestet werden und über den Vergleich der Ergebnisse der optimale Verschleißschutz ermittelt werden.

### **Gleitgeschwindigkeit**

Zur Untersuchung des Einflusses der Gleitgeschwindigkeit ( $v_u$  [m/s]) auf den Verschleißabtrag wurde die Drehzahl des Bohrwerks variiert. Da das Bohrwerk minimal mit  $v_u=0,53$  m/s betrieben werden kann und die reale Drehgeschwindigkeit der Stopfschnecke im Bereich zwischen 0,052 m/s und 0,188 m/s liegt, werden mehrere Versuche mit verschiedenen Drehzahlen durchgeführt, um die Abhängigkeit des Verschleißes von der Drehzahl zu ermitteln. Falls sich eine lineare Abhängigkeit ergibt, kann man für geringere Drehzahlen rechnerisch auf den Verschleiß schließen. Es wurden folgende Drehzahlstufen untersucht:

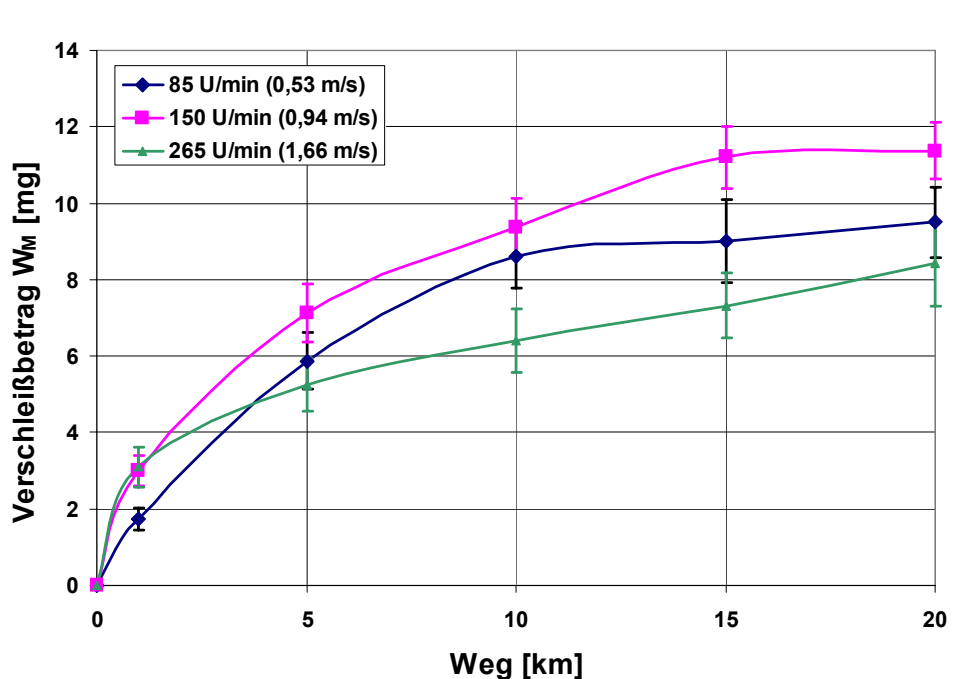
Stufe 1: 85 U/min ( $v_u = 0,53$  m/s)

Stufe 2: 150 U/min ( $v_u = 0,94$  m/s)

Stufe 3: 265 U/min ( $v_u = 1,66$  m/s)

Es konnte ein Verschleißanstieg bei der zweiten Drehzahlstufe ( $v_u=0,94$  m/s) gegenüber der ersten ( $v_u=0,53$  m/s) registriert werden. Bei der dritten Stufe ( $v_u=1,66$  m/s) geht der Verschleiß wieder geringfügig zurück. Der Geschwindigkeitseinfluss auf den Verschleiß wurde bereits in früheren wissenschaftlichen Arbeiten untersucht [K. Wellinger et al., VDI-Forschungsheft 449, Ausgabe B, Band 21,1955]. Laut diesen Untersuchungen hat die

Geschwindigkeit im Bereich von 0,5 bis 3,4 m/s beim mineralischen Gleitverschleiß keinen wesentlichen Einfluss. In der Dissertation von Gyrleyik [Dissertation TH Stuttgart 1967] wurde aber ein geringfügiger Einfluss registriert. Laut Gyrleyik fällt der Verschleiß mit steigender Geschwindigkeit leicht ab, hat zwischen 1 und 1,5 m/s ein flaches Minimum und nimmt oberhalb 2 m/s wieder ein wenig zu. Die dritte Drehzahlstufe des Bohrwerks mit einer Umfangsgeschwindigkeit der Probe von 1,66 m/s liegt im von Gyrleyik angegebenen Bereich des geringeren Verschleißes und bestätigt somit seine Untersuchungsergebnisse. Aus der Abbildung 118 ist ersichtlich, dass der größte Verschleißabtrag im Geschwindigkeitsbereich von 0,53 m/s bis 1,66 m/s bei 0,94 m/s registriert wurde. Die Untersuchungsergebnisse zeigen aber auch, dass es keine lineare Abhängigkeit des Verschleißes von der Drehzahl gibt. Aus diesem Grund ist die rechnerische Bestimmung des Verschleißes im niedrigen Drehzahlbereich unmöglich. Für die Durchführung der Untersuchungen wurde die Drehzahl von 150 U/min ausgewählt.



**Abbildung 118: Abhängigkeit des Verschleißabtrags von der Gleitgeschwindigkeit im Verschleißtopf**

### Neigungswinkel der Probe

Der Stellwinkel der Probe hat ebenfalls eine Auswirkung auf die Höhe des Verschleißabtrags bei der Verschleißtopfuntersuchung. Durch die drehbare Lagerung der Probenhalterung ist es möglich, den Stellwinkel der Probe zu ändern. Durch die Variation des Anstellwinkels der Probe kann eine Aussage über die optimale Steigung der Stopfschnecke aus der Sicht des Verschleißes getroffen werden. Die Steigung der Originalstopfschnecke aus dem Walzenkompaktor beträgt 17°. Also stellt die 15°-Position der Probe die bestmögliche Annäherung an das Original dar. Zur Abdeckung des Originalbereiches der Stopfschnecke wurden Versuche mit 15° und 45°-Stellung durchgeführt. In den beiden Versuchen wurde eine Verschleißdistanz von 20 km zurückgelegt. Der Vergleich der Versuchsergebnisse von

15 ° und 45 °-Position der Verschleißprobe zeigt, dass die Verkleinerung des Anstellwinkels bei gleich bleibenden übrigen Einflussparametern (Material der Probe, Abrasivstoff, Drehzahl, Verschleißweg) zu einer Verminderung des Verschleißabtrags führt. Nach 20 km Verschleißdistanz wurde bei der 15 °-Position ein ca. 30 % geringerer Verschleißabtrag als bei der 45 °-Position registriert (s. Abbildung 119). Für die weiteren Untersuchungen wurde die 45 °-Position ausgewählt, da damit schneller messbare Verschleißbeträge erzielt werden können.

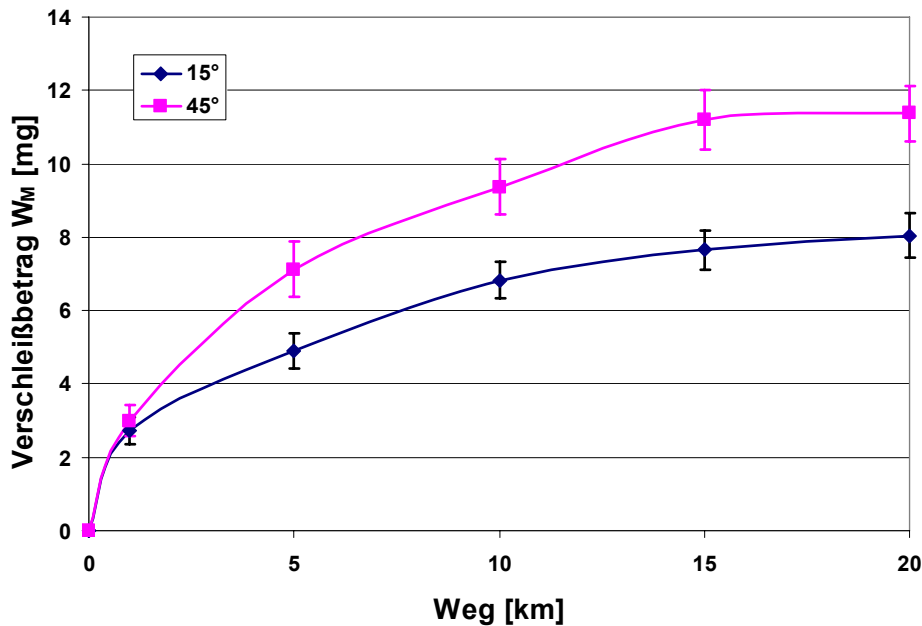
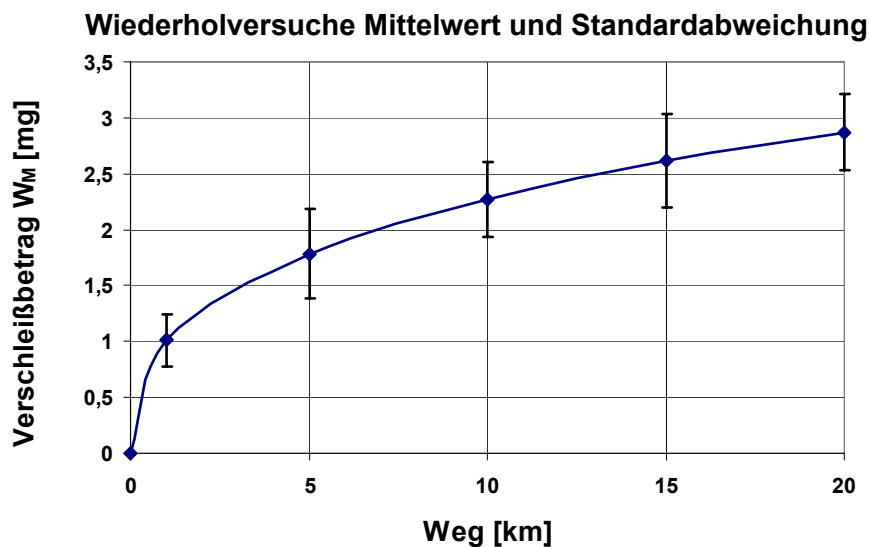


Abbildung 119: Abhängigkeit des Verschleißes vom Anstellwinkel der Probe

### Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Für die Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurde eine Reihe der Versuche mit Abrasivstoff Si-Pulver und Proben aus S235 durchgeführt. Die Anzahl der Wiederholversuche wurde auf 5 festgelegt. Der Anstellwinkel der Proben betrug 45 ° bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 0,94 m/s. Anschließend wurde aus den gewonnenen Messwerten für den Verschleißabtrag ein Mittelwert gebildet. Der mittlere Verschleißabtrag beträgt ca. 2,8 mg/km bei einem Variationskoeffizient von 17,6 %. Die Ergebnisse der Wiederholversuche für die Untersuchung der Reproduzierbarkeit sind in Abbildung 120, S.160 zusammengefasst.



**Abbildung 120: Verschleißbetrag der Proben aus St37 nach Verschleißtopfuntersuchung mit Abrasivstoff Si-Pulver**

### Untersuchungen mit Verschleißschichten

Zur Verminderung des Verschleißes im Bereich der Stopfschnecke werden Verschleißschutzschichten eingesetzt. Die Verschleißbeständigkeit der Schutzschichten wurde in Kombination mit unterschiedlichen Grundmaterialien untersucht. Ziel der Untersuchungen ist die Feststellung des Einflusses der Härte vom Grundmaterial auf die Verschleißbeständigkeit der Beschichtungen. Dafür wurden die Beschichtungen auf Probekörper aus unterschiedlichen Werkstoffen mit verschiedenen Härtewerten aufgebracht (Tabelle 30).

**Tabelle 30: Übersicht der Werkstoffe und Beschichtungen für Verschleißtopfuntersuchung**

Grundkörper	Härte Grundkörper	Vorbehandlung Grundkörper	Beschichtung	Härte Beschichtung
St235	HV <sub>30</sub> 95	-	TiN (2-4 µm)	2500-3000 HK
X5CrNi18-10	HB315	-	TiN (2-4 µm)	2500-3000 HK
St235	HV <sub>30</sub> 95	-	DLC (2,5 µm)	2500 HV
X5CrNi18-10	-	plasmanitriert (ca.70 HRC)	DLC (2,5 µm)	2500 HV
HS 6-5-2	-	gehärtet (61 HRC)	DLC (2,5 µm)	2500 HV

Die Versuche wurden bei einer Umfangsgeschwindigkeit von  $v_u = 0,94$  m/s und einem Anstellwinkel der Probe von  $45^\circ$  durchgeführt. Beim Probelauf im Verschleißtopf unter Einsatz von Si-Pulver mit einer Schüttdichte von ca.  $0,07$  g/cm<sup>3</sup> und einer mittleren Korngröße von 2-5 µm als Abrasivstoff konnte kein messbarer Verschleiß bei einer DLC-Beschichtung nach einem Verschleißweg von mehr als 90 km registriert werden. Die Ursache dafür ist die



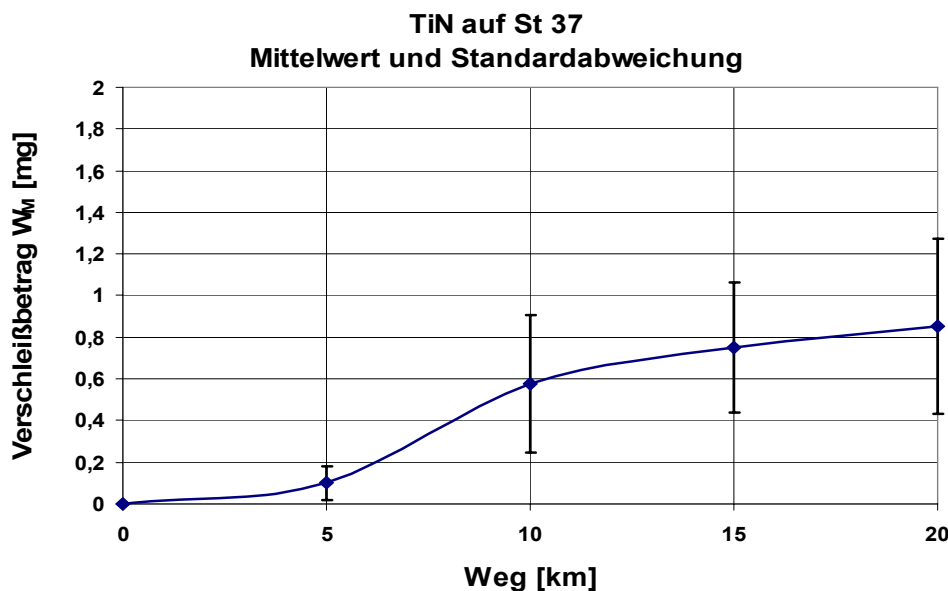
sehr geringe Schüttdichte des Si-Pulvers in Kombination mit einer sehr hohen Verschleißbeständigkeit der DLC-Beschichtung. Die Verwendung des Si-Pulvers beim Test der Beschichtungen würde die Versuchszeit enorm in die Höhe treiben. Aus diesem Grund wurde ein Versuch unternommen, das bereits verpresste Silicium in Form von Granulat als Abrasivstoff einzusetzen. Die Schüttdichte des erzeugten Granulats beträgt  $0,49 \text{ g/cm}^3$ . Der Granulatwechsel erfolgte bei jeder neuen Beschichtung. Das Abbruchkriterium für den Versuch ist das Erkennen des Probekörpermaterials. Der Abbruch erfolgt, wenn die Beschichtung lokal auf der Oberfläche abgerieben war.

### Ergebnisse der TiN-Beschichtung

Bei der Walzenpresse in der Pilotanlage wird u.a. eine TiN-Beschichtung eingesetzt. Die Beschichtungshärte wird vom Hersteller bei 2500-3000 HV angegeben. Die Schichtdicke beträgt 2-4  $\mu\text{m}$ . Die Beschichtung wird mit Hilfe des PVD-Verfahrens an die Probenoberfläche aufgebracht (PVD=Physical Vapor Deposition).

#### TiN-Beschichtung auf Probekörper aus St235

Bei der Untersuchung von TiN-Beschichtung auf den Probekörpern aus St37 wurde die Schädigung der TiN-Schicht bereits nach einem Verschleißweg von 20 km und 354 min. ersichtlich. Der mittlere Verschleißbetrag beträgt 0,85 mg (s. Abbildung 121, S. 161).

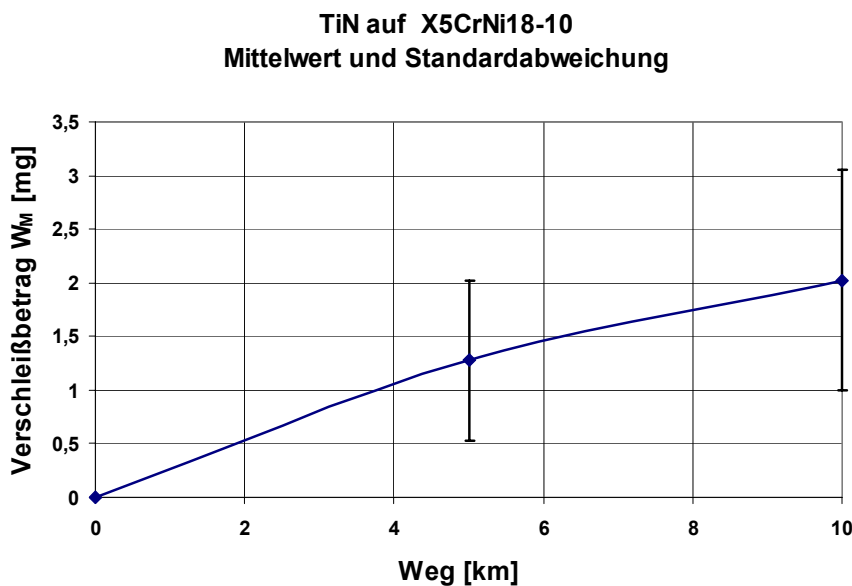


**Abbildung 121: Verschleißbetrag der Proben aus St37 mit TiN-Beschichtung nach Verschleißstopfuntersuchung mit Abrasivstoff Si-Granulat**

Auf den mikroskopischen Aufnahmen ist zu sehen, dass nach 20 km die TiN-Beschichtung an einer Ecke der Probe beschädigt wurde, wobei das Grundmaterial S235 deutlich zu sehen ist.

### TiN-Beschichtung auf Probekörper aus X5CrNi18-10

Die Ergebnisse der Verschleißtopfuntersuchung von TiN-Beschichtung auf dem Probekörper aus X5CrNi18-10 sind in der Abbildung 122, S. 162 ersichtlich. Der Versuch wurde nach einem Verschleißweg von 10 km (Versuchszeit 177 min.) beendet, da die Proben deutliche optische Verschleißspuren aufwiesen. Der mittlere Verschleißabtrag nach einem Verschleißweg von 10 km beträgt 2 mg. Die Untersuchungen zeigten, dass die Kombination aus TiN und dem korrosionsbeständigen, hochlegierten Werkstoff X5CrNi18-10 mit einer Grundhärte von HB 315, schlechtere Eigenschaften als TiN auf S235 hat. Eine mögliche Ursache dafür ist die herstellungsbedingt unterschiedliche Dicke der TiN-Schicht von 2-4  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 122: Verschleißbetrag der Proben aus X5CrNi18-10 mit TiN-Beschichtung nach Verschleißtopfuntersuchung mit Abrasivstoff Si-Granulat**

### Ergebnisse der DLC-Beschichtung

Die DLC-Beschichtung wird mit Hilfe des PACVD-Verfahrens an die Probenoberfläche aufgebracht (PACVD= Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition). Zur Untersuchung des Einflusses der Härte des Grundkörpers auf die Verschleißbeständigkeit der DLC-Beschichtung wurden zwei unterschiedlich vorbehandelte Materialien als Grundkörper ausgewählt (Tabelle 30):

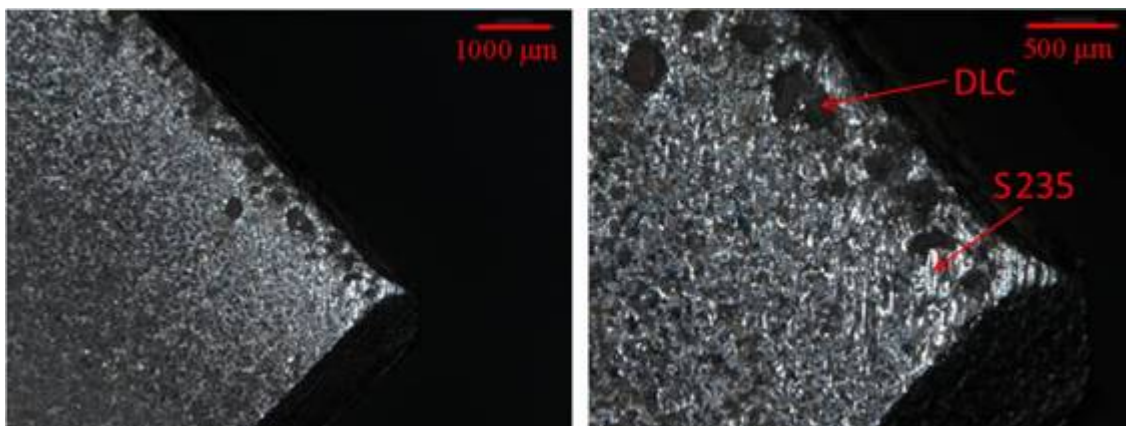
- 1.) X5CrNi18-10 plasmanitriert (ca. 70 HRC)
- 2.) HS 6-5-2 gehärtet (61 HRC)
- 3.) DLC-Beschichtung auf einfachem Baustahl S235 als Referenz

Die DLC-Schichtdicke beträgt 2,5  $\mu\text{m}$ . Neben der hohen Härte (Herstellerangabe ca. 2000  $\text{HV}_{0,002}$ ) verfügt DLC-Beschichtung über eine überdurchschnittlich hohe Elastizität. Die technisch interessantesten Eigenschaften der DLC-Beschichtung sind außerdem der niedrige Reibwert und die hohe Abrasivverschleißbeständigkeit. Es wurde die DLC Schicht des Typs a-C:H:X auf die Probekörper aufgetragen (mit nicht metallischen Elementen modi-

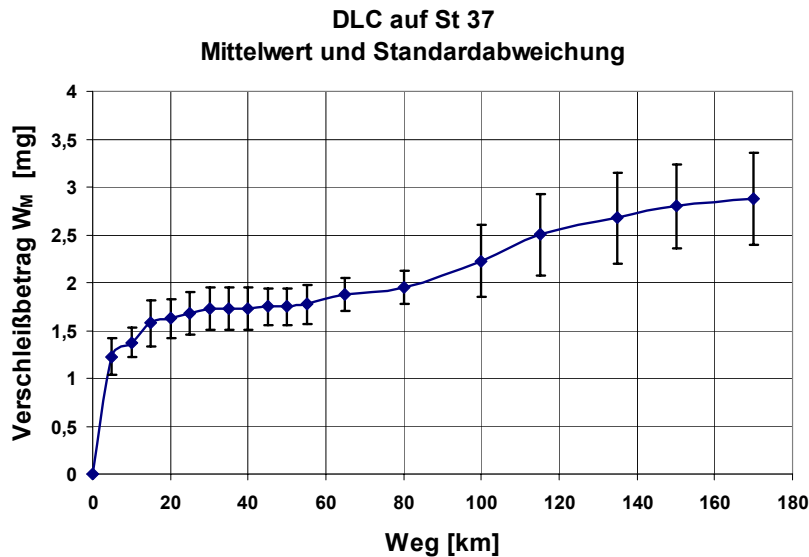
fizierte DLC-Schicht), wobei „X“ in der Typbezeichnung das jeweilige Zusatzelement darstellt. Für die Modifizierung der DLC-Schicht in Abhängigkeit von den gewünschten Schichteigenschaften werden folgende Elemente eingesetzt: F,Si,O,N,B. Durch den gezielten Einbau von nichtmetallischen Elementen in das Kohlenstoffnetzwerk konnten die Adhäsionseigenschaften der modifizierten DLC-Schichten in einem weiten Bereich variiert werden. Bei DLC-Beschichtungen sind Trockenreibungswerte von  $\mu < 0,2$  gegenüber Stahl problemlos erreichbar. Für siliciummodifizierte DLC-Schichten können, unter normaler Atmosphäre, sogar Reibwerte zwischen  $0,05 < \mu < 0,1$  realisiert werden. Mit dieser Eigenschaftskombination haben Kohlenstoffschichten in tribologischen Paarungen deutliche Vorteile gegenüber klassischen Hartstoffschichten, wie zum Beispiel Titanitrid (TiN) [A. Hieke, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 31, 2000, S.625].

### DLC-Beschichtung auf Probekörper aus S235

Die ersten deutlichen optischen Verschleißspuren an der Probenoberfläche konnten nach einer Verschleißdistanz von 170 km (Versuchszeit 3009 min.) festgestellt werden. Die Ergebnisse der Verschleißstopfunteruchung von DLC-Beschichtung auf dem Probekörper aus St235 sind in Abbildung 124, S. 164 dargestellt. Der Kurvenanstieg nach einer Verschleißdistanz von 5 km bei allen 4 Probekörpern ist nicht überzubewerten und könnte möglicherweise durch eventuelle Verunreinigung (die durch Granulateinwirkung entfernt wurde) der Probekörper oder durch die Ablösung der weniger festen Bestandteile der Beschichtung durch den Einsatz des Si-Granulats erklärt werden. Aus den Kurvenverläufen ist ersichtlich, dass auf der Distanz von ca. 15 bis 60 km nur ein geringfügiger Verschleiß gemessen werden konnte. Erst ab einer Distanz von 60 km konnte ein Anstieg des Verschleißes festgestellt werden. Der mittlere Verschleißbetrag nach einem Verschleißweg von 170 km beträgt ca. 3 mg. Die mikroskopischen Aufnahmen einer exemplarischen Probe sind der Abbildung 123 zu entnehmen. Auf den Mikroskopaufnahmen kann eine deutliche Schädigung der Beschichtung erkannt werden.



**Abbildung 123: Erscheinungsbild der Proben aus S235 mit DLC-Beschichtung nach Verschleißstopfunteruchung mit Abrasivstoff Si-Granulat (Verschleißweg 170 km,  $v_u = 0,94$  m/s)**



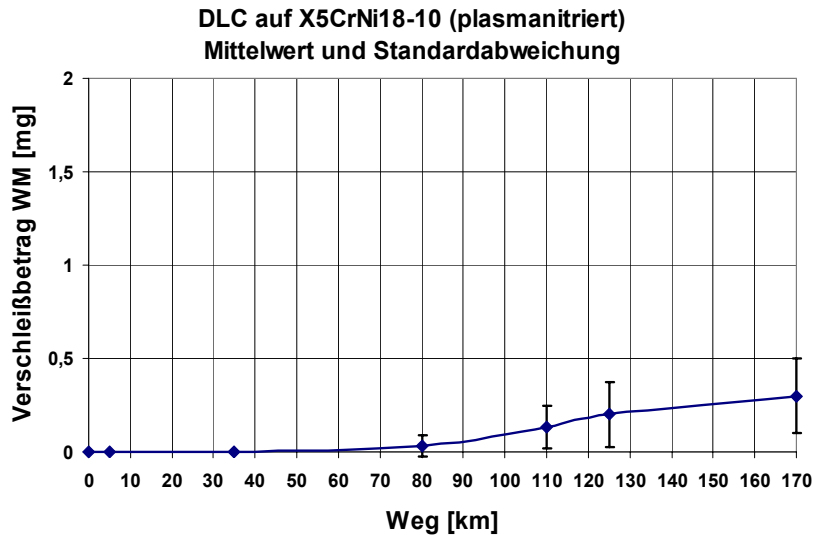
**Abbildung 124: Verschleißbetrag der Proben aus S235 mit DLC-Beschichtung nach Verschleißtopfuntersuchung mit Abrasivstoff Si-Granulat**

#### **DLC-Beschichtung auf Probekörper aus X5CrNi18-10 (plasmanitriert)**

Das Plasmanitrieren wird eingesetzt, um Funktionsflächen höherer Härte zu erhalten und somit einen erhöhten Widerstand gegen abrasiven, adhäsiven und korrosiven Verschleiß zu erreichen [C. Kramer et al., Praxishandbuch Thermoprozess-Technik: Grundlagen – Verfahren, Band 1, Vulkan-Verlag, Essen 2002, S.521].

Beim Plasmanitrieren als klassische Randschichtwärmebehandlung wird ein Anstieg der Oberflächenhärte durch die Eindiffusion von Stickstoff in einem Glimmentladungsplasma herbeigeführt. Die Anwendung eines Plasmadiffusionsverfahrens in Verbindung mit einer Beschichtung ist als Duplexverfahren bekannt.

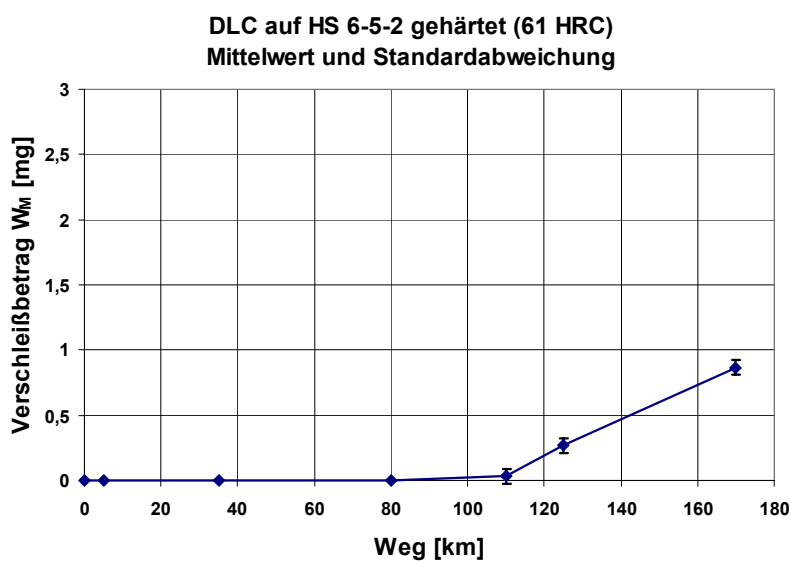
Die Steigerung der Härte vom Grundwerkstoff infolge der Plasmanitrierung (ca. 70 HRC) vermindert die Gefahr des Durchbrechens der Schichten bei Belastung (Eierschaleneffekt). Die Ergebnisse der Verschleißtopfuntersuchung von DLC-Beschichtung auf dem plasmanitrierten Probekörper aus X5CrNi18-10 sind in Abbildung 125, S.165 ersichtlich. Der mittlere Verschleißbetrag nach einem Verschleißweg von 170 km beträgt ca. 0,3 mg. Der Verschleißversuch wurde nach einer Distanz von 170 km beendet, da die Probekörper sichtbare Verschleißspuren zeigten.



**Abbildung 125: Verschleißbetrag der Proben aus plasmanitriertem Stahl X5CrNi18-10 mit DLC-Beschichtung nach Verschleißtopfuntersuchung mit Abrasivstoff Si-Granulat**

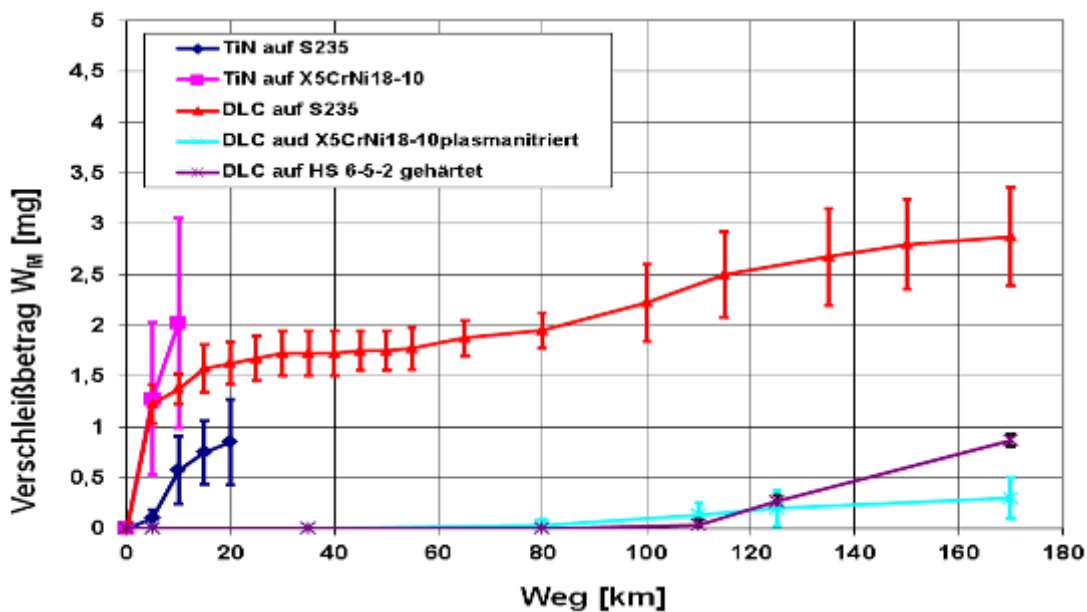
#### **DLC-Beschichtung auf Probekörper aus HS 6-5-2 gehärtet (61 HRC)**

Die Härtung des Probekörpers in Verbindung mit DLC-Beschichtung liefert ähnliche Effekte, wie die Plasmanitrierung, bei der durch den Härteanstieg des Grundkörpers das Durchbrechen der Beschichtung verhindert wird. Allerdings liegt die Härte von 61 RC unter dem bei der Plasmanitrierung erreichten Härtewert (bis ca. 70 RC). Die Ergebnisse der Verschleißtopfuntersuchung von DLC-Beschichtung auf den gehärteten Probekörpern aus HS -5-2 sind in Abbildung 126, S.165 zu sehen. Der Verschleißversuch wurde nach einer Distanz von 170 km beendet. Der mittlere Verschleißabtrag nach dieser Verschleißstrecke liegt bei ca. 0,9 mg.



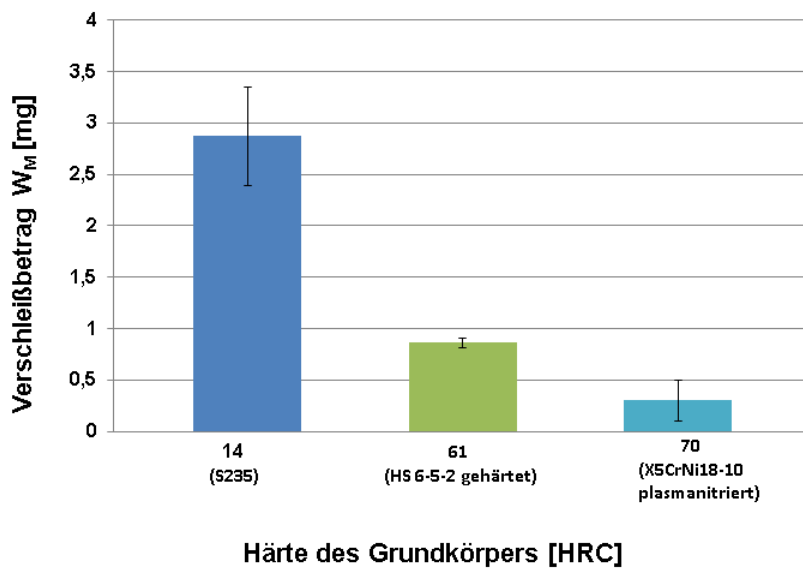
**Abbildung 126: Verschleißbetrag der Proben aus gehärtetem HS 6-5-2 nach Verschleißtopfuntersuchung mit Abrasivstoff Si-Granulat**

Der Vergleich der Kurvenverläufe (Abbildung 127, S.166) von DLC- und TiN-Beschichtungen auf unterschiedlichen Grundkörpern zeigte, dass die TiN-Beschichtung unabhängig von der Härte des Grundkörpers deutlich geringere Verschleißbeständigkeit besitzt als die DLC-Beschichtung. Bei den Proben mit TiN-Beschichtung wurden deutliche optische Verschleißspuren bereits nach einem Verschleißweg von 10 bzw. 20 km festgestellt. Im Gegensatz dazu zeigten die DLC-beschichteten Proben die ersten Verschleißspuren erst nach ca. 170 km des Verschleißweges. Das hängt in der ersten Linie mit höherer Härte und Elastizität der DLC-Beschichtung zusammen. Bei den DLC-beschichteten Proben lässt sich außerdem die Abhängigkeit der Verschleißbeständigkeit der DLC-Beschichtung von der Härte des Grundkörpers erkennen.



**Abbildung 127: Gegenüberstellung der Untersuchungsergebnisse der Beschichtungen nach Verschleißtopfuntersuchung mit Abrasiv Si-Granulat**

Die Grundkörper aus S235 besitzen eine Härte von ca. 14 HRC. Die gehärteten Grundkörper aus HS 6-5-2 besitzen eine Härte von 61 HRC und für die plasmanitrierten Grundkörper aus X5CrNi18-10 wird eine Härte von ca. 70 HRC angegeben. Der Vergleich der Verschleißbeträge (Abbildung 128) zeigt, dass die DLC-Beschichtung auf Grundkörpern aus S235 den höchsten Wert von ca. 3 mg hat. Danach folgt DLC-Beschichtung auf zweithärteren Grundkörpern aus HS 6-5-2 mit ca. 0,9 mg. Die niedrigsten Verschleißbeträge mit ca. 0,3 mg wurden bei der DLC-Beschichtung auf plasmanitrierten Grundkörpern aus X5CrNi18-10 registriert. Es wird ersichtlich, dass die Härte des Grundkörpers einen Einfluss auf den Verschleißbetrag hat.



**Abbildung 128: Abhängigkeit des Verschleißbetrags einer DLC-Schicht von der Härte des Grundkörpers (Verschleißweg 170 km,  $v_u = 0,94$  m/s)**

**Fazit:** Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die höchste Verschleißbeständigkeit mit einem Verschleißabtrag von 0,3 mg nach einem Verschleißweg von 170 km bei der DLC-Verschleißschutzschicht auf dem plasmanitrierten Grundkörper aus X5CrNi18-10 erzielt wurde. Diese Untersuchungsergebnisse bestätigen die Aussage, dass die härteren Grundmaterialien durch Vermeidung des „Eierschaleneffekts“ sich positiv auf die Verschleißbeständigkeit der Beschichtung auswirken.

### Verschleißuntersuchungen am Klotz / Ring- Versuchsstand

#### **Funktion und Struktur des Tribosystems Herzblech / Walze**

Als Bestandteil der Kompaktieranlage verhindern die Herzbleche seitliches Entweichen des Pressgutes aus dem Walzenspalt. Für ein reibungsfreies Rotieren der Walzen ist zwischen Herzblech und Walze ein Spalt vorhanden. Im Laufe der Walzenkompaktierung gelangt das Si-Pulver in den Spalt zwischen der Walze und dem Herzblech und ruft an den beiden Verschleißpartnern Verschleißerscheinungen hervor. Im diesem System werden die Wechselwirkung und der Verschleiß zwischen der Kompaktierwalze und dem Herzblech betrachtet. Der Verschleiß an dieser Stelle bestimmt in der ersten Linie die Lebensdauer der Herzbleche und zum Teil der Keramikbeschichtung der Kompaktierwalze. Aus diesem Grund wird das Herzblech als Grundkörper und die Keramikwalze als Gegenkörper eingeführt.

**Grundkörper:** Herzblech

**Gegenkörper:** keramische Walze

**Zwischenstoff:** Si-Pulver

**Umgebungsmedium:** Luft bei Raumtemperatur (bzw. Vakuum)

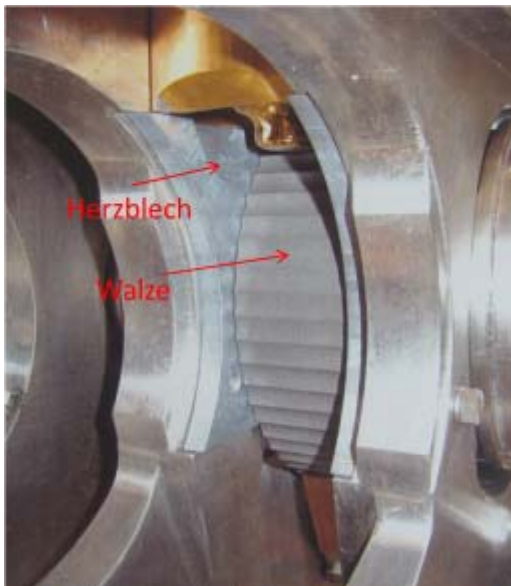


**Beanspruchungsart und wirkende Verschleißmechanismen:** Es liegt die tribologische Beanspruchung in Form von Gleiten vor. Die Verschleißart ist der 3-Körper-Abrasivverschleiß. Bei dieser Verschleißart sind hauptsächlich Furchung und Oberflächenzerrüttung die wirkenden Verschleißmechanismen. Mitunter wirken Adhäsion und die tribochemischen Reaktionen.

#### **Beanspruchungskollektiv für das Tribosystem Herzblech / Walze:**

Bei der Walzenkompaktierung in der Pilotanlage rotieren die Walzen mit einer Umfangsgeschwindigkeit von ca. 0,05 m/s. Das Si-Pulver wird in den Walzenspalt zwischen den Walzen hineingezogen und dort verdichtet. Die Herzbleche sind an den Stirnseiten der Walzen im Bereich des Walzenspalts angeordnet. Deren Aufgabe ist das Abdichten des Kompressionsbereichs und das Verhindern des seitlichen Entweichens von Si-Pulver aus dem Walzenspalt. Durch die hohen Presskräfte im Walzenspalt wird das Si-Pulver in den Spalt zwischen der Walze und dem Herzblech gepresst. Die genaue Bestimmung des Drucks im Spalt zwischen Herzblech und Walze war nicht möglich.

#### **Ergebnisse der Verschleißuntersuchungen am Klotz/Ring-Versuchsstand**



**Abbildung 129: Verschleißzone Herzblech / Walze**

Um repräsentative Verschleißergebnisse im Bereich Herzblech / Walze (s. Abbildung 129) zu erhalten, sollte ein Verschleißversuchsstand ausgewählt werden, der möglichst genau die realen Betriebsbedingungen sowohl im Bezug auf Geometrie, als auch im Bezug auf Belastungskollektiv nachbildet. Am besten lässt sich dieses Verschleißszenario mit Hilfe des Klotz/Ring – Versuchsstandes nachbilden [G. C. Stehr, Dissertation, TUBAF, 2000].

Der Versuchsstand besteht aus einer rotierenden Grundplatte, auf welche ein Ring aufgespannt werden kann. Über der Grundplatte befindet sich eine seitlich geführte Stahltraverse. Diese kann mit Hilfe eines Hydraulikzylinders in vertikaler Richtung bewegt werden. An der Stahltraverse ist eine Halterung für einen Klotz befestigt. Es besteht die Möglichkeit den



Anpressdruck des Klotzes an den Ring im Bereich von 0,1 bis 4 MPa und die Geschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 0,7 m/s zu variieren [S. Zschernig, Dissertation, TUBAF, 1988].

### **Versuchsbedingungen**

Im Betrieb wird die Originalwalze mit einem Durchmesser von 200 mm einer Rotationsgeschwindigkeit von 4 U/min ausgesetzt. Das entspricht einer Umfangsgeschwindigkeit von 0,0418 m/s. Die Durchführung der Versuche mit dieser Geschwindigkeit würde die Versuchsdauer enorm steigern. Aus diesem Grund wurde die Umfangsgeschwindigkeit am Klotz / Ring Versuchsstand auf 0,5 m/s festgelegt. Die Steigerung der Geschwindigkeit in diesem Bereich hat keine Auswirkung auf die Höhe des Verschleißbetrags [H. Günter, Dissertation, TUBAF, 1981]. Für diese Untersuchung wurde ein Verschleißweg von 5 km gewählt, wobei nach jedem Kilometer die Gewichtsmessung der Probe durchgeführt wurde. Anschließend wurde durch Mittelwertbildung aus 5 Messwerten der mittlere Verschleißabtrag pro Kilometer ermittelt. Der exakte Wert des im Spalt zwischen Herzblech und Walze herrschenden Druckes lässt sich sehr schwierig abschätzen. Aus diesem Grund wurde ein Druck eingestellt, der bei keinem der zu untersuchenden zum Teil sehr spröden Materialien einen sofortigen Gewaltbruch auslösen kann. Nach einer Testreihe wurde ein Druck von 0,13 MPa ermittelt (entspricht einer Druckkraft von 196,6 N bezogen auf die Auflagefläche der Probe von 1500 mm<sup>2</sup>).

### **Variation der Abrasivstoffe und Materialpaarungen bei Klotz / Ring-Untersuchung**

Es wurde das Verschleißverhalten von ausgewählten Materialien unter Variation der Abrasivstoffe untersucht. Die Klotzproben bestehen aus massiven Keramikwerkstoffen und einem Hartmetall (Tabelle 31). Der Ring besteht aus Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramik. Das tribologische Verhalten keramischer Werkstoffe unterscheidet sich vom Verhalten metallischer Materialien. Auf Grund der starken ionischen und kovalenten Bindungen neigt die Keramik nicht zu Kaltverschweißungen. Oberflächenzerrüttung und Abrasion sind die Hauptverschleißmechanismen bei sprödkeramischen Werkstoffen. Hervorgerufen wird die Oberflächenzerrüttung durch hohe Beanspruchung mit hoher Normalkraft oder hoher kinetischer Energie und zeichnet sich durch Grübchen oder Pittings an der Oberfläche des Bauteils aus. Adhäsion als Verschleißmechanismus ist aufgrund chemischer Bindung weitgehend zu vernachlässigen.

#### *Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*

Die durchschnittliche Partikelgröße des untersuchten Aluminiumoxids liegt im Bereich von ca. 3-20 µm bei einer annähernd kubischen Partikelform. Das Gefüge des Aluminiumoxids ist durch hohe Packungsdichte der Partikel gekennzeichnet, wobei die interpartikuläre Porosität sehr gering ist. Die Porengröße liegt deutlich unterhalb der Partikelgröße. Die Bruchfläche verläuft entlang der Einzelkorngrenzen.

#### *Siliciumnitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)*

Das Gefüge des Siliciumnitrids ist deutlich feiner als beim Aluminiumoxid. Die mittlere Partikelgröße liegt im Bereich von ca. 2-5 µm. Die Partikelform ist länglich, wobei die Partikel

im Gefüge chaotisch angeordnet sind. Die Porosität des Siliciumnitrids ist im Vergleich zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  optisch deutlich höher. Porengröße liegt im Bereich der Partikelgröße. Die Korngrenzen sind deutlich erkennbar. Die Bruchfläche verläuft entlang der Korngrenzen.

#### *Siliciumcarbid (SiC)*

Das Gefüge von Siliciumcarbid ist durch dicht verwachsene Partikel gekennzeichnet. Die Korngrenzen sind optisch schwer erkennbar. Der Verlauf der Bruchfläche durch das Gefüge trägt optisch einen zufälligen Charakter. Es ist eine geringe Gefügeporosität vorhanden. Die Porengröße liegt bei ca. 5  $\mu\text{m}$ .

#### *siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid (SiSiC)*

Das Gefüge des siliciuminfiltrierten Siliciumcarbids ähnelt dem reinen SiC, mit der Ausnahme, dass im Gefüge von SiSiC größere Partikel mit deutlichen Korngrenzen eingebettet sind. Hierbei handelt es sich allem Anschein nach um elementares Silicium. Die Porosität von SiSiC ist im Vergleich zum reinen SiC optisch deutlich geringer.

#### *Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ )*

Das Gefüge von Zirkonoxid ist deutlich feinkörniger im Vergleich zu anderen Keramiken. Die Partikelgröße liegt bei ca. 0,5-2  $\mu\text{m}$ . Die interpartikuläre Porosität ist sehr gering. Die Bruchfläche verläuft entlang der Korngrenzen. Die Partikelform ist kubisch / rund. Die Übersicht der bei den Verschleißuntersuchungen verwendeten Abrasivstoffen kann der Tabelle 32 entnommen werden. Diese unterscheiden sich in der Härte, der Kornform und der Korngröße. Die Struktur des Si-Pulvers ist in der Abbildung 58 zu sehen.

**Tabelle 31: Übersicht der Werkstoffe für Klotz / Ring-Untersuchung**

Material der Probe	Hauptbestandteil	Härte	$\sigma_{\text{Biege}}$ [MPa]
Zirkonoxid	95 % $\text{ZrO}_2$	HV <sub>0,3</sub> 1350	1400
Aluminiumoxid	99,8 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	HV <sub>0,5</sub> 1800	470
Siliciumcarbid	SSiC	HV <sub>0,5</sub> 2500	350
Siliciumnitrid	$\text{Si}_3\text{N}_4$	HV1600	750
Si-infiltriertes SiC	SiSiC	HV10 20 GPa	360
Hartmetall	WC mit 6 % Cobalt	HV10 1650	2600

Tabelle 32: Charakteristische Kennwerte der Abrasivstoffe

Abrasiv	Härte	Kornform	Schüttdichte [g/cm <sup>3</sup> ]		Korngröße [µm]
Quarzsand	Mohs 7	kubisch / rund	1,5		300
Edelkorund Mischung (1:1)	Mohs 9	scharfkantig	Fraktion 1	1,66-1,76	180-250
			Fraktion 2	1,61-1,68	125-180
Siliciumcarbid Mischung (1:1)	Mohs 9	scharfkantig	Fraktion 1	1,39-1,49	180-250
			Fraktion 2	1,35-1,45	125-180
Si-Pulver	Mohs 6,5	rund	0,07		2-5
Si-Granulat	Mohs 6,5	rund	0,49		0-20 mm

Die mittleren Verschleißbeträge der Werkstoffe nach Klotz/Ring-Untersuchung unter Variation der Abrasivstoffe sind der Abbildung 130 zu entnehmen. Es ist ersichtlich, dass bei den Versuchen mit den Abrasivstoffen Siliciumcarbid, Edelkorund und Quarzsand die höchsten Verschleißbeträge unter den getesteten Werkstoffen bei Zirkonoxidproben gemessen wurden. Das lässt sich durch die verhältnismäßig hohe Dichte ( $\rho=6,06 \text{ g/cm}^3$ ) und der geringen Härte ( $HV_{0,3} 1350$ ) des Zirkonoxids erklären. Die hohe Dichte in Kombination mit geringer Härte (bezüglich der Härte der verwendeten Abrasivstoffe) führt zu gewichts- und volumenmäßig hohen Verschleißabtrag. Im Gegensatz dazu wurde bei der Verwendung des Abrasivstoffs Si-Pulver bei Zirkonoxid der niedrigste Verschleißabtrag unter keramischen Stoffen festgestellt.

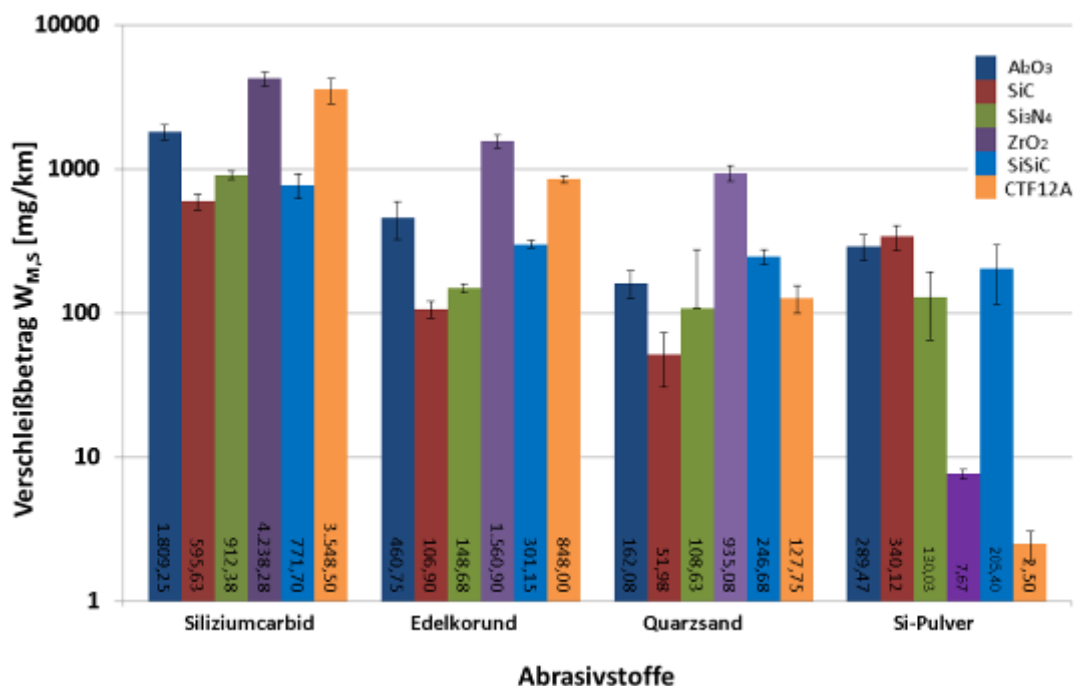
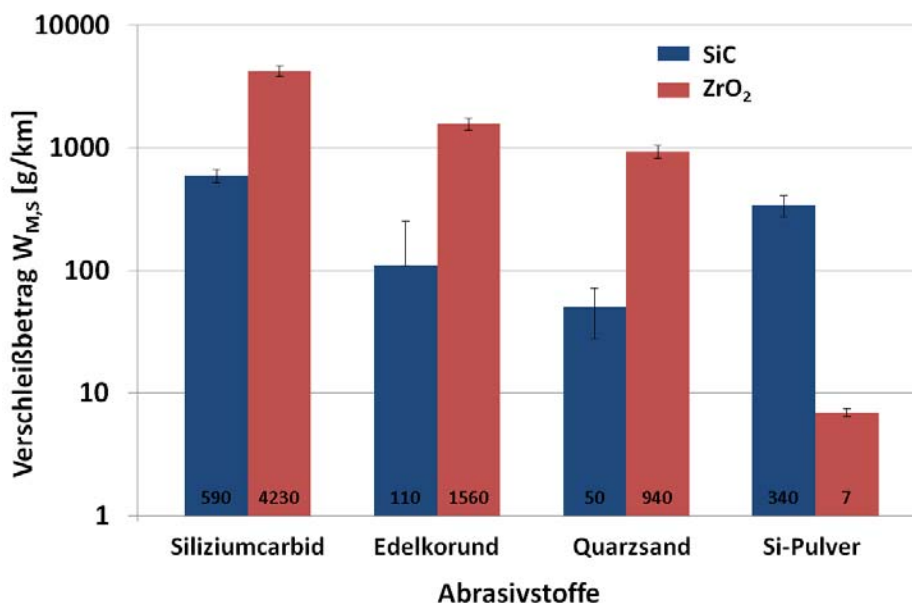


Abbildung 130: Verschleißbeträge ausgewählter Werkstoffe nach Klotz/Ring-Untersuchung unter Variation der Abrasivstoffe (3-Körper-Abrasivverschleiß)

Der niedrigste Verschleißabtrag für alle getesteten Abrasivstoffe außer Si-Pulver wurde bei der SiC-Keramik festgestellt. Das kann durch seine geringe Dichte ( $\rho=3,10 \text{ g/cm}^3$ ) und hohe Härte ( $\text{HV}_{0,5} 2500$ ) erklärt werden. Beim Einsatz von Si-Pulver als Abrasivstoff lieferte SiC-Keramik aber die höchsten Verschleißbeträge.

Die betragsmäßige Größe der Verschleißbeträge korreliert gut mit Härte der eingesetzten Abrasivstoffe. Die höchsten Verschleißbeträge wurden mit dem Abrasivstoff Siliciumcarbid (Mohshärte 9,5) erreicht. Die zweithöchsten Verschleißbeträge wurden durch Abrasivstoff Edelmetallkorund (Mohshärte 9) verursacht, gefolgt von Quarzsand (Mohshärte 7) und Si-Pulver (Mohshärte 6). Eine deutliche Abhängigkeit der Höhe des Verschleißbetrages bei keramischen Werkstoffen von der Härte des Abrasivstoffes wurde auch in den Untersuchungen von Yamamoto, Olsson und Hogmark [T. Yamamoto et al., Wear, 174 (1994), S 21-31] festgestellt.

In der Abbildung 131 ist jedoch zu sehen, dass die Höhe des Verschleißbetrages nicht allein von der Härte des Abrasivstoffes abhängt. Die Materialpaarung spielt dabei eine entscheidende Rolle. Obwohl die SiC-Keramik über die höchste Härte unter den getesteten Werkstoffen verfügt und beim Einsatz von Abrasivstoffen Siliciumcarbid, Edelmetallkorund und Quarzsand die geringsten Verschleißbeträge lieferte, ändert sich die Tendenz beim Einsatz von Abrasivstoff Si-Pulver.

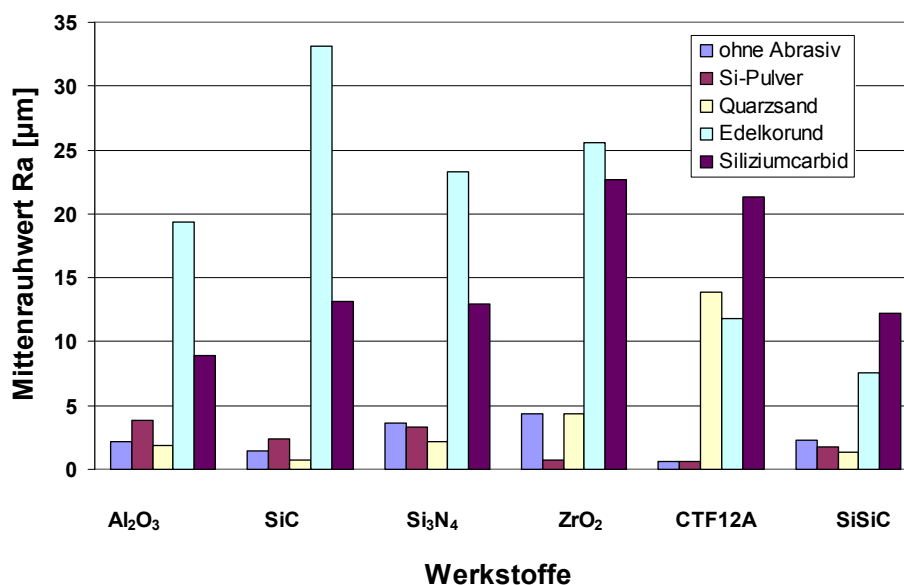


**Abbildung 131: Abhängigkeit des Verschleißbetrags von der Abrasivstoffhärte**

Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Verschleiß keine Werkstoffeigenschaft, sondern eine Systemeigenschaft ist. In dem konkreten Fall der Siliciumkompaktierung interessiert nur der absolute Betrag der Verunreinigung. Deshalb wurden die Verschleißwerte als spezifischer Mengenbetrag ausgewiesen. Für andere Anwendungsfälle, wo es um die verschleißbedingte Dickenabnahme des Bauteils geht, ist es sinnvoll, die Dichteunterschiede der getesteten Materialien zu berücksichtigen. Dazu können die Verschleißbeträge in abgetragene Verschleißhöhen umgerechnet werden.

## Rauheitsmessung an den Verschleißproben nach Klotz/Ring-Untersuchung

Nach den Klotz/Ring-Versuchen wurde die Rauheitsmessung der Verschleißoberfläche von den getesteten Werkstoffen durchgeführt. Ziel der Messung ist die Untersuchung der Abhängigkeit der Oberflächenrauheit von der Härte des Abrasivstoffs. Die Rauheitsmessung an den Verschleißproben wurde mit Hilfe eines optischen Rauheitsmessgerätes der Fa. Breitmeyer Messtechnik GmbH mit zwei konfokalen Abstandssensoren (BOP 210 und BOP 140) durchgeführt. Für die Beurteilung der eingestellten Oberflächenrauheit der Keramikproben wurde der Vergleich des Rauheitsparameters Ra (Mittenrauhwert) durchgeführt. Die Ergebnisse der Rauheitsmessung der Proben nach dem Klotz / Ring-Versuch sind in Abbildung 132 zusammengefasst.



**Abbildung 132: Oberflächenrauheit der Werkstoffe in Abhängigkeit von der Abrasivstoffhärte nach Klotz/Ring-Untersuchung**

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Abrasivstoffe Edelkorund und Siliziumcarbid die größten Rauheitswerte hervorgerufen haben. Die Mittenrauhwerte der Proben nach Versuch mit Quarzsand und Si-Pulver sind deutlich geringer. Das kann dadurch erklärt werden, dass die Abrasivstoffe Edelkorund und Siliziumcarbid unter den verwendeten Abrasivstoffen über die höchsten Härtewerte verfügen. Während die Körner des weicheren Quarzsandes gleich nach dem Einzug in den Spalt zwischen dem Klotz und dem Ring zum größten Teil zerkleinert werden, können die Körner der härteren Abrasivstoffe Edelkorund und Siliziumcarbid viel größere abrasive Wirkung an der Probenoberfläche erzielen.

## Verschleißuntersuchungen am Reibradversuchsstand

### **Funktion und Struktur des Tribosystems Walze / Walze**

Die beiden Walzen sind die wichtigsten Arbeitsorgane der Walzenpresse und leisten die Hauptaufgabe der Walzenpresse: die Überführung des feinen Si-Pulvers in Form eines Kompaktats. Im Vergleich zu den zuvor betrachteten Systemen sind die Walzen viel höheren Lasten ausgesetzt. Dementsprechend hoch muss die Festigkeit der Verschleißschutzschicht der Walzen sein. Es wird die Verschleißzone zwischen den beiden Kompaktierwalzen betrachtet. Da die beiden Walzen komplett identisch sind, kann eine Walze als Grundkörper und die andere als Gegenkörper bezeichnet werden.

**Grundkörper:** Walze 1 aus Siliciumnitrid

**Gegenkörper:** Walze 2 aus Siliciumnitrid

**Zwischenstoff:** Si-Pulver

**Umgebungsmedium:** Luft bei Raumtemperatur (bzw. Vakuum)

**Beanspruchungsart und wirkende Verschleißmechanismen:** Es liegt die tribologische Beanspruchung hauptsächlich in Form von Wälzen und teilweise in Form von Gleiten vor, da es zwischen der Walzenoberfläche und dem Pressgut immer einen geringen Schlupf gibt. Die Verschleißart ist der Dreikörper - Abrasivverschleiß. Bei dieser Verschleißart sind hauptsächlich Furchung und Oberflächenzerrüttung die wirkenden Verschleißmechanismen. Mitunter können ebenfalls Adhäsion und die tribochemischen Reaktionen vorkommen.

### **Beanspruchungskollektiv für das Tribosystem Walze / Walze**

Im Betrieb wird die Originalwalze mit einem Durchmesser von 200 mm einer Drehzahl von 4 U/min ausgesetzt. Das entspricht einer Umfangsgeschwindigkeit von 0,0418 m/s. Die spezifischen Presskräfte der Walzen variieren im Bereich zwischen 50 und 125 kN/cm.

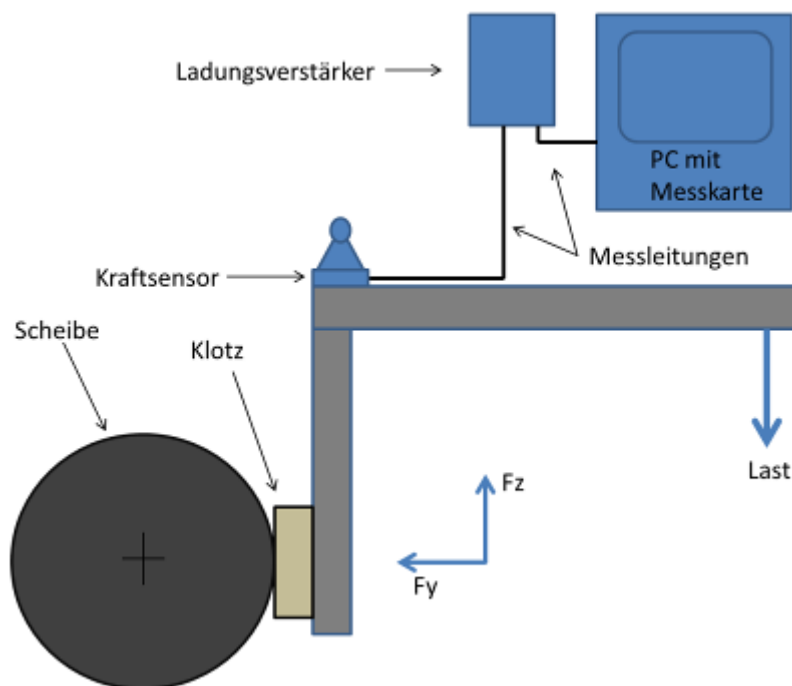
### **Reibrad-Versuchsstand**

Zur Simulation der Verschleißproblematik im Bereich Walze / Walze wurde der Reibrad-Versuchsstand eingesetzt (s. Abbildung 133, S.175). Es wurden sowohl die Versuche mit gleichen, als auch mit unterschiedlichen Materialpaarungen durchgeführt. Es wurden folgende Keramiken eingesetzt: Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid. Die Versuche mit gleichen Materialpaarungen (Klotz und Scheibe aus gleichem Material) wurden bei einer konstanten Belastung durchgeführt (250 N Anpresskraft). Bei den Materialien handelt es sich um massive Keramiken (Tabelle 33).

Bei den Versuchen mit unterschiedlichen Materialpaarungen (Klotz und Scheibe aus unterschiedlichem Material) wurde die Belastung variiert (100,150, 200 N Anpresskraft).

**Tabelle 33: Übersicht der Keramiken für die Reibraduntersuchung**

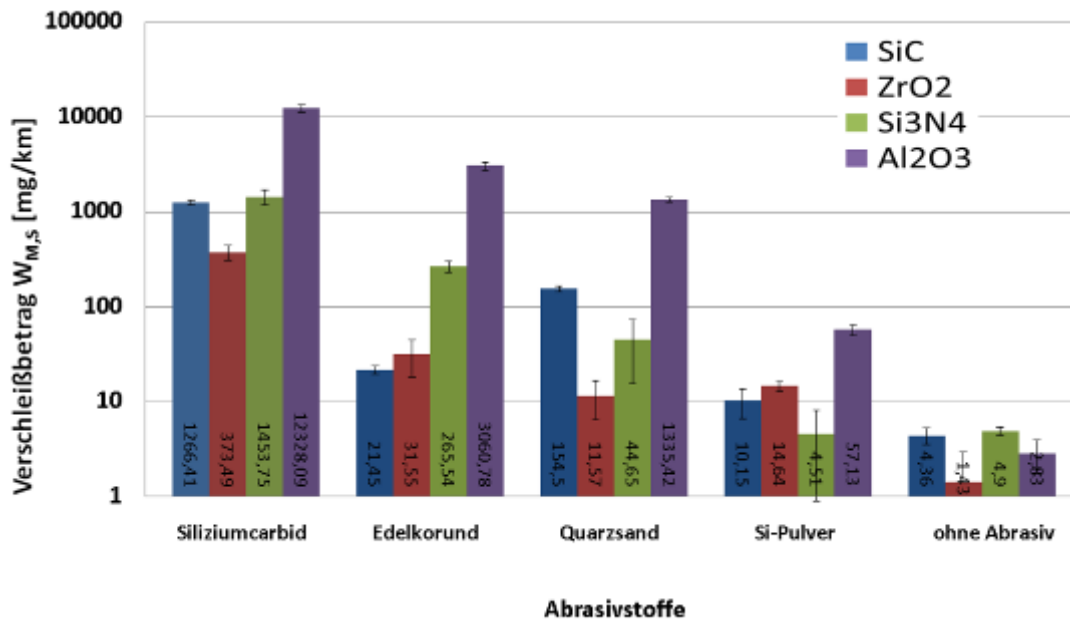
Material der Probe	Hauptbestandteil	Härte	$\sigma_{\text{Biege}}$ [MPa]
Zirkonoxid	95 % $\text{ZrO}_2$	HV <sub>0,3</sub> 1350	1400
Aluminiumoxid	99,8 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	HV <sub>0,5</sub> 1800	470
Siliciumcarbid	SSiC	HV <sub>0,5</sub> 2500	350
Siliciumnitrid	$\text{Si}_3\text{N}_4$	HV1600	750

**Abbildung 133: Reibrad-Versuchsstand**

### Reibrad-Untersuchungen mit gleichen Materialpaarungen bei konstanter Last unter Variation von Abrasivstoffen

Bei der Reibrad-Untersuchung mit gleichen Materialpaarungen (Klotz und Scheibe aus der gleichen Keramiksorte) erfolgten die Versuche unter Anwendung verschiedener Abrasivstoffe (Quarzsand, Edelmetall, Siliciumcarbid, Si-Pulver) und ohne Abrasivstoff. Die Untersuchungen erfolgten unter einer Anpresskraft von 250 N und einer Umfangsgeschwindigkeit von 0,03 m/s. Neben den Gewichtsmessungen der Proben zur Beurteilung des Verschleißes am Ende jedes Versuchs wurden Reibwert- und Rauheitsmessungen an der Probe am Anfang, Mitte und Ende des Versuchs durchgeführt (Normalkraft und Reibungskraft an der Klotzprobe). Die Kraft- und Rauheitsmessungen erfolgten am Anfang, Mitte und Ende jedes Versuchs. Für die statistische Absicherung wurde jeder Versuch dreimal wiederholt. Aus den Kraftmessungen wurden die gemittelten Kraftverläufe für jeden Versuch gebildet.

**Fazit:** Die höchsten Verschleißbeträge der getesteten Keramikpaarungen lieferte die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Paarung. Diese Tendenz wurde in Versuchen mit allen Abrasivstoffen festgestellt.



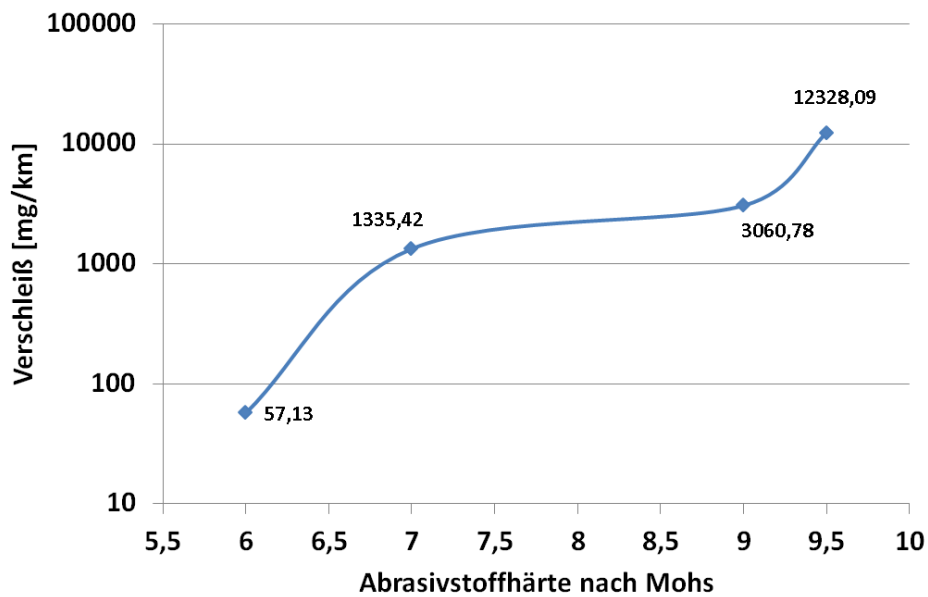
**Abbildung 134: Verschleißbeträge der Keramiken mit gleichartigen Paarungen unter Variation der Abrasivstoffe (Versuchsdauer 300 min.) und ohne Abrasivstoff (Versuchsdauer 24 h.), Anpresskraft 250 N,  $v_u=0,03$  m/s**

Die niedrigsten Verschleißbeträge in den Versuchen mit den Abrasivstoffen Quarzsand, Siliciumcarbid und ohne Abrasivstoff (Abbildung 134) wurden bei den Proben aus Zirkonoxid festgestellt. Beim Versuch mit Abrasivstoff Edelkorund lieferte Zirkonoxid das zweitbeste Ergebnis nach Proben aus Siliciumcarbid. Beim Einsatz von Abrasivstoff Si-Pulver wurden die geringsten Verschleißabträge beim Siliciumnitrid gemessen. Die viel geringere Korngröße von Si-Pulver (ca. 5  $\mu\text{m}$ ) im Vergleich zu den anderen Abrasivstoffen (ca. 100-300  $\mu\text{m}$ ) kann die Ursache für die Tendenzverschiebung bei den Versuchen mit dem Abrasivstoff Si-Pulver sein. Auf Grund der extrem geringen Korngröße des Si-Pulvers findet vermutlich ein Mischverschleiß aus 2 und 3-Körper-Abrasivverschleiß statt, wobei das Si-Pulver in der Rauheit der Probenoberflächen versinkt und somit nicht in der Lage ist, Grund- und Gegenkörper deutlich voneinander zu trennen. Dennoch lässt sich der Einfluss dieses ultrafeinen Si-Pulvers auf den Verschleißprozess feststellen, da in den Versuchen ohne Abrasivstoff (reiner 2-Körper-Abrasivverschleiß) andere Tendenzen gemessen wurden als in den Versuchen mit dem Abrasivstoff Si-Pulver.

Der Vergleich der Größenordnung der Verschleißbeträge von verschiedenen Abrasivsorten zeigt deutlich die Abhängigkeit der Verschleißraten von der Härte der Abrasivstoffe. Diese Abhängigkeit lässt sich deutlich bei den Versuchen mit Aluminiumoxidkeramik erkennen. Die höchsten Verschleißbeträge wurden beim Einsatz des Abrasivstoffs Siliciumcarbid mit 12328 mg/km bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  registriert. Die zweithöchsten Verschleißbeträge lieferte Abrasivstoff Edelkorund mit 3060,78 mg/km gefolgt von Quarzsand mit 1335,42 mg/km. Die niedrigsten

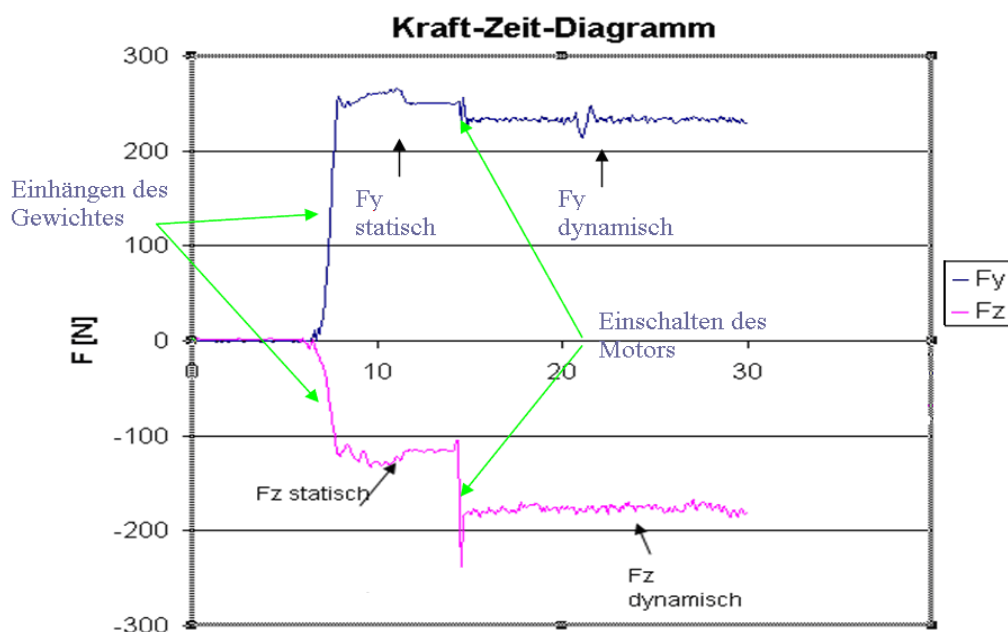


Verschleißbeträge wurden in den Versuchen mit Abrasivstoff Si-Pulver mit 57,13 g/km festgestellt. Diese Tendenzen korrelieren gut mit den Härtewerten der Abrasivstoffe.



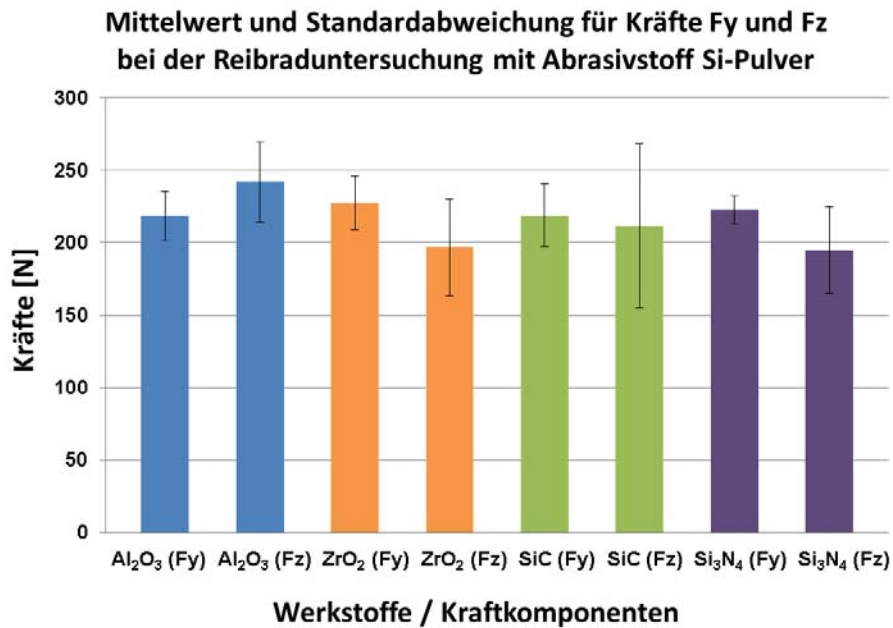
**Abbildung 135: Abhängigkeit des Verschleißes von der Abrasivstoffhärte bei der Reibraduntersuchung (Anpresskraft 250 N,  $v_u=0,03$  m/s)**

Während der Reibraduntersuchung erfolgte die Messung der Normalkraft und der Reibkraft an der Kontaktstelle zwischen Klotz und Scheibe ( $F_y$  - Normalkraft,  $F_z$  - Reibkraft). Die schematische Darstellung der Kräfte und der Messanordnung ist in Abbildung 133 dargestellt. Die während jedes Versuchs gemessenen Kräfte  $F_y$  und  $F_z$  wurden in einem Kraft-Zeit-Diagramm dargestellt. Durch die Auswertung dieser Kräfte lassen sich Rückschlüsse über die Reibungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Materialpaarung und Abrasivstoff ziehen. Ein Beispielverlauf der Kräfte  $F_y$  und  $F_z$  ist in Abbildung 136 dargestellt.

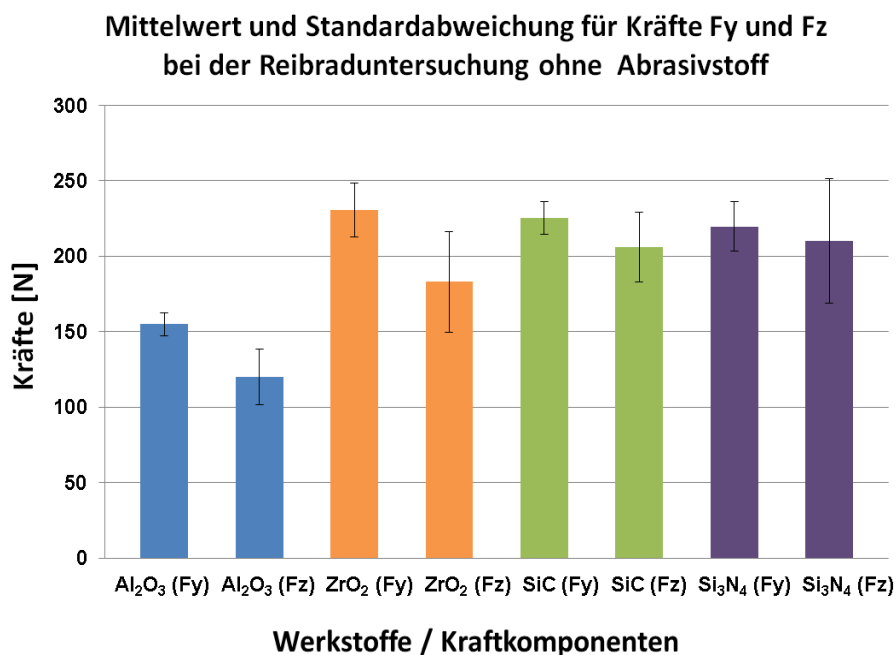


**Abbildung 136: Kräfteverlauf beim Reibradversuch**

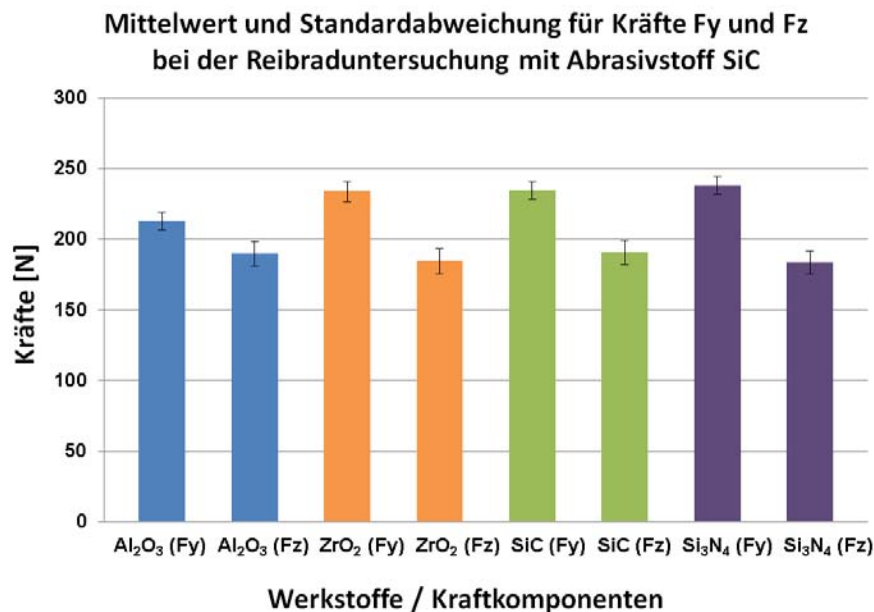
Für die Auswertung wurde der dynamische Teil der Kraftmessung während des Versuches verwendet (Abschnitt der Kräftemessung von 20 bis 30 s) und ein Mittelwert der Kraft ermittelt. Zusätzlich wurde die Standardabweichung der Kraftspitzen vom Mittelwert in diesem Zeitbereich berechnet. Die Standardabweichung ist ein Maß für die dynamische Kraftschwankung während der Messung und ist somit ein Maß für die Laufruhe der jeweiligen Materialpaarung. Die Kraftkomponenten in x- und y-Richtung, die sich bei der Untersuchung ergeben haben, können in der Abbildung 137 betrachtet werden.



**Abbildung 137: Kraftmessung während der Reibraduntersuchung mit Abrasivstoff Si-Pulver**



**Abbildung 138: Kraftmessung während der Reibraduntersuchung ohne Abrasivstoff**



**Abbildung 139: Kraftmessung während der Reibraduntersuchung mit Abrasivstoff SiC**

Die Mittelwerte mit dazugehörigen Standardabweichungen für den Reibradversuch ohne Abrasivstoff und unter Einsatz eines rieselfähigen Abrasivstoffs (am Beispiel von SiC) sind in Abbildung 138 und Abbildung 139 dargestellt.

Der Blick auf die gemessenen Kräfte (insbesondere  $F_z$ ) bei der Reibraduntersuchung mit Abrasiv Si-Pulver zeigt (s. Abbildung 137, S.178), dass die Schwankung im Kraftverlauf deutlich höher ist, als beim Einsatz von Abrasivstoff SiC. Das widerspiegelt sich betragsmäßig in der Höhe der Standardabweichung. Ähnlich große Standardabweichungen konnten in den Versuchen ohne Abrasivstoff (2-Körper-Abrasivverschleiß) festgestellt werden (s. Abbildung 138, S. 178). Diese Beobachtung bestätigt die Vermutung, dass bei den Versuchen mit Abrasivstoff Si-Pulver ein Mischverschleiß aus 2 und 3-Körper-Abrasivverschleiß stattfinden könnte. Durch einen Keramik-Keramik-Kontakt könnte es zu Adhäsionserscheinungen kommen. Beim Reibradversuch mit Abrasiv Si-Pulver wurde das Si-Pulver aufgrund seiner sehr schlechten Rieselfähigkeit in den Versuchsraum eingebracht und durch Luftstrom verwirbelt. Bei dieser Anordnung ist die Adhäsion nicht auszuschließen.

### Reibwerte

Der Reibungskoeffizient lässt sich rechnerisch mit Hilfe folgender Beziehung ermitteln:

$$\mu = \frac{F_z}{F_y}$$

Formel 11

Bei Versuchen mit allen Abrasivsorten wurden die höchsten Reibwertbeträge bei den Versuchen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Paarung festgestellt (Abbildung 140, S.180). Bei diesen Ergebnissen deutet sich eine Korrelation mit Ergebnissen der Verschleißbetragsmessung an, da bei der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Paarung die höchsten Verschleißbeträge registriert wurden. Das Auftragen der Verschleißbeträge unterschiedlicher Materialpaarungen über den Reibwert (Abbildung 141,

S.180) bestätigt die Vermutung, dass mit steigendem Reibwert der Verschleiß steigt (abrasivabhängig).

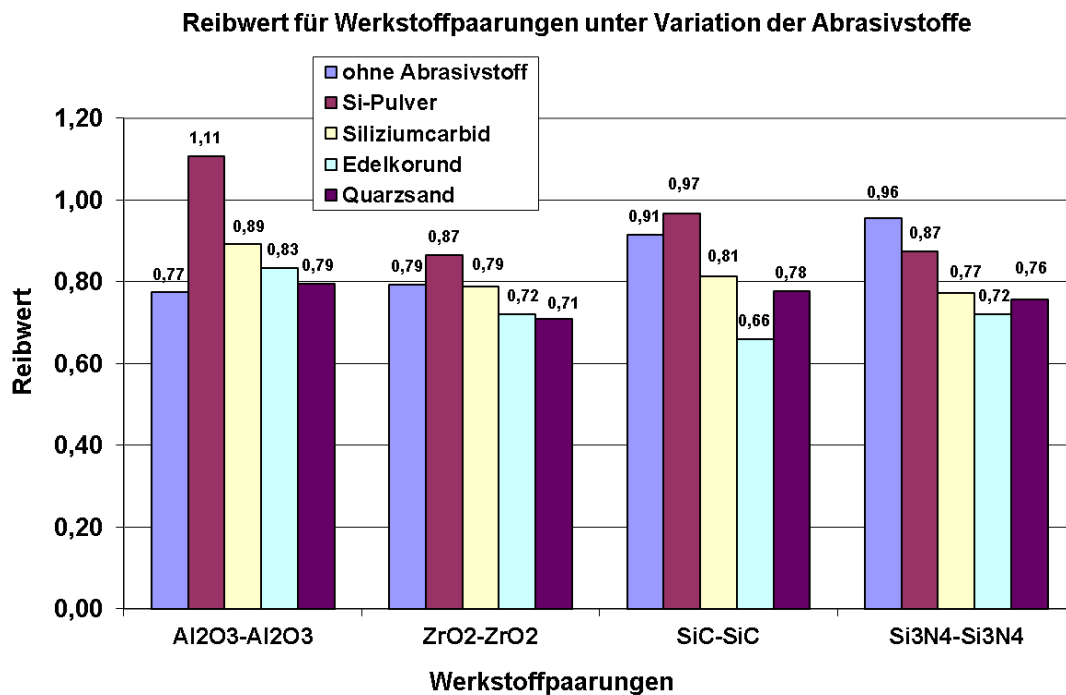


Abbildung 140: Reibwerte unterschiedlicher Werkstoffpaarungen unter Variation der Abrasivstoffe

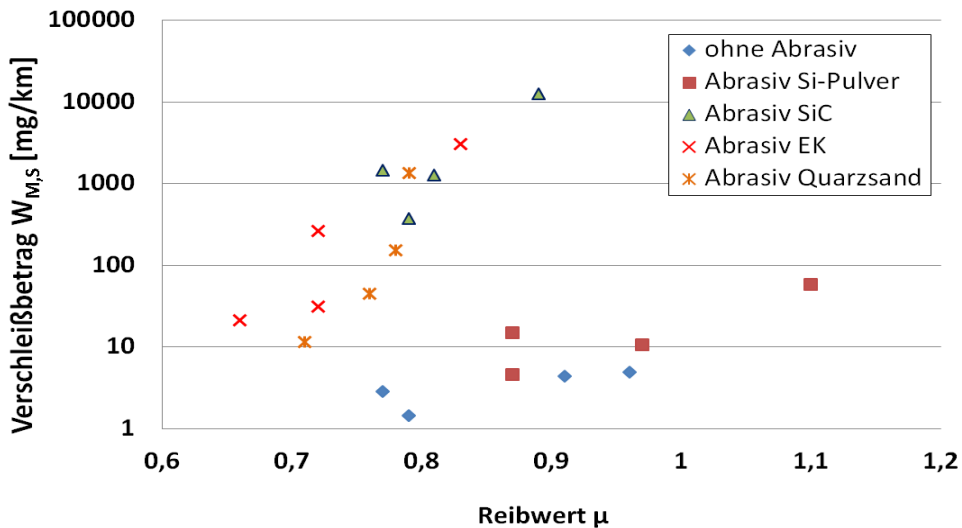
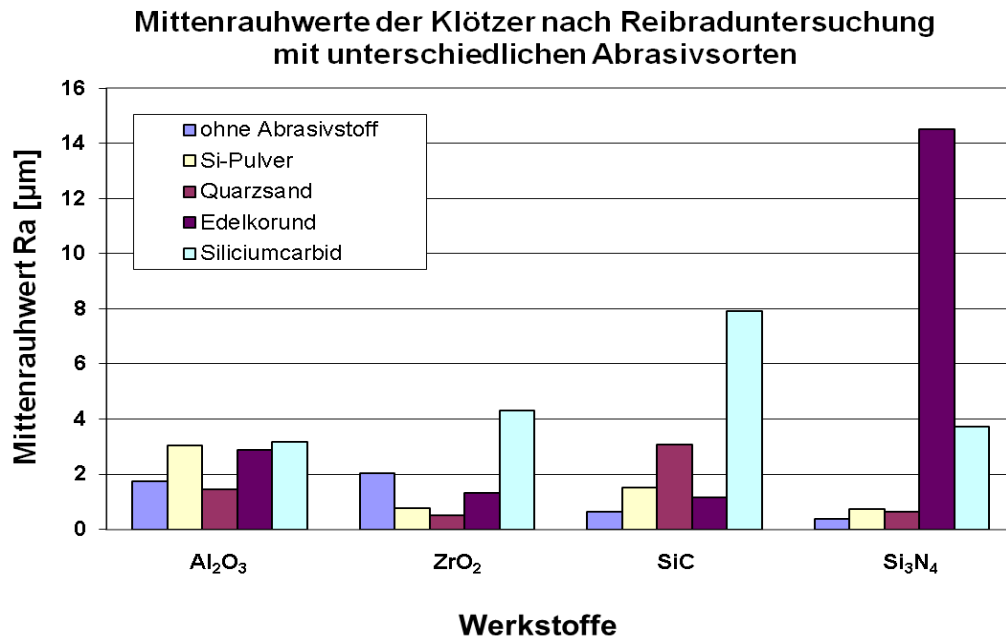


Abbildung 141: Abhängigkeit des Verschleißes vom Reibwert bei Reibraduntersuchung

**Rauheitsmessungen**

Aus den am Anfang, Mitte und Ende jedes Versuchs bei allen Materialpaarungen ermittelten Rauheitswerten wurden ebenfalls Mittelwerte für jeden Versuch ermittelt. Die Rauheitswerte sind in der Abbildung 142 dargestellt. Allgemein lässt sich feststellen, dass die härteren Abrasivstoffe (SiC und Edelmetall) höhere Rauheitswerte liefern, als die weicheren Abrasivstoffe. Diese Tendenz konnte auch bei den Probekörpern nach Klotz / Ring-Untersuchung registriert werden.



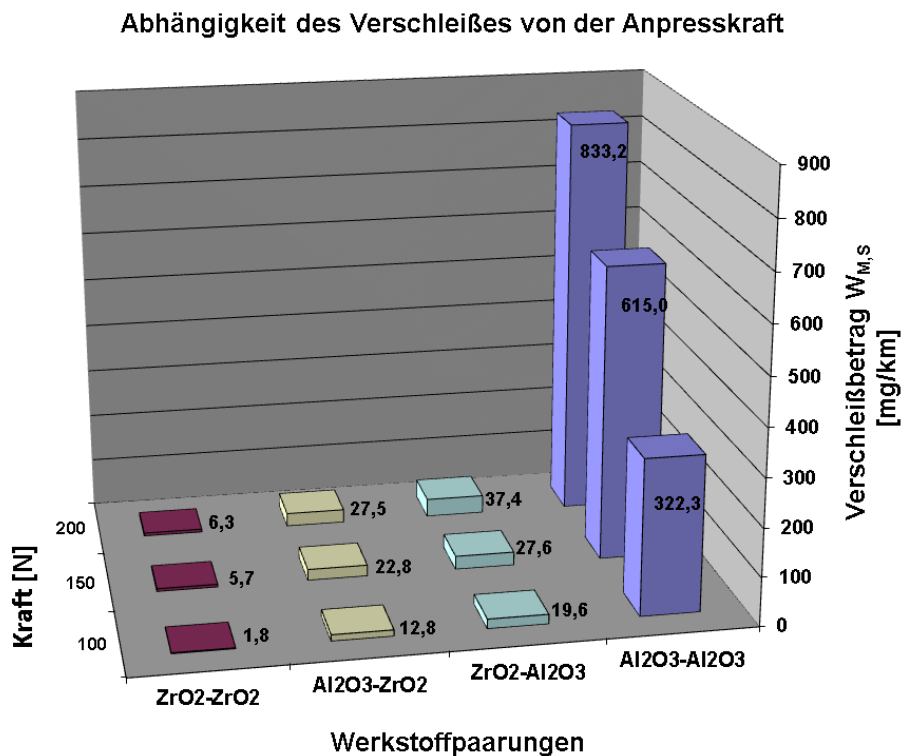
**Abbildung 142: Mittenrauhwerte der Klötzer nach Reibraduntersuchung unter Variation der Abrasivstoffe**

### Reibrad-Untersuchungen mit unterschiedlichen Materialpaarungen unter Belastungsvariation mit Abrasivstoff Quarzsand

Eine weitere Untersuchung am Reibrad-Versuchsstand wurde mit unterschiedlichen Kombinationsvarianten der Materialien Aluminiumoxid und Zirkonoxid unter Variation der Anpresskraft durchgeführt. Das Auswahlkriterium für diese Werkstoffe war die Höhe der Verschleißbeträge bei Reibraduntersuchung mit gleichen Materialpaarungen (Aluminiumoxid zeigte die höchsten Verschleißbeträge und Zirkonoxid die niedrigsten). Ziel der Untersuchung ist die Erforschung des Verschleißverhaltens der Mischpaarung der beiden Werkstoffe. Für die Versuche dieser Testreihe wurde der Abrasivstoff Quarzsand verwendet. Die Anpresskraft in den Versuchen wurde zwischen 100, 150 und 200 N variiert. Es wurden folgende Materialpaarungen getestet (Klotz / Scheibe):

- Aluminiumoxid-Aluminiumoxid
- Zirkonoxid-Zirkonoxid
- Aluminiumoxid-Zirkonoxid
- Zirkonoxid-Aluminiumoxid

Bei den Versuchen unter Variation der Anpresskräfte konnte ein Anstieg der Verschleißabträge mit steigender Anpresskraft registriert werden. Diese Tendenz konnte bei allen getesteten Materialpaarungen bestätigt werden. Die Ergebnisse der Reibraduntersuchung mit Abrasivstoff Quarzsand unter Variation der Belastung und Werkstoffpaarung können der Abbildung 143 entnommen werden.

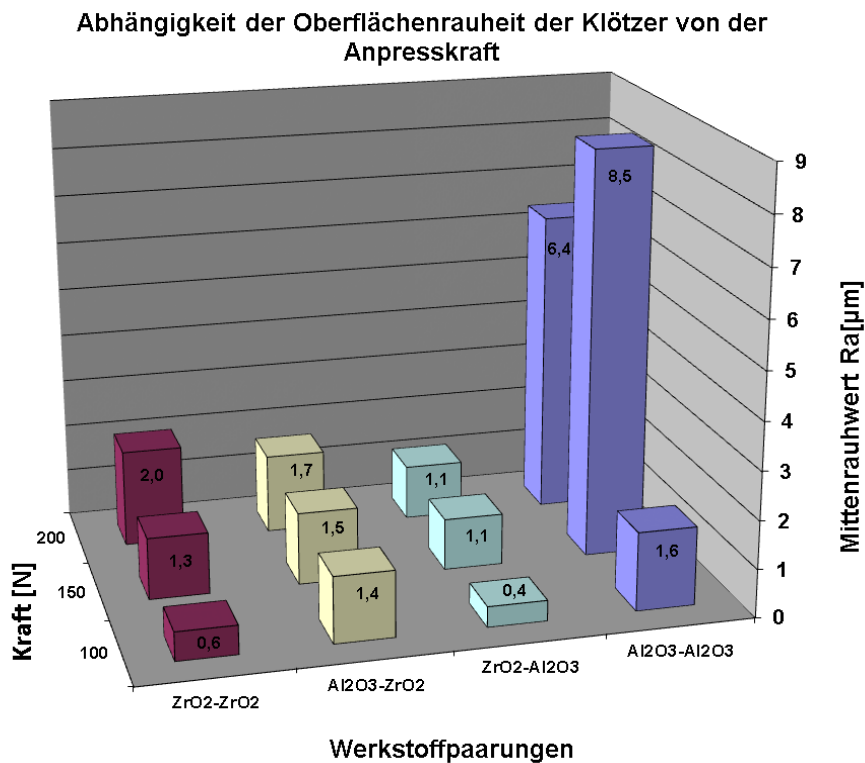


**Abbildung 143: Abhängigkeit der Verschleißbeträge von der Anpresskraft bei Reibraduntersuchung**

Der Vergleich der Verschleißbeträge von unterschiedlichen Keramikpaarungen unter Variation der Belastung zeigt, dass die Paarung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschleißmäßig äußerst ungünstig ist. Bei allen 3 Belastungen überstiegen die Abtragsraten dieser Paarung die reine ZrO<sub>2</sub>-Paarung, die die geringsten Verschleißabträge bei allen drei Belastungen besitzt, um mehr als 100-fach. Bei der Kombination von ZrO<sub>2</sub> mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Klotz oder Scheibe steigert sich der Verschleiß gegenüber der reinen ZrO<sub>2</sub>-Paarung, liegt aber immer hoch deutlich besser, als die reine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Paarung. Bei der Kombination Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Klotz) - ZrO<sub>2</sub>(Scheibe) steigert sich der Verschleiß bei allen Belastungen gegenüber der reinen ZrO<sub>2</sub>-Paarung um 4 bis 7-fach. Die gleiche Werkstoffkombination gedreht (Klotz aus ZrO<sub>2</sub>-Scheibe aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) führt zum erneuten Verschleißanstieg bei allen drei Belastungen um 1,2 bis 1,5-fach. Die Unterschiede in den Verschleißbeträgen sind bei den Paarungen aus Aluminiumoxid und Zirkonoxid auf unterschiedliche Materialhärten zurückzuführen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: HV<sub>0,5</sub> 1800, ZrO<sub>2</sub>: HV<sub>0,3</sub> 1350). Weiterhin ist aus dem Diagramm ersichtlich, dass bei der Paarung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Klotz)-ZrO<sub>2</sub> (Scheibe) der Verschleißabtrag am Klotz bei allen Anpresskräften geringer ist, als bei der Paarung ZrO<sub>2</sub> (Klotz)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Scheibe). Der härtere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Klotz wird also weniger verschlissen als der weichere ZrO<sub>2</sub>-Klotz.

## Rauheitsmessung

Die Übersicht der Rauheitswerte der Klötzer nach Reibraduntersuchung mit Abrasivstoff Quarzsand unter Variation der Anpresskraft kann der Abbildung 144 entnommen werden. Aus den Messungen kann eine deutliche Tendenz abgelesen werden: mit steigender Presskraft steigert sich auch die Rauheit der Klotzoberfläche, da durch den Druckanstieg die Körner des Abrasivstoffs stärker in die Oberfläche eingedrückt werden. Diese Tendenz konnte im Allgemeinen bei allen Materialpaarungen bestätigt werden.



**Abbildung 144: Abhängigkeit der Oberflächenrauheit der Probekörper nach Reibraduntersuchung unter Variation der Anpresskraft**

## Schlussfolgerungen

Die Verschleißuntersuchungen unter Einsatz der Verschleißversuchsstände liefern hilfreiche Aussagen zur Optimierung der Arbeitsorgane der Walzenpresse hinsichtlich der Verschleißminimierung. Die Verschleißtopfuntersuchung mit einer Reihe von Verschleißschichten für die Stopfschnecke zeigte die höchste Verschleißbeständigkeit bei der DLC-Beschichtung. Im Vergleich zu TiN-Beschichtung konnte eine ca. 8,5-fach höhere Verschleißbeständigkeit festgestellt werden. Außerdem konnte durch die Variation der Trägermaterialien bei der DLC-Beschichtung bestätigt werden, dass eine höhere Härte des Grundkörpers sich positiv auf die Verschleißbeständigkeit der Beschichtung auswirkt. Den besten Verschleißschutz für eine Stopfschnecke erbringt eine DLC-Beschichtung auf plasmanitriertem Grundkörper aus X5CrNi18-10.

Für die Untersuchung der Verschleißproblematik in den Verschleißbereichen Herzblech / Walze und Walze / Walze wurden Tests mit unterschiedlichen Keramiken am Klotz / Ring- und Reibradversuchsstand durchgeführt. Bei der Klotz / Ring-Untersuchung mit variablen Keramikpaarungen lieferte die SiC-Keramik in der überwiegenden Anzahl der Tests die niedrigsten Verschleißabträge. Bei der Verwendung von Si-Pulver als Abrasivstoff wurden aber die niedrigsten Verschleißabträge bei Zirkonoxid festgestellt. Die Reibraduntersuchung mit Paarungen aus gleichen keramischen Materialien erbrachte für Zirkonoxid die niedrigsten Verschleißabträge. Bei der Verwendung des Si-Pulvers als Abrasivstoff zeigte Siliciumnitrid die höchste Verschleißbeständigkeit.

Die Tendenzenveränderung bei der Verwendung von Si-Pulver als Abrasivstoff sowohl bei der Klotz / Ring, als auch bei der Reibraduntersuchung könnte mit der geringen Partikelgröße des Si-Pulvers (ca. 5 µm) zusammenhängen, wodurch Keramik-Keramik-Kontakte nicht ausgeschlossen werden können (2-Körper-Verschleiß). Im Vergleich zum Si-Pulver sind alle anderen getesteten Abrasivstoffe mit Partikelgrößen von ca. 0,1 bis 0,3 mm deutlich größer. Für die unterschiedlichen Tendenzen in den Ergebnissen der Reibrad- und Klotz / Ring-Untersuchung können mehrere Faktoren verantwortlich sein: Materialpaarung, Belastungskollektiv, Art der Belastung (Linienlast, Flächenlast), Verschleißart (Gleitverschleiß, Wälzverschleiß) u.s.w. Die Klotz/Ring- und Reibraduntersuchungen zeigten die allgemein bekannte Abhängigkeit der Höhe der Verschleißabträge von der Härte des Abrasivstoffs. Außerdem wurde eine Abhängigkeit der Oberflächenrauheit der belasteten Proben von der Härte des verwendeten Abrasivstoffs beobachtet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass für den Verschleißschutz der Stopfschnecke eine DLC-Beschichtung in Verbindung mit einem Randschichtverfahren eingesetzt werden sollte (DLC-Beschichtung auf plasmanitriertem Stahl X5CrNi18-10). Zur Auskleidung der Walzen eignet sich am besten aus der Sicht des Verschleißschutzes die Siliciumnitridkeramik. Bei der Kompaktierung von Si-Pulver mit Walzen aus Siliciumnitrid liefern die Herzbleche aus Zirkonoxidkeramik die höchste Verschleißbeständigkeit.



### **II.1.6.11 Formulierung der Rahmenbedingungen für eine optimierte Walzenpressanlage zur Kompaktierung von Si-Pulver**

Die im Rahmen der Forschungsarbeit zum Thema „Optimierung des Kompaktierprozesses für Solarsilicium im Hinblick auf die Entwicklung einer Kompaktieranlage unter der Bedingung der Verschleißminimierung“ durchgeführten Untersuchungen haben das Kompaktierverfahren systematisch von der verfahrenstechnischen, konstruktiven und tribologischen Seite untersucht. Es wurden Bedingungen untersucht, unter denen sich das neuartige Si-Pulver aus dem JSSi-Verfahren mit für die Pressagglomeration sehr ungünstiger Clusterstruktur zu Kompaktaten höherer Dichte verarbeiten lässt. Die FEM-Analysen der keramischen Kompaktierwalzen lieferten Hinweise zur Verbesserung der Walzengeometrie. Die tribologischen Untersuchungen mit verschleißfesten Werkstoffen und Verschleißschutzschichten ermöglichten die Auswahl einer verschleißarmen Werkstoffkombination für die Beschichtung der Arbeitsorgane der Walzenpresse zur weiteren Verbesserung der Reinheitsanforderungen an das Si-Kompaktat. Mit den gewonnenen Erkenntnissen kann eine verfahrenstechnisch, konstruktiv und tribologisch optimierte Walzenkompaktieranlage aufgebaut werden, mit der Kompaktate höherer Festigkeit und Rohdichte sowie der erforderlichen Reinheit herstellbar sind. Somit konnten wichtige Grundlagen und mögliche Verbesserungen der derzeitigen Anlagen aber auch zur Realisierung der nächsten Ausbaustufe des JSSi-Verfahrens gelegt werden.

#### **Verfahrenstechnische Optimierung**

##### **Vorgranulierung bzw. Mehrfachverdichtung**

In den Untersuchungen mit der hydraulischen Stempelpresse wurde die positive Wirkung der Vorgranulierung auf Kompaktatqualität nachgewiesen. Der Kompaktierversuch an einer industriellen Walzenpresse hat ebenfalls gezeigt, dass für die erfolgreiche Brikettherstellung die Verwendung eines bereits vorverdichteten Pulvers mit einer Schüttdichte von mindestens  $0,5 \text{ g/cm}^3$  notwendig ist. Die Vorgranulierung lässt sich auf einfache Weise durch partielle Rückführung vom Kompaktat zur Walzenpresse praktisch realisieren. Durch Rückführung im Rahmen einer Kreislaufschtaltung ließe sich sogar eine Vorgranulierung unter der Bedingung einer Mehrfachverdichtung realisieren, deren Vorteil für die Kompaktatqualität in den Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Die Zuführung von Granulat in den Walzenspalt neben dem Ausgangspulver hätte weiteren Nutzen, der über die Steigerung der Kompaktatqualität hinausgeht. Sie würde mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer Stabilisierung des gesamten Kompaktierprozesses in der Walzenpresse und damit zu einer Verminderung der Gefahr von Keramikbruch infolge Überlastung führen.

Es werden drei Varianten zur Konfiguration der Walzenkompaktieranlage vorgeschlagen. Bei diesen Varianten wird von der Pressverdichtung von bereits vorkompaktiertem Pressgut gemeinsam mit frischem Si-Pulver ausgegangen, wobei auf die Stopfschnecke und

Herzbleche komplett verzichtet wird. Anstelle der Stopfschnecke kann ein Bunker mit Gravitationsaufgabe verwendet werden. Das Weglassen der Herzbleche und der Stopfschnecke ist besonders vorteilhaft aus der Sicht der Verschleißminimierung. Als Alternative wird die Anwendung einer so genannte „rock box“ vorgeschlagen, welche schon in der Gesteinsaufbereitung bei einem erhöhter Verschleiß an den Herzblechen zum Einsatz kommt.

**Variante 1:**

Bei der Variante 1 werden die Pressagglomerate nach dem Passieren der Presswalzen einer Siebung unterzogen. Zur Vermeidung von metallischem Abrieb können möglicherweise Kunststoffsiebe verwendet werden. Qualitativ gutes Pressagglomerat mit höherer Dichte und Festigkeit wird als Siebrückstand abgefangen und für die Weiterverarbeitung weitergereicht. Der Siebdurchgang wird zusammen mit dem durch fehlende Herzbleche entwichenem, gering verdichtetem Gut erneut den Kompaktierwalzen zugeführt. Die Betriebsweise ohne Herzbleche und Stopfschnecke erfordert ein langsames Anfahren mit allmählicher Steigerung der Walzengeschwindigkeit, damit der Walzendruck aufgebaut werden kann. Um die Anfahrphase zu beschleunigen, sollte eine gewisse Menge an Kompaktat vorrätig gehalten und in der Startphase dem Si-Pulver beigemischt werden. Die Kreislaufmenge sollte möglichst gering gehalten werden, um den Durchsatz der Walzenpresse nicht unnötig zu verringern.

**Variante 2:**

Bei Anwendung der Kreislaufschaltung ist die Aufteilung des gepressten Produktes in Mittelprodukt und Randprodukt sinnvoll. Das kann mittels einer Schurre erfolgen. Da die Durchpressung im mittleren Bereich der Kompaktierwalzen besser ist als an den beiden Rändern, kann das Mittelprodukt einer Siebung unterzogen werden und der Siebrückstand für die Weiterverarbeitung entnommen werden. Der Siebdurchgang und das Randprodukt werden dann zusammen mit dem durch fehlende Herzbleche entwichenen Kompaktat zurückgeführt und dem Si-Pulver beigemischt. Die Einteilung des Pressproduktes in Rand- und Mittelprodukt erfolgt nach den Kriterien Festigkeit und Rohdichte. Die Schurre muss verstellbar sein, um die Anteile von Mittel- und Randprodukt variieren zu können.

**Variante 3:**

Die Variante 3 entspricht der Variante 2 mit dem Unterschied, dass auf die Siebung verzichtet wird. Bei dieser Variante muss der Anteil des hochqualitativen Kompaktats experimentell durch die Verstellung der Schurre sichergestellt werden. Ein Vorteil dieser Methode ist die Vermeidung des Fremdstoffeintrags in das Si-Kompaktat durch Verschleiß am Siebrost. Die Realisierung kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Hierbei muss gleichzeitig durch entsprechende Qualitätssicherung sichergestellt werden, dass bei Effektivitätsverlusten durch auftretenden Verschleiß (Walze, Schurre) oder durch

Prozessveränderungen eine entsprechende rechtzeitige Anpassung der Schurre zur optimalen Regulierung der Produktströme sichergestellt ist (Rückführungsstrom und Produktstrom). Die Festlegung der endgültigen Variante ist nur nach Versuchen im halbtechnischen Maßstab möglich.

### **Konstruktive Optimierung**

Die konstruktiven Optimierungsmaßnahmen haben neben der Stabilisierung des Kompaktierprozesses und der Gewährleistung der geforderten Presslingsqualität auch die Vermeidung des Ausfalls der Walzen infolge von Keramikbruch zum Ziel. Die konstruktive Optimierung betrifft vor allem die Bereiche:

- Größe der Walze
- Lagerung der Walzen
- Pressgutentlüftung und Stopfschnecke, falls Stopfschneckeneinspeisung notwendig
- Gestaltung der Walzenprofilierung
- Antriebssystem

### **Keramikring**

Mit Hilfe der FEM-Modellierung konnten wertvolle Erkenntnisse über die Spannungsverteilung im Keramikring der Presswalzen gewonnen werden. Die Berechnung für eine optimierte Geometrie ohne Hinterschneidung des Keramikrings ergab eine deutliche Verminderung der Zugspannungen. Außerdem wurde festgestellt, dass geringere Dicken der Keramiksicht ohne grundlegende Veränderung des Zugspannungsbildes möglich sind. Der Einsatz der Kompaktierwalzen mit einer dünneren Keramiksicht bringt neben einem Vorteil aus ökonomischer Sicht eine höhere Bruchfestigkeit der Walzen auf Grund der größenabhängigen Festigkeit der Keramik mit sich.

### **Größe der Walzen**

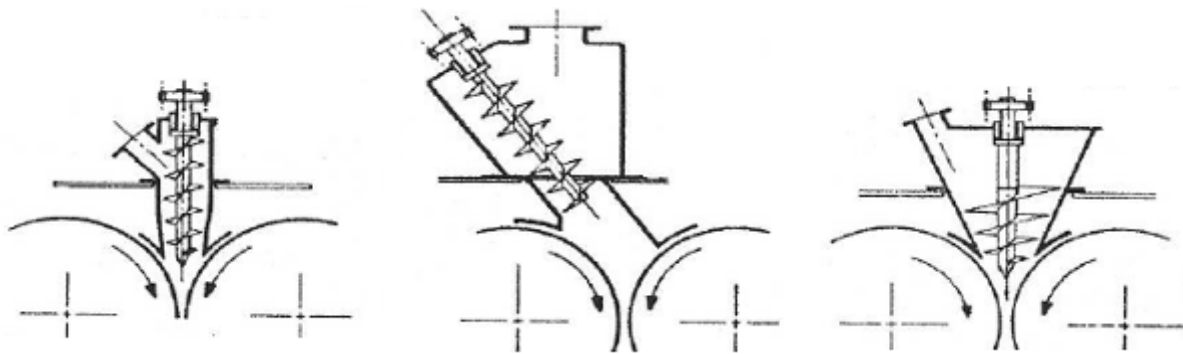
Um die Stopfschnecke einzusparen bzw. nur als Förderorgan sowie zur Unterdrückung von Materialrückströmungen zu benutzen, benötigt man einen größeren Walzendurchmesser, bei dem sowohl die Vorverdichtung als auch die Hauptverdichtung im Walzenspalt erfolgen kann. Es ergibt sich rechnerisch ein großer Walzendurchmesser, der jenseits der technischen und wirtschaftlichen Machbarkeit liegt. Praktisch muss der Walzendurchmesser auf ca. 1 m begrenzt werden. D.h. die Stopfschnecke kann bei der Pulverkompaktierung ohne Kompaktatrückführung nicht vollständig, aber zu einem großen Teil von ihrer Funktion als Vorverdichtungsorgan entbunden werden mit den zu erwartenden Vorteilen für die Stabilität des Kompaktierprozesses.

## **Pressgutentlüftung und Stopfschnecke**

Sollte die Methode der Kreislaufschtaltung unter Vorgranulierung des Si-Pulvers ohne Einsatz der Stopfschnecke und der Herzbleche kein erwünschtes Resultat bringen, so kann die bereits verwendete Konfiguration der Walzenpresse optimiert werden, wobei besonderes Augenmerk neben dem Walzendurchmesser auf die Stopfschnecke (Druck/Durchsatz-Charakteristik) gerichtet werden muss. Das große Lückenvolumen des Pulvers ist mit Luft gefüllt, die zum großen Teil entweichen muss, damit qualitätsgerechte Presslinge entstehen können. Die Lückenluft muss kontinuierlich und gleichmäßig entweichen als Voraussetzung für einen stabilen, stationären Kompaktiervorgang. Die Entlüftung des Pressgutes erfolgt hauptsächlich über drei Wege:

- 1.) entgegen der Fließrichtung des Aufgabegutes
- 2.) durch den Spalt zwischen Walzenoberfläche und dem Füllschacht
- 3.) durch den Spalt zwischen Walzenoberfläche und Herzblech [W. Pietsch, Agglomeration Processes, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002]

Der Großteil der aus dem Schüttgut verdrängten Luft verbleibt oberhalb des Walzenspaltes. Die Bewegung der Luft in Richtung Walzenspalt wird abgebremst, so dass gegenüber dem Feststoff, dessen Geschwindigkeit durch die Walzenumfangsgeschwindigkeit festgelegt ist, eine Relativströmung entsteht. Je besser die Durchströmbarkeit und je kleiner die Relativgeschwindigkeit zwischen Luft und Feststoff, desto besser ist die Entlüftung. Der Gasdruck kann bei der Pressverdichtung von sehr feinen Schüttgütern so groß werden, dass der Materialfluss unterbrochen wird, weil die durch das Gaspolster ausgeübte Kraft Gleichgewicht mit dem Gewicht der aufliegenden Schüttung inklusive der zusätzlichen Förderkraft der Stopfschnecke erreicht. Die Edukteinspeisung in den Walzenspalt gerät ins Stocken. Zeitgleich entspannt sich dann das Gaspolster, und da der Weg des geringsten Widerstandes jetzt durch den Walzenspalt führt, wird das nicht verpresste Material durch die plötzliche Gasexplosion mitgerissen und unterhalb der Walzen in die Umgebung geblasen. Deshalb muss neben der Förderfunktion die Entlüftungsfunktion der Stopfschnecke sichergestellt werden. Bei der Auskleidung der Walzen mit Keramik hätte das fatale Folgen für die Walze. Einfluss auf die Funktionalität der Stopfschnecke kann über die Schneckenengeometrie genommen werden [M. Morning, Schriftenreihe der Verfahrenstechnik Universität - GH Paderborn, Band 7, Shaker Verlag, Aachen 1999].



a) vertikal, zylindrisch

b) schräg, zylindrisch

c) vertikal, konisch

**Abbildung 145: Typische Stopfschneckenbauarten [J. Ackermann et al., Europäische Patentschrift, Internationale Anmeldenummer PCT/EP1999/009694, Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2000/037719]**

Die Montage der Stopfschnecke ist auf unterschiedliche Weise möglich (s. Abbildung 145).

a) Die vertikale Pressschnecke unterstützt den Schwerkraftfluss des Materials in Richtung des Walzenspalt. Dadurch sind hohe Normalkräfte auf die Walzenoberfläche zu erzielen, was den Materialeinzug begünstigt. Die Bauhöhe ist allerdings sehr hoch und zum Ausbauen der Stopfschnecken sind große Deckenhöhen notwendig.

b) Der Vorteil der schrägen Anordnung ist die leichtere Demontierbarkeit der Schnecke. Bei Walzen mit  $D > 0,5$  m werden häufig mehrere Schnecken nebeneinander angeordnet. In diesen Fällen ist die Schrägstellung ebenfalls von Vorteil, weil die Schnecken versetzt angeordnet werden können. Dadurch erzielt man eine optimale Raumausnutzung und eine gleichmäßige Füllung der Walzen über die Breite.

c) Die Konizität der Schnecke verstärkt die Vorverdichtung. Dadurch versucht man bei besonders feinen Schüttgütern mit hoher Porosität eine bessere Entlüftung zu erreichen. Das sich verringernde Volumen des Schneckenkanals verursacht eine Kompression des Schüttgutes, wenn ausreichend Förderdruck gegeben ist.

Im Falle der Kompaktierung des Si-Pulvers sollte die Einspeisung in den Walzenspalt letztlich so erfolgen, dass die Stopfschnecke das Pressgut entlüftet und vorverdichtet, aber das Material nicht mit zu hohem Druck in den Walzenspalt presst. Die Stopfschnecke muss als Förderorgan für das Pressgut dienen und einen gleichmäßigen Materialstrom gewährleisten. Sie darf nicht als Vordruckorgan missbraucht werden für die Erzwingung einer hohen spezifischen Anpresskraft, was oft bei zu kleinem Walzendurchmesser getan wird. Das Resultat wäre immer eine hohe Instabilität des Pressprozesses bei hohen Presskraftschwankungen. Die optimale Konfiguration der Stopfschneckeneinspeisung und Festlegung der Betriebsparameter der Stopfschnecke kann nur auf experimentellem Weg erfolgen. Der Druckaufbau mittels Stopfschnecke, der über eine überhöhte Drehzahl der Stopfschnecke realisiert wird, wirkt sich negativ auf die Qualität der hergestellten Kompaktate aus [P. Guigon, O. Simon, Powder Technology 130, 2003, 41].

## **Gestaltung der Walzenprofilierung**

Die konstruktive Gestaltung der Walzenprofilierung bzw. der Walzenformmulden zielt auf die Verbesserung der Einzugsbedingungen, auf eine gute Durchpressung des Si-Pulvers, auf ein gutes Auslösen der Presslinge aus den Formmulden sowie auf eine Reduzierung der maximalen Zugspannungen. Die durchgeführten FEM-Berechnungen haben gezeigt, dass neben der Formmuldenform auch die Anordnung der Formmulden an der Walzenoberfläche eine entscheidende Rolle spielt. Zugunsten der Kompaktatqualität sollte eine Formmuldengeometrie ausgewählt werden, die das Auslösen der Presslinge aus den Formmulden erleichtert

## **Antriebssystem**

Sowohl für die Stopfschnecke als auch für die Presswalzen muss eine drehmoment-unabhängige Drehzahleinstellung realisiert werden. Damit ist der Drehzahlabfall im Fall eines plötzlichen Belastungsanstiegs und damit verbunden Pressdruckschwankungen und Instabilität des Kompaktierprozesses zu unterbinden.

## **Tribologische Optimierung**

Die Vermeidung des Fremdstoffeintrags ist die erste Priorität bei der Kompaktierung von Si-Pulver für Solarzellen. Für die Untersuchung der Verschleißproblematik an der Walzenpresse wurden Versuche an Verschleißversuchsständen durchgeführt, deren Aufbau und Beanspruchungsart, die realen Betriebsbedingungen in einer Walzenpresse nachbilden. Die wichtigsten Verschleißzonen sind: 1.) Stopfschnecke (falls Stopfschnecke erforderlich), 2.) Bereich zwischen Herzblech und Walze (falls Herzbleche erforderlich) und 3.) Bereich zwischen zwei Walzen.

Für die Simulation der Verschleißproblematik an der Stopfschnecke wurde der Verschleißtopfversuchsstand eingesetzt. An diesem Versuchsstand wurden ausgewählte Beschichtungen in Kombination mit verschiedenen Trägerwerkstoffen untersucht.

Für die Simulation der Verschleißproblematik im Bereich Herzblech / Walze wurde der Klotz / Ring-Versuchsstand eingesetzt. Die ausgewählten Werkstoffe in Form von Klötzern wurden gegen einen Ring aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramik und verschiedene Abrasivstoffe gefahren.

Zur Simulation der Verschleißproblematik im Bereich Walze / Walze wurde der Reibradversuchsstand benutzt. Auf diesem Versuchsstand wurden die ausgewählten Werkstoffe in Form von Klötzern gegen Ringe aus verschiedenen Werkstoffen gefahren.

Die Untersuchungsergebnisse der Verschleißversuche insgesamt unterstreichen deutlich, dass der Verschleiß keine Werkstoffeigenschaft, sondern eine Systemeigenschaft ist. Das tribologische Verhalten eines Systems wird von mehreren Faktoren bestimmt, wie Belastungskollektiv, Verschleißmechanismus, Verschleißart, Abrasivstoff u.s.w. Eine

eindeutige Aussage über das Verschleißverhalten von tribologischen Systemen ist meistens nur nach der Durchführung von Verschleißversuchen möglich.

### **Verschleißzone Stopfschnecke**

Die höchste Verschleißbeständigkeit unter den im Verschleißtopf getesteten Beschichtungen wurde bei einer DLC-Beschichtung gemessen.

### **Verschleißzone Herzblech / Walze**

Bei der Klotz / Ring- Untersuchung lieferte die SiC-Keramik für die Abrasivstoffe Quarzsand, Edelkorund, Siliciumcarbid dank ihrer sehr hohen Härte die niedrigsten Verschleißabträge. Bei der Verwendung von Si-Pulver als Abrasivstoff wurden die niedrigsten Verschleißabträge bei Zirkonoxid festgestellt.

### **Verschleißzone Walze / Walze**

Bei der Auswahl des Konstruktionswerkstoffs für die Kompaktierwalzen müssen die Ergebnisse der FEM-Rechnung und der Verschleißuntersuchungen am Reibradversuchsstand herangezogen werden. Aus den FEM-Berechnungen ist ersichtlich, dass als Konstruktionswerkstoff für die Walzen nur Werkstoffe mit einer möglichst hohen Biege- und Zugfestigkeit in Frage kommt. Die ausgewählten Werkstoffe A und B verfügen über eine ausreichende Zugfestigkeit, um dieser Aufgabe gerecht zu werden unter der Bedingung, dass durch eine konstruktive Optimierung der Walzengeometrie bezüglich Formmuldenform und deren Anordnung an der Walzenoberfläche sowie Vermeidung der Hinterschneidung das Zugspannungsniveau niedrig gehalten wird.

Die Ergebnisse der Reibraduntersuchung als Simulation des Verschleißvorgangs zwischen zwei Walzen haben gezeigt, dass derzeitige eingesetzte Keramikpaarungen unter Einsatz des Abrasivstoffes Si-Pulver den niedrigsten Verschleißbetrag unter den getesteten Materialpaarungen aufgewiesen.

Die Zirkonoxidkeramik, die über die höchste Zugfestigkeit unter den getesteten Keramiken verfügt, lieferte bei den Verschleißuntersuchungen am Reibradversuchsstand nur das drittbeste Ergebnis. Die Erreichbarkeiten der notwendigen Reinheitsanforderungen an das Si-Pulver können nur auf experimentellem Weg geklärt werden.

### **II.1.6.12 Zusammenfassung und Ausblick**

Die Walzenpresse wird heute in vielen Industriezweigen als Brikettier- bzw. Kompaktiermaschine eingesetzt. Sie zeichnet sich durch eine kontinuierliche, energieeffiziente

Arbeitsweise aus und stellt eine Alternative zu herkömmlichen Pressverdichtungsmaschinen, wie z.B. Stempelpressen, dar. Die im Rahmen der Kooperationsvereinbarung zwischen der TU Freiberg und JSSi GmbH durchgeführten Untersuchungen liefern Hinweise zur Verbesserung des Kompaktiervorgangs für ein neuartiges Silarsiliciumpulver hergestellt nach dem JSSi-Verfahren. Die auf Grund des neuartigen Herstellungsverfahrens spezifische Clusterstruktur des Si-Pulvers gestaltet seine Pressverdichtung mittels Walzenpressen äußerst kompliziert.

Es konnten Prozessparameter festgestellt werden, unter denen sich Pressagglomerate mit einer für die Weiterverarbeitung akzeptablen Rohdichte herstellen lassen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass für die Herstellung der Pressagglomerate hoher Dichte und Festigkeit die Struktur des Pulvers von entscheidender Bedeutung ist. Die derzeit vorhandene Clusterstruktur des Si-Pulvers ist für die Pressverdichtung äußerst unvorteilhaft. Die maschinentechnische Optimierung mit Hilfe von FEM führte zur Entwicklung einer optimierten keramikgerechten Walzengeometrie mit niedrigem Zugspannungsniveau und einer spannungsgünstigen Formmuldenanordnung an der Walzenoberfläche.

### **Verfahrenstechnische Optimierung**

Bei der verfahrenstechnischen Optimierung des Kompaktierprozesses für das neue Si-Pulver wurde sowohl versucht, die hohe Stabilität der Kompaktate auf Basis der natürlichen Bindekräfte und Bindemechanismen zu entfalten als auch durch Zugabe von Agglomerationshilfsmitteln den Kompaktaten die erforderliche Dichte und mechanische Stabilität zu verleihen.

Die Untersuchungen der Versuchsreihe ohne Zusatzstoffe hatten das Ziel, optimale Bedingungen für die Pressverdichtung des Si-Pulvers aus dem JSSi-Verfahren aufzuklären, unter denen ohne die Anwendung von Zusätzen Kompaktate entstehen, die gegenüber der derzeitigen Praxis eine deutlich gesteigerte Rohdichte und Festigkeit haben. Hierbei wurden folgende Maßnahmen verfolgt:

- **Pressdrucksteigerung**
- **Presstemperaturerhöhung**
- **Pressdauerverlängerung**
- **gestuftes Pressregime**
- **Vorgranulierung des Pulvers**

Diese erbrachten zwar einen signifikanten Fortschritt in der Kompaktatqualität, aber noch keinen Durchbruch, wenn man die theoretischen Packungsdichten für die Si-Primärpartikel als Maßstab nimmt. Die Ursache für diesen nur mäßigen Erfolg ist die Tatsache, dass mit diesen Maßnahmen keine ausreichende Auflösung bzw. Zerstörung der Primärpartikelcluster des Si-Pulvers möglich war. Gelungen ist dies nur unter den Bedingungen einer intensiven Vormahlung des Si-Pulvers in einer Scheibenschwingmühle. Die Praktikabilität dieser Methode ist auf Grund des eisenhaltigen Fremdstoffeintrags in das Si-Pulver nicht gegeben.



Im Rahmen des Versuchskomplexes mit Zusätzen wurde systematisch der Einfluss von Zusatzstoffen, die als Bindemittel (eigene Bindekraft) bzw. als Agglomerationshilfsmittel (Schmierwirkung) wirken, untersucht. Somit sollte eine weitere Qualitätsverbesserung der Si-Kompaktate erzielbar sein. Zusammenfassend ist einzuschätzen, dass zwar gewisse Qualitätsfortschritte nachgewiesen werden konnten, der erhoffte Durchbruch in der Qualitätssteigerung aber nicht. Außerdem muss kritisch angemerkt werden, dass die erzielten signifikanten Fortschritte in den meisten Fällen nur mit einem unverhältnismäßig hohen Aufwand möglich waren.

### **Konstruktive Optimierung**

Die maschinentechnische Optimierung mit Hilfe von FEM führte zur Entwicklung einer optimierten keramikgerechten Walzengeometrie mit niedrigem Zugspannungsniveau und einer spannungsgünstigen Formmuldenanordnung an der Walzenoberfläche. Um die Stopfschnecke nur als Förderorgan sowie zur Unterdrückung von Materialrückströmungen zu benutzen oder ggf. ganz wegzulassen, wurde ein Walzendurchmesser berechnet, bei dem sowohl die Vorverdichtung als auch die Hauptverdichtung im Walzenspalt erfolgen kann. Bei einem Walzendurchmesser von ca. 1 m ist die Ausführung des Keramikrings als Ganzes sehr problematisch und würde im Fall des Keramikbruchs einen sehr großen wirtschaftlichen Schaden bedeuten.

Es wurde außerdem festgestellt, dass neben der Formmuldengeometrie die Anordnung der Formmulden an der Walzenoberfläche einen entscheidenden Einfluss auf den Betrag der Zugspannungen hat.

### **Werkstoffliche Optimierung**

Die besonders beanspruchten Bereiche der Walzenpresse wurden lokalisiert und charakterisiert. Diese wesentlichen Verschleißzonen wurden nachfolgend möglichst realitätsnah (analog den realen Betriebsbedingungen) nachgebildet. Die wichtigsten Verschleißzonen sind hierbei die Stopfschnecke, der Bereich zwischen Herzblech und Walze sowie der Bereich zwischen zwei Walzen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Verschleißbeständigkeit der Beschichtung von der Härte des Grundwerkstoffs abhängt, was den Einsatz von Randschichtverfahren für die Trägerwerkstoffe voraussetzt. Die höchste Verschleißbeständigkeit unter den getesteten Beschichtungen wurde bei einer DLC-Beschichtung gemessen.

Bei den Reibraduntersuchungen als Simulation der Verschleißzone zwischen den Walzen wurde die höchste Verschleißbeständigkeit gegen den Abrasivstoff Si-Pulver bei der Keramik A festgesetzt. Dieses Untersuchungsergebnis liefert eine Bestätigung für die derzeitigen Kompaktierwalzen.

Somit konnten verschleißoptimierte Werkstoffkombinationen für Herzbleche und Walzen, sowie die Beschichtung für die Stopfschnecke ausgewählt werden. Die Untersuchungsergebnisse der Verschleißversuche unterstreichen insgesamt deutlich, dass der Verschleiß

keine Werkstoffeigenschaft, sondern eine Systemeigenschaft ist. Eine eindeutige Aussage über das Verschleißverhalten von tribologischen Systemen ist nur nach der Durchführung tribologischer Untersuchungen möglich bzw. muss letztendlich an der realen Anlage im Experiment verifiziert werden.

Ausblickend ist eine Fortführung der systematischen Untersuchung des JSSi-Kompaktierprozesses sinnvoll und anstrebenswert. Dies ist möglich durch eine weitergehende Modellierung der Vorgänge unter Verwendung der Methode der diskreten Elemente (DEM). Die DEM erlaubt die Modellierung von Prozessen inklusive der Maschine und des Materials. Es können somit Mehrkörper-Wechselwirkungen zwischen den Kompaktierwalzen und dem zu kompaktierenden Material orts aufgelöst untersucht werden.

## **II.1.7 Einleitung Reibverschleißversuche und Festigkeitsuntersuchungen an gasdruckgesinterten Siliciumnitrid**

Im vorliegenden Abschlussbericht zum Teilprojekt „Optimierung der Kompaktierung von Solarsilicium im Hinblick auf Produktqualität und Standzeit“ (SUNSIL 2010) werden zusammenfassend alle wichtigen Ergebnisse der gesamten Projektzeit dargestellt und abschließend bewertet. Ziel der Untersuchung war es, wiederkehrende Bauteilausfälle einer Walzenanlage zur Kompaktierung von Solarsilicium hinsichtlich der Eignung des eingesetzten keramischen Werkstoffes zu erörtern bzw. weiterzuentwickeln und somit längere Standzeiten der kritischen keramischen Anlagenteile zu realisieren. Der im Fokus stehende Werkstoff war hierbei das Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), eine Nichtoxid-Ingenieurkeramik, welches durch Gasdrucksintern hergestellt wurde. Siliciumnitrid ist mittlerweile ein häufig eingesetzter Werkstoff für mechanisch, tribologisch und thermisch belastete Konstruktionen. Im Sinne der immer größer werdenden Bedeutung der Solarenergie und der Solarsiliciumaufbereitung und -weiterverarbeitung ist die Wichtigkeit dieser Untersuchung selbsterklärend. Ebenfalls wichtig hierbei ist die Bedeutung von Hochleistungswerkstoffen wie Ingenieurkeramiken zur technologisch optimierten Umsetzung verfahrenstechnischer Anlagen der Solarsiliciumbranche.

### **II.1.7.1 Siliciumverschleißsubstrate und Reibverschleißversuche**

Zur Realisierung eines Reibverschleißes zwischen Keramik und Solarsilicium sollten so genannte Verschleißsubstrate erzeugt werden. Diese wurden aus vorkompaktiertem Si-Pulver und einem organischen Presshilfsmittel durch isostatisches Pressen hergestellt. Beim kaltisostatischen Pressen [27] wird ein meist pulverförmiger Rohstoff in eine hochelastische Formenhülle verbracht und in einer Druckkammer mit einer Flüssigkeit allseitig (isostatisch) mit steigendem Druck verdichtet. Diese Formgebungsmethode wird vor allem bei länglich ausgedehnten Dimensionen, komplexen Geometrien oder großen Bauteilvolumina eingesetzt. Der Vorteil dieser Methode ist die sehr hohe Pressdichte aufgrund verringerter Wandreibung und somit verringerten Dichtegradienten. Die Methode ist jedoch schlecht oder gar nicht automatisierbar, weshalb sie in der Regel nur bei Sonderprodukten eingesetzt wird. Gebräuchliche Pressdrücke liegen meist bei 200 MPa, können jedoch bis zu 500 MPa und mehr bei sehr großen Bauteilen ansteigen.

Das Silicium wurde zunächst bei 1 mm gesiebt und anschließend mit dem Presshilfsmittel vermischt. Die Mischung wurde hiernach in eine elastomere Formenhülle gefüllt, verschlossen und für mindestens 10 Minuten evakuiert (Abbildung 146). Im anschließenden Pressvorgang wurde der evakuierte Pressling nassisostatisch verpresst. Nach dem Pressvorgang erfolgte die Druckentlastung. Anschließend konnte der fertige Pressling entnommen werden (Abbildung 147).



**Abbildung 146: Befüllte Formenhülle während der Evakuierung**



**Abbildung 147: Isostatisch gepresstes Silicium-Substrat**

Die so hergestellten Verschleißsubstrate konnten nun für den Reibverschleißversuch eingesetzt werden. Die hierfür eigens konstruierte Vorrichtung bestand aus einem Oberteil und einem Unterteil, welche im tribologischen Sinne die verschleißende Relativbewegung zwischen den Reibpartnern realisierten (s. Abbildung 148).

Im Fokus der Verschleißversuche stand hierbei das Siliciumnitrid.



**Abbildung 148: Detailansicht Reibverschleißprüfgerät**

Am Oberteil wurde der zu prüfende Keramikstab eingespannt (s. Abbildung 148), währenddessen am Unterteil die Si-Verschleißsubstrate eingebracht wurden. Der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stab rotierte um die eigene Achse, wobei das Verschleißsubstrat relativ hierzu bewegt wurde. Nach Voruntersuchungen wurden die Prüfparameter für die festigkeitsrelevanten Verschleißversuche wie folgt eingestellt und beibehalten:

- Drehzahl Oberteil: ca. 300 U/min
- Hubzahl Unterteil: ca. 900 Bewegungen pro Minute
- Permanentlaststufe: 400 N
- Dauer pro Versuch: 2 Stunden

Der Siliciumabtrag (s. Abbildung 149) während des Versuches wurde kontinuierlich entfernt.



**Abbildung 149: Si-Abtrag während des Versuches**





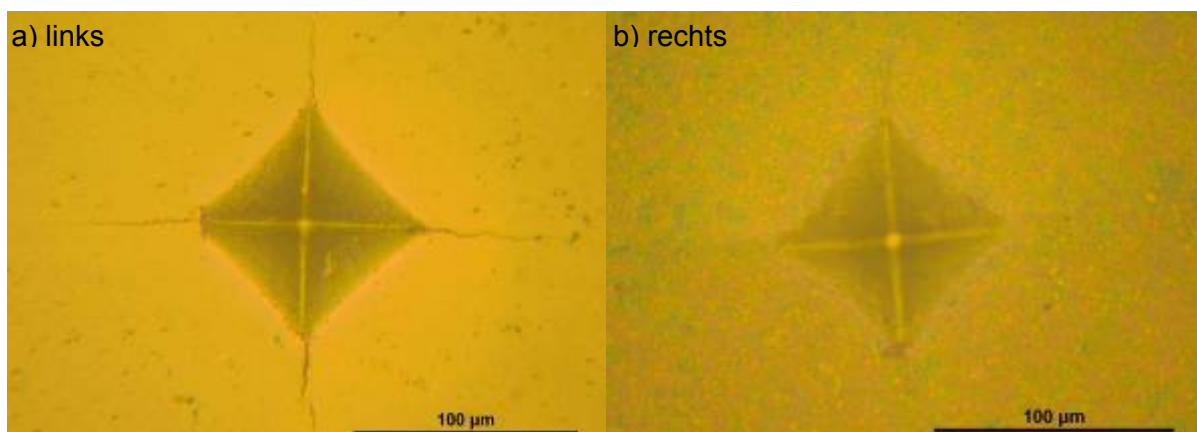
**Abbildung 150:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stab nach Verschleißversuch**

Abbildung 150 zeigt die typischen Abriebspuren an einem Keramikstab nach dem Versuch. Die beaufschlagten Keramikstäbe wurden anschließend der Länge nach in Zylinder-Segmente zersägt, um die Spaltzugfestigkeit (siehe Abschnitt II.1.7.3, S.199 ) zu ermitteln.

### **II.1.7.2 Zur Wärmebehandlung und Mikrorissheilung von Siliciumnitrid**

Das Siliciumnitrid wurde einer definierten Wärmebehandlung unterzogen, um eingebrachte Mikrorisse auszuheilen. Diese resultieren in der Praxis sehr oft aus dem Einsatz oder aber aus der notwendig werdenden Schleifendbearbeitung und stellen oberflächennah eine der häufigsten Ausfallursachen industriell eingesetzter keramischer Anlagenteile dar. Vergleichende Untersuchungen diesbezüglich finden sich beispielsweise bei *Zhang, Edwards* und *Plumbridge* [27] und *Nakatani, Ando* und *Houjou* [28].

Ziel der Untersuchungen war es, einen möglichen festigkeitsrelevanten Unterschied zwischen unbehandelten und thermisch nachbehandelten Proben festzustellen. So wurden im vorliegenden Fall Mikrohärte-Eindrücke durch Vickers-Diamanten auf der Oberfläche des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eingebracht (s. Abbildung 151) und anschließend einer Wärmebehandlung (Temperung) unterzogen.



**Abbildung 151: Vickers-Eindruck auf Stirnseite des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Zylinders**

**a) links: vor Wärmebehandlung, b) rechts: nach Wärmebehandlung**

Die vorher an den Ecken des Eindruckes vorhandenen Mikrorisse sind nach der Wärmebehandlung ausgeheilt bzw. nicht mehr vorhanden. Um die Tiefenwirkung der Temperung zu untersuchen (nicht nur oberflächliche radiale Risse, sondern auch laterale bzw. zentrale Risse in die Tiefe verlaufend), wurde der ausgeheilte Eindruck durch schrittweises Polieren nach und nach abgetragen. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die vorher vorhandenen Mikrorisse wieder zum Vorschein kommen. Eine tiefere Wirkung durch die einmalige Wärmebehandlung erfolgte demnach nicht. Die Höhe der Temperatur spielt hier ebenfalls eine Rolle. Die Mechanismen, welche hier möglicherweise zum Tragen (langsame Phasenumwandlungen über Festkörperreaktionen oder Zersetzungsreaktionen über Entgasungsreaktionen) kamen, werden an späterer Stelle im Zusammenhang mit den Rasterelektronenmikroskop- und Röntgenbeugungsanalysen näher beleuchtet.

### **II.1.7.3 Ermittlung der Spaltzugfestigkeit von Siliciumnitrid**

Die Ermittlung der Spaltzugfestigkeit nach DIN EN 12390-6 [29] erfolgte an zylindrischen Proben, welche unter anderem aus dem Reibverschleißversuch mit Silicium (s. Abschnitt II.1.7.1, S.195) stammten. Weitere Proben stammten aus unbeanspruchten Zylindern, Zylindern, welche analog der Wärmebehandlung bei der Mikrorissausheilung getempert wurden und zuletzt Zylinder, bei denen jeweils eine der beiden Stirnseiten mittels Rasierklinge und Diamantsuspension gezielt gekerbt (oberflächennahe Schädigung) wurden. Die unbeanspruchten (Lieferzustand) Zylinder stellen in dieser Untersuchung die Festigkeitsreferenz dar.

Die im Reibverschleiß beanspruchten Proben sollten mögliche festigkeitssenkende Schädigungen repräsentieren. Die getemperten Zylinder sollten hierbei den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Festigkeit zeigen und die mittels Rasierklinge gekerbten Proben eine definierte Beschädigung im Material simulieren, welche einen möglichen Einfluss auf die Festigkeit ausübt.

Die Durchführung des Spaltzugversuches erfolgte an zylindrischen Proben mit 20 mm Durchmesser und einer Länge etwa 21 mm ( $\pm 0,1$  mm). Die Versuche wurden mit einer konstanten Lastrate von 30 N/s und einer Bruchdetektion bei 45 %-igem Kraftabfall und einer Kraftmessdose von 500 kN durchgeführt. Bei der Messung der Spaltzugfestigkeit [W. Schulle, „Feuerfeste Werkstoffe“, 1. Auflage, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 1990; DIN EN 12390-6, „Prüfung von Festbeton: Teil 6: Spaltzugfestigkeit von Probekörpern“, Deutsche Fassung EN 12390-6: 2000] an keramischem Material wird eine zylindrische Probe zwischen zwei Druckplatten solange durch eine axiale Druckkraft belastet bis der Bruch eintritt.

Die höchste Kraft, welche bis zum Bruch (Kraftabfall auf 45 %, Laststufe 30 N/s) gemessen wurde, wird durch die Formel 1 in die Spaltzugfestigkeit umgerechnet.

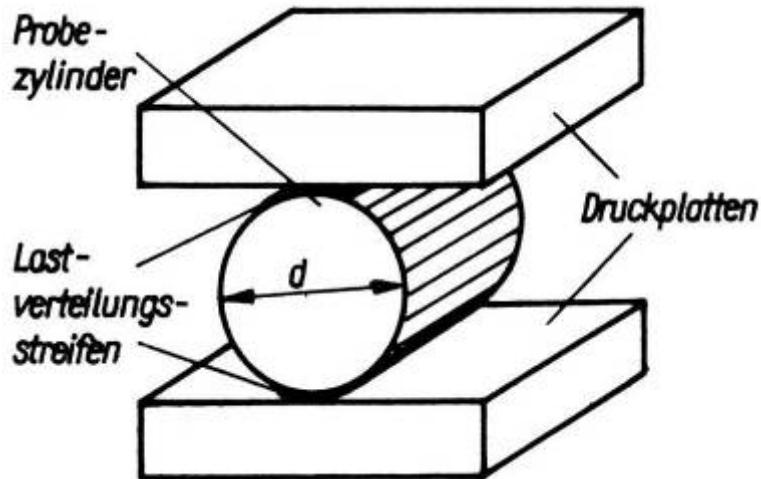


Abbildung 152: Spaltzugfestigkeitsmessung nach Schulle [s.o.]

$$\sigma_{SZ} = \frac{2 * F}{\pi * D * L}$$

Formel 12

(mit:  $\sigma_{SZ}$ : Spaltzugfestigkeit in MPa, F: Bruchkraft in N,  $\pi$ : Pi, D: Durchmesser in mm, L: Länge in mm).

Die Abbildung 153 zeigt exemplarisch eine Probe vor und nach dem Versuch und zeigt sowohl die Haltevorrichtung, in der der Versuch durchgeführt wurde, als auch das typische Bruchbild dieser Keramik beim Spaltzugversuch.

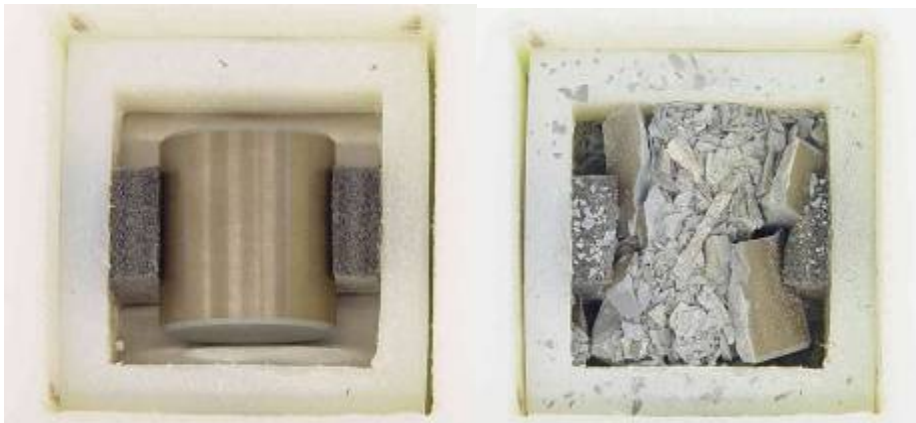


Abbildung 153: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Zylinder vor dem Versuch (links) und nach dem Versuch (rechts)

In der Regel fand ein Bruch mit wenigen großen Bruchstücken, relativ viel Mittelfeinem und viel feinem Bruch statt. Tabelle 34, S. 202 zeigt in Gesamtübersicht alle einzelnen Festigkeitswerte, die entsprechenden Mittelwerte, die Streuung der Messwerte um den Mittelwert (Stabw) und dessen prozentuale Abweichung vom Mittelwert. Die Messreihen umfassten je 10 Messungen zur besseren statistischen Bewertung. Die Messreihe mit



gekerbten Zylindern umfasste lediglich 5 Proben und wird daher extra dargestellt. Bei den getemperten Proben gab es zwei deutliche Ausreißer in der Messreihe, weshalb diese zwar aufgeführt sind, jedoch nicht mit in die Mittelwert- und Standardabweichungsberechnung mit einfließen (farblich hinterlegt). Die höchste mittlere Festigkeit von 335,8 MPa zeigten die unbehandelten Zylinder mit der höchsten Streuung von 12,4 Prozent, welche im für Keramik üblichen Bereich von 15 bis 20 % liegt. Die geringste mittlere Spaltzugfestigkeit wurde bei den im Si-Reibverschleiß beanspruchten Proben mit 292,5 MPa und einer 1 Prozent niedrigeren Standardabweichung (11,4 %) im Vergleich zu den unbehandelten Proben ermittelt.

Bei den thermisch behandelten Siliciumnitrid-Zylindern wurden ein Mittelwert von 319 MPa und die niedrigste prozentuale Streuung von 6,1 % festgestellt, etwa die Hälfte der beiden anderen Streuungen. Die thermische Behandlung senkte demnach die Standardabweichung im Gegensatz zum industriellen Lieferzustand um die Hälfte. Dieser Umstand wird an anderer Stelle im Gesamtzusammenhang nochmals diskutiert.

Zuletzt wurden die mittels Rasierklinge gekerbten Zylinder gemessen (siehe Tabelle 35). Hierbei wurde eine mittlere Spaltzugfestigkeit von knapp 137 MPa gemessen, welche nur etwa 40 % von der Festigkeit der unbeanspruchten Proben entspricht.

Die definierte Kerbung bedingte also einen enormen Festigkeitsverlust. Die Streuung von über 22 % liegt hier jedoch für Ingenieurkeramik zu hoch. Dies hing wahrscheinlich damit zusammen, dass die Kerbung bei allen Zylindern nicht exakt dieselbe Tiefe hatte, so dass die gemessenen Festigkeitswerte stärker streuen als bei den anderen Proben.

**Tabelle 34: Übersicht Ergebnisse Spaltzugmessungen Siliciumnitrid**

Probe	Unbehandelt Sp.Zugfestigk. [MPa]	Si-beansprucht Sp.Zugfestigk. [MPa]	Getempert Sp.Zugfestigk. [MPa]
1	313,5	293,3	308,3
2	348,9	328,2	359,5
3	290,4	277,1	317,1
4	370,1	304,5	336,5
5	278,0	320,1	305,9
6	404,9	288,8	305,4
7	295,3	217,4	315,5
8	331,3	292,4	304,0
9	379,4	330,8	xxx 204 xxx
10	346,4	272,2	xxx 251,6 xxx
<b>Mittelwert [MPa]</b>	<b>335,8</b>	<b>292,5</b>	<b>319,0</b>
<b>Stabw [MPa]</b>	<b>41,8</b>	<b>33,3</b>	<b>19,5</b>
<b>Abweichung [%]</b>	<b>12,4</b>	<b>11,4</b>	<b>6,1</b>

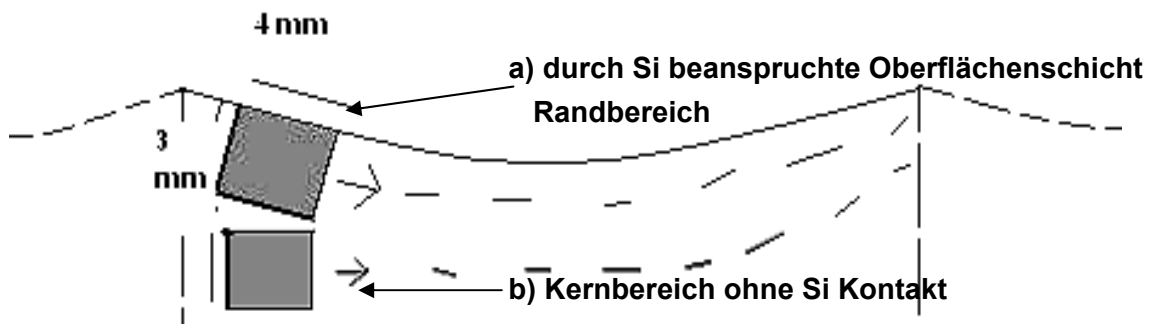
x = nicht berücksichtigt bei der Mittelwertbildung

**Tabelle 35: Spaltzugfestigkeit gekerbte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Zylinder**

Gekerbte	Sp.Zugfestigkeit [MPa]
1	98,4
2	111,0
3	171,2
4	153,6
5	149,2
<b>Mittelwert [MPa]</b>	<b>136,7</b>
<b>Stabw [MPa]</b>	<b>30,7</b>
<b>Abweichung [%]</b>	<b>22,4</b>

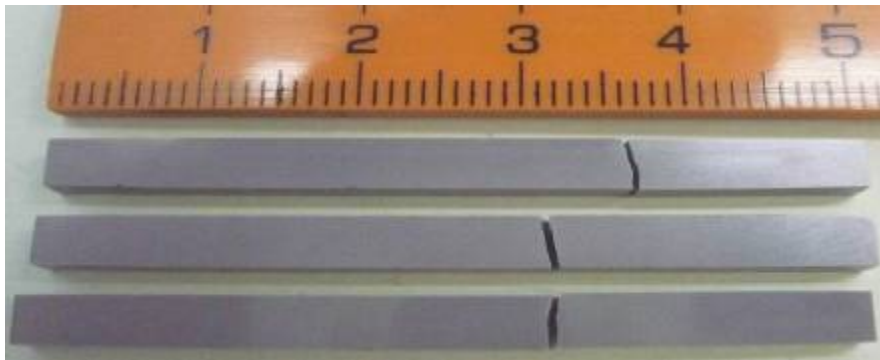
#### II.1.7.4 Biegefestigkeit an Stäben aus einem Walzenbruchstück

Zur Begutachtung einer im Einsatz gebrochenen Walze aus Siliciumnitrid, wurden aus einem Walzenbruchstück sogenannte Biegestäbe für eine Biegefestigkeitsmessung herausgearbeitet. So sollte ein weiterer möglicher Einfluss von Oberflächenschädigungen auf die Festigkeit des Materials untersucht werden. Es wurden einerseits Stäbchen aus dem oberflächennahen (Außen) Volumen und dem darunter liegenden Volumen (Innen) gemessen.



**Abbildung 154: Schematische Darstellung Herausarbeiten von Biegestäbchen (Profilansicht)**

Die Biegestäbchen wurden entsprechend DIN EN 843-1 [30] auf 3 x 4 mm und einer Mindestlänge von 45 mm heraus gesägt. Die Messung an jeweils 10 Biegestäben (Innen und Außen) erfolgte nach der 4-Punktmethode. In Tabelle 36 sind die Messergebnisse beider Messreihen dargestellt. Abbildung 155 zeigt exemplarisch gebrochene Stäbe nach der Festigkeitsprüfung.



**Abbildung 155: Biegestäbe exemplarisch nach dem Bruch**

**Tabelle 36: Ergebnisse Biegefestigkeitsmessung Innen- und Außenvolumen**

Proben Außen	Festigkeit [MPa]	Proben Innen	Festigkeit [MPa]
1	487,8	1	511,4
2	495,6	2	488,6
3	489,0	3	442,5
4	430,8	4	510,7
5	620,8	5	381,4
6	443,0	6	533,1
7	510,7	7	475,7
8	423,4	8	568,5
9	397,8	9	526,2
10	645,3	10	448,7
<b>Mittelwert [MPa]</b>	<b>494,4</b>	<b>Mittelwert [MPa]</b>	<b>488,7</b>
<b>Stabw [MPa]</b>	<b>81,7</b>	<b>Stabw [MPa]</b>	<b>53,9</b>
<b>Abw. [%]</b>	<b>16,5</b>	<b>Abw. [%]</b>	<b>11,0</b>

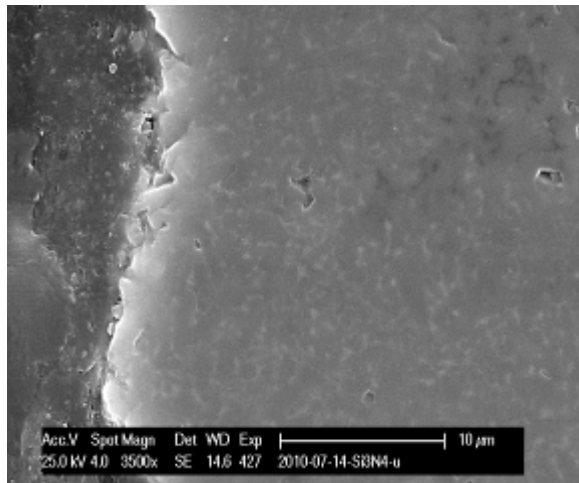
Die Stäbe des Außenvolumens wiesen eine mittlere Biegebruchfestigkeit von 494,4 MPa, die Proben des Inneren Volumens einen Mittelwert von 488,7 MPa auf. Die ermittelten mittleren Festigkeiten beider Messreihen wichen somit um etwa 1 % voneinander ab. Die Standardabweichung beim Außenvolumen liegt mit 16,5 % nicht besonders niedrig, aber im üblichen Bereich für Keramik. Die Stäbe des Innenvolumens lagen hierbei 5 % niedriger als außen. Die sehr leichte Abweichung der mittleren Biegefestigkeiten deutete somit nicht auf festigkeitssenkende bzw. festigkeitsbeeinflussende Beschädigungen aus dem Betrieb der Walzen hin. Hierzu hätten die Stäbe des Außenvolumens, bei welchen weniger Festigkeit zu erwarten gewesen wäre, eine deutlich niedrigere Festigkeit als die Proben des inneren Volumens aufweisen müssen. Des Weiteren hätte diese niedriger liegende Festigkeit wenigstens außerhalb der Streuung der Stäbe des Innenvolumens liegen müssen. Da beides hier nicht vorliegt, kann im Moment kein festigkeitsbeeinflussender Effekt herausgedeutet werden.

#### **II.1.7.5 EBSD-Analyse an Spaltzugversuch-Bruchstücken**

Eine weitere mögliche Analyse zur Identifizierung von oberflächennahen Beschädigungen durch Silicium bildete die EBSD-Analyse an  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bruchstücken, welche aus beispielsweise o.g. Spaltzugversuchen stammten. Es wurde jeweils eine unbeanspruchte und eine durch den Reibverschleißversuch (s. II.1.7.1, S.195) mit 400 N belastete Probe untersucht. Aufgrund der elektrischen Nichtleitfähigkeit von Siliciumnitrid-Keramik mussten die Bruch-

stücke zur Untersuchung mit Platin leitfähig beschichtet werden (Sputtern). Um die zu untersuchende Kontaktstelle Silicium -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wurden beide Proben senkrecht zur Bruchfläche in eine Harzmasse eingebettet und feinpoliert. Zunächst wurde ein Grenzflächenbereich mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) herausgesucht und dann durch eine EDS-Elementverteilungsanalyse detaillierter analysiert. Hierbei zeigte die Oberfläche der unbeanspruchten Probe im Querschliff eine Rauheit von etwa  $2\ \mu\text{m}$ . Dem entspricht in etwa die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Korngröße, wobei einzelne Körner präparationsbedingt herausgerissen wurden. Die EDS-Elementverteilungsbilder belegen jeweils eine homogene Verteilung der Elemente Si, N, Al und Y (s. Abbildung 156). Bei der Bewertung der Oberfläche ist zu beachten, dass das mit 30 kV angeregte Volumen (die so genannte Anregungsbirne) einige  $\mu\text{m}$  Durchmesser hat, und dadurch eine Verschmierung der Kanten entsteht.

Abbildung 157 zeigt analoge Bilder für den belasteten Zustand aus dem Reibverschleiß mit 400 N. Der einzige erkennbare Unterschied besteht in größeren mechanischen Oberflächenschädigungen als im Ausgangszustand. Die zu untersuchenden Elemente Si, N, Al und Y sind ebenfalls homogen verteilt und es gab keinen Hinweis auf eine Siliciumanreicherung in den oberflächennahen Schichten des keramischen Materials, welche eine mögliche schädigende Ursache sein könnte.



Oben links: REM-Bereich mit Grenzfläche zur Einbettungsmasse

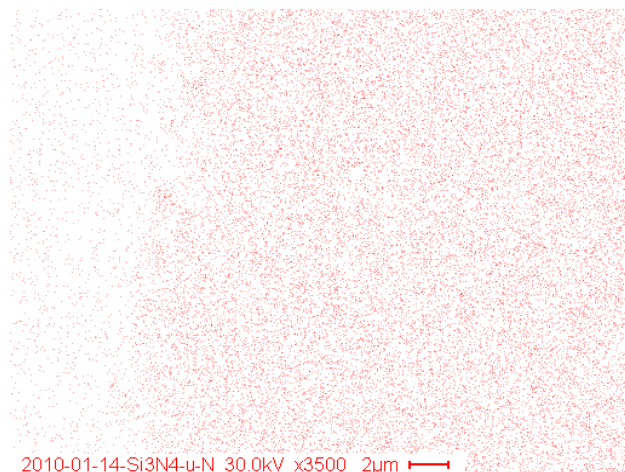
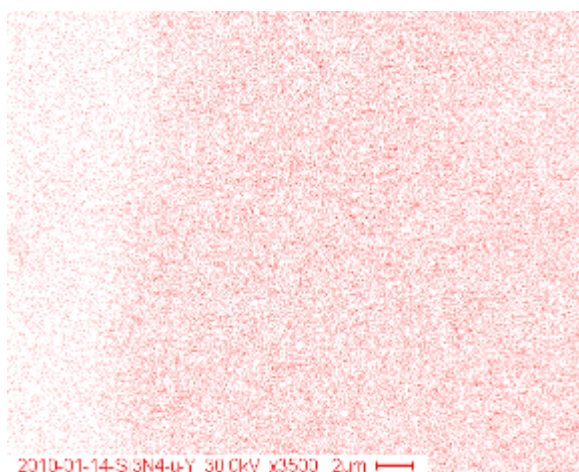
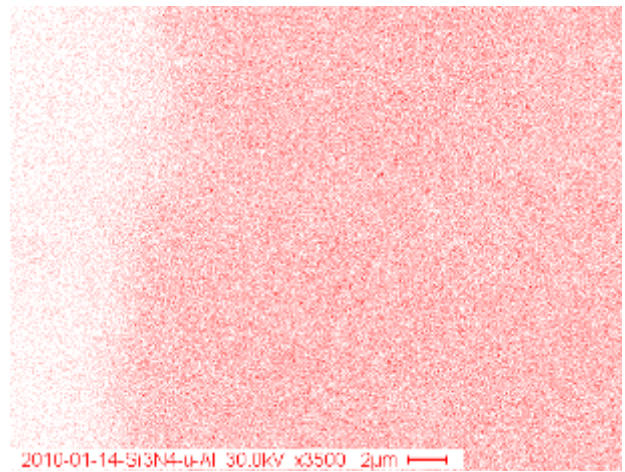
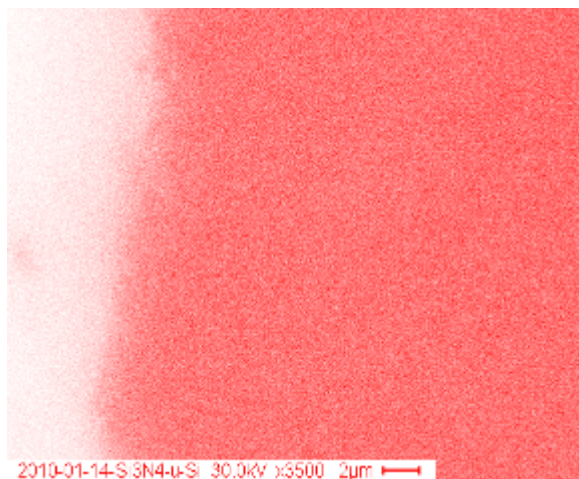
Elementverteilungen

Mitte links: Si

Mitte rechts: Al

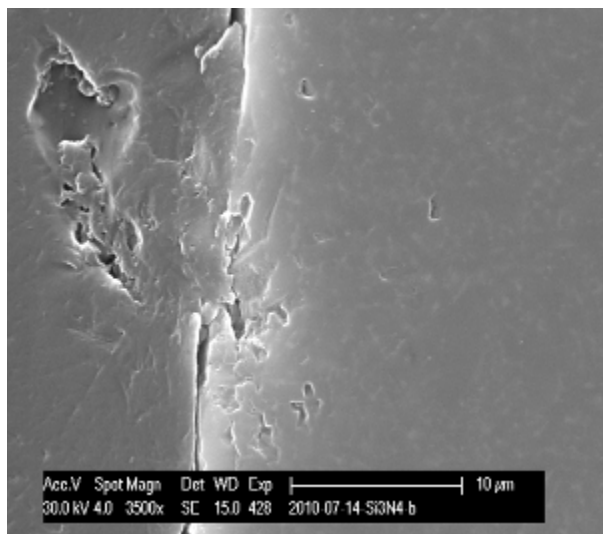
Unten links: Y

Unten rechts: N



**Abbildung 156: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bruchstück unbeanspruch; REM-Aufnahme und EDS-Elementverteilung von Querschliff**





Oben links: REM-Bereich mit Grenzfläche zur Einbettungsmasse

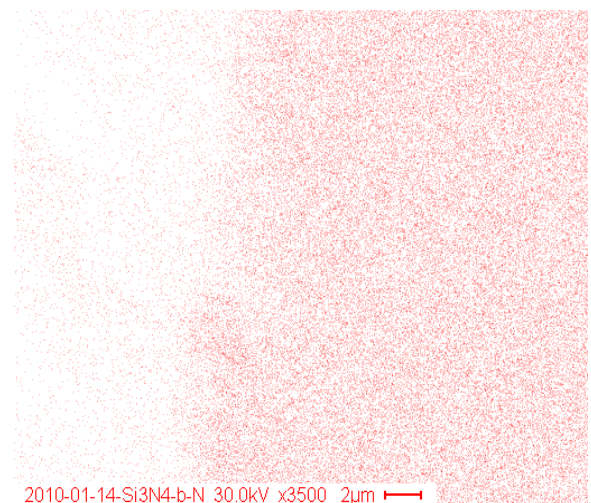
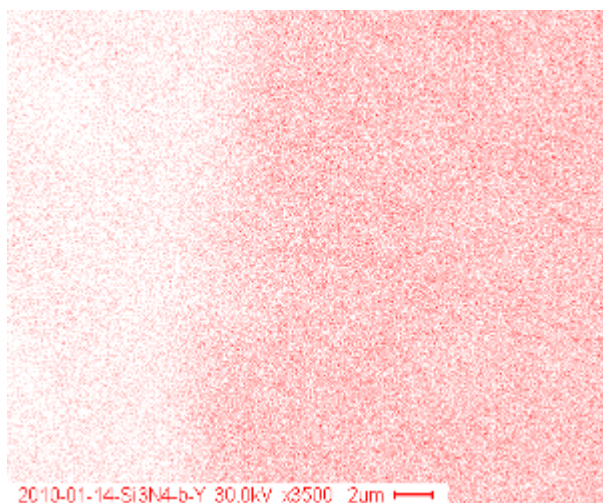
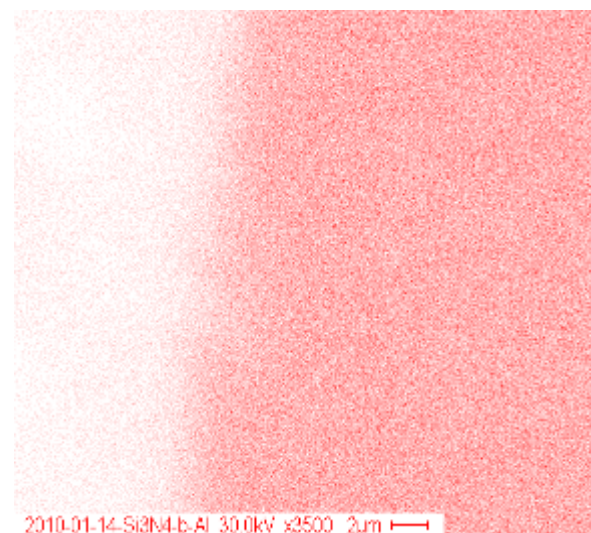
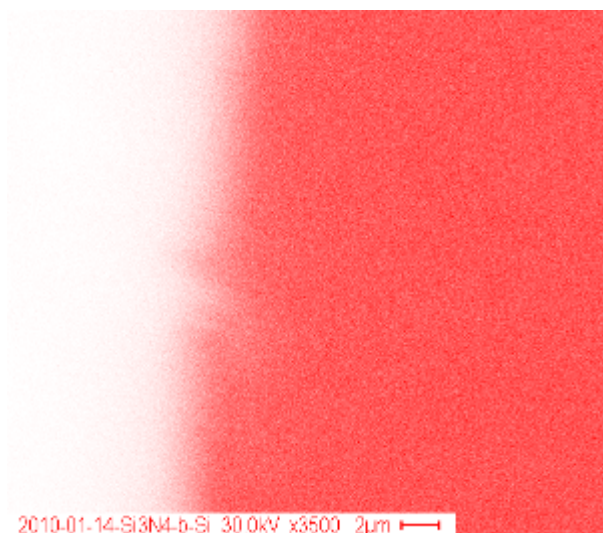
Elementverteilungen

Mitte links: Si

Mitte rechts: Al

Unten links: Y

Unten rechts: N



**Abbildung 157: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Probe Si-beanspruchung; REM-Aufnahme und EDS-Elementverteilung von Querschliff**

### II.1.7.6 Analyse unbehandelter und getemperter Siliciumnitrid- Proben

#### Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

An thermisch behandelten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben analog der Mikrorissausheilung aus Abschnitt II.1.7.2, S.198 und unbehandelten Siliciumnitrid-Proben wurde mittels XPS-Analyse die Elementzusammensetzung der Oberfläche und deren chemischer Bindungszustand untersucht. Hierbei wird die Probe durch Röntgenstrahlung angeregt, Photoelektronen zu emittieren, deren Energie typischen Elementen und Bindungszuständen zugeordnet werden kann. Die Proben waren allesamt Bruchstücke aus Spaltzugversuchen. Bei der getemperten Siliciumnitrid-Probe wurden einmal die innere Bruchfläche und einmal die äußere Oberfläche untersucht, so dass insgesamt drei Detailspektren ausgewertet werden konnten. Die Proben wurden auf Molybdän-Trägern mithilfe von Carbon-Tape fixiert und mit XPS vermessen. Der Druck in der Messkammer betrug für alle Messungen ca.  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar.

Die Analysenparameter waren wie folgt:

- Specs Phoibos HSA 3500
- monochromatische  $\text{AlK}\alpha$  - Strahlung ( $E_{\text{kin}} = 1486,6$  eV), 200W, 13 kV
- Übersichtsspektren: 0-1286 eV,  $E_{\text{pass}} = 50$  eV,  $E_{\text{step}} = 0,5$  eV, Dwell-Time = 0.1 s
- Detailspektren: verschiedene Energiebereiche (s. Tabelle 37)
- Auswertesoftware: CasaXPS 2.3.15
- $\text{Ar}^+$  - Sputtern: 15 min, 5 kV,  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $I_{\text{extract}} \approx 55$   $\mu\text{A}$

**Tabelle 37: Analysenparameter für Detailspektren**

Region	$E_B$ von ... bis ... in eV	$E_{\text{pass}}$	$E_{\text{step}}$	Dwell-Time	Scan-Zahl
O 1s	560 – 520	10 eV	0.05 eV	0.5 s	5
N 1s	425 – 385	10 eV	0.05 eV	0.5 s	4
Y 3p + Ar 2s	320 – 285	10 eV	0.05 eV	0.5 s	7
Y 3d + Si 2s	180 – 140	10 eV	0.05 eV	0.5 s	10
Si 2p	110 – 90	10 eV	0.05 eV	0.5 s	15
Al 2p	80 – 65	10 eV	0.05 eV	0.5 s	10
Ar 2p	250 – 230	10 eV	0.05 eV	0.5 s	5



Tabelle 37 zeigt die zu untersuchenden Elemente und deren charakteristische Bindungszustände bzw. -energien, welche mit der Messung erfasst werden sollten. Da alle drei Proben elektrisch schlecht leitfähig waren, musste mittels Flood-Gun eine Ladungskompensation erfolgen. Da hierbei eine Überkompensation nicht ausgeschlossen werden kann, erfolgte die Korrektur der Bindungsenergie rechnerisch. Hiefür diente der Ar-2s-Übergang mit einer Bindungsenergie von 319,5 eV.

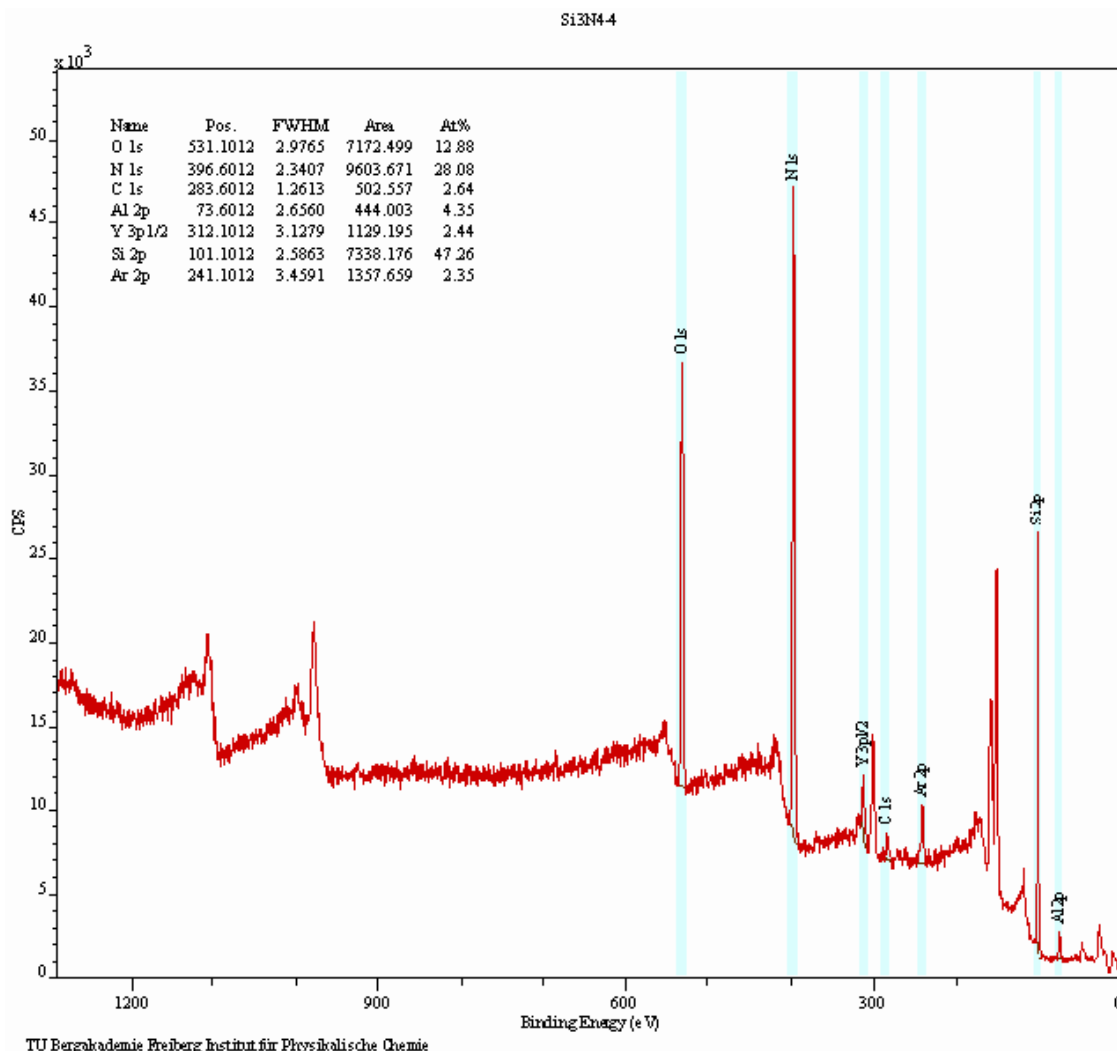
Von jeder Probe wurden zwei Übersichtsspektren aufgenommen, d.h. es wurden alle in Frage kommenden Elemente zur Übersicht analysiert. Dies erfolgte einmal ungesputtert und dann nach einem Sputterprozess mit Argon, um die Oberfläche zu reinigen. Anschließend erfolgte die Auswertung der Detailspektren, sprich der einzelnen Elemente. Hierbei fanden vor allem die Elemente mit einem chemischen Bindungszustand Berücksichtigung, welcher charakteristisch für mögliche Verbindungen in den Proben ist (siehe Tabelle 38). Die Detailspektren mussten dann noch mit den Referenzenergien abgeglichen werden (Tabelle 38).

**Tabelle 38: Referenzenergien der betreffenden Elemente**

Verbindung	Übergang	E <sub>B</sub> in eV	Verbindung	Übergang	E <sub>B</sub> in eV
<b>Metalle</b>			<b>Oxide</b>		
	Si 2s	150,5	SiO <sub>2</sub>	Si 2s	153,8
	Si 2p	99,1		Si 2p	102,7
	Si 2p 3/2	100		O 1s	532,4
	Si 2p 1/2	99	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al 2s	119,1
	Al 2s	117,9		Al 2p	74,3
	Al 2p	72,7		O 1s	531,5
	Y 3p1/2	311,1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y 3p1/2	311,9
	Y 3p3/2	299,2		Y 3p3/2	300
	Y 3d	155,7		Y 3d	157,4
	Y 3d 5/2	156		O 1s	531,8
	Y 3d 3/2	158,1	<b>Nitride</b>		
			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si 2s	152,5
				Si 2p	101,2
				N 1s	397,8

Die experimentelle Bestimmung des Y3s-Überganges war nicht durchführbar, da dieser durch die Ladungskompensation vom N1s Signal überlagert wurde. Durch die Messung der Y3d- und Y3p-Signale war eine rechnerische Korrektur möglich. Die Grundlage zur Berechnung der theoretischen Fläche des Y3s Signals bildeten die mittleren relativen Flächen der aufgenommenen Yttrium-Signale und der bekannte R.S.F.-Faktor (Relative Sensitivity Factor). Die Fläche des theoretischen Y3s-Signals wurde vom N1s-Signal subtrahiert.

Abbildung 158 zeigt das aufgenommene Übersichtsspektrum der ungetemperten Probe bezüglich aller zu untersuchenden Elemente. Diese Elemente wurden daraufhin genauer untersucht. Anschließend werden alle weiteren Detailspektren der untersuchten Elemente in der unbehandelten Probe exemplarisch dargestellt.



**Abbildung 158: Übersichtsspektrum Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-unbehandelt**

Die ungetemperte Probe zeigte einen einzigen O1s-Übergang (s. Abbildung 158), der im Vergleich mit Literaturdaten (s. Tabelle 38) auf Aluminiumoxid und Yttriumoxid hindeutet. Dieser Aspekt deckte sich auch mit den Y3p- und Y3d- sowie mit dem Al2p-Signal.

Die getemperte Probe (Innenfläche) zeigte zwei Sauerstoff-Signale. Das Signal bei 531,4 eV war vermutlich wiederum auf das Aluminiumoxid und Yttriumoxid zurückzuführen. Hier zeigten die entsprechenden Elementübergänge (Y3d, Y3p, Al2p) ähnliche Bindungsenergien wie die unbehandelte Probe. Das zweite Sauerstoffsignal bei 533,9 eV konnte nicht ohne weitere Daten zugeordnet werden.

Die getemperte Probe (Innenfläche) zeigte beim Stickstoffsignal ein vergleichbares Bild wie die unbehandelte Probe. Allerdings war hier ein zusätzliches Signal bei einer Bindungsenergie von 401,8 eV messbar. Die Verschiebung eines N1s-Überganges in einen solchen Bindungsenergiebereich tritt z.B. bei NO-Verbindungen auf. Eine eindeutige Zuordnung war durch fehlende Vergleichsdaten nicht möglich.

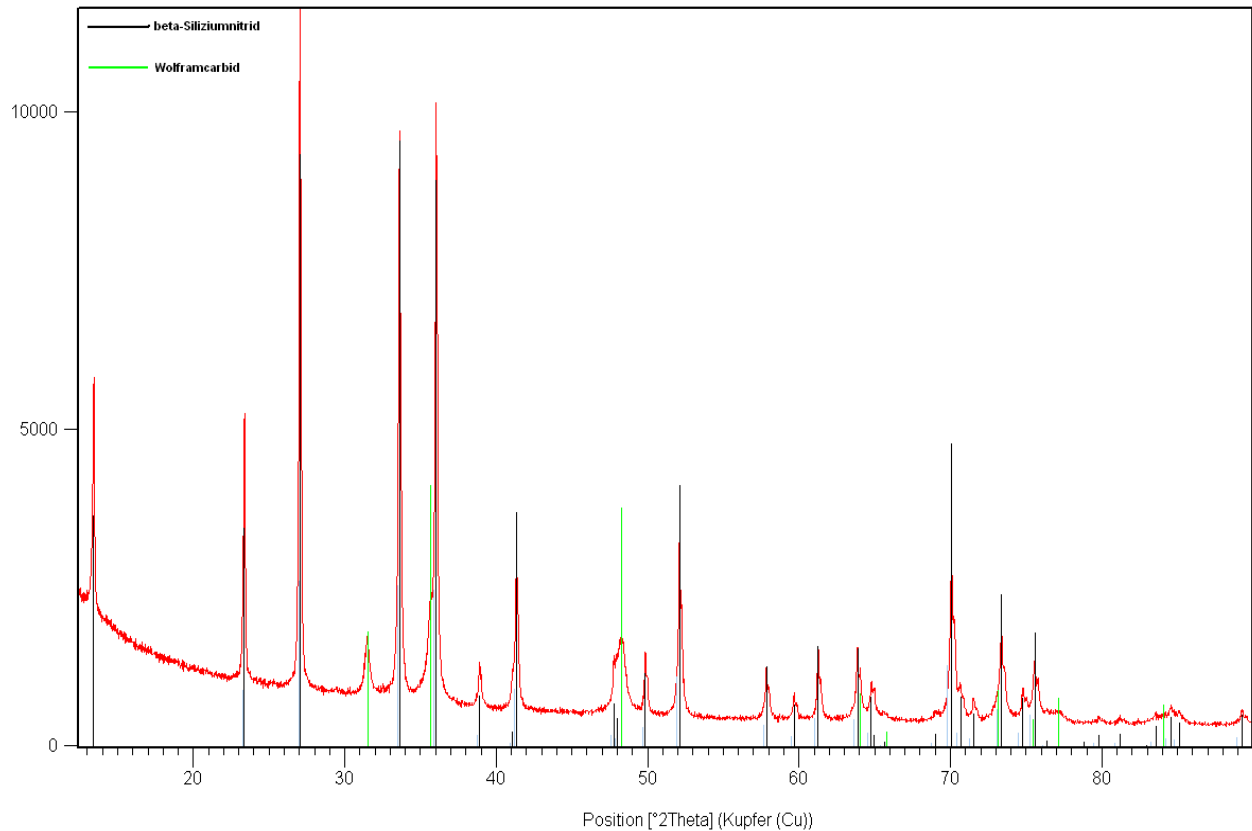
Die Siliciumübergänge zeigten hierbei im Vergleich zur unbehandelten Probe kein Signal bei niedrigeren Bindungsenergien. Hierfür tritt bei höheren Bindungsenergien (Si2s: 152,6 eV bzw. Si2p: 102 eV) ein weiteres Signal auf. Berücksichtigt man das Auftreten eines weiteren Signals im Sauerstoff- und Stickstoff-Spektrum wurde vermutet, dass diese Veränderungen mit dem neuen Siliciumsignal zusammenhängen. Um dies zu bestätigen wären weitere Messungen notwendig.

Das O1s-Signal wurde deutlich komplexer und hat sich zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das größte Signal bei 532,3 eV ist vermutlich SiO<sub>2</sub> zuzuordnen. Das Stickstoffsignal wurde hier deutlich schwächer, zeigte aber ein ähnliches Bild wie die unbehandelte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Probe. Die Siliciumsignale stützten die Vermutung, dass es sich bei der getemperten Probe (Außenfläche) zu einem großen Teil um SiO<sub>2</sub> handelte. Dieses stammt vermutlich durch wenige ppm Sauerstoffverunreinigung aus der Wärmebehandlung. Der Si2s-Übergang (153,8 eV) und der Si2p-Übergang (102,7 eV) zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten (s. Tabelle 38).

Für die eindeutige Zuordnung aller Signale der Detailspektren wären Vergleichsmessungen mit reinen Substanzen, deren Vorliegen hier vermutet werden könnte, notwendig. Die Veränderung der N1s-, Si2s- bzw. Si2p- und O1s-Signale bei der getemperten Probe (Innenfläche) im Vergleich zur unbehandelten Probe zeigten allerdings das Auftreten einer oder mehrerer neuer Umgebungen der entsprechenden Elemente.

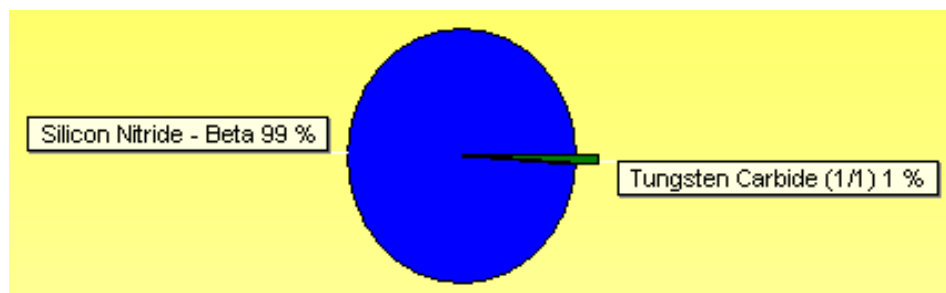
### **Röntgenbeugungsanalyse (XRD)**

Da durch die Wärmebehandlung mögliche Phasenreaktionen denkbar waren, wurde an einer unbehandelten und einer getemperten Probe eine Röntgenbeugungsanalyse (XRD) durchgeführt. Voraussetzung für eine Untersuchung ist, dass der Röntgenstrahl an kristallinen Stoffen, sprich an deren Kristallnetzebenen gebeugt wird und so die Intensitäten gemessen werden. Hierbei wurden erneut Bruchstücke aus Spaltzugversuchen verwendet. Diese wurde mittels Wolframcarbid-Mühle aufgrund der hohen Härte des Siliciumnitrids zunächst auf Analysenfeinheit gemahlen. Es wurden hier jeweils Pulver einer unbehandelten und einer getemperten Probe untersucht. Abbildung 159 zeigt das aufgenommene Spektrum (Rot) einer unbehandelten Probe.



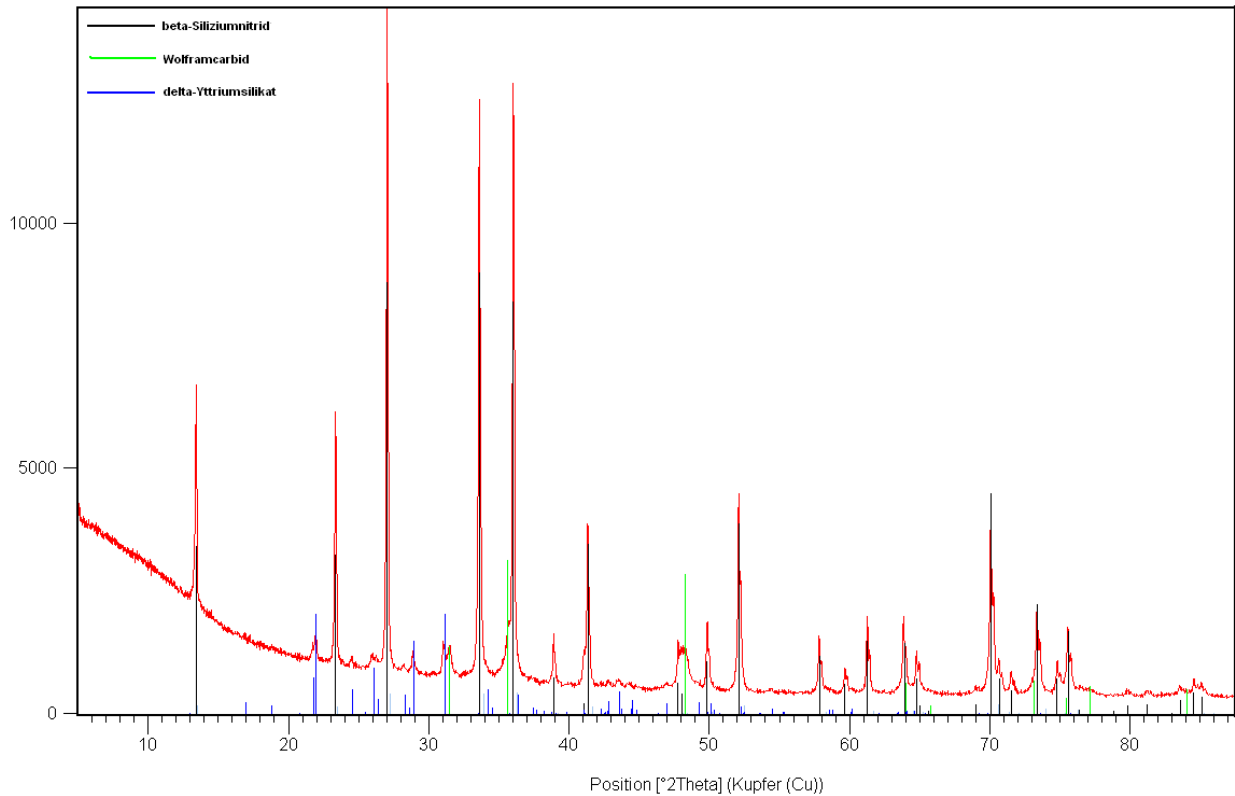
**Abbildung 159: Röntgenspektrum unbehandelte Siliciumnitrid-Probe**

Es wurde wie erwartet hauptsächlich  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (schwarze Peaks) sowie Wolframcarbid (grüne Peaks) gefunden. Yttriumoxid und Aluminiumoxid konnten nicht detektiert werden, da beide herstellungsbedingt als amorphe, oxidische Phasen vorliegen und somit nicht vom Röntgenspektrum erfasst werden konnten. Das Wolframcarbid stammte aus dem Abrieb der Mahlwerkzeuge. Eine Quantifizierung der vorhandenen kristallographischen Phasen ergab folgende ungefähre Zusammensetzung (s. Abbildung 160):



**Abbildung 160: Röntgenquantifizierung Siliciumnitrid-unbehandelt**

Der massenmäßig größte Anteil belegte das Siliciumnitrid mit 99 %. Der Wolframcarbid-Abrieb war nur geringfügig mit etwa 1 % messbar. Eine Veränderung durch die Wärmebehandlung konnte am Pulver einer getemperten Probe gemessen werden (s. Abbildung 161).



**Abbildung 161: Röntgenspektrum Siliciumnitrid-getempert**

Hier wurden erneut vorwiegend beta-Siliciumnitrid (schwarze Peaks) und Wolframcarbid (grüne Peaks) gefunden, darüberhinaus noch eine weitere dritte Phase. Diese konnte einem delta-Yttriumsilikat (blaue Peaks) mit der chemischen Zusammensetzung  $Y_2Si_2O_7$  zugeordnet werden. Die Bildung von Yttriumsilikat verläuft entweder über eine partielle Oxidation des Siliciumnitrids oder eine Zersetzung des Nitrids und freies Silicium bekommt einen Teil Sauerstoff aus der oxidreichen Glasphase. Der erste Mechanismus fand sich ebenfalls in der Literatur. In den Arbeiten von *Zhang, Edwards* und *Plumbridge* [27] wurden Rissheilungseffekte bei Siliciumnitrid-Keramik durch Oxidation der  $Si_3N_4$ -Körner zu  $SiO_2$  und anschließender Mischkristallbildung zu Yttriumsilikat beschrieben. Diese vorwiegend intergranular gebildete Mischphase verschließt durch viskoses Fließen bei erhöhter Temperatur vorhandene Risse.

Der durch die Mahlwerkzeuge eingetragene Wolframcarbidanteil (Abrieb) liegt ähnlich der unbehandelten Probe bei ca. 1 %. Die Siliciumnitrid-Phase hat sich verringert (94,1 %) zugunsten der Bildung von delta-Yttriumsilikat (etwa 5 %). Es ist höchstwahrscheinlich, dass durch eine Intensivierung der Wärmebehandlung (Erhöhung der Temperatur, Verlängerung der Haltezeit) die Bildung von Yttriumsilikat noch weiter gefördert werden kann.

### REM-Analyse

Zur Sichtbarmachung struktureller Gefügeveränderungen durch gezielte Wärmebehandlung wurden jeweils eine unbehandelte und eine getemperte Probe unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Bruchstücke aus den Spaltzugversuchen wurden hierzu feinpoliert, in

Harz eingebettet und mit Kohlenstoff bedampft. In der Gefügestruktur deutlich zu erkennen sind die anisotropen, stengeligen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner (graue Bereiche), welche sehr feinteilig von der oxidischen Glasphase (helle Bereiche) umgeben sind. Die oxidische Glasphase, als Sinterhilfsmittel eingesetzt, liegt hierbei naturgemäß sehr fein verteilt vor.

Bei 2500-facher Vergrößerung wird der Unterschied in den REM-Aufnahmen optisch noch nicht so deutlich, wie bei höherer Vergrößerung (10000-fach). Die Glasphase zwischen den Siliciumnitridkörnern hatte sich in Helligkeit, Volumen und vor allem in ihrer Verteilung zwischen den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körnern verändert. Ist die oxidische Glasphase im unbehandelten Zustand sehr fein und homogen zwischen den Siliciumnitridkörnern verteilt, liegt im getemperten Zustand keine so sehr feine Verteilung mehr vor. Dies deutete zunächst einmal auf eine chemisch-mineralogische Veränderung der amorphen Bindematrix aufgrund der Wärmebehandlung hin. Darüber hinaus waren die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner bei der unbehandelten Probe deutlicher zu erkennen als bei der getemperten Probe, wo die Körner etwas verschwommener vorliegen. Dies könnte auf einen Phasenreaktionsmechanismus ausgehend von den Körnern mit der Glasphase hindeuten.

Um unterschiedliche Elementzusammensetzungen der verschiedenen Strukturbereiche der Probe zu untersuchen, wurde ein EDX-Scan an einer hellen Stelle und an einer grauen Stelle durchgeführt. Hieraus ergab sich folgender Unterschied bezüglich der gefundenen Elemente (s. Abbildung 162 und Abbildung 163):

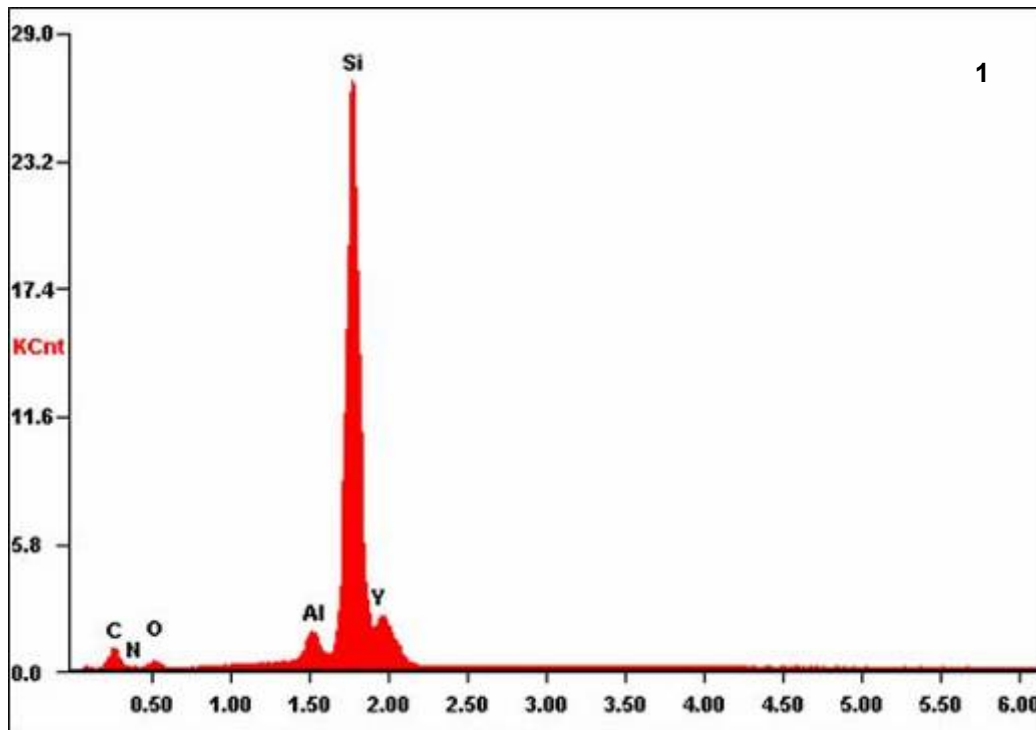
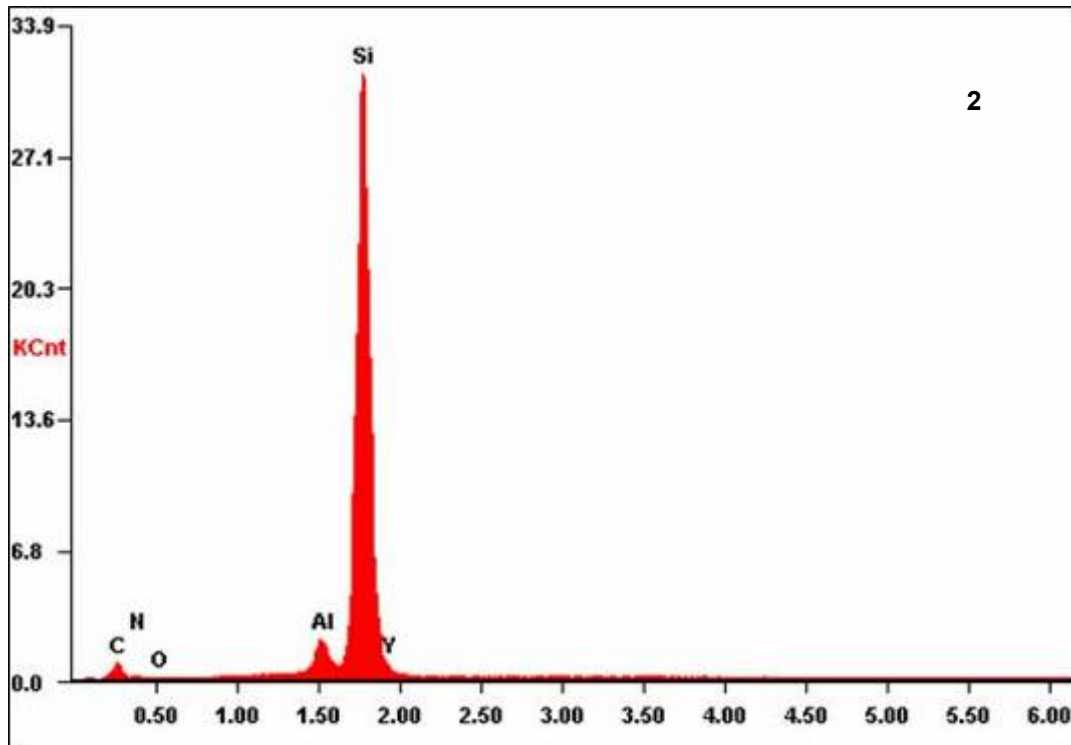


Abbildung 162: EDX-Elementanalyse Bereich 1,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -getempert



**Abbildung 163: EDX-Elementanalyse Bereich 2, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-getempert**

Die Y-Achse (KCnt) stellte hierbei keine prozentuale Zusammensetzung dar sondern die Elektronenzählrate der angeregten K-Schale, welche der Detektor aufgrund der charakteristischen Röntgenstrahlung der jeweiligen Elemente erfasste. Im hellen Bereich 1 fand sich eindeutig Silicium, welches normalerweise nicht in der oxidischen Glasphase vorkommen sollte. In dem dunkel-grauen Bereich 2 war im Vergleich zu Bereich 1 jedoch wesentlich mehr Silicium aber dafür kein Yttrium enthalten (Abbildung 163). Ebenfalls gab es Stickstoff im Bereich 2, was in Verbindung mit Silicium auf Siliciumnitrid schließen ließ. Somit dürften die dunkel-grauen Bereiche eindeutig die Siliciumnitridkörner darstellen, die hellen Bereiche die aufgrund der Wärmebehandlung veränderte Glasphase.

Die Genauigkeit der EDX-Methode ist aufgrund des birnenförmig angeregten Probenvolumens durch den Elektronenstrahl begrenzt. Eine exakte Zusammensetzungsbestimmung war hier jedoch nicht das Ziel. Die fehlerbehafteten EDX-Werte gestatteten dennoch eine qualitative Einschätzung der chemisch-mineralogischen Phasenzusammensetzung und stützten das Ergebnis der XRD-Analyse. Es ist demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit zu vermuten, dass die veränderten hellen Bereiche nach einer Wärmebehandlung zu Yttriumsilikat kristallisiert sind.

#### **II.1.7.7 Zusammenfassung und Diskussion**

An Proben aus Siliciumnitrid-Keramik wurden unter anderem Spaltzugversuche unternommen und bei verschiedenen Messreihen auf festigkeitsrelevante Einflüsse hin untersucht. Die höchste nominelle Festigkeit ergaben die unbeanspruchten Proben, gefolgt von den im Si-Reibverschleiß beanspruchten Zylindern. Dies deutete zwar zunächst auf einen

Festigkeitsverlust durch Beanspruchung hin, jedoch lag die Festigkeitseinbuße nur bei knapp 13 % gegenüber den unbehandelten Proben. Ein eindeutiger Festigkeitsverlust hätte demnach deutlich außerhalb der Standardabweichung liegen müssen. Die mittels Rasierklinge gekerbten Zylinder zeigten einen sehr deutlichen Festigkeitsverlust von fast 60 % gegenüber dem unbelasteten Zustand. Die relativ hohe Streuung der gekerbten Werte hängt hierbei wahrscheinlich mit der nicht einheitlichen Kerbtiefe der einzelnen Proben zusammen (s. Tabelle 35, S. 202). Die thermisch behandelten Zylinder lagen bei der Festigkeit zwischen den beiden Messreihen unbehandelt und Si-beanspruchung, zeigten aber interessanterweise eine um die Hälfte geringere Streuung als beispielsweise die unbehandelten Zylinder. Da die Streuung bei Keramik ein indirektes Maß für die Menge und die Verteilung herstellungsbedingter Fehler im Material ist, könnte durch die gezielte Temperung vor allem die Verteilung der Fehler beeinflusst worden sein. Eine Phasenumwandlung könnte demnach durch viskoses Fließen, die Fehlstellen ausgefüllt (ausgeheilt) haben, so dass die Streuung der Festigkeitswerte enorm sank. Möglicherweise könnte hier sogar ein Einfluss auf die Bruchzähigkeit vorliegen, welcher jedoch in weiterführenden Untersuchungen herausgearbeitet werden müsste.

Es wurden aus einem Walzenbruchstück Stäbchen zur Ermittlung der Biegefestigkeit herausgearbeitet. Hierbei wurde keine signifikante Festigkeitseinbuße des Volumens, welches nahe der Belastung lag, festgestellt.

Des Weiteren wurde ein thermisch behandelter Vickerseindruck mit ausgeheilten Rissen untersucht. Dieser wurde durch Diamantscheibenpolitur Stück für Stück abgetragen, so dass die vorher ausgeheilten Mikrorisse wieder zum Vorschein traten. Eine tiefer gehende Wirkung der Wärmebehandlung in das Probenvolumen geschah demnach nicht, was bedingt durch die kurze Haltezeit stimmig erscheint.

Durch die XPS-Analyse wurde auf der Probe getempert (Außen) deutlich das Vorhandensein von  $\text{SiO}_2$  festgestellt. Eine leichte Oxidation an der Oberfläche scheint demnach die Risse schnell zu verschließen, ohne eine größere Tiefenwirkung zu besitzen. Eine stärkere Oxidation hingegen erzeugt erneut festigkeitssenkende Oberflächenfehler. Die Natur der Yttriumsilikatphase ist gemäß den Arbeiten von *Zhang, Edwards und Plumbridge* [27] und *Cinibulk und Kleebe* [31] von den Sinteradditiven abhängig, wobei bereits festgestellt wurde, dass eine  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  Bildung eher durch die Kombination Ytria-Alumina-Additiv bevorzugt wird. Die Rolle von  $\text{SiO}_2$  und seinen Modifikationen kann schlussendlich noch nicht hinreichend geklärt werden, da die eingesetzten Rohstoffqualitäten (Phasenzusammensetzungen und -umwandlungen) hierbei eine wesentliche Rolle spielen. Die Röntgenbeugungsanalyse fand hinsichtlich einer möglichen Oxidation als Vorstufe zur  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Bildung keine Hinweise (z.B. Cristoballit).

Der Mechanismus während der Wärmebehandlung wäre demnach eine Kombination aus Oxidation und Diffusion an den Kontaktstellen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Korngrenzen und Glasbindephase. Das zwischenzeitlich gebildete Siliziumdioxid wird zur  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Bildung vollständig verbraucht. Im Anschluss daran geschieht z.B. die Fehlstellen-/Rissausheilung analog nach *Zhang, Edwards und Plumbridge* [27], welche auch wie bereits erwähnt für eine niedrigere



Standardabweichung bei Festigkeitsmessungen verantwortlich sein könnte. Hierbei sollten die einzelnen Schritte der Oxidations- und Rissausheilungseffekte durch gezielte Wärmebehandlungen an unterschiedlichen Siliciumnitridqualitäten in weiteren Untersuchungen noch genauer studiert und herausgearbeitet werden.

## **II.2 Zahlenmäßiger Nachweis**

Die Vorhabenskosten blieben im kalkulierten Kostenrahmen ohne signifikante Abweichungen. An dieser Stelle wird auf den Verwendungsnachweis gem. Nr. 19.3 NKBF 98 für das Verbundprojekt verwiesen.

## **II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten**

Das JSSi-Verfahren weist gegenüber den traditionellen Verfahren zur Siliciumherstellung grundsätzlich deutliche Vorteile in Kosten und Energieverbrauch auf. Die Umsetzung der nächsten Ausbaustufen des JSSi-Verfahrens kann einen zusätzlichen Beitrag zur weiteren Kostenreduktion leisten, da bei einer Umsetzung in diesem Maßstab (5000 t/a) zusätzliche Rationalisierungseffekte durch Maßstabsvergrößerungen möglich werden („Economy of scale“). Durch dieses erfolgreiche Verbundprojekt wurden hierfür weitere Grundlagen gelegt.

Durch die geleisteten Arbeiten konnte ein tiefgreifenderes Verständnis aller relevanten Verfahrensschritte erzielt werden. Durch diese systematischen produktionsnahen Untersuchungen konnten relevante Störungen und Abweichungen analysiert werden und mittels Fehlerquellenanalysen die Stabilität des Gesamtprozesses signifikant erhöht und gesichert werden. Aufgrund der Vielzahl von Einflussparametern von der neuen Rohstoffherstellung (JSSi-Verfahren) über die gesamte Verarbeitungskette bis zum Endprodukt konnten diese Ergebnisse nur durch die enge Kooperation mit den Verbundprojektpartnern und Kooperationspartnern erzielt werden. Durch den erfolgreichen Abschluss des Projektes ist die Rohstoffbasis der SolarWorld-Gruppe vom Produkt bis hin zum Anfang der Wertschöpfungskette weiter gesichert worden. Die Bedeutung des Projektes für die Entwicklung einer primären Rohstoffversorgung und damit einer erweiterten Unabhängigkeit von den Risiken des Weltmarktes (Verknappung, Kosten) stellt einen wesentlichen Aspekt der Standortsicherung und des weiteren Ausbaus der SolarWorld-Gruppe in Freiberg dar. Mit dem erfolgreichen Abschluss des Projektes kann die SolarWorld-Gruppe die komplette Wertschöpfungskette bis zum Solarsilicium bedienen.

Diese Innovationen stärken die Wettbewerbsfähigkeit und sind wesentlich für die Zukunftsfähigkeit der deutschen Photovoltaikindustrie. Die Reduktion des Verkaufspreises von PV-Modulen ist u. A. durch die Erniedrigung der Rohstoffkosten erreichbar. Im Projektverlauf konnten neue Herstellungsverfahren optimiert und neue Verdichtungs- und Veredlungsmöglichkeiten untersucht werden, die zu einem Einsatz von kosteneffektiven und qualitätsgerechten Solarsilicium aus dem JSSi-Verfahren führten. Insofern waren die Arbeiten im Projekt „SUNSIL 2010“ sowohl notwendig als auch angemessen.

## **II.4 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die Arbeiten im Verbundprojekt „SUNSIL 2010“ haben die Grundlagen für weitere mögliche Ausbaustufen des JSSi-Verfahrens erweitert. Die systematischen produktionsnahen Untersuchungen führten zu einer signifikanten Erhöhung der Produktivität der Abscheidungsanlagen im Verlauf des Projekts. Durch die kontinuierliche Verbesserung der Produktqualität konnte die Akzeptanz beim Einsatz des JSSi-Siliciums, welches sich stark vom Standardrohstoff nach dem SIEMENS-Verfahren unterscheidet, deutlich gesteigert werden.

Für die Herstellung von solargrad-Silicium nach dem neuen JSSi-Verfahren konnte die notwendige Prozess-Stabilität sichergestellt werden und somit in einen industriellen Maßstab überführt werden. Die technologischen Entwicklungen und Optimierungen sind im Rahmen der Pilotproduktionsanlagen Rheinfelden (850 t /Jahr) wirtschaftlich verwertbar und als Solar-siliciumproduktionsverfahren etabliert.

Durch die Entwicklungsarbeiten im Projektverlauf konnten die Prozesse im Hinblick auf den Einsatz des JSSi-Rohstoffs optimiert werden und somit deutliche Effizienzsteigerungen erzielt werden. Damit steht der SolarWorld-Gruppe eine neue Rohstoffquelle zur Verfügung für die Herstellung von multikristallinen-Siliciumblöcken.

Durch die Arbeiten im Verbundprojekt „SUNSIL 2010“ wurde die Grundlage für den regulären Einsatz von JSSi-Rohstoff in der Produktion für die kommenden Jahre gelegt.

## **II.5 Während der Durchführung bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen**

Von dritter Seite sind keine Ergebnisse bekannt geworden, die das Arbeitsziel des Projektvorhabens in Frage stellen.

## **II.6 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer**

Die Ergebnisse des Verbundprojekts „SUNSIL 2010“ sind im Abschlussbericht der JSSi GmbH und in den Abschlussberichten der Verbundpartner Deutsche Solar GmbH und Sunicon GmbH aufgeführt. Weiterhin sind wesentliche Ergebnisse im Rahmen BMU/PTJ-Statusseminar Photovoltaik 2010 in Berlin dargestellt worden („Untersuchungen zur Herstellung und zum Einsatz von Solarsilicium nach dem JSSi-Verfahren“, Christian Beyer, A. Gölz, D. Kaden, A. Müller, J. Piotraschke, T. Sill, R. Sonnenschein, Statusseminar Photovoltaik 2010, Berlin, 23.11.2010).

## **II.7 Liste mit erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen**

- “The Sunsil-Process: The most energy-efficient process to produce solar grade silicon”, A. Müller, R. Sonnenschein, T. Sill, A. Gölz, C. Beyer, J. Piotraschke, D. Kaden, D. Bednarek and S. Stute, EPVSEC Hamburg, 2009, 2CV.1.87
- „Untersuchungen zur Herstellung und zum Einsatz von Solarsilicium nach dem JSSi-Verfahren“, Christian Beyer, A. Gölz, D. Kaden, A. Müller, J. Piotraschke, T. Sill, R. Sonnenschein, Statusseminar Photovoltaik 2010, Berlin, 23.11.2010
- “Oberflächeneigenschaften und Reaktivität von hochdisperssem Silicium, hergestellt nach dem JSSi-Verfahren“, J. Seidel, Ch. Sprung, K. Bohmhammel, K. Junghans, F. Mertens, C. Beyer, A. Müller, Freiburger Silicon Days, Freiberg, 15.06. – 17.06.2011
- Rosin, „Optimierung des Kompaktierprozesses für Solarsilicium im Hinblick auf Produktqualität und Standzeit“, Graduierungsarbeit (Promotion A), Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2012

### III Literatur:

- [1] PV Status Report 2009, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy, Renewable Energy Unit
- [2] P.Woditsch, W.Koch: Solar grade silicon feedstock supply for PV industry, Solar Energy Materials & Solar Cells 72 (2002) S.11-26
- [3] E. Williams, Global production chains and sustainability: The case of high purity silicon and its applications in IT and renewable energy, The United Nations University / Institute of Advanced Studies, 2000
- [4] H.A.Aulich, F.-W. Schulze, J.G.Grabmaier : Verfahren zur Herstellung von Solarsilicium, Chem.-Ing. Tech. 56 (1984) Nr.9, S.667-673
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsjahrbuch Erneuerbare Energien 2007/2008
- [6] A.Müller, M.Ghosh, R.Sonnenschein, P.Woditsch: Silicon for photovoltaic applications, Materials Science and Engineering B 134 (2006) S.257-262
- [7] A.F.B.Braga, S.P.Moreira, P.R.Zampieri, J.M.G Bacchin, P.R.Mei : New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) S. 418-424
- [8] Neue Produktion für Solarsilicium. Wachstumsschub für die Sonne, Presseinformation Nr.17, 28.11.2006, Degussa AG
- [9] Alleppey V. Hariharan, Mohan Chandra, Kedar P. Gupta: Dry conversion of high purity ultrafine silicon powder to densified pellet form for silicon melting applications, , United States Patent, Patent No. 7175685B1, Feb.13, 2007
- [10] K.G.Barraclough, A.Loni, E.Caffull, L.T.Canham: Cold compaction of silicon powders without binding agent, Materials Letters 61 (2007), S.485-487
- [11] L.T.Canham, A.Loni, and K.G.Barraclough, International Patent Application No. PCT/GB2005/001910
- [12] A.Loni, K.G.Barraclough, E.Cafful and L.T.Caham: Extended Abstracts of 5th International Conference of Porous Semiconductor Science & Technology (PSST06), Abstract 07-05 (pp.93-94), 12th-17th March, 2006(Sitges, Barcelona)
- [13] Q.-Y. Tong, U. Gosele: Semiconductor Wafer Bonding. Science and Technology, Wiley, New York, 1999
- [14] G.J.Pietsch, Applied Physics, A60 (1995), S.347-363
- [15] Daesuk Kim, Jesik Shin, Byungmoon Moon, Kiyong Kim: Compaction and cold crucible Induction Melting of fine poly silicon Powders for economical producton of polycrystalline silicon ingot, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.1041

- [16] V.Palermo, D.Jones: Morphological changes of the Si [100] surface after treatment with concentrated and diluted HF, *Material Science in Semiconductor Processing* 4 (2001), S.437-441
- [17] R.G.Stephen, F.L.Riley :The Compaction Behaviour of Oxidised Silicon Powder, *Journal of the European Ceramic Society* 9 (1992), S.301-307
- [18] C.J.Santana, K.S.Jones: The effects of processing conditions on the density and microstructure of hot-pressed silicon powder, *Material Science* 31 (1996), S. 4985-4990
- [19] C. Greskovich, J.H.Rosolowski: Sintering of covalent solids, (1976) *Journal of the American Ceramic Society*, 59 (7-8), S.336-343
- [20] H.-J.Moeller, G.Welsch: Sintering of ultrafine silicon powder, (1985) *Journal of the American Ceramic Society* 68 (6), S.320-325
- [21] Charles D. Greskovich, Joseph H. Rosolowski: Polycrystalline silicon articles containing boron by sintering, U.S.Patent 4040848, Jan.6 1976
- [22] Alleppey V. Hariharan, Jagannathan Ravi : Laser conversion of high purity silicon powder to densified granular forms, Pub.No.: WO/2008/057483; International Application No.: PTC/US2007/023268
- [23] J. Ackermann, R. Armbrust, H. Lange, H.-D. Block, R. Weber, N. Zaqqa, B. Laubach: Agglomeration von Siliciumpulvern, *Europäische Patentschrift, Internationale Anmeldenummer PCT/EP1999/009694, Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2000/037719*
- [24] W. Pietsch: *Agglomeration Processes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002
- [25] H. Schubert: *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*, Band 3, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984, S.271
- [26] H. Schubert: *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*, Band 1, Wiley-VCH Verlag 2003
- [27] Y. H. Zhang; L. Edwards; W. J. Plumbridge, Crack healing in a Silicon Nitride Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [7] 1861–68, 1998
- [28] S. R. Choi, V. Tikare, Crack healing behavior of hot pressed silicon nitride due to Oxidation, *Scripta metallurgica et materialia*, Vol. 26, pp 1263-1268, 1992, Printed in the U.S.A, Pergamon Press Ltd.
- [29] DIN EN 12390-6, Prüfung von Festbeton: Teil 6: Spaltzugfestigkeit von Probekörpern Deutsche Fassung EN 12390-6: 2000
- [30] DIN EN 843-4, Hochleistungskeramik- Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur-Teil 4: Härteprüfung nach Vickers, Knoop und Rockwell, Deutsche Fassung EN 843-4, 2005

- [31] M. K. Cinibulk, H.-J. Kleebe, Effects of oxidation on intergranular phases in silicon nitride ceramics, Journal of materials science, 28, 5775-5782, 1993
- [32] Förderkonzept „Photovoltaik Forschung 2004-2008“ BMU 5/2004
- [33] Nitzschke, M. (Bundesverband Erneuerbare Energien): Das EEG als Kostensenkungsgesetz (1993) ([www.eeg-aktuell.de/ezfilemanager/downloadtemp/BEE\\_Kosten.pdf](http://www.eeg-aktuell.de/ezfilemanager/downloadtemp/BEE_Kosten.pdf))
-

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart <p style="text-align: center;">Schlussbericht</p>
3a. Titel des Berichts „Grundlegende produktionsnahe Untersuchungen zur Herstellung und dem Einsatz von kosteneffektivem und qualitätsgerechtem Silicium nach dem JSSi-Verfahren (SUNSIL 2010)“	
3b. Titel der Publikation	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n))  Beyer, Christian	5. Abschlussdatum des Vorhabens Juni, 2011
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  JSSi GmbH Berthelsdorfer Strasse 111A D-09599 Freiberg in Sachsen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen *) 0325006A
	11a. Seitenzahl Bericht 283
	11b. Seitenzahl Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Postfach 12 06 29 53048 Bonn	12. Literaturangaben 33
	14. Tabellen 49
	15. Abbildungen 220
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Im Jahr 2003 haben Degussa AG (heute Evonik) und SolarWorld AG zusammen Joint Solar Silicon GmbH & Co.KG (heute JSSi GmbH) gegründet, um ein neues Verfahren für die kosteneffektive und energieeffiziente Herstellung von Silicium zu etablieren. Um das ökologische und ökonomische Potential des JSSi-Verfahrens voll zu entwickeln, wurde das Verbundprojekt SUNSIL 2010 zwischen der JSSi, Sunicon und der Deutsche Solar gestartet. Alle Verfahrensabschnitte der Wertschöpfungskette wie die Silanpyrolyse, das Abscheiden des Siliciumpulvers, die mechanische oder thermische Nachbehandlung des Produktes sowie dessen universelle Einsetzbarkeit in den folgenden Verarbeitungsschritten der Photovoltaik wurden systematisch untersucht. Im Projektverlauf konnten wissenschaftliche Beiträge zu den ablaufenden homogenen und heterogenen Monosilanzeretzungsreaktionen erarbeitet werden. Die unterschiedlichen Temperaturprofile sowie die damit verbundenen vorherrschenden vielfältigen Strömungszustände in einem Free Space Reaktor (FSR) zur Monosilanzeretzung wurden analysiert. Die Betriebsbedingungen zur kontaminationsfreien Abscheidung von hochdispersum Solar-silicium konnten im Projektverlauf in einen verbesserten und stabilen industriellen Bereich überführt werden. Im Projektverlauf konnte das neue Herstellungsverfahren optimiert und neue Verdichtungs- und Verdichtungs-technologien entwickelt werden, die zu einem Einsatz von kosteneffektiven und qualitätsgerechten Silarsilicium führten. Im Ergebnis kann die Deutsche Solar GmbH das nach dem neuen JSSi-Verfahren hergestellte JSSi-Silicium (Sunsil) in Form von ziegelförmigen Presslingen regulär in der industriellen Produktion in großem Maßstab einsetzen.	
19. Schlagwörter Siliciumherstellung, Kompaktierung, Agglomeration, Tribologie, Verschleiß, Beschichtung, Keramik, FEM, Festigkeitsmessung, XPS, Mikrorisse, Silicium, Photovoltaik, Kristallisation, Rohstoff	
20. Verlag	21. Preis

**\*) Hinweis für Bearbeiter/in:**

**Auf das Förderkennzeichen des BMU soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden BMU-Vordr. 3831/10.02**

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report final report	
3a. Report Title "Basic examinations for production and application of cost efficient and quality consistent solar grade silicon according to the JSSi-process (SUNSIL 2010)"		
3b. Title of Publication		
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Beyer, Christian		5. End of Project Juni, 2011
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))		6. Publication Date
8. Performing Organization(s) (Name, Address) JSSi GmbH Berthelsdorfer Strasse 111A D-09599 Freiberg in Sachsen		7. Form of Publication
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Postfach 12 06 29 53048 Bonn		9. Originator's Report No.
		10. Reference No. 0325006A
		11a. No. of Pages Report 283
		11b. No. of Pages Publication
		12. No. of References 33
		14. No. of Tables 49
		15. No. of Figures 220
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date)		
18. Abstract In 2003, Evonik Industries AG (formerly Degussa AG) and SolarWorld AG founded JSSi GmbH (formerly Joint Solar Silicon GmbH & Co. KG) to develop a novel process for the cost-effective and energy-efficient production of solar-grade silicon. To bring out the full ecological and economical potential of the JSSi-process, Deutsche Solar, Sunicon and , JSSi collaborated in the joint research project "Sunsil 2010". All process steps of the value chain - silane pyrolysis, silicon powder deposition, mechanical and thermal treatment of the product, as well as its universal applicability in subsequent PV-processing - were investigated systematically. During the course of the project, scientific contributions were made in regard to homogeneous and heterogeneous pyrolysis of silane. Various temperature profiles were analyzed in connection with a multitude of flow conditions in the Free Space Reactor (FSR), designed for silane pyrolysis. Operating conditions for high-purity deposition of highly dispersed solar silicon powder were improved and stabilized during the course of the project to meet industry standards. The new production process was optimized and new subsequent processing technologies were developed, making Sunsil-type solar silicon a cost-effective and high-quality PV-feedstock. As a result, Deutsche Solar GmbH is utilizing JSSi-solar grade silicon (Sunsil) processed into bricks as a standard feed material in large-scale industrial production.		
19. Keywords silicon production, compaction, agglomeration, tribology, abrasion, coating, ceramics, FEM, resistance measurements, XPS, micro-cracks, silicon, photovoltaics, crystallization, feedstock		
20. Publisher		21. Price