



Dirk C. Meyer, Theresa Lemser  
(Herausgeber)

---

## Schriften zum Zentrum für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung (ZeHS)

---

an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg



Heft 2 – 2019

Sehr geehrte Leserinnen und Leser,

um Materialien umzuwandeln oder Neue herzustellen, wird Energie benötigt, was zumeist die Verfügbarkeit hoher Temperaturen erforderlich macht. Früher waren rauchende Schornsteine ein Zeichen für wirtschaftliche Stärke, was etwa von historischen Darstellungen, so auf Briefköpfen von Unternehmen, ablesbar ist. Die Gesetze der Physik und Chemie haben sich bis heute natürlich nicht ge-



ändert, jedoch sind die Entwicklung der Prozesse und das Umweltbewusstsein stark vorangeschritten. Dies weiter nach vorn zu treiben und somit neue Funktionsmaterialien für zukünftige Anwendungen zu ermöglichen sowie die Lebensperspektiven auch für weitere Generationen zu sichern, zählen zu den Kernzielen des „Zentrums für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung“ (ZeHS). Dafür müssen vielfältige Fachdisziplinen zusammenwirken, was den Wissenschaftsrat, dessen Mitglieder das Vorhaben im Wettbewerb zu bewerten hatten, überzeugte: Nahezu dreißig Professuren der TU Bergakademie Freiberg (TU BAF) werden am ZeHS zusammenarbeiten und die angestrebten neuen Industrieprozesse nicht nur in Laboren, sondern auch in industri-skaligen Technikumshallen entwickeln.

Der Wissenschaftsrat würdigte somit zum einen die Bedeutung des ZeHS im nationalen Rahmen, insbesondere hinsichtlich der Herausforderungen der Energiewende, zum anderen im europäischen Maßstab sowie dessen Einordnung in den weltweiten Kontext. Das ZeHS sei danach auch bedeutend für die Profilierung der TU BAF und die Perspektiven der Studierenden und Nachwuchswissenschaftler. Mögen recht Viele diese Chancen, welche die Förderung der Bundesrepublik Deutschland im Zusammenwirken mit dem Freistaat Sachsen schafft, zum Wohle des Gesamtzusammenhanges nutzen und leben.

Der Schwerpunkt der zweiten Ausgabe der Reihe „Schriften zum Zentrum für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung“ soll auf den für das ZeHS vorgesehenen zwanzig Forschungsgrößgeräten liegen, die zusammen mit der baulichen Infrastruktur des Zentrums zur Förderung empfohlen wurden. Die durch die zukünftigen Nutzer damit verbundenen Intentionen will dieses Heft aufzeigen.

A handwritten signature in blue ink that reads "Dirk C. Meyer". The signature is written in a cursive, flowing style.

Prof. Dr. Dirk C. Meyer  
Direktor des ZeHS

# Schriften zum Zentrum für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung (ZeHS)

an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

Heft 2 – 2019

## Inhalt

Plasmagestützte Hochtemperatur-Prozesse als innovativer Beitrag  
zur Schließung von Kohlenstoffkreisläufen

F. Baitalow, A. Laugwitz, B. Meyer

4

Röntgendiffraktometrie zur Materialcharakterisierung bei hohen Temperaturen

H. Stöcker, B. Abendroth, D. C. Meyer

9

Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten von metallischen  
und keramischen Werkstoffen sowie Verbundwerkstoffen

H. Biermann, Y. Ranglack-Klemm

13

Innovative korrosionsbeständige Ofenwandkonstruktionen von  
Hochtemperaturanlagen für die Verbrennung von Sekundärbrennstoffen,  
insbesondere in der Zement- und Kalkindustrie

C. G. Aneziris, N. Brachhold

17

Charakterisierung von Oberflächen und Oberflächenprozessen bei hohen  
Temperaturen mittels Hochtemperatur-Raster-Sonden-Mikroskopie (HT-SPM)

J. Seidel, F. Mertens

25

Außergewöhnliche Materialeigenschaften durch Spark Plasma Sintering/  
Field Assisted Sintering Technology

L. Krüger, S. Decker

29

Kurzzeitempern mit Blitzlampen: Ein Beispiel für die flexible Elektrifizierung von Hochtemperatur-Prozessen

C. Cherkouk, B. Abendroth, C. Funke, T. Lemser, D. C. Meyer

35

Schmelz- und Erstarrungsanlage für Hochtemperaturanwendungen

B. Fankhänel, M. Stelter

40

Thermogravimetrie und in-situ Gasphasen-Reaktionsverfolgung bei der Herstellung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien, Gläsern und Keramiken

E. Kroke, M. Schwarz, L. Guan K. Kraushaar

45

Dampfreformierung und Vergasung als Kernprozesse einer nachhaltigen Kohlenstoffnutzung

J. Kleeberg, J. Schaefer, U. Nase, B. Meyer

49

Aktiver und reaktiver Filterkosmos: Erforschung von ressourcen- und energieeffizienten Technologien im Bereich der Metallurgie auf Basis von multifunktionalen Filtersystemen für die Metallschmelzefiltration

C. G. Aneziris, U. Fischer

56

Nichtgleichgewichts-Synthese aus dem Plasmazustand mittels Kreuzstrahl-Laserablation

B. Abendroth, D. C. Meyer

80

Laser-Flash-Apparatur zur Messung der Temperaturleitfähigkeit von Materialien bis 2000 °C

R. Wulf, G. Mardaus, T. M. Fieback

87

Hochtemperatur-Photoelektronenspektrometer (HT-PES)

F. Roth, S. Molodtsov

91

## Plasmagestützte Hochtemperatur-Prozesse als innovativer Beitrag zur Schließung von Kohlenstoffkreisläufen

Felix Baitalow, Alexander Laugwitz (Wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen)

Bernd Meyer (Direktor des Instituts für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen)

Einen der zukunftsorientierten Schwerpunkte der Forschungsarbeiten am ZeHS soll die Entwicklung neuer effizienter Technologien für die Schließung von Kohlenstoffkreisläufen bilden. Dies ist eine Forschungsthematik, die vor dem Hintergrund der Energie- und Rohstoffwende in Deutschland in den letzten Jahren eine enorme Bedeutung bekommen hat. Für die Etablierung einer Kohlenstoff-Kreislaufwirtschaft ist die stoffliche Nutzung sekundärer Rohstoffe erforderlich. Beispiele sind Haushaltsabfälle, gemischte Kunststoffabfälle, schwer verwertbare Abfälle auf Basis von Verbundmaterialien, problematische Abfälle der chemischen und petrochemischen Industrie, Gärrückstände aus Biogasanlagen, Klärschlamm, usw. Bislang bleiben solche Einsatzstoffe, nicht zuletzt wegen ihrer spezifischen Beschaffenheit und möglicher Umweltbelastungen, weitgehend von einer stofflichen Nutzung ausgeschlossen. Ein Großteil dieser Abfälle wird der Verbrennung zugeführt, unter Freisetzung von  $\text{CO}_2$ -Emissionen (lineare Wirtschaft).

Der Schlüsselprozess für den Übergang von der heute dominierenden linearen Wirtschaft zur klimafreundlichen und ressourcenschonenden Kreislaufwirtschaft ist die Vergasung kohlenstoffhaltiger sekundärer Rohstoffe unter Bildung von Synthesegas als Plattform für die Herstellung von Grundstoffen für die chemische Industrie und synthetischen Kraftstoffen für den klimaneutralen Verkehrssektor. Eine Sonderstellung kommt dabei der plasmagestützten Vergasung zu. Dank hoher Betriebstemperaturen, die durch den Plasmaeinsatz ermöglicht werden, und der Einkopplung erneuerbarer Energien für die Bereitstellung der erforderlichen Prozesswärme können günstigere Rahmenbedingungen für die Verwertung schwieriger, bislang ungenutzter Stoffströme geschaffen werden.

Der als Großgerät für das ZeHS beantragte Mikrowellenteststand soll die apparativen Grundlagen für aktuelle und zukünftige Projekte zur Einkopplung von regenerativ erzeugtem Überschussstrom in energieintensive Hochtemperatur-Konversionsprozesse schaffen. Mit dem variabel einsetzbaren Versuchsstand wird die hybride plasmagestützte Beheizung (Mikrowellenplasma, Lichtbogenplasma) verschiedenartiger Einsatzstoffe unter definierten Gasatmosphären ermöglicht. Damit bietet der Mikrowellenteststand die benötigten gerätetechnischen Voraussetzungen, um neue Technologien zur plasmagestützten stofflichen Verwertung kohlenstoffhaltiger Rohstoffe zu entwickeln, zu erproben und bis zur Marktreife zu führen. Im Vordergrund steht dabei die Bestimmung realer industrierelevanter Prozessdaten für die synthesegasbasierte stoffliche Nutzung sekundärer kohlenstoffhaltiger Rohstoffe unter Plasmabedingungen sowie die Charakterisierung des Verhaltens verschiedener Konstruktionsmaterialien unter extremen Bedingungen. Die Anlagenparameter des Mikrowellenteststands

sind charakteristisch für industrierelevante Anwendungen im zentralen und dezentralen Einsatz. Dementsprechend können die ermittelten Prozessdaten auf reale Anwendungsfälle übertragen werden. Zudem sind die experimentellen Ergebnisse als Validierungsgrundlage für die Modellierung von plasmagestützten Hochtemperatur-Stoffwandlungsprozessen von Bedeutung.

### **Wissenschaftlicher Hintergrund**

Die für die Durchführung von endothermen Hochtemperatur-Konversionsprozessen benötigte Prozesswärme wird bislang vorwiegend auf Basis von fossilen Kohlenstoffträgern eingebracht. Bei der konventionellen Vergasung wird durch Zugabe eines Oxidationsmittels (üblicherweise Sauerstoff) ein Teil des eingesetzten kohlenstoffhaltigen Rohstoffs verbrannt, so dass die im Einsatzstoff enthaltene Energie als Wärmequelle für die Vergasungsprozesse dient (autotherme Vergasung). Dies bewirkt entsprechend hohe prozessbedingte  $\text{CO}_2$ -Emissionen bei den Vergasungsprozessen. Bei der plasmagestützten Vergasung wird durch den Plasmaeinsatz eine zusätzliche, von außen zugeführte Energiequelle genutzt. Dadurch kann der Sauerstoffbedarf für die Vergasung verringert oder sogar vollständig ausgeschlossen werden, der  $\text{CO}_2$ -Footprint wird deutlich herabgesetzt.

Dank des Plasmaeinsatzes werden Temperaturen bis zu  $5.000^\circ\text{C}$  in der heißen Zone erreicht. Aus diesem Grund eignen sich plasmagestützte Verfahren besonders gut für die Verwertung von schwierigen Abfallströmen, die wegen ihrer komplexen Zusammensetzung, geringen Reaktionsfähigkeit, Schadstoffbelastung oder anderer nachteiliger Eigenschaften für eine Behandlung im Rahmen konventioneller Verfahren ungeeignet sind. Gleichzeitig wird durch die hohen Prozesstemperaturen der Plasmavergassung und die katalytische Wirkung des Plasmazustands der Kohlenstoff-Restgehalt im festen Vergasungsrückstand drastisch reduziert. Eine möglichst hohe Ausnutzung des Kohlenstoffgehalts der Abfallströme ist, neben der Minimierung der prozessbedingten  $\text{CO}_2$ -Emissionen, eine wesentliche Voraussetzung für die Schließung von Kohlenstoffkreisläufen.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Anwendung plasmagestützter Verfahren besteht in der Möglichkeit, den in Solar- und Windkraftanlagen erzeugten Strom in die stoffliche Verwertung kohlenstoffhaltiger Rohstoffe einzukoppeln. Die Plasmavergasung kann lastflexibel betrieben werden und ist daher für die Nutzung von volatil anfallendem Überschussstrom von Vorteil. Zudem eignet sich die Plasmavergasung besonders gut für eine Umsetzung in kleineren Anlagen für dezentrale Anwendungen. Solche Anlagen können z.B. in der Nähe von Windparks oder Abfallbehandlungszentren installiert werden. Aus den dargestellten Vorteilen von plasmagestützten Verfahren lässt sich schlussfolgern, dass die Plasmavergasung gute Voraussetzungen für die Entwicklung von zukunftsfähigen Technologien für die Sektorkopplung zwischen den Sektoren der erneuerbaren Energieerzeugung, chemischen Industrie und Abfallwirtschaft bietet.

Um geeignete Voraussetzungen für die Entwicklung und Erprobung neuer Verfahren der Plasmavergasung kohlenstoffhaltiger Rohstoffe unter praxisrelevanten

Bedingungen zu schaffen, ist es erforderlich, dass der für das ZeHS beantragte Mikrowellenteststand bestimmte Anforderungen an die Konfiguration, Funktionalitäten, Leistungsfähigkeit und Anlagengröße erfüllt. Unter anderem ist es erforderlich, dass der Versuchsstand vollautomatisch und lastflexibel betrieben werden kann, um verschiedene Szenarien der Einkopplung von volatil anfallendem Strom im Testbetrieb abbilden zu können. Für die Plasmaerzeugung sollen vorwiegend  $O_2$ -freie Arbeitsgase (Wasserdampf,  $CO_2$ , u.a.) verwendet werden, auf den unterstützenden Einsatz von Oxidationsmitteln (Luft, reiner Sauerstoff) soll nach Möglichkeit verzichtet werden, um den  $CO_2$ -Footprint zu minimieren. Der Teststand soll über integrierte Anlagen zur Behandlung der gasförmigen Reaktionsprodukte und der festen Vergasungsrückstände sowie über die erforderlichen elektrischen und mechanischen Nebenanlagen verfügen. Die Anlagengröße sollte vorzugsweise im Leistungsbereich bis 100 kg/h fester Einsatzstoffe liegen. Dies entspricht bereits einer möglichen Anlagengröße für zukünftige kommerzielle Anwendungen im dezentralen Bereich, die sich an den typischen Mengenströmen von „Problemabfällen“, z.B. schadstoffbelasteten Abfällen bei Entsorgungsunternehmen, orientieren. Als geeignete Anlage, die vollständig den bestehenden Anforderungen und Spezifikationen entspricht, wurde die Anlage MGS50 des Herstellers Plazarium GmbH ermittelt. Es handelt sich bei dieser Anlage um die weltweit einzige kommerziell verfügbare vollautomatisierte Komplettlösung für die plasmagestützte Vergasung fester Einsatzstoffe im geforderten Leistungsbereich. Die Außenansicht der MGS50 Anlage ist in Abb. 1 dargestellt.



Abb. 1: Anlage MGS50 des Herstellers Plazarium GmbH (links); Plasmabrenner mit einer elektrischen Leistung von 80 kW und  $O_2$ -freien Arbeitsgasen (rechts), Fotos: Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

Technische Anlagen für die plasmagestützte Vergasung fester Einsatzstoffe im größeren Leistungsbereich mit einer Anlagenkapazität bis zu 10 t/h fester Einsatzstoffe werden derzeit von verschiedenen Unternehmen in Nordamerika und Europa kommerziell angeboten. Solche großskaligen Anlagen sind aber nicht für den Betrieb zu Forschungszwecken geeignet. Zudem wird bei den kommerziell verfügbaren technischen Lösungen der Energieeintrag mittels Lichtbogenplasma realisiert (durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen zwei Elektroden wird ein Lichtbogen erzeugt). Die für den Betrieb im ZeHS favorisierte Anlage MGS50 bietet die Möglichkeit eines hybriden Energieeintrags in den Reaktor, sowohl über Lichtbogenplasma als auch

über Mikrowellenplasma. Damit ergeben sich bessere experimentelle Voraussetzungen für die Erprobung verschiedener Konzepte der Stromeinkopplung in Hochtemperatur-Konversionsprozesse.

## Geplante Vorhaben

Der beantragte Mikrowellenteststand steht im Mittelpunkt mehrerer Forschungsprojekte des Instituts für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, die sich aktuell in der Vorbereitungsphase befinden. Diese Vorhaben sollen zukünftig die breiten Einsatzmöglichkeiten des Mikrowellenteststands sowohl in Bezug auf die direkte Einkopplung des elektrischen Stroms über Lichtbogenplasma, als auch bezüglich der Stromeinkopplung mittels Mikrowellenplasma nutzen.

Eines der geplanten Vorhaben betrifft die stoffliche Verwertung von Abfallströmen, die glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) enthalten. Ein mengenmäßig bedeutendes Anwendungsfeld von Werkstoffen auf Basis von GFK und CFK bilden Rotorblätter von Windkraftanlagen (WKA). Insbesondere die Verwertung bzw. Entsorgung der großen Rotorblätter von modernen leistungsstärkeren WKA stellt eine technisch anspruchsvolle Aufgabe dar. Bei diesen WKA werden in zunehmendem Maße neuartige Verbundwerkstoffe mit einer Kombination von GFK- und CFK-Materialien eingesetzt, um die hohen Belastbarkeitsanforderungen zu erfüllen. Für die Entsorgung gebrauchter WKA-Bauteile auf Verbundwerkstoffbasis liegen aber noch keine wirtschaftlich tragfähigen Verfahren vor, so dass die Nachfrage der Abfallwirtschaft nach neuen Lösungsansätzen hoch ist.

Im Unterschied zu reinen GFK-Abfällen, aus denen vergleichsweise problemlos Zusatzstoffe für die Zementherstellung erzeugt werden können, wird die Verwertung von GFK/CFK-Mischabfällen von der Zementindustrie aufgrund der unerwünschten Kontamination durch organische Kohlefasern abgelehnt. Die stoffliche Verwertung der CFK-Abfälle über die Rückgewinnung der C-Fasern ist zwar technisch möglich. Sie wird aber zukünftig keine wirtschaftlich tragfähige Lösung darstellen, da die recycelten Kohlefasern als nicht geeignet für die Herstellung von sicherheitsrelevanten Bauteilen für den Fahrzeugbau, die Luft- und Raumfahrt o.ä. angesehen werden. Darüber hinaus sind die konventionellen Verfahren der thermischen Verwertung (Pyrolyse, Verbrennung) nur begrenzt für die Behandlung von gemischten CFK/GFK-Abfällen geeignet. Da lediglich die kunststoffbasierte Matrix thermisch leicht verwertbar ist und die Glas- und Kohlefasern sowie mineralischen Füllstoffe sehr reaktionsträge sind, werden Prozesstemperaturen über 2.000°C benötigt, um entsprechend hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen. Solche Prozesstemperaturen sind mit konventioneller Sauerstoffflamme nicht erreichbar.

Vor diesem Hintergrund stellt die Plasmavergasung einen vielversprechenden Ansatz für eine ökologisch und wirtschaftlich vorteilhafte Lösung des Abfallproblems für CFK/GFK-haltige Mischabfälle dar. Durch den Plasmaeinsatz werden Temperaturen in der heißen Zone von deutlich über 2.000°C erreicht, was eine Verwertung der reaktionsträgen CFK/GFK-Mischabfälle begünstigt. Das bei der Vergasung erzeug-



te Synthesegas kann für die Herstellung von Chemiegrundstoffen eingesetzt werden. Damit eröffnet sich ein neuer Technologiepfad für die Rückführung von bislang ungenutzten CFK/GFK-haltigen Abfallströmen in geschlossene Kohlenstoffkreisläufe.

Aktuell wird vom Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen ein Verbundvorhaben vorbereitet, an dem mehrere Industriepartner beteiligt sind und das zur Förderung im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM) eingereicht werden soll. Das Gesamtziel des Vorhabens ist die Entwicklung und Erprobung einer marktreifen technischen Lösung für die mechanische Aufbereitung und die plasmagestützte Vergasung von CFK/GFK-Mischabfällen aus dem Rückbau von ausgemusterten Rotorblättern von WKA. Als Ergebnis des Vorhabens sollen transportfähige Komplettanlagen in Skid-Bauweise konzipiert werden, die sich für die Verwertung von WKA-Rotorblättern im dezentralen Einsatz eignen und die durch minimale Emissionen und eine hohe Energie- und Ressourceneffizienz gekennzeichnet sind. Die angestrebte technische Lösung baut auf kommerziell verfügbaren Anlagen des Kooperationspartners Plazarium GmbH auf. Diese Anlagentechnik soll mit einem speziell entwickelten Festbettreaktor ausgestattet werden, um bei entsprechend langen Feststoff-Verweilzeiten eine vollständige Konversion der kohlenstoffhaltigen Bestandteile der CFK/GFK-haltigen Strukturen zu Synthesegas zu erreichen. Gleichzeitig sollen die anorganischen Bestandteile in nicht-eluierbare Schlacken eingebunden werden.

Der für das ZeHS beantragte Mikrowellenteststand ist von zentraler Bedeutung für das avisierte ZIM-Vorhaben. An diesem Versuchsstand sollen Testversuche zur Vergasung verschiedener CFK/GFK-Feststofffraktionen durchgeführt werden. Aus diesen Versuchen sollen die einstoffspezifischen Limitierungen der bestehenden Anlagentechnik in Anwendung an CFK/GFK-Mischabfälle abgeleitet werden. Auf Grundlage der gewonnenen Informationen wird die verfahrenstechnische Auslegung des neuen Festbettreaktors und des dazugehörigen Schlackeaustragsystems durchgeführt.

# Röntgendiffraktometrie zur Materialcharakterisierung bei hohen Temperaturen

Hartmut Stöcker, Barbara Abendroth (Wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Experimentelle Physik),  
Dirk C. Meyer (Direktor des ZeHS und Direktor des Instituts für Experimentelle Physik)

Am ZeHS sollen mit besonderem Akzent alternative Wege für Prozesse bei hohen Temperaturen (HT) systematisch ausgearbeitet werden. Die Entwicklung geeigneter HT-Materialien bildet die Voraussetzung für diese neuartigen Prozesse. Gestörte kristalline Materialien bieten einen innovativen Ansatz für die Bereitstellung von Mischungs- bzw. Ausheilungswärme als zusätzliche Energiequelle in HT-Prozessen. Weiterhin werden funktionelle Beschichtungen mit hohem Wärmeleitwiderstand eine wesentliche Rolle bei der Steigerung der Energieeffizienz der Prozesse spielen. Die umfassende Charakterisierung des Verhältnisses zwischen kristallographischer Struktur und physikalischen sowie technologischen Eigenschaften der relevanten Materialien bildet dabei ein zentrales Thema.

Das als Großgerät für das ZeHS beantragte Röntgendiffraktometer mit HT-Kammer (engl. High-Temperature X-Ray Diffractometer – HT-XRD) wird durch die strukturelle Charakterisierung der zu entwickelnden HT-Materialien unter Einsatzbedingungen neue Möglichkeiten eröffnen. Neben der kristallographischen Phasenzusammensetzung von Beschichtungen und Schichtsystemen wird insbesondere die Methode der Paarverteilungsfunktion (engl. Pair Distribution Function – PDF) einen Schwerpunkt bilden. In Verbindung mit der Hochtemperaturkammer können insgesamt sowohl kristalline als auch glasartige Probenbestandteile quantitativ erfasst sowie ihre Entwicklung und Umwandlung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet werden. Die so realisierte In-situ-Röntgendiffraktometrie kann die Entwicklung des Phasenbestandes in relevanten einsatztypischen Situationen – das heißt hier bei hohen Temperaturen – verfolgen.

## Wissenschaftlicher Hintergrund

Die Röntgenbeugung (XRD) ist eine seit Jahrzehnten etablierte Technik zur Bestimmung der kristallinen Phasenzusammensetzung von Einkristallen, Pulverproben und Beschichtungen (erstes Röntgenbeugungsexperiment durch von Laue, Friedrich und Knipping im Jahr 1912). Technologische Weiterentwicklungen beziehen sich vor allem auf die Bereitstellung immer intensiverer Röntgenquellen an Großforschungseinrichtungen und die Steigerung der Effizienz der Röntgendetektoren. Während die intensiven Quellen vor allem Vorteile für die Röntgenspektroskopie und die Verkürzung der Messzeit für zeitaufgelöste Charakterisierungen mit sich bringen, können die nach diesen Anforderungen entwickelten Detektoren auch im Labor eingesetzt werden und erlauben ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis und im Zusammenhang verkürzte Messzeiten.

Auf Grundlage der Bragg-Gleichung  $2d \sin \vartheta = \lambda$ , die den Netzebenenabstand  $d$  des Kristallgitters (bzw. Schichtdicken von Multilagensystemen) mit dem Beugungs-

winkel  $\vartheta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der genutzten Röntgenstrahlung verbindet, können sowohl die Gitterparameter der beteiligten Strukturen als auch die geometrischen Parameter von Schichten innerhalb von Multilagensystemen ermittelt werden. Für die weitere Auswertung wird die sogenannte Rietveld-Methode zur quantitativen Phasenanalyse eingesetzt [1, 2], um sowohl prozentuale Anteile der in der Probe vorliegenden Phasen als auch deren Kristallitgrößen zu bestimmen. Zusätzlich erlaubt diese Methode die Verfeinerung von Strukturparametern, d. h. Angaben zu Ordnungsparametern innerhalb der Elementarzelle.

Für dünne Schichten wird die sogenannte Röntgenreflektometrie (engl. X-ray reflectometry – XRR) eingesetzt, die einer Beugungsmessung bei besonders kleinen Winkeln entspricht. Nahe einem Beugungswinkel von  $0^\circ$  kommt es zur äußeren Totalreflexion, die insbesondere von der Dichte des Schichtmaterials abhängt. Die darauf folgenden Interferenzen werden durch Reflexion an den Grenzflächen im Schichtstapel ausgelöst und können zur Auswertung der jeweiligen Schichtdicken genutzt werden. Die gemessenen Intensitäten bzw. Kontraste sind ein Maß für die Rauigkeit der Einzelschichten.

Liegt in Materialien keine langreichweitige atomare Struktur vor, wird von einem amorphen oder glasartigen Zustand gesprochen, der keine scharfen Beugungsmaxima hervorbringt und sich so der oben umrissenen Vorgehensweise der XRD entzieht. Beispiele sind fehlgeordnete Nanopartikel, Flüssigkeiten und Gläser [3], wobei auch Oxidmaterialien und sogar Metalle derartige glasartige Zustände ausbilden können. Allerdings erlaubt die Röntgenstreuung Zugang zur Paarverteilungsfunktion (engl. Pair Distribution Function – PDF) derartiger Zustände, womit die lokale Struktur und kurzreichweitige Ordnung untersuchbar werden. Die PDF entspricht einem Histogramm der interatomaren Abstände der Probe, d. h. alle im Kohärenzvolumen der Strahlung streuenden Atome werden hinsichtlich ihrer Beiträge (gewichtet nach ihrem spezifischen Streuvermögen) summiert und über den Abstand  $r$  zu einem ausgewählten Zentralatom projiziert [4–6]. Folglich entspricht jedes Maximum im Histogramm der PDF einem Abstand, wo Nachbaratome gefunden werden können. Damit ergibt sich wie in der XRD ein spezifischer Fingerabdruck der untersuchten Substanzen. Bei Erhöhung der Temperatur kommt es zu Umordnungen bis hin zur Einnahme langreichweitiger Ordnung, gegebenenfalls auch unter lokaler chemischer Entmischung [3].

PDF-Datensätze werden üblicherweise in Experimenten an Großforschungseinrichtungen aufgenommen – zumeist an Synchrotron-Strahlungsquellen – jedoch erlauben moderne Röntgen-detektoren inzwischen deren Gewinnung im Labor in vergleichbarer Qualität und bei angemessener Messzeit [4, 5]. Aus der Modellierung der Datensätze ergibt sich die lokale Struktur der amorphen Probenbestandteile und zusammen mit den XRD-Daten ein vollständiges Bild der kristallinen und nichtkristallinen Probenzusammensetzung. Die gemeinsame Auswertung dieser komplementären Methoden befindet sich momentan noch in der Entwicklung und soll im Rahmen des ZeHS insbesondere für HT-Materialien vorangetrieben werden.

Findet eine Messung unter Variation einer äußeren Zustandsvariable statt, spricht man

von einem In-situ-Experiment. Gerade die Variation der Proben­temperatur während einer XRD-Messung hat eine lange Tradition, insbesondere zur Untersuchung von Phasenübergängen. Unter Einsatz moderner Detektortechnologie können derartige Versuche selbst im Labor bereits innerhalb einiger Stunden aussagekräftige Ergebnisse liefern. Im ZeHS soll diese Methodik nicht nur für XRD-Messungen, sondern auch für XRR- und PDF-Experimente genutzt werden, um möglichst für alle relevanten Proben­systeme strukturelle und morphologische Parameter in Abhängigkeit der Temperatur zu bestimmen.

## Geplante Vorhaben

Wie bereits oben dargestellt, ist das übergeordnete Ziel der HT-XRD die temperaturabhängige strukturelle Charakterisierung kristalliner und amorpher Materialien für HT-Anwendungen. Die im Rahmen des ZeHS geplanten Themen werden nachfolgend dargestellt.

Grundlegend für die strukturelle Charakterisierung von HT-Materialien ist die Bestimmung der kristallographischen Phasenzusammensetzung und von Schichtparametern (Dicke, Dichte, Rauigkeit) im Falle von Beschichtungen und Schichtsystemen. Schwerpunkt werden anwendungsspezifische Multilagen-Wärmedämmschichten auf im ZeHS entwickelten HT-Trägermaterialien sein. Die per Röntgenmethoden bestimmten Schichtparameter werden Grundlage für die Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit und thermischen Isolation sowie des Korrosionsverhaltens und der Thermochockbeständigkeit des Verbundes von Wärmedämmschicht und Substratmaterial sein.

Die Analyse der kristallinen und amorphen Bestandteile in HT-Materialien wird neben der klassischen XRD zusätzlich die Methode der Paarverteilungsfunktion (PDF) nutzen. Die abseits des thermodynamischen Gleichgewichts hergestellten Materialien werden in vielen Fällen sowohl kristalline als auch glasartige Anteile enthalten. Die Analyse dieser zum Teil metastabilen Phasen in Abhängigkeit der Herstellungsparameter wird damit einer der Schwerpunkte sein. Auch nanoenergetische Materialien, deren Eigenschaften durch klassische XRD nur erschwert zugänglich sind, sollen per PDF-Methode eingehend strukturell untersucht werden. Durch die Möglichkeit, diese Untersuchungen in situ durchzuführen, können alle relevanten Zwischenzustände infolge Ostwald'scher Stufenreifung bzw. auch chemischer Entmischung und Reaktionen im Verbund und mit der Umgebung identifiziert und quantitativ erfasst werden. Die In-situ-Röntgendiffraktometrie in Abhängigkeit der Temperatur wird zur Untersuchung von Umwandlungs- und Ausheilungsvorgängen genutzt. Werden metastabile Phasen einer Temperaturänderung unterworfen, kommt es neben der Freisetzung von Umwandlungswärme zu den oben angesprochenen strukturellen morphologischen Veränderungen. Durch ein vertieftes Verständnis dieser Strukturänderungen können die Phasengemische anwendungsspezifisch angepasst und optimiert werden. Diese Reaktionen zur Umwandlung in Gleichgewichtsphasen werden zunächst anhand zweier Modellsysteme ( $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Al-Zr-O}$ ) untersucht. Für beide Sys-

teme soll bestimmt werden, welche intermetallischen und oxidischen Phasen vor und nach der Reaktion auftreten, wie das Phasengemisch vom Sauerstoffpartialdruck sowie weiteren Herstellungsparametern abhängt und welche Parameter Einfluss auf die Umwandlungstemperatur nehmen können.

Die methodische Weiterentwicklung der kombinierten Auswertung von XRD, PDF und Röntgenspektroskopie wird für besonders schwierige strukturelle Fragestellungen notwendig sein. Die gemeinsame Auswertung der komplementären Methoden XRD und PDF befindet sich momentan noch in der Entwicklung und soll im Rahmen des ZeHS insbesondere für HT-Materialien ermöglicht werden. Die spektroskopischen Röntgenmethoden sind ein weiteres unverzichtbares Komplement zur XRD/PDF und werden insbesondere an Synchrotron-Strahlungsquellen genutzt und weiterentwickelt [7]. Im Zusammenhang mit Messkampagnen an verschiedenen Synchrotronquellen soll dieser neuartige Ansatz auch für HT-Materialien vorangetrieben werden.

## Referenzen

- [1] D. L. Bish, S. A. Howard: Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method, *Journal of Applied Crystallography* 21 (1988) 86–91
- [2] R. A. Young (Ed.): *The Rietveld Method*, IUCr Monographs in Crystallography, Oxford University Press, 1993
- [3] A. A. Levin, S. K. Filatov, P. Paufler, R. S. Bubnova, M. G. Krzhizhanovskaya, D. C. Meyer: Temperature-dependent evolution of  $\text{RbBSi}_2\text{O}_6$  glass into crystalline Rb-boroleucite according to X-ray diffraction data, *Zeitschrift für Kristallographie* 228 (2013) 259–270.
- [4] Th. Proffen, S. J. L. Billinge, T. Egami, D. Louca: Structural analysis of complex materials using the atomic pair distribution function—a practical guide, *Zeitschrift für Kristallographie* 218 (2003) 132–143
- [5] S. J. L. Billinge: The atomic pair distribution function: past and present, *Zeitschrift für Kristallographie* 219 (2004) 117–121
- [6] R. B. Neder, V. I. Korsunskiy: Structure of nanoparticles from powder diffraction data using the pair distribution function, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) S125–S134
- [7] M. Zschornak, C. Richter, M. Nentwich, H. Stöcker, S. Gemming, D. C. Meyer: *Crystal Research and Technology* 49 (2014) 43–54

# Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten von metallischen und keramischen Werkstoffen sowie Verbundwerkstoffen

Prof. Dr.-Ing. Horst Biermann (Direktor des Instituts für Werkstofftechnik)

Yvonne Ranglack-Klemm (Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkstofftechnik)

Für den Einsatz von Werkstoffen in Hochtemperaturanwendungen müssen sie verschiedene Bedingungen erfüllen. Insbesondere für mechanisch beanspruchte Komponenten sind die Festigkeitseigenschaften bis zu den Anwendungstemperaturen eine wichtige Fragestellung, da die Hochtemperatüreigenschaften wesentlich von denen bei Raumtemperatur abweichen. Die Prüfung dieser Eigenschaften stellt besondere Herausforderungen. So müssen die Prüfmaschinen und die eingesetzten Werkzeuge diese hohen Temperaturen aushalten, und es muss in Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre geprüft werden. Insbesondere für die metallurgische Industrie, in der beispielsweise bei Stahlschmelzen Temperaturen bis über 1600°C vorliegen, sind daher feuerfeste Werkstoffe auch bis zu diesen höchsten Temperaturen zu prüfen.

Neben der Werkstoffprüfung dienen ergänzende Untersuchungen zur Schädigungsentwicklung zum Verständnis des Materialverhaltens und zur Weiterentwicklung der Werkstoffe. Dafür stehen neben den klassischen Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie zur Untersuchung von Proben nach den Tests auch eine Reihe von Charakterisierungsmethoden während der Hochtemperaturprüfung zur Verfügung. Dies sind die Analyse der akustischen Emission und die digitale Bildkorrelation zur Erfassung von lokalen Verschiebungen, mit denen insbesondere die Probenschädigung erfasst werden kann.

Im Rahmen des Zentrums für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung (ZeHS) wird zunächst das mechanische Hochtemperaturverhalten von keramischen Werkstoffen aus kohlenstoffgebundenem Aluminiumdioxid für die Metallschmelze-Filtration erforscht. Im vorliegenden Bericht werden Ergebnisse aus dem Sonderforschungsbereich 920 vorgestellt, die mit einer Hochtemperatur-Prüfmaschine (Abb. 1) bis 1500°C ermittelt wurden. Künftig soll mit der beantragten Höchsttemperatur-Prüfmaschine eine Prüfung bis zu Temperaturen von 1800°C möglich sein.

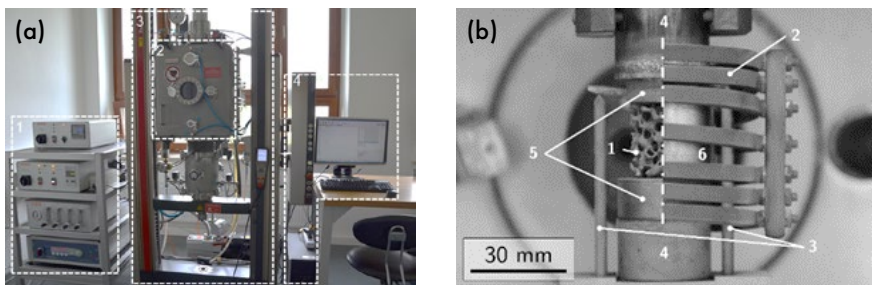


Abb. 1: (a) Vorhandene Materialprüfmaschine bis 1500°C (ausgelegt für 20 kN) mit (1) Steuereinheit für Schutzgasatmosphäre und Heizung, (2) Schutzgaskammer, (3) Lastrahmen und (4) Steuerrechner. (b) Prüfaufbau für Hochtemperatur-Druckversuche an Filterstrukturen mit Probe (1), Kupferspule zur Erwärmung (2), Messtaster zur Wegmessung (3),  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stempeln (4), Suszeptoren (5) und Suszeptorkäfig (6).

## Wissenschaftlicher Hintergrund

Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 920 werden neue Filterwerkstoffe und -prinzipien zur Reinigung von metallischen Schmelzen (insbesondere Stahl und Al-Legierungen) von nichtmetallischen Einschlüssen erforscht. Im Teilprojekt CO2 wurden zunächst die mechanischen Eigenschaften an kompakten Proben aus kohlenstoffgebundenem Aluminiumoxid von Raumtemperatur bis 1500°C in Druckversuchen und in 4-Punkt-Biegeversuchen ermittelt [1-4]. Dabei konnte als wichtiger Beitrag oberhalb von 1300°C der Übergang vom spröden Materialverhalten zum viskoplastischen Verhalten nachgewiesen werden, siehe Abb. 2. Die Daten wurden dann im Rahmen des SFB für die Erstellung eines viskoplastischen Werkstoffmodells genutzt [5].

In Druckversuchen zeigte das kohlenstoffgebundene Aluminiumoxid bereits ab 1000°C ein ausgeprägtes Spannungsrelaxationsverhalten (Abb. 3), wobei zwischen 1200°C und 1400°C ein erhöhter Relaxationswiderstand auftritt, während bei 1000°C und 1500°C die Spannung bereits nach 10 min auf nahezu null relaxiert.

Das Kriechverhalten bei Druckbeanspruchung wurde bis 30 min zwischen 1000°C und 1350°C aufgenommen. Dabei kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Kriechrate ab 1200°C, siehe Abb. 4. In der laufenden Förderperiode des SFB 920 wurden Schaumfilterstrukturen aus kohlenstoffgebundenem Aluminiumoxid bis 1500°C in Druck- und Kriechversuchen getestet.

Von Raumtemperatur bis 1200°C wurde ein sprödes Werkstoffverhalten festgestellt. Oberhalb 1400°C konnte wie bereits bei den kompakten Proben eine Veränderung des Verformungsverhaltens von spröde zu duktil ermittelt werden [4]. Aufgrund der thermischen Aktivierung des viskoplastischen Verhaltens stellte sich bei 1400°C ein Festigkeitsmaximum ein, Abb. 5 rechts. Durch die zunehmende Erweichung des Werkstoffs kam es bei 1500°C zu einer Abnahme

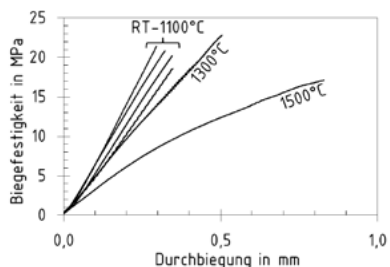


Abb. 2: Spannungs-Durchbiegungs-Kurven für verschiedene Temperaturen bei 4-Punkt-Biegung [4].

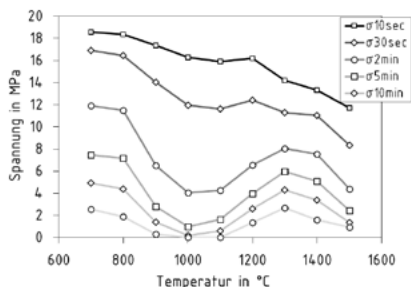


Abb. 3: Verbleibende Spannung nach einer Belastung bis 20 MPa für verschiedene Temperaturen und Zeiten [3].

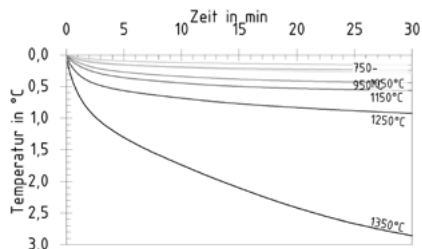


Abb. 4: Kriechkurven bis 1350°C in Abhängigkeit von der Zeit [3].

der Festigkeit. Dieses Verhalten bestätigte sich in mikrostrukturellen Untersuchungen durch stabiles Risswachstum an den Filterstegen und Deformationszonen an den Rissverläufen, siehe Abb. 5 links [4].

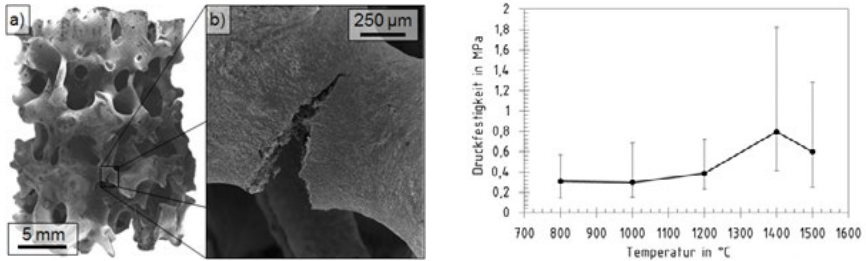


Abb. 5: links: Übersichts- (a) und Detailaufnahme (b) eines bei 1500°C getesteten Filters mit angerissenem Filtersteg, aufgenommen mittels REM, rechts: Festigkeit von unbeschichteten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Filterproben bis 1500°C [4].

Durch die Anwendung von zusätzlichen Beschichtungen aus Aluminiumoxid oder kohlenstoffgebundenem Aluminiumoxid (5 % Rest-Kohlenstoff) kann die Festigkeit des Schaumfilters gesteigert werden. Dies wird durch die höheren Stegdicken sowie die Wirkung von Eigenspannungen aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von C-gebundenem Filter und Beschichtung erklärt. Die duktile Stauchung aller Filtertypen beträgt bei 1500°C durchschnittlich 2,4 %.

In Kriechversuchen an unbeschichteten Filtern bis 30 min konnte lediglich primäres Kriechen beobachtet werden, bei Versuchen bis 120 min stellte sich eine stationäre Kriechrate ein [6]. Ab ca. 1000°C wurde eine deutliche Erhöhung der Kriechrate mit steigender Temperatur festgestellt.

Die Durchführung von 4-Punkt-Biegeversuchen am kompakten Filtermaterial bestätigt das oben beschriebene mechanische Verhalten. Um Aufschlüsse über das zeitliche Auftreten von mikrostrukturellen Schädigungen zu erhalten, wurde ein System zur Messung der akustischen Emission aufgebaut und an die Hochtemperaturmaschine angepasst.

Die Erforschung des Bruchverhaltens erfolgte mit 4-Punkt-Biegeversuchen an gekerbten SENB-Stäben, wobei die Kerbaufweitung mit einem Laser-Extensometer erfolgte. Erste Versuche zeigen ab 1200°C erneut den Übergang von sprödem zu duktilem Verhalten und eine Zunahme der Zähigkeit durch stabiles Risswachstum bei 1400°C.

## Ausblick

In künftigen Arbeiten wird der Temperaturbereich, in dem die feuerfesten kohlenstoffgebundenen Werkstoffe geprüft werden, wesentlich erweitert werden müssen, da die realen Einsatztemperaturen über 1500°C liegen. Insbesondere der Wechsel des Werkstoffverhaltens vom spröden Bruchverhalten zum viskoplastischen Kriech- und Fließverhalten, der bei 1400°C liegt, macht es erforderlich, die bisherigen Prüfmöglichkeiten zu erweitern. Weiterhin sollen Langzeitversuche durchgeführt werden, um das Kriechverhalten abzuschätzen, das in verschiedenen technischen Anwendungs-



feldern relevant ist. Zudem sind im Rahmen des SFB 920 wesentliche Werkstoffentwicklungen geplant, die sowohl die Kohlenstoffmatrix als auch die keramische Körnung betreffen. Diese sollen ebenfalls durch die Prüfung der Werkstoffe bis zu den späteren Einsatztemperaturen begleitet werden.

Neben den kohlenstoffgebundenen Keramiken sollen künftig auch Verbundwerkstoffe aus refraktären Metallen auf Basis von Ta und Nb mit keramischen Phasen (z.B. Aluminiumdioxid) erforscht werden. Diese Werkstoffe stellen eine wichtige Entwicklung dar, die im ZeHS angesiedelt ist. Auch weitere Werkstoffentwicklungen des ZeHS sollen durch die Ermittlung der mechanischen Hochtemperatureigenschaften in den relevanten Anwendungsbereichen unterstützt werden. Dafür ist geplant, die Prüfkapazitäten wesentlich zu erweitern.

## Danksagung

Die vorgestellten Arbeiten erfolgen im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 920. Daher wird der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung gedankt. Die Autoren danken weiterhin Herrn Dipl.-Ing. J. Solarek für die Unterstützung sowie dem Sprecher des SFB 920, Herrn Prof. Aneziris, für die hervorragende Zusammenarbeit.

## Referenzen

- [1] Y. Klemm, H. Biermann, C.G. Aneziris: Influence of composition and coking temperature on the microstructure of carbon bonded  $Al_2O_3$ -C filter materials and their behavior at high temperatures, *Adv. Eng. Mater.* 15 (2013), 1224-1229
- [2] Y. Klemm, H. Biermann, C.G. Aneziris: Microstructure and mechanical properties of fine grained carbon-bonded  $Al_2O_3$ -C materials, *Ceramics International* 39 (2013), 6695-6702
- [3] J. Solarek, C. Bachmann, Y. Klemm, C.G. Aneziris, H. Biermann: High-temperature compression deformation behaviour of fine-grained carbon bonded alumina, *J. American Ceramic Society* 99 (2016), 1390-1397
- [4] J. Solarek, C. Himcinschi, Y. Klemm, C.G. Aneziris, H. Biermann: Ductile behaviour of fine-grained, carbon-bonded materials at elevated temperature, *Carbon* 122 (2017), 141-149.
- [5] C. Settgast, J. Solarek, Y. Klemm, M. Abendroth, M. Kuna, H. Biermann: Prediction of High Temperature Behavior of Open-Cell Ceramic Foams Using an Experimental-Numerical Approach, *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017), 1700082
- [6] J. Solarek, C.G. Aneziris, H. Biermann: Mechanical Characterisation of Carbon-Bonded Magnesia at Temperatures up to 1400°C, *J. Ceramic Sci. Technol.* 7 (2016), 193-202

# Innovative korrosionsbeständige Ofenwandkonstruktionen von Hochtemperaturanlagen für die Verbrennung von Sekundärbrennstoffen, insbesondere in der Zement- und Kalkindustrie

Prof. Dr.-Ing. Christos G. Aneziris (Direktor des Instituts für Keramik, Glas- und Baustofftechnik)

Dr.-Ing. Nora Brachhold (Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik)

## Einleitung

Hochtemperaturmaterialien sind unverzichtbar für die Herstellung von Werkstoffen unserer Gesellschaft. Zement ist mit einer Jahresproduktion von 4,2 Mrd. t (2014 [Cem17]) und den daraus hergestellten ca. 20 Mrd. t Beton einer der am meisten produzierten Werkstoffe. Er wird aus Ton und Kalk in einem kontinuierlichen Prozess in einem mit Feuerfestmaterial ausgekleideten Drehrohrofen hergestellt.

Hintergrund des Projektes ist, dass infolge der Nutzung von sogenannten Sekundärbrennstoffen (z.B. Altreifen, Biomasse, Haus- und Gewerbeabfälle) als Energieträger in der Zementindustrie die Haltbarkeit der feuerfesten Baustoffe in der Auskleidung der Zementanlage stark gesunken ist. Gegenüber der konventionellen Verbrennung von Kohle oder Schweröl wurde die Nutzungsdauer keramischer und metallischer Ofenbauteile von etwa 8 Jahren auf etwa 1 Jahr reduziert. Das beruht einerseits darauf, dass der Anteil an alkalihaltigen Verbindungen, insbesondere als Chloride, in Sekundärbrennstoffen höher als in konventionellen Energieträgern ist. Andererseits bilden sich in der Anlage Stoffkreisläufe aus, die zu einer Aufkonzentration der Alkalikomponenten führen [BS01]. Die Alkaliverbindungen werden im heißen Bereich der Anlage gasförmig und werden mit den Abgasströmen des Verbrennungsprozesses in kältere Ofenbereiche transportiert. Dort kommt es zu einer Kondensation und die alkalihaltigen Substanzen werden im Rohmehlstrom wieder in die heiße Zone des Ofens transportiert. Abbildung 1 zeigt diesen Kreislauf. Diese Bedingungen führen zu einem extremen Korrosionspotential in der Anlage. [ZKG14]

Die Alkalikorrosion ist in den Grundprozessen bekannt. Nach der Verdampfung der vielfältigen Alkalisalze bei hohen Temperaturen und damit der Verteilung im gesamten Ofenraum kommt es zu Feststoffreaktionen der Feuerfest- und Wärmedämmstoffe mit den Alkalioxiden unter Volumenzunahme [Sch09]. Dies führt zur Abplatzung von Material und der sukzessiven Zerstörung des Auskleidungsmaterials. Ein Beispiel zeigt Abbildung 2. In Abhängigkeit von der Alkalikonzentration ist auch die Bildung von Schmelzen durch die Flussmittelwirkung der Alkalien möglich [Bro95]. Die üblicherweise verwendeten Stahllanker auf Eisenbasis korrodieren infolge von Verzunderung (Oxidation), Verdampfung von Metallchloriden, Auflösung in Metallsulfidschmelzen oder Versprödung [BS01]. Die Korrosionssituation wird zusätzlich dadurch erschwert, dass bei der Verbrennung Abfälle mit unterschiedlichster Zusammensetzung zum Einsatz kommen und so sehr komplexe und variable Korrosionsagenzien auftreten. Des Weiteren können sowohl oxidierende als auch reduzierende Atmosphärenbedingungen vorliegen, die ebenfalls die Korrosionsprozesse beeinflussen.

Trotzdem ist die energetische Verwertung solcher brennbarer Abfälle gesamtwirtschaftlich und ökologisch sinnvoll, weil weniger fossile Brennstoffe verbraucht, entsprechend der gesetzlichen Vorschriften die CO<sub>2</sub>-Emissionen und die Brennstoffkosten gesenkt und die Deponien nicht belastet werden. Damit ist insgesamt eine hohe Ressourcen- und Energieeffizienz nachweisbar. Die Mitverbrennung von Abfall ist für die Zementindustrie eine ökonomische Notwendigkeit und in Deutschland und anderen europäischen Ländern ein generell akzeptierter Teil eines landesweiten Abfallmanagements. Aus ökonomischer Sicht ist es in diesen Ländern heute unmöglich, dass ein Zementofen ohne Substitution konventionaler fossiler Brennstoffe arbeitet. So deckt die deutsche Zementindustrie seit 2010 Jahren mehr als 60 % ihres thermischen Energiebedarfs durch die Verbrennung von Ersatzbrennstoffen [VDZ 16]; sie verbrennt etwa 3 Mio. t/a Ersatzbrennstoffe und erzeugt damit eine thermische Energie von 54 PJ/a. Dieser Anteil ist in den letzten 25 Jahren rasch gestiegen, gegenwärtig aber auf diesen Endwert eingelaufen, weil brennbarer Abfall mit insgesamt etwa 6 Mio. t/a in Deutschland vollständig erfasst und neben der Zement- und Kalkindustrie auch in Kraftwerken und anderen Industriezweigen verbrannt wird. Damit ist die deutsche Zementindustrie der weltweite Vorreiter dieser ökonomisch und ökologisch attraktiven, energetischen Abfallverwertung.

Die Beherrschung der damit verbundenen Korrosionsprobleme und somit die Verlängerung der Lebensdauer der Hochtemperaturanlagen in die Nähe der früheren Haltbarkeiten ist die Voraussetzung für eine gesamtgesellschaftlich sinnvolle, außerordentlich wirtschaftliche und umweltschutzgerechte Nutzung der Ersatzbrennstoffe in den Hochtemperaturanlagen. Für die industrielle Praxis bedeutet der erfolgreiche Abschluss des Forschungsprojektes die Vermeidung ungeplanter Stillstände und von Havarien, die Verlängerung der Laufzeiten der Hochtemperaturanlagen und die Verkürzung von Revisions- und Reparaturzeiten, nicht zuletzt auch die Einsparung von Reparaturmaterialien. Die Beherrschung der Korrosion hat also einen direkten Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit in der Zement- und Kalkindustrie, was sowohl für den Produktionsbetrieb als auch im Anlagenexport ein wesentlicher Vorteil ist.

Um diesen Herausforderungen zu begegnen wurde durch die am Projekt teilnehmenden Partner die gesamte Wertschöpfungskette abgebildet. Bezüglich der Erarbeitung wissenschaftlicher Grundlagen konzentrierte sich das Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik auf den Bereich der anorganisch-nichtmetallischen Werkstoffe. Die Arbeitsgruppe Korrosion und Oberflächen des Instituts für Werkstoffwissenschaften der TU Dresden trug eine hohe Fachkompetenz in Bezug zur Korrosion von Baustahl im Bereich der Außenkonstruktion der Anlage bei. Die anwendungsorientierte Entwicklung von Ankerstählen wurde durch das Stahlzentrum Freiberg e.V. durchgeführt. Anwendungsseitig wirkten die Firma Schöler+Bolte als Produzent von Stahlankern mit. Die Entwicklung und Produktion von Wärmedämmstoffen erfolgte durch die Firma Calsitherm. Refratechnik Cement war für die Entwicklung und Produktion von Feuerbeton und feuerfesten Steinen, für die bautechnische Umsetzung des Zustellkonzeptes in der Zementanlage und die technisch-ökonomische Bewertung

der neu entwickelten Werkstoffe zuständig. Das Zementwerk Opterra Karsdorf wirkte als Endanwender im Projekt mit und war für die Industrieerprobung der entwickelten Baustoffe unabdingbar.

Die Erforschung des komplexen Zusammenwirkens der anorganischen feuerfesten bzw. wärmedämmenden und der metallischen Einzelbauteile der Ofenwände zur Verminderung bis zur Verhinderung deren Korrosion und damit die Lebensdauererlängerung der Hochtemperaturanlagen in der Sekundärbrennstoffe verbrennenden Zement- und Kalkindustrie sind das konkrete technische und wissenschaftliche Ziel des Gesamt-Forschungsprojektes.

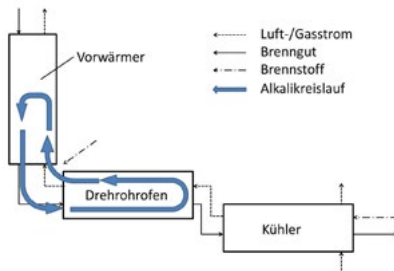


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Anlage zur Zementherstellung mit eingezeichnetem Alkalikreislauf

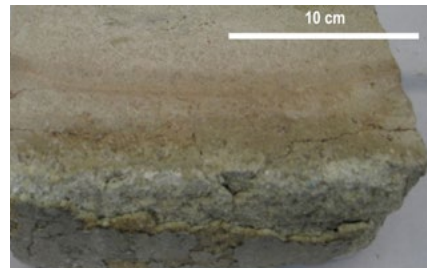


Abbildung 2: Korrodiertes Schamottestein mit Materialabplatzungen aufgrund der Alkalikorrosion

## Ausgewählte Ergebnisse

Zur Erforschung der Alkalikorrosion ist es erforderlich, geeignete Prüfmethode zur Verfügung zu haben, um die Korrosionsprozesse im Labor- und Technikumsmaßstab nachstellen zu können. Derartige Verfahren sind notwendig, um die Werkstoffe im Entwicklungsprozess im Hinblick auf die Korrosion bewerten zu können.

Im Rahmen des Projektes wurden mehrere Verfahren weiterentwickelt und etabliert, um diese Anforderung zu erfüllen. Das Grundprinzip der Prüfverfahren beruht darauf, Alkalisalze als korrosive Substanz auf das Material unter thermischer Belastung entsprechend der geplanten Anwendungstemperatur einwirken zu lassen. Eine Mischung aus gleichen Teilen von Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Kaliumkarbonat hat sich als geeignet erwiesen, die Alkalikorrosion in einem Zementofen nachzustellen.

Für die Prüfung von keramischen Materialien steht der Tablettentest zur Verfügung. Das zu prüfende Material liegt dabei aufgemahlen als Pulver vor und wird mit der Salzmischung im Masseverhältnis 70:30 gemischt. Diese Mischung wird zu einem Zylinder gepresst und bei der geplanten Anwendungstemperatur gebrannt. Im Falle von Wärmedämmstoffen wird von einer Einsatztemperatur von 1100°C ausgegangen. Nach der thermischen Behandlung wird der Prüfkörper optisch beurteilt und die Durchmesseränderung aufgenommen. Eine Dehnung weist auf die Bildung von Korrosionsphasen mit niedrigerer Dichte hin, während eine Durchmesserverringerng auf Flüssigphasensinterung in Verbindung mit der Bildung von Schmelzphasen zurückgeführt werden kann. Abbildung 3 zeigt zwei Beispiele eines beständigen und eines unbeständigen Materials nach Durchführung des Tests.

Die Prüfung von metallischen Komponenten erfolgt über den Tiegeltest. Dies können z.B. Teilstücke eines Stahlankers sein. Entsprechend Abbildung 4 wird jeweils ein Probestück in einen mit der Salzmischung gefüllten Tiegel gestellt und mit einem weiteren Tiegel abgedeckt. Es folgt eine Temperaturbehandlung bei der geplanten Einsatztemperatur. Durch das Aufschmelzen der vorgelegten Salze erfolgt im unteren Probenabschnitt ein Korrosionsangriff durch die Salzschnmelze. Im oberen Probenabschnitt findet aufgrund der Verdampfung der Salze ein Alkaliangriff über die Gasphase statt. Abbildung 5 zeigt Beispiele für einen getesteten Stahl mit unterschiedlichen Salzen als Korrosionsmedium.

Die Prüfung der keramischen und metallischen Komponenten im Verbund wird über den Gradientenofentest möglich. Dazu wird ein Ofensegment entsprechend eines realen Aufbaus aus Ofenaußenblech, Stahlanker, Wärmedämmschicht und Feuerbeton aufgebaut und in einen Rohrofen eingeschoben (Abbildung 6). In der heißen Zone des Ofens wird eine Salzmischung vorgelegt, die durch Verdampfung die korrosive Ofenatmosphäre des Zementofens darstellt. Durch den Schichtaufbau bildet sich innerhalb der Probe ein Temperaturgradient aus, der die realen Temperaturen einer Ofenwand im Zementofen widerspiegelt. Die Probe wird während des Tests zyklisch belastet. Ein Zyklus umfasst eine Aufheizzeit von 24 h, eine Haltezeit von 96 h und eine Abkühlzeit von 24 h. Anschließend erfolgt eine Feuchtelagerung bei 100 % Luftfeuchtigkeit, die den Ofenstillstand und die damit verbundene Verfügbarkeit von Wasser in der umgebenden Atmosphäre simuliert. Erfahrungsgemäß entsprechen 5 Zyklen einer Einsatzzeit von ungefähr einem Jahr. Der Gradientenofentest stellt das prüftechnische Bindeglied zwischen der Materialprüfung im Labor und dem Testeinsatz unter Industriebedingungen in der Zementanlage dar. Werkstoffe, die 10 Zyklen erfolgreich im Gradientenofen durchlaufen haben, um sicherzugehen, dass sie keine Havarien im laufenden Betrieb und damit Produktionsausfall verursachen, konnten in einem Testfeld im Zementofen des Anwendungspartners eingesetzt werden.

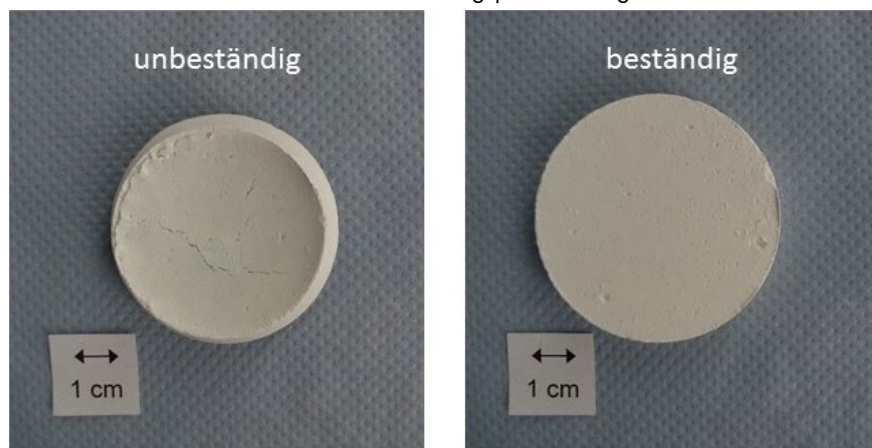


Abbildung 3: Beispiele für beständiges und unbeständiges Material nach der Prüfung im Tablettentest

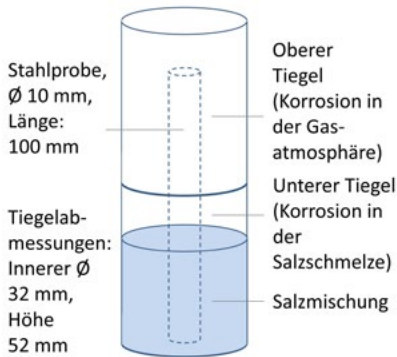


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Tiegeltests

Diese Methoden wurden intensiv angewendet, um Werkstoffe zu entwickeln, die für die beschriebenen, extremen Korrosionsbedingungen in einer mit Sekundärbrennstoffen betriebenen Zementanlage geeignet sind. Einen wichtigen Meilenstein stellten die Forschungsarbeiten zu einem alkalikorrosionsbeständigen Feuerbeton dar. Konventionelle Feuerbetonwerkstoffe reagieren mit den Alkalikomponenten in der Ofenatmosphäre. Es bilden sich Korrosionsprodukte

niedrigerer Dichte, die zu einer Volumenzunahme der Feuerbetonauskleidung führten. Dadurch kommt es zu einer Dehnung der Feuerbetonschicht. Da sie sich aufgrund der räumlichen Begrenzung des Ofens nicht seitlich dehnen kann, erfolgt eine Vorwölbung des Feuerbetons. Dies führt dazu, dass es zu einer Überlastung eines Teils der Stahlanker in der Ofenauskleidung kommt. Sind zu viele Anker betroffen, kann die gesamte Auskleidung eines großflächigen Ofenwandsegmentes abreißen. Das kann weitere Schädigungen der Anlage nach sich ziehen, beispielsweise lokale Überhitzungen, und ist mit Ausfallzeiten zur Reparatur verbunden. Im Rahmen des Projektes wurde unter Federführung des Partners Refratechnik Cement unter Anwendung der o.g. Prüfmethode ein Feuerbeton entwickelt, der mit Alkalien gewisse Reaktionen eingeht, aber diese nur mit einer minimalen Volumendehnung verbunden sind. Das wurde durch eine Anpassung und gezielte Auswahl der Grobkornfraktion und der Bindematrix erreicht. Es wurde mit Zirkon als Basismaterial gearbeitet. Abbildung 7 zeigt einen Vergleich des Feuerbetons REFRAZIRKON Z AR in der ursprünglich verfügbaren Version und in der optimierten Variante nach einer Prüfung im Gradientenofen über 10 Zyklen. Der optimierte Feuerbeton hat die Belastung in hervorragender



Abbildung 5: Stahlprüfung im Tiegeltest: Prüfung bei 1000°C bei einer Haltezeit von 15 h, von links nach rechts: neue Stahlprobe, Stahlprobe nach Prüfung ohne Salz, mit  $K_2SO_4$ ,  $K_2CO_3$ , KCl bzw. KF

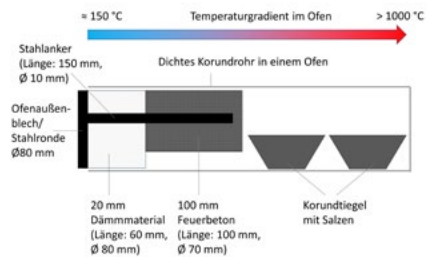


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Materialprüfung im Gradientenofen

Weise bestanden und qualifiziert sich damit für den Einbau im Testfeld im Zementofen des Projektpartners Opterra.



Abbildung 7: links: REFRAZIRCON Z AR von 2013, rechts: REFRAZIRCON Z AR von 2015  
Jeweils nach 9 Zyklen im Gradientenofen, von links nach rechts: 1050°C heiße Seite des REFRAZIRCON Z AR mit 60 bzw. 80 mm, weißer Wärmedämmstoff SILCAL 1100, dunkle Stahlronde mit einer Temperatur von 150°C.

Auf der Seite der Wärmedämmstoffe sollen als Beispiel für die Forschungsarbeit Werkstoffe vorgestellt werden, die mittels der Hydrothermaltechnologie hergestellt werden. Diese Technologie weist die Vorteile auf, dass zum einen sehr fein poröse Stoffe mit einer hohen Gesamtporosität von über 90 % hergestellt werden können, die somit exzellente Eigenschaften für die Anwendung im Bereich der Wärmedämmung aufweisen. Zum anderen ist die Werkstoffherstellung über Hydrothermalprozesse aus energetischer Sicht außerordentlich effizient und stellt somit ein geeignetes Verfahren vor dem Hintergrund steigender Anforderungen bezüglich der Ressourceneffizienz dar. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden verschiedene Ansatzpunkte hydrothermal hergestellter Werkstoffe verfolgt.

Einen ersten Schwerpunkt stellte die Untersuchung von Materialien auf Kalziumsilikatbasis unter Alkalibelastung dar. Die Werkstoffe Silcal 1100 und Microcal des Projektpartners Calsitherm wurden im Labormaßstab im Kontakt mit den Prüfsalzen, aber auch im Kontakt mit realen Alkalistäuben getestet. Anschließend erfolgte ein Langzeittest im Gradientenofen über 10 Wochen. Bis zu den in der Praxis üblichen Anwendungstemperaturen von 1000°C konnte keine Zerstörung durch Korrosion festgestellt werden. Damit war der Einsatz im Testfeld in der Zementanlage des Projektpartners Opterra gerechtfertigt. Abbildung 8 zeigt die Wärmedämmschicht aus Silcal 1100 zwischen den Stahllankern nach dem Einbau bevor die Feuerbetonschicht aufgebracht wurde. Abbildung 9 illustriert den Zustand nach zweijähriger Laufzeit. Die Auskleidung befand sich in der Einlaufkammer des Zementofens. Die anschließenden post-mortem-Untersuchungen zeigten, dass der Kalziumsilikat-Werkstoff nicht zerstört worden war. Er wies nach wie vor sein typisches hochporöses Gefüge auf, obwohl Salzeinlagerungen auftraten und teilweise Phasenumwandlungen durch die Temperatur- und Salzbelastung stattfanden. Dies hatte keine Auswirkungen auf das Volumen und die Porosität des Materials, so dass weder Rissbildung noch eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit festgestellt wurden. Das Material hat also seine Funktion als Hochtemperatur-Wärmedämmstoff weiterhin erfüllt und ist somit für den Einsatz unter Alkalibelastung im Wärmedämmbereich geeignet.



Abbildung 8: SILCAL 1100-Wärmedämmung mit Stahlankern nach dem Einbau im Testfeld (noch ohne Feuerbetonschicht), Stahlanker mit Ankerschutzhülsen umhüllt.



Abbildung 9: Querschnitt der Einlaufkammerwand nach zweijähriger Laufzeit, von links nach rechts (heiß nach kalt): brauner Feuerbeton, weiße SILCAL 1100-Wärmedämmschicht, dunkelbraune Ofenaußen-Blechwand mit angeschweißten Stahlankern

Einen zweiten Schwerpunkt im Bereich der hydrothermal hergestellten Werkstoffe bildeten Materialien auf Basis der Zusammensetzung von Korrosionsprodukten, die unter Alkalibelastung auftreten. Phasen, die sich infolge der Alkalikorrosion bei Einsatztemperatur bilden, sind stabil unter diesen Bedingungen. Diese Phasen weisen teilweise sehr hohe Schmelztemperaturen auf, so dass sie für Hochtemperaturanwendungen interessante Materialien darstellen. Beispiele dafür stellen Alkalialuminate und Kaliumalumosilikate, wie z.B. Kaliophililit ( $\text{KAlSiO}_4$ ), mit einer Schmelztemperatur oberhalb von  $1500^\circ\text{C}$  dar. Derartige Materialien wurden hydrothermal als Beta-Calutherm [Hö107] unter Federführung des Projektpartners Calsitherm und Kaliophililit-basiertes Material [BA13] am Institut für Keramik, Glas-, und Baustofftechnik der TU Freiberg synthetisiert. Diese Werkstoffe wurden im Labormaßstab erfolgreich auf Alkalikorrosion getestet. Nach der Prüfung im Gradientenofen erfolgte der Einsatz unter Industriebedingungen beim Projektpartner Opterra. Die Materialien wurden in verschiedenen Formen von Ankerschutzhülsen eingebaut (siehe beispielhaft Abbildung 8). Beide Werkstoffe zeigten ein exzellentes Verhalten im Industrietest. Die Materialien waren volumenstabil und Änderungen in der Phasenzusammensetzung wirkten sich nicht negativ auf ihre Funktion aus, so dass sie eine längere Haltbarkeit unter Alkalibelastung aufwiesen. Damit steht in Form von Beta-Calutherm ein Wärmedämmstoff für Spezialanwendungen mit einer Einsatztemperatur bis zu  $1500^\circ\text{C}$  unter Alkalibelastung zur Verfügung. Für Werkstoffe auf Basis von Kaliophililit konnte gezeigt werden, dass diese synthetisiert werden können, und diese Stoffgruppe ein innovatives Material für Wärmedämmmanwendungen unter alkalikorrosiven Bedingungen darstellt.

## Zusammenfassung

Die zunehmende Verwendung von Sekundärbrennstoffen in der Zementindustrie stellt hohe Anforderungen an die Feuerfestauskleidung der Anlagen, da die veränderte



Brennstoffsituation ein enormes Korrosionspotential durch Alkalien mit sich bringt. Das führt zu einer Verringerung der Haltbarkeit der Auskleidung von einem Zeitraum von Jahren in einen Bereich von unter einem Jahr. Das vorgestellte Projekt erforschte die Einzelkomponenten Ofenaußenblech, Stahlanker, Wärmedämmung und Feuerbeton als gesamtes System, da nur ein in allen Bereichen verbessertes Auskleidungssystem diesen neuen Anforderungen gerecht werden kann. Diese Aufgabe wurde durch die beteiligten Partner seitens der Forschung und seitens der Anwender bearbeitet, indem die gesamte Wertschöpfungskette von den Herstellern der einzelnen Komponenten, über die Anlagenprojektierung bis hin zum Endanwender abgebildet war. Damit konnte zu Projektende ein Auskleidungssystem zur Verfügung gestellt werden, das eine Laufzeit von mindestens 3 Jahren gewährleistet. Neben den dargelegten keramischen Materialien wurde es durch Anker mit optimierter Stahlzusammensetzung komplettiert.

## Danksagung

Das Projekt wurde dankenswerterweise durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen der Förderinitiative MatRessource unter dem Kennzeichen O3X3590 gefördert.

## Literatur:

- [BA13] Brachhold, N., Aneziris, C.G.: Porous materials for alkali contaminated environments, Journal of the European Ceramic Society 2013, 33(10), pp. 2013-2021.
- [Bro95] Brown, J. J. j.: The Use of Phase Diagrams to Predict Alkali Corrosion of Ceramics. In: Alper, A. M. (Hrsg.): Phase diagrams in advanced ceramics. San Diego, CA, USA : Academic Press, 1995, S. 43-84.
- [BS01] Bartha, P. ; Södje, J: Degradation of Refractories in Cement Rotary Kilns. In: CN Refractories 5 (2001), Nr. Special Issue, S. 62-71.
- [CEM17] CEMBUREAU – The European Cement Association: World Statistical Review 2004 – 2014.
- [Höl07] Hölscher, T., Schlegel, E.: A new approach for an alkali resistant thermal insulation material, United European Refractories meet the World: UNITECR 2007 – Unified Int. Tech. Conf. on Refractories; 10th Biennial Worldwide Congress, Proc.; in conj. with the 50th Int. Colloquium on Refractories pp. 121-124.
- [Sch09] Schlegel, E.: Evaluation of phase diagrams regarding alkali corrosion resistance of refractory construction materials, part 1: Auswertung von Phasendiagrammen hinsichtlich der Alkalikorrosionsbeständigkeit feuerfester Baustoffe, Teil 1. In: Keramische Zeitschrift 61 (2009), Nr. 2-3, S. 94-97.
- [VDZ16] Verein Deutscher Zementwerke vdz e.V.: Umweltdaten der Zementindustrie, Ausgaben 2010 bis 2016.
- [Ref12] REFRA-Kolloquium 2012, ZKG Internat. 65(2012)8, S. 26-34
- [ZKG14] Zusammenstellung mehrerer Artikel in: SPECIAL „Alternative Fuels and Raw Materials“
  - Part 1: ZKG Internat. 67(2014)4, S. 36-71
  - Part 2: ZKG Internat. 67(2014)5, S. 48-71
  - Part 3: ZKG Internat. 67(2014)6, S. 43-71
  - Part 4: ZKG Internat. 67(2014)7/8, S. 49-71
  - Part 5: ZKG Internat. 67(2014)9, S. 59-80
  - Part 6: ZKG Internat. 67(2014)11, S. 68-72

# Charakterisierung von Oberflächen und Oberflächenprozessen bei hohen Temperaturen mittels Hochtemperatur-Raster-Sonden-Mikroskopie (HT-SPM)

Dr. rer. nat. Jürgen Seidel (Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie)  
Prof. Dr. rer. nat. Florian Mertens (Direktor des Instituts für Physikalische Chemie)

## 1. Einordnung in die Forschungsprogrammatik des Zentrums für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung (ZeHS)

Seit der Vorstellung der Raster-Tunnel-Mikroskopie im Jahr 1981 haben sich Methoden der Raster-Sonden-Mikroskopie (engl. Scanning-Probe-Microscopy) zur lokal hochauflösenden, bis hin zur atomaren Auflösung, Untersuchung von Festkörperoberflächen rasant entwickelt und sind aus der modernen Grundlagen- als auch angewandten Forschung nicht mehr wegzudenken. Daher war es folgerichtig, im Konzept des ZeHS an der TU Bergakademie Freiberg ein entsprechendes Großgerät zu beantragen, das dann auch im Ergebnis des Begutachtungsprozesses vom Wissenschaftsrat empfohlen wurde.

Das beantragte Hochtemperatur-SPM dient der Untersuchung von Morphologie-verändernden Prozessen auf meso- und mikroskopischer Ebene unter kontrollierter Atmosphäre sowie prozessnahen Bedingungen (Normaldruck, hohe Temperaturen). Das Gerät soll die in-situ-Beobachtung von Sinterungsprozessen, Segregationsprozessen, Korngrenzenwanderungen, Zersetzung von Oberflächenbelegungen (Präkursoren) oder die selektive Verdampfung von Komponenten im Falle von Mischphasen sowie die Bestimmung der entsprechenden Kinetiken ermöglichen. Dabei sollen nicht nur topologische Änderungen sondern auch elektrische und magnetische Eigenschaftsänderungen mit höchstmöglicher örtlicher Auflösung erfasst werden. Der geplante Einsatz des Gerätes bei Temperaturen bis zu 800°C und insbesondere bei Normaldruck stellt dabei eine besondere wissenschaftliche und technische Herausforderung für Hersteller sowie Anwender dar. Aufgrund der notwendigen Temperaturisolation der Bauteile und ihres Korrosionsschutzes unter einer kontrollierten sowie variablen Gasatmosphäre bei Normaldruck, ist eine spezielle Konstruktion von Ofen, Scanner und Detektor erforderlich, die von den meisten kommerziellen Herstellern nicht angeboten wird. Eine atomare Auflösung ist unter diesen Bedingungen gegenwärtig noch nicht erreichbar. Darüber hinaus soll das zu beschaffende Gerät auch eine große Zahl an SPM-Modi (contact-tapping-, force-, EFM, KPFM, MFM, STS), unterstützen, um die ganze Breite der Anforderungen des ZeHS abdecken zu können. Im Zusammenhang damit muss das Gerät aber auch den problemlosen und relativ häufigen Wechsel der Funktionen zulassen, so dass eine einfache Bedienbarkeit/Umstellung bei vielen Nutzern gewährleistet ist. Das ZeHS bietet ideale Rahmenbedingungen für die breite Anwendung, Auslastung und methodische Weiterentwicklung dieser innovativen Messtechnik. Die Integration des Hochtemperatur-SPM in die Koordinationsstelle „Materialien und Eigenschaften“ schafft dafür alle Voraussetzungen.

## 2. Geplante Forschungsprojekte unter Nutzung des Hochtemperatur-SPM

Innerhalb der Schwerpunkte, metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs), katalytische Hydrierung und Abscheideprozesse bei BNH- und AlNH-Verbindungen sowie katalytische CO<sub>2</sub> Hydrierung, an denen im Institut für Physikalische Chemie gearbeitet wird und die auch in das Forschungskonzept des ZeHS eingebracht wurden, besteht in vielfältiger Weise die Notwendigkeit der quantitativen Erfassung und Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften im Nano- und Mikrobereich auch bei hohen Temperaturen. Mit der mittlerweile im Institut erarbeiteten Kompetenz bei der Anwendung von SPM-Methoden im Normaltemperaturbereich hat sich auch die Beantragung des Hochtemperatur-SPM als folgerichtig erwiesen.

### **Bor-Stickstoff Wasserstoff- und Aluminium-Stickstoff-Verbindungen als Präkursoren für modifizierte BN- und AlN-Schichten**

Aufgrund der erfolgreichen Entwicklungslinie, einerseits energieeffizient Bornitrit zu Borazan- (BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>) und Borazan-Derivaten umsetzen zu können, besteht andererseits in unserer Arbeitsgruppe ein starkes Interesse an der Weiternutzung von Borazanderivaten. Hierbei sind Untersuchungen zur Eignung dieser Verbindungen als Präkursoren für die Hochtemperaturabscheidung modifizierter hexagonaler BN-Beschichtungen geplant. Die potentiellen Anwendungen reichen hierbei von der Oberflächenmodifikation zur Erhöhung der thermischen Beständigkeit von Oberflächen, zur Verbesserung ihrer Wärmeleitfähigkeit und zum Aufwachsen von thermisch beständigen porösen Beschichtungen bis hin zu BN-Beschichtungen als potentielle Präkursoren für UV-Leuchtdioden Halbleitermaterialien. Ziel des geplanten Projektes ist es, die Steuerung der Morphologie durch Variation der Amin-Komponente zu erreichen. Für die Charakterisierung der Schichten unter realen Einsatzbedingungen (hohe Temperatur, Gasatmosphäre) ist eine laterale Auflösung bis an den sub-Mikrometer-Bereich gewünscht, was durch das angestrebte Gerät über die AFM- aber insbesondere auch über die STM-Funktion erreicht werden soll. Eine besonders interessante Fragestellung ergibt sich aus der vorhersehbaren Möglichkeit der Bildung von Heterostrukturen, wenn z.B. mit organischen Resten modifizierte Borazan-Derivate nicht direkt auf eisenbasierten Metallsubstraten, sondern auf reinen BN-Schichten aufwachsen. In Bezug auf diese Systeme kann vermutet werden, dass so organisch modifizierte Oberflächen erhalten werden können, deren organische Komponente bis zu hohen Temperaturen stabil bleibt. Von besonderem Interesse hierbei wäre, wenn ein geordneter Übergang von einer reinen BN-Beschichtung zu einer organisch modifizierten, geordneten Oberfläche erfolgen könnte. Das vorgestellte Konzept soll analog auf Aluminiumnitrid-Beschichtungen übertragen werden.

### **Katalytische und elektrokatalytische CO<sub>2</sub>-Hydrierung**

Eine der jüngsten Forschungsaktivitäten der Arbeitsgruppe Mertens konzentriert sich auf die katalytische Hydrierung von CO<sub>2</sub> direkt aus Absorptionslösungen (Alkohollaminen) zu Energiespeicherungszwecken. Ein Forschungsprojekt zielt auf die Optimie-

rung eines Ni-haltigen Katalysatorsystems für die Hydrierung der Amin-CO<sub>2</sub>-Addukte in der Flüssigphase zu vorwiegend Methanol. Es ist bekannt, dass die katalytische Aktivität des Nickels wesentlich durch den Reduktionsprozess des NiO im Precursor mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen > 500°C bestimmt wird. Das beantragte Hochtemperatur-AFM/STM würde die in situ Verfolgung der Reduktion hinsichtlich topologischer Auswirkungen (Korngrenzen, Porosität) als auch hinsichtlich der lokalen Ni-Verteilung mittels Leitfähigkeits-Imaging ermöglichen, da sich die elektrische Leitfähigkeit von Ni/NiO und Trägermaterial unterscheidet. Entsprechende zeitabhängige Messungen würden auch wertvolle Informationen zur Kinetik der Reduktion liefern. Insgesamt werden wichtige Informationen für die effiziente Katalysatoroptimierung erwartet.

Aufgrund der von uns bereits nachgewiesenen Protonenleitfähigkeit der Aminsyste-  
me ist hierzu die elektrochemische Hydrierung durch oberflächenbehandelte Elektroden geplant. AFM-basierte Messungen sind hierbei in Bezug auf die Abscheidung von Katalysatormaterial bzw. auf die gezielt reaktive Umwandlung von Legierungen zu katalytisch wirksamen Elektroden geplant. Potentiell besteht die Möglichkeit, katalytisch wirksame Elektroden reaktiv aus Legierungen durch gezielte Behandlung mit Sauerstoff und Wasserstoff herzustellen. Als Beispiel sei hier der Methanol-Katalysator auf CuZnO-Basis erwähnt. Es sollte möglich sein, katalytisch wirksame Elektroden direkt aus Messinglegierungen durch gezielte Oxidations- und Reduktionszyklen bei höheren Temperaturen herzustellen. Die Option der lokal aufgelösten elektrischen Leitfähigkeits- und Wärmeleitfähigkeitsmessung in situ mit dem HT-SPM stellt hierbei eine attraktive Möglichkeit dar, die oxidischen von den metallischen Phasen zu unterscheiden.

In-situ Beobachtungen der Veränderungen der Elektroden durch den Betrieb in einer elektrochemischen Zelle mit dem bereits verfügbaren AFM von Park, sollten Rückschlüsse, inwieweit beispielsweise der Hauptumsatz an Korngrenzen erfolgt, gestatten. Besonders aussagekräftig sollten hierbei lokal aufgelöste Messungen der elektrokatalytischen Aktivität sein, wenn die AFM Spitze als Referenz- oder direkt als Gegenelektrode eingesetzt wird. Beide SPM-Methoden würden sich hierbei hervorragend ergänzen.

## **Erzeugung, Charakterisierung und Anwendung von MOF-Schichten**

Die Erzeugung von MOF-Schichten zur Verwendung in der Chromatographie hat sich zu einer zentralen Forschungsaktivität entwickelt, die wir im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1362 bearbeitet haben. Hierbei galt es nach verschiedenen Verfahren dünne MOF-Schichten auf unterschiedlichen Substraten aufzuwachsen zu lassen und durch Steuerung der chemischen Parameter variierende Oberflächenmorphologien zu realisieren. Als weitere Arbeitsrichtung hat sich die Entwicklung leitfähiger MOF-Schichten für sensorische Anwendungen entwickelt. Basierend auf den Erfahrungen aus beiden Arbeitsrichtungen soll die thermische Zersetzung von MOF-Schichten mit dem Ziel der Herstellung von designten hochaktiven Katalysato-

ren in Angriff genommen werden. Die MOF-Schichten erscheinen als Quelle maßgeschneiderter Metallzentren als aussichtsreiche Präkursoren für die gezielte Herstellung von katalytisch aktiven Zentren. Die thermische Zersetzung der MOF-Schichten bietet ein breites Anwendungsfeld für den Einsatz der HT-SPM. So kann in Abhängigkeit von der Temperatur und der eingesetzten Gasphase die Entstehung von Metallzentren topologisch (Clustergröße und -verteilung) aber auch bezüglich weiterer Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit, Oberflächenladung, magnetische Eigenschaften) mit hoher lokaler Auflösung untersucht werden.

### **Zusammenarbeit innerhalb des Kompetenzzentrums HT-Materialien**

Die AG Mertens stellt für Projekte innerhalb des ZeHS Messmöglichkeiten und Know-how für die ortsaufgelöste Charakterisierung von Materialoberflächen im Mikro- und Submikrometer-Bereich bei hohen Temperaturen bereit. Die zu untersuchenden Materialien umfassen z.B. Katalysatoren, Sensormaterialien, metallische und nichtmetallische Werkstoffe funktionale Beschichtungen etc. Das Gerät soll die in-situ-Beobachtung von Sinterungsprozessen, Segregationsprozessen, Korngrenzenwanderungen, Zersetzung von Oberflächenbelegungen (Präkursoren), Korrosionsvorgängen oder die selektive Verdampfung von Komponenten im Falle von Mischphasen sowie die Bestimmung der entsprechenden Kinetiken unter anwendungsnahen Bedingungen ermöglichen. Dabei sollen nicht nur topologische Änderungen sondern auch elektrische und magnetische Eigenschaftsänderungen mit höchstmöglicher örtlicher Auflösung erfasst werden.

Ein weiteres Vorhaben der AG Mertens innerhalb des ZeHS zielt auf eine methodische Weiterentwicklung der HT-SPM basierend auf einer ausführlichen Evaluierung des zu beschaffenden Gerätes. Die HT-SPM unter kontrollierter Atmosphäre bei Normaldruck stellt gerätetechnisch eine große Herausforderung dar und befindet sich daher noch in ständiger Weiterentwicklung. Aus diesem Grund ist der Antragsteller der Überzeugung, dass die Ansiedlung des beantragten Gerätes in einem neuen Forschungsbau bzw. -zentrum beste Voraussetzungen für Betrieb und Weiterentwicklung bietet. Die interdisziplinäre Zusammenarbeit von Chemikern, Physikern, Werkstoffwissenschaftlern, Verfahrenstechnikern und Informatikern konzentriert die benötigten Kompetenzen, um innovative Lösungen für einige der derzeit noch vorhandenen „Schwachstellen“ der Methode zu finden. Ein generelles Problem stellt die thermische Drift der Piezo-Scanner dar, die durch Verwendung neuer Materialien an zu lokalisierenden kritischen Stellen verbessert werden soll. Ein weiteres Ziel besteht in der Optimierung von entsprechenden Korrekturverfahren in der Gerätesoftware. Dies soll vor allem durch die Modellierung der Wärmeflüsse und Temperaturverteilung erfolgen. Ein weiteres Problem das adressiert werden soll ist die Herstellung und der Test geeigneter Hochtemperatur-Cantilever, die sowohl apparative (Resonanzfrequenz, Spitzenradius) als auch Anforderungen an die chemische Resistenz gegenüber der Gasatmosphäre erfüllen.

# Außergewöhnliche Materialeigenschaften durch Spark Plasma Sintering / Field Assisted Sintering Technology

Prof. Dr.-Ing. L. Krüger (Professur für Werkstoffprüfung und Bauteilfestigkeit am Institut für Werkstofftechnik)  
Dr.-Ing. Sabine Decker (Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkstofftechnik)

## Einleitung

Seit ca. 1995 steigt das Forschungsinteresse an der Spark Plasma Sinter (SPS)-Technologie stetig an – aus einem guten Grund. Mit dieser Technologie lassen sich Materialien mit außergewöhnlichen Eigenschaften pulvermetallurgisch herstellen, welche mit herkömmlichen Methoden nicht erzeugt werden können. Doch worum handelt es sich bei der SPS-Technologie? Genaugenommen gehört die SPS-Technologie zu den Heißpressverfahren. Das bedeutet, dass das zu sinternde Pulver in eine Matrize gefüllt und während der Sinterung durch zwei Stempel uniaxial verpresst wird. Der Unterschied zum Heißpressen besteht darin, dass die Sintertemperatur direkt im elektrisch leitfähigen Sintergut generiert wird, indem elektrischer Strom durch das Sintergut und/oder die umgebende Matrize geleitet wird. Durch den elektrischen Widerstand des Pulvers entsteht die Wärme, welche für den Sintervorgang genutzt werden kann. Gerade zu Beginn der Sinterung bestehen die Grenzflächen der benachbarten Pulverpartikel aus wenigen Kontaktpunkten. An diesen ist der elektrische Widerstand besonders hoch und somit auch die Wärmeentwicklung. Damit entsteht die Temperatur genau an den Stellen, wo sie benötigt wird. Dementsprechend wird der zeitintensive Prozess der Wärmeleitung nur in reduziertem Maße benötigt und es lassen sich Aufheizraten bis zu 1000 K/min realisieren. Die Schwindung läuft beschleunigt ab und oftmals sind für das Erreichen einer vollständigen Verdichtung Haltezeiten von nur wenigen Minuten notwendig. In vielen SPS-Anlagen erfolgt die Temperaturregelung über ein Pyrometer, welches axial die Temperatur in einer Bohrung im Stempel, nur wenige Millimeter vom Pulver entfernt, misst (Abbildung 1).

Unter den Wissenschaftlern gibt es diverse Überlegungen welche Effekte aufgrund des elektrischen Stromflusses während der Sinterung wirken und die Sinterung beeinflussen könnten. Allerdings gestaltet sich der Nachweis vieler dieser angenommenen Effekte schwierig. So sind auch die Effekte, welche der SPS-Technologie ihren Namen gaben – nämlich das Auftreten von Funken sowie das Entstehen eines Plasmas während der Sinterung – umstritten. Der Name „Field

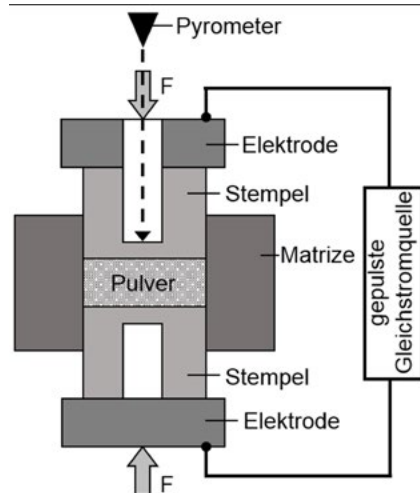


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der SPS-Anlage.

Assisted Sintering Technology (FAST)“ ist korrekter, doch ist SPS die Bezeichnung, welche am häufigsten verwendet wird. Abgesehen davon, dass nicht vollständig geklärt ist, welche Effekte neben den Üblichen – wie Diffusions- und Kriechprozessen – zu der rasanten Verdichtung führen, ist unumstritten, dass sich mit dieser Sinter-technologie Materialien ohne die Zugabe von Sinterhilfsmitteln innerhalb kürzester Zeit verdichten lassen. Aufgrund der Kürze der Zeit laufen Diffusionsprozesse, welche zum Beispiel ein Lösen von Phasen ineinander sowie Kornwachstum bewirken würden, nur in stark reduziertem Maße ab. Somit lassen sich Materialien mit außergewöhnlichen Mikrostrukturen generieren. Das Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Bergakademie Freiberg verfügt seit einigen Jahren über eine Spark Plasma Sinter-Anlage HP D 25 (FCT Systeme GmbH/Rauenstein), welche auch durch die Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Krüger seit 2009 intensiv für Forschungszwecke genutzt wird. Im Folgenden werden ausgewählte Forschungsergebnisse dieser Arbeitsgruppe vorgestellt.

### Hochfeste Materialien

Eine große Bandbreite an Materialien wurde bereits erfolgreich mit der SPS-Technologie synthetisiert. Im Bereich der Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen lagen Werkstoffe auf Titanbasis im Fokus der Forschungstätigkeit. So konnte insitu ein Verbundwerkstoff bestehend aus Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr (Ti-5553) als Matrix und TiC sowie TiB als Verstärkungsphasen mittels SPS entwickelt werden. Hierzu wurde Ti-5553 mit  $B_4C$  gemischt und anschließend gesintert. Während des SPS-Prozesses reagierte das  $B_4C$  mit dem Titan zu TiC und TiB (Abbildung 2a). Durch diese insitu-Reaktion verfügt der Verbundwerkstoff über eine sehr gute Grenzflächenfestigkeit zwischen der Matrix und den Verstärkungsphasen. Aufgrund der Reaktion des Titans mit dem Borcarbid verarmte die Matrix in einigen Bereichen der Mikrostruktur an Titan und es bildete sich lokal die  $\alpha$ -Phase. Generell war die Mikrostruktur des Verbundwerkstoffes sehr feingliedrig und der Verbundwerkstoff wies eine hohe Festigkeit, eine hohe Härte und einen deutlich gesteigerten E-Modul auf [1].

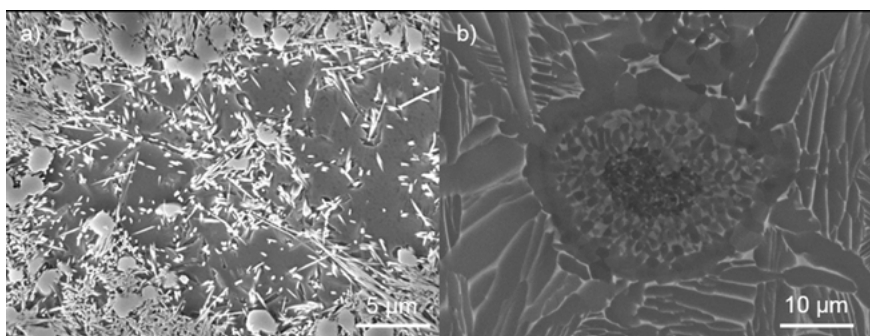


Abbildung 2: Titanmatrixverbundwerkstoffe: a) Ti-5553+TiC+TiB; b) TiAl-Partikel eingebettet in Ti-6242-Matrix.

Für den Einsatz in Turbinen konnte die Warmfestigkeit von weiteren Titanlegierungen wie der Titanlegierung Ti-6Al-4V (Ti-64) und der Titanlegierung Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti-6242) durch die Zugabe von TiAl als Verstärkungsphase und die Sinterung mittels SPS deutlich angehoben werden. Obwohl es zu einer starken Interdiffusion zwischen Matrix und Verstärkungsphase kam, ließ sich über den SPS-Prozess steuern, ob sich die TiAl-Phase auflöst oder bestehen bleibt (Abbildung 2b). Generell konnte das Wachstum der Lamellenpakete deutlich durch den SPS-Prozess reduziert werden [2,3].

Für die Anwendung in Bohrköpfen wurden mittels der SPS-Technologie Hartmetalleinsätze mit optimierten Eigenschaften synthetisiert. So war es möglich, dichte Hartmetallkörper auf Basis von WC-Co mit einer Kristallitgröße von 160 nm durch eine akribische Abstimmung der Parameter mittels SPS-Technologie zu generieren. Dies gelang ohne die Zugabe von Sinterhilfsmitteln wie zum Beispiel VC oder  $Zr_3C_2$ , welche gewöhnlich notwendig sind. Aufgrund der Dichtheit der WC-Co-Körper sowie der feinen WC-Körner, zeigten die WC-Co-Körper eine hohe Härte und Bruchzähigkeit [4]. Weiterhin gelang es, nanokristallines WC-MgO mit variierenden MgO-Gehalten mittels der SPS-Technologie zu sintern, wobei die Härte dieser Volumenhartstoffe höher als die der heißgepressten Varianten lag [5].

In der spanenden Materialbearbeitung werden oft Werkzeuge mit TiN-AlN-Überzügen verwendet. Diese weisen eine extrem hohe Härte auf, welche unter anderem auf die metastabile fcc-(Ti,Al)N-Phase zurückzuführen ist. Allerdings neigen diese Überzüge zum Absplittern, wodurch die Werkzeuge schnell verschleifen. Durch die Kombination des mechanischen Legierens von TiN mit AlN und dem anschließenden Sintern mittels der SPS-Technologie ist es erstmals gelungen nahezu dichte Kompaktproben herzustellen, wobei diese tatsächlich die metastabile fcc-(Ti,Al)N-Phase aufwiesen [6]. Andere Technologien sind für die Herstellung ungeeignet, da aufgrund der längeren Haltezeiten bei hohen Temperaturen die metastabile fcc-(Ti,Al)N-Phase nicht erhalten werden kann [6].

Im Teilprojekt A6 des Sonderforschungsbereiches 799 wird die Synthese von TRIP-Matrix-Compositen, welche mit MgO-teilstabilisiertem  $ZrO_2$  (Mg-PSZ) verstärkt sind, erforscht. Beide Verbundwerkstoffkomponenten haben die Möglichkeit, durch eine Phasenumwandlung auf Belastung zu reagieren. Das Mg-PSZ weist je nach Stabilisatorgehalt die monokline, die tetragonale und die kubische Phase auf. Wirkt auf die tetragonale Phase eine ausreichend hohe Spannung, so kann diese in die monokline Phase umwandeln. Diese Phasenumwandlung geht mit einer Volumenexpansion einher und wird zur Steigerung der Festigkeit und Zähigkeit genutzt. Der TRIP-Stahl liegt als metastabiler Austenit vor und hat die Möglichkeit, auf Verformung mit einer Phasenumwandlung zu Martensit zu reagieren. Mit zunehmender Verformung steigt der Martensitanteil im Material und verfestigt dieses. Durch die Kombination des TRIP-Stahls mit dem Mg-PSZ und der damit verknüpften spannungsinduzierten sowie verformungsinduzierten Phasenumwandlung ist es möglich, einen sehr festen, zähen und verformbaren Verbundwerkstoff zu erhalten. Eine Voraussetzung dafür ist,



dass beide Verbundwerkstoffkomponenten nach der Sinterung noch umwandlungsfähig sind. Gerade die Magnesium-Ionen des Mg-PSZs neigen dazu, während der Sinterung in die Stahlmatrix zu diffundieren, sodass die kubische und die tetragonale Phase destabilisiert werden und in die monokline Phase umwandeln. Durch die Nutzung der SPS-Technologie und der damit einhergehenden sehr kurzen Haltezeit ist die Zeit für die Diffusion ebenfalls sehr kurz. Dadurch läuft die Destabilisation nur sehr eingeschränkt ab und beide Verbundwerkstoffkomponenten können nach der Sinterung unter Belastung eine Phasenumwandlung durchlaufen [7]. Diese Phasenumwandlungen führen nachweislich zu einer Steigerung der Festigkeit [8]. Weiterhin ist die Stahlmatrix dieser Verbundwerkstoffe sehr feinkörnig, was ebenfalls zu der Steigerung der Festigkeit beiträgt (Abbildung 3a) [9]. Aufgrund der Wärmegenerierung direkt im Sintergut oder am Sintergut in der Matrize besteht die Möglichkeit, über die geometrische Veränderung des Sinteraufbaus sowie über die Variation der Leitfähigkeit Temperaturgradienten während des SPS-Prozesses zu generieren. Dadurch lassen sich mit der SPS-Technologie Gradientenwerkstoffe sintern (Abbildung 3b) [10].

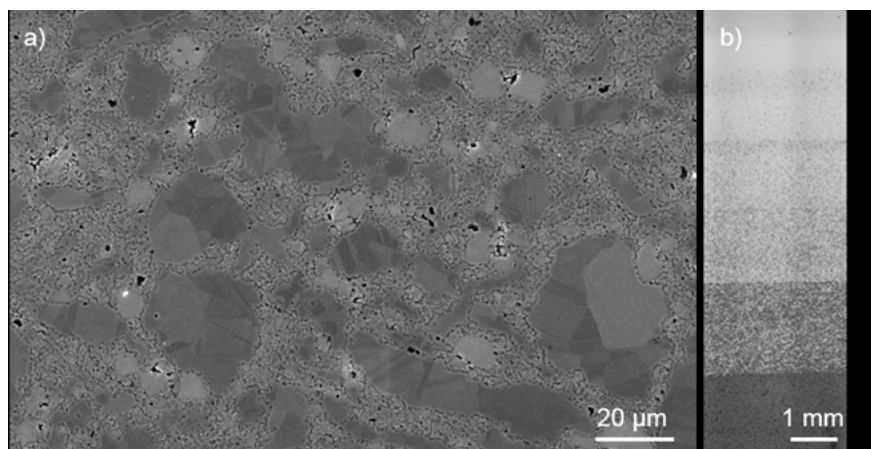


Abbildung 3: Mg-PSZ-verstärkter TRIP-Stahl: a) 40 Vol.% Mg-PSZ; b) Gradientenwerkstoff mit 100 Vol.% TRIP-Stahl oben und 100 Vol.% Mg-PSZ unten.

Weiterhin konnten Verbundwerkstoffe auf Basis von TRIP-Stahl, Mg-PSZ und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Stauchgrenze von 1600 MPa mittels SPS-Technologie entwickelt werden. Trotz der hohen Festigkeit ließen diese Materialien eine Verformung von bis zu 40 % zu [11].

Die SPS-Technologie eignet sich nicht nur zum Sintern von Pulvern sondern auch zum Fügen verschiedener Materialpaarungen. So konnte eine reine Scheibe aus (3Y)-TZP (3 mol.% yttria-stabilized zirconia) mit einer Scheibe bestehend aus TRIP-Stahl, (3Y)-TZP und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels SPS verbunden werden. Durch den Fügevorgang entstanden keine Fehlstellen wie zum Beispiel Risse oder Anbindungsfehler im Material [12].

## Forschungsvorhaben unter dem Dach des ZeHS

Die SPS-Technologie bietet herausragende Möglichkeiten für die Materialentwicklung. Allerdings limitiert die Anlagentechnik die Durchführbarkeit einiger Forschungsvorhaben. Die vorhandene SPS HP D 25 ist für kleine Probenquerschnitte konzipiert und lässt zum Beispiel die Sinterung von Proben mit einem maximalen Durchmesser von 80 mm bei einer Höhe von ca. 12 mm zu. Dadurch können nur kleine Probengeometrien aus diesem Rohling für die mechanische Charakterisierung gefertigt werden. Somit ist die mechanische Prüfung nur in begrenztem Maße möglich. Weiterhin ist die elektrische Leistung der Anlage beim Sintern begrenzend, sodass große Probenquerschnitte nur mit Heizraten von max. 50 K/min aufgeheizt werden können und die maximal erreichbaren Temperaturen weit unter 2000°C liegen. Auch in Bezug auf die aufbringbare Last ist die Anlage so limitiert, dass die größten Proben mit maximal 49 MPa Druckschwerlast verpresst werden können.

Um die Möglichkeiten der Sinterung mittels SPS zu erweitern, wird derzeit eine SPS-Anlage beantragt, welche für die Sinterung größerer Probenquerschnitte ausgelegt ist. Diese Anlage wird Teil des ZeHS sein und ermöglicht die Generierung von Probenquerschnitten von bis zu 150 mm. Die maximal aufbringbare Last der Anlage liegt bei 600 kN und die Maximaltemperatur bei 2200°C. Allerdings handelt es sich bei der beantragten Anlage nicht um eine reine SPS-Anlage sondern um eine Hybrid-SPS-Anlage. Das bedeutet, dass die Matritze, in welcher sich das Sintergut befindet, zusätzlich von einer Spule umgeben ist. Dadurch kann das Sintergut neben der Widerstandserwärmung auch induktiv von außen erwärmt werden. Diese zusätzliche Erwärmung von außen ist für die Sinterung großer Querschnitte sinnvoll, da hier häufig horizontale Temperaturgradienten auftreten. Weiterhin verfügt die beantragte Hybrid-SPS-Anlage über eine sogenannte „Flash-Einrichtung“. Durch diese Einrichtung können 180 V bei der Sinterung zugeschaltet werden. Dadurch ist es möglich, die vollständige Verdichtung von Materialien innerhalb weniger Sekunden zu erreichen und die Diffusion weiter zu unterbinden. Für die Verdichtung von keramischen Pulvern wurde die Flash-Sinterung schon erfolgreich durch diverse Wissenschaftler genutzt [13–15]. Unter Nutzung der Flash-Einrichtung sowie der Kombination aus Widerstandserwärmung und induktiver Erwärmung sollen mit der beantragten Hybrid-SPS-Anlage keramikreiche Verbundwerkstoffe entwickelt und anschließend charakterisiert werden. Zudem liegt der Fokus auf der Entwicklung und umfassenden Charakterisierung von Stahlmatrix- und Titanmatrixverbundwerkstoffen. Durch die Möglichkeit, größere Proben herzustellen, wird eine umfassende Materialcharakterisierung erst durchführbar. Schwerpunkt bleibt die Erforschung des Zusammenhangs zwischen Prozessführung und den daraus resultierenden Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen.

## Literatur

- [1] S. Grützner, L. Krüger, C. Schimpf, M. Radajewski, I. Schneider, Microstructure and Mechanical Properties of In Situ TiB/TiC Particle-Reinforced Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr Composites Synthesized by Spark Plasma Sintering, *Metall. Mater. Trans. A* 49 (2018) 5671–5682.
- [2] S. Decker, J. Lindemann, L. Krüger, Synthesis and mechanical properties of TiAl particle reinforced Ti-6Al-4V, *Mater. Sci. Eng. A* 674 (2016) 361–365.
- [3] S. Decker, J. Lindemann, L. Krüger, Metal matrix composites based on Ti-6242 synthesized by Spark Plasma Sintering, *Mater. Sci. Eng. A* 732 (2018) 35–40.
- [4] K. Mandel, L. Krüger, C. Schimpf, Study on parameter optimisation for field-assisted sintering of fully-dense, near-nano WC–12Co, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 45 (2014) 153–159.
- [5] M. Radajewski, C. Schimpf, L. Krüger, Study of processing routes for WC-MgO composites with varying MgO contents consolidated by FAST/SPS, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2031–2037.
- [6] M. Radajewski, S. Henschel, S. Grützner, L. Krüger, C. Schimpf, D. Chmelik, D. Rafaja, Microstructure and mechanical properties of bulk TiN-AlN composites processed by FAST/SPS, *Ceram. Int.* 42 (2016) 10220–10227.
- [7] S. Decker, L. Krüger, Dynamic flow stress behavior of a 5 vol.% Mg-PSZ reinforced TRIP matrix composite at ambient temperature and – 40°C, *Mater. Des.* 114 (2017) 47–54.
- [8] S. Martin, S. Richter, S. Decker, U. Martin, L. Krüger, D. Rafaja, Reinforcing mechanism of Mg-PSZ particles in highly-alloyed TRIP steel, *Steel Res. Int.* 82 (2011) 1133–1140.
- [9] S. Decker, L. Krüger, Improved mechanical properties by high-energy milling and Spark Plasma Sintering of a TRIP-matrix composite, *J. Compos. Mater.* 50 (2015) 1829–1836.
- [10] S. Decker, L. Krüger, Mechanical properties of a CrMnNi steel/Mg-PSZ-FGM processed by asymmetric Spark Plasma Sintering, *Mater. Des.* 115 (2017) 8–16.
- [11] S. Decker, L. Krüger, I. Schneider, Influence of steel and Mg-PSZ additions on the compressive deformation behavior of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced TRIP/TWIP-matrix-composite, in: EPMA (Ed.), Euro PM2013 Congress Proceedings, 2013, S. 113–118.
- [12] A. Miriyev, S. Grützner, L. Krüger, S. Kalabukhov, N. Frage, Bonding of TRIP-Steel/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(3Y)-TZP Composites and (3Y)-TZP Ceramic by a Spark Plasma Sintering (SPS) Apparatus, *Materials (Basel, Switzerland)* 9 (2016).
- [13] O. Vasylykiv, H. Borodianska, Y. Sakka, D. Demirskyi, Flash spark plasma sintering of ultrafine yttria-stabilized zirconia ceramics, *Scripta Mater.* 121 (2016) 32–36.
- [14] F. Gucci, T.G. Saunders, M.J. Reece, In-situ synthesis of n-type unfilled skutterudite with reduced thermal conductivity by hybrid flash-spark plasma sintering, *Scripta Mater.* 157 (2018) 58–61.
- [15] S. Grasso, T. Saunders, H. Porwal, B. Milsom, A. Tudball, M. Reece, I.-W. Chen, Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) of and SiC, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1534–1543.

## Kurzzeitempern mit Blitzlampen: Ein Beispiel für die flexible Elektrifizierung von Hochtemperatur-Prozessen

Dieser Beitrag wurde bereits in der ACAMONTA 2018 veröffentlicht.

Dr. rer. nat. Charaf Cherkouk, Dr. rer. nat. Barbara Abendroth, Dr. rer. nat. Claudia Funke (Wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Experimentelle Physik), Ass. iur. Theresa Lemser (Referentin ZeHS) und Prof. Dr. rer. nat. Dirk C. Meyer (Direktor des ZeHS und des Instituts für Experimentelle Physik)

### Werkstoff-Design mit Temperatur und Zeit

Das Blitzlampentempern (FLA, von engl. Flash Lamp Annealing) ist ein Verfahren zur Modifizierung von Materialoberflächen und angrenzenden Bereichen, ohne jedoch dabei eine Veränderung der Eigenschaften im tiefen Volumen des Werkstücks zu bewirken. Dies erreicht das FLA durch Aufheizen der Werkstückoberfläche auf Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt bei Begrenzung der Wirkdauer auf wenige Millisekunden. Hochtemperatur-Prozesse unter Nutzung von elektrischem Strom aus erneuerbaren Quellen erlauben grundsätzlich den zeitlich flexiblen Ersatz konventioneller Energieträger für die Bereitstellung der Aktivierungsenergie und Prozesswärme. Die Suche nach entsprechenden technologischen Ansätzen bedingt dabei zugleich in vielen Fällen besondere Anforderungen an die Prozessumgebung und führt auch zu neuen Möglichkeiten. Dieser Ansatz bildet einen wesentlichen Teil der Forschungsprogrammatik des Zentrums für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung (ZeHS), für das bis zum Jahre 2020 auf dem Campus der TU Bergakademie Freiberg (TU BAF) ein moderner Forschungsbau errichtet wird (siehe ACAMONTA, 22. Jahrgang 2015, S. 93 ff.). Insgesamt sollen die direkten und indirekten Wirkungen des elektrischen Stromes, etwa durch Strahlungsheizung, elektromagnetische Induktion oder durch die Anregung von Plasmazuständen systematisch untersucht werden, wobei die Energie-, Temperatur- und Zeiteinteilung skalenübergreifend zu betrachten sind. Die Anwendung des FLA zur Herstellung von neuartigen Si-basierten Metallanoden für Sekundärbatterien wird nachfolgend als Beispielprozess, der ebenfalls im Fokus des Anliegens des ZeHS steht, umrissen.

In vielen industriellen Prozessen werden thermische Behandlungen von Rohwerkstoffen oder Werkstücken eingesetzt, um deren physikalische Eigenschaften gezielt einzustellen. Ein klassisches Beispiel der Veredlung durch eine thermische Behandlung des Werkstücks ist das Härten von Stahl. Weitere Einsatzfelder betreffen neben der Metallverarbeitung unter anderem die Technologien der Fertigung von Halbleiterbauelementen sowie von Solarzellen.

Grundsätzlich werden durch die Anhebung der thermodynamischen Zustandsgröße Temperatur fundamentale werkstoffphysikalische Vorgänge – wie der Ausgleich von Gradienten der chemischen Zusammensetzung, die Rekristallisation und die Festkörperphasenumwandlung – aktiviert. Basis dieser Prozesse sind Diffusionsvorgänge, die auf thermisch aktivierten Platzwechseln der atomaren Bausteine des Gefüges beruhen. Finden diese Vorgänge auf ausgedehnten Zeitskalen statt, d.h. wirkt die, an eine bestimmte Temperatur gebundene Wärme über im Vergleich zur Dauer eines atomaren

Platzwechsels lange Zeiten hinweg, kann das Gefüge dabei metastabile thermodynamische Zustände durchlaufen und in einem, der Endtemperatur zugeordneten entsprechenden Status, aufgehalten werden. Für zahlreiche Anwendungen ist das „Festhalten“ von Nichtgleichgewichtszuständen – z.B. für die Nutzung bei Raumtemperatur – notwendig. So wird beim Härten von Metallen das Werkstück von einer hohen Bearbeitungstemperatur sehr schnell auf Raumtemperatur geführt (Abschrecken), um bestimmte kristallographische Phasen und das Gefüge einzufrieren.

Durch die Kontrolle einer weiteren physikalischen Größe, nämlich der Zeit, wird es also möglich, die oben genannten Vorgänge zusätzlich auch räumlich zu kontrollieren.

In der Halbleiterfertigung stellt bsw. das Eindiffundieren von Dotierelementen oder von Wasserstoff aus der Atmosphäre Prozesse dar, bei denen eine bestimmte Fremdelementkonzentration in einer definierten Tiefe unterhalb der Oberfläche erzeugt werden soll. Erreicht wird dies durch das sog. Schnelle Thermische Ausheilen (RTA, von engl. Rapid Thermal Annealing), bei dem sowohl die Temperaturhalte- als auch Abkühlzeiten auf den Bereich zwischen 1-100 s begrenzt sind.

Weitere Optionen ergeben sich, wenn der Energieeintrag auf Zeitskalen erfolgt, die in vergleichbarer Größenordnung mit denen von atomaren Bewegungen liegen. In der Forschung, etwa am Synchrotron oder am Freie-Elektronen-Laser, können Energieimpulse mit Zeiten im Bereich von 10-11 s bis 10-15 s zur Anregung und Analyse genutzt werden.

Für Kurzzeitemperverfahren in technologischen Anwendungen wird die Einkopplung der Energie über Licht genutzt. So sind Laserimpulse in der zeitlichen Ausdehnung von 10-15 s erreichbar. Während Laserverfahren sehr hohe Energiedichten bereitstellen, da sie hochgradig lokal wirken, ist die FLA, die eine gleichmäßige Beleuchtung der Werkstückoberfläche innerhalb von 10-3s erzeugt, ein Verfahren, das auch großflächig eingesetzt werden kann.

Korreliert man diese Zeiten mit typischen Diffusionskoeffizienten in festen Stoffen – in der Größenordnung von 10-4 bis 10-1 m<sup>2</sup>/s, – folgt daraus während des Pulses

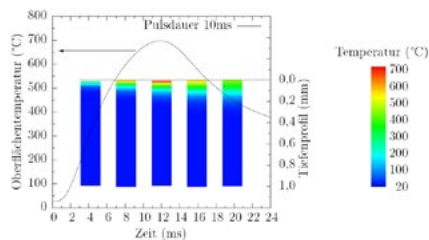


Abb. 1a: Simuliertes Temperaturtiefenprofil am Beispiel eines TiO<sub>2</sub>;Ta beschichteten Glassubstrats während des FLA-Prozesses in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Beginn des Pulses; Pulsdauer 10 ms, Substratdicke 1 mm; die schwarze Kurve zeigt die Oberflächentemperatur (Quelle: Dissertation Marcel Neubert; www.rovak-flash-lamp.com).

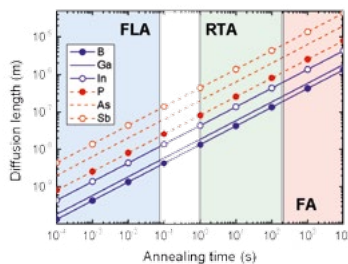


Abb. 1b: Berechnete Diffusionslängen verschiedener Dotierelemente in kristallinem Silizium als Funktion der Ausheilzeit für verschiedene Techniken mit Hilfe des FLA, RTA und Langzeit-Ofentempn (FA, von engl. Furnace Annealing). Quelle: S. Prucnal, L. Rebohle, W. Skorupa. „Doping by flash lamp annealing“, Materials Science in Semiconductor Processing (2017), 62, 115–127

eine limitierte Diffusionslänge im Bereich 10-10 bis 10-7 m, was – hinsichtlich des Transports – die Wirksamkeit diesbezüglich kontrollierter Prozesse räumlich stark einschränkbar macht. Der Zusammenhang zwischen Diffusionslänge und Pulsdauer ist in Abb. 1a für die Diffusion verschiedener Dotierstoffe in Silizium für unterschiedliche Wärmebehandlungsverfahren gezeigt. Die räumliche Temperaturverteilung kann mittels Simulation sehr gut vorhergesagt werden (Abb. 1b).

Nach Verlöschen des Pulses erfolgt die Abgabe der deponierten Wärmemenge durch Wärmestrahlung und ggf. Konvektion nach außen sowie durch Wärmeleitung in das Volumen. Die beiden erstgenannten Formen der Energieabgabe erfolgen auf einer Zeitskala von bis zu 0,1 s. Mit der Wärmeleitung, die auf einer Zeitskala von unter 10-3 s abläuft, steht somit ein weiterer Prozess, der etwa durch Kühlung zusätzlich zeitlich beeinflusst werden kann, für die Stimulierung des Teilchentransports und von strukturellen Wandlungen im Volumen zur Verfügung. Dies gilt auch bei Überschreitung der Schmelztemperatur an der Oberfläche des Materials.

In Abb. 2a ist der schematische Aufbau eines FLA-Reaktors für die flächenhafte Behandlung von Wafern gezeigt (Beispiel für eine kommerziell verfügbare Anlage für die Fertigung Rolle-zu-Rolle in Abb. 2b). Herzstück ist das Xenon-Lampenfeld über dem Wafer, das durch ein induktiv-kapazitives Netzwerk (LC) elektrisch versorgt wird. Ein zweites Lampenfeld unter dem Wafer sorgt für eine moderate Vorheizung, um z.B. einem Bruch infolge thermischer Spannungen vorzubeugen. Zum Schutz vor Oxidation kann der gesamte Reaktorraum mit Inertgas gefüllt oder unter Vakuumbedingungen gebracht werden.

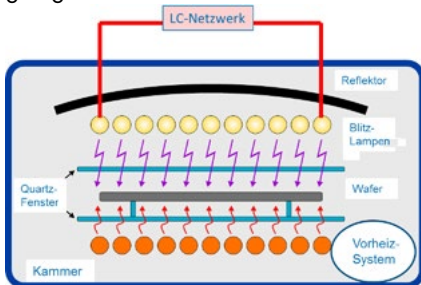


Abb.2a: Schematischer Aufbau eines FLA-Reaktors  
Quelle: HZDR



Abb. 2b: Eine kommerziell erhältliche FLA-Anlage der Partnerfirma ROVAK, die für die Integration in bestehende Systeme zur Realisierung von Entwicklungsapplikationen sowie von Produktionsprozessen, z.B. Rolle-zu-Rolle, genutzt werden kann. Quelle: ROVAK GmbH.

## Neuartige Silizium-basierte Metalleinlagerungselektroden für elektrochemische Energiespeicher mittels Ionenstrahlzerstäubung (Sputtern)/FLA

Silizium ist nicht nur ein wichtiger Halbleiter, aus dem 90% aller weltweit hergestellten Solarzellen gefertigt werden, es ist ebenso ein besonders aussichtsreiches Material für künftige leistungsfähige elektrochemische Energiespeicher. Für kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind bisher auf Kohlenstoff basierende Materialien, insbesondere Graphit, die am häufigsten genutzten Anodenaktivwerkstoffe. Während

die Speicherkapazität des Graphits technisch ausgeschöpft erscheint, weist Silizium schon bei Raumtemperatur prinzipiell deutlich günstigere Parameter auf. Jedoch führt die mit der Einlagerung von Kationen verbundene Volumenänderung bereits nach wenigen Zyklen zur mechanischen Zerstörung der Elektrode. Die Vorteile der neuartigen, auf Silizium basierenden, Metallelektroden bestehen zum einen in der Lösung dieses Problems, zum anderen liegen die Herstellungskosten bei im Vergleich zu konventionellen Elektroden verbesserter Performance deutlich niedriger. Erreicht wird dies durch den kombinierten Einsatz von Sputtertechnologie und FLA. Die Energiedichte einer LIB kann auf Grundlage dieser Elektroden im Vergleich zum bekannten Stand der Technik um ca. 40% gesteigert werden.

Grundlage der Untersuchungen bildet das vom Freistaat Sachsen geförderte FuE-Verbundprojekt SiNergy<sup>1</sup> mit einer Laufzeit bis August 2019 unter Einbeziehung der Verbundpartner Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) und Norafin Industries (Germany) GmbH unter der Leitung des Instituts für Experimentelle Physik der TU BAF. Im Unterauftrag ist zudem die ROVAK GmbH, die sowohl als Anlagenbauer als auch als Transferinteressent der Elektroden auftritt, in das Projekt integriert. Das Ziel ist die Schaffung der technologischen Voraussetzungen einer geschlossenen Prozesskette für die Batteriefertigung auf dieser Grundlage. Im Ergebnis vorlaufender Entwicklungsarbeiten und aktueller Forschung liegen funktionierende Prototypen ganzer Zellen vor.<sup>2</sup> Im Rahmen von SiNergy steht die Optimierung von LIB mittels der neuartigen Elektroden im Fokus; in Erweiterung dieser Untersuchungen wird derzeit auch die Einlagerung hochvalenter Ionen aktiv untersucht.

Die Herstellungstechnologie ist einfach zu umreißen: Auf einer Metallfolie (z.B. Al oder Cu) wird mittels Sputtern eine Siliziumschicht definierter Dicke erzeugt. Anschließend erfolgt eine Wärmebehandlung mittels FLA, die in Abhängigkeit von den vorhandenen Phasengleichgewichten des gewählten Metalls mit Silizium und von den Pulsparametern, Festkörperreaktionen hervorbringt, die zu den gewünschten Gefügen und Strukturen führen. Für die nachfolgende Diskussion und Darstellung werden der besseren Übersichtlichkeit halber die Symbole der chemischen Elemente verwendet.

Beispielhaft für die Performance einer Si-Elektrode auf einer Cu-Metallfolie mittels FLA wurden elektrische Messungen zunächst in einer LIB-Knopfzelle mit einer 500 nm dicken Si-Elektrode durchgeführt. Die Abb. 3a und 3b zeigen Lade-Entladezyklen vor bzw. nach der FLA-Behandlung. Die LIB weist hiernach bei 100 Zyklen eine ausgezeichnete Stabilität auf. Als weitere Metallfolie mit niedriger Schmelztemperatur kann neben Cu z.B. auch Al genutzt werden. Ein mittels FLA nachbehandeltes Si-Cu Einlagerungselektroden-Material (Wechselwirkungszeit  $\sim 1$  ms) zeigt die in der Literatur für konventionelles Langzeittempern bei 400 °C (Ausheilzeit mehrere Tage) beschriebenen Si-Nano-Dendriten und eine Silizid-Phase  $Cu_xSi_y$  (Abb. 4). Es weist Strukturen

---

1 Diese Maßnahme wird mitfinanziert durch Steuermittel auf Grundlage des von den Abgeordneten des Sächsischen Landtags beschlossenen Haushalts.

2 C. Cherkouk, T. Leisegang, D. C. Meyer, T. Orellana-Pérez, S. Pruncal, W. Skorupa (Erfinder), TU Bergakademie Freiberg (Anmelder), Verfahren zur Herstellung von auf Silizium basierenden Anoden für Sekundärbatterien, Deutsche Patentanmeldung DE102016001949 (A1), Anmeldetag: 15.02.2016

mit einer Größe unter 10 nm auf, in denen die übliche und kritische Volumenänderung des Si und die damit einhergehende mögliche Materialdegeneration infolge Einlagerung von Kationen nicht stattfindet. Hinzu kommt die erwähnte Silizid-Phase  $Cu_3Si_2$ , die nach einer ersten Einlagerung der mobilen Spezies (im Beispielfall von Na) eine stabile Phase  $Cu_3Si_2Na_2$ , die als intermetallisches, reversibles Einlagerungselektroden-Material fungiert, bildet. Ferner wurde gezeigt, dass das Si-Einlagerungselektroden-Material in einer Feststoff-LIB mit Li oder Na als mobile Spezies nutzbar ist. In weiteren aktuellen Projekten wird auf die Umsetzung des Konzepts einer Feststoff-Batterie unter Einbeziehung der FLA auf der Grundlage des hochvalenten mobilen Kations  $Al^{3+}$  gezielt. Die aktuell erreichbare Kapazität des Elektrodenmaterials beträgt für Li 0,16 mAh für einen 0,03 mm dicken Stapel (symmetrisch 0,01 mm Cu-Folie, 0,0005 mm Si-Schicht, 0,01 mm Separator und 0,01 mm Gegenelektrode) auf 200 mm<sup>2</sup> Knopfzellenfläche (Elektrolyt auf Li-Salz-Basis, Separator Nafion) und damit einem Gesamtvolumen von 6 mm<sup>3</sup> (0,026 mAh/mm<sup>3</sup>).

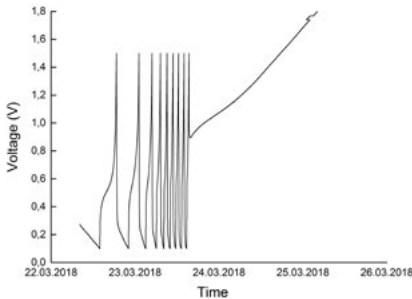


Abb. 3a: Zeitabhängige Darstellung der elektrischen Spannungsverläufe für Lade-/Entladezyklen bei konstantem Strom von 100  $\mu A$  für eine 500 nm dicke Si-Einlagerungselektrode auf Cu ohne FLA-Behandlung. Die Halbzelle zeigt eine hohe Kapazität von ca. 2 mAh, ist jedoch aufgrund von Zellogradation nach zwei Entladezyklen nicht mehr zu gebrauchen. Quelle: Charaf Cherkouk.

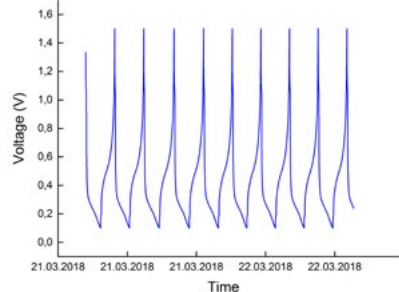


Abb. 3b: Lade-/Entladezyklen bei konstantem Strom von 100  $\mu A$  für eine Si-Einlagerungselektrode wie in Abb. 3a, jedoch mit FLA-Behandlung. Es ist eine wesentliche Verbesserung der Zyklenfestigkeit ablesbar (bisher insgesamt über 100 Zyklen), die Kapazität liegt im ersten Zyklus bei ca. 0,24 mAh und in den folgenden Zyklen bei ca. 0,15 mAh, was im Vergleich zu Graphit immer noch ca. dem Doppelten entspricht. Quelle: Charaf Cherkouk.

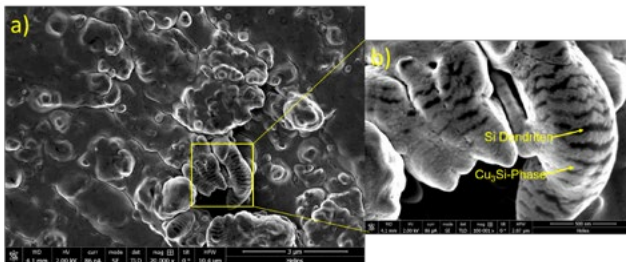


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer mittels FLA gefertigten Metall-Einlagerungselektrode auf Si-Basis auf einer 30  $\mu m$  dünnen Cu-Folie (links). Die Vergrößerung (rechts) zeigt dendritische 3D-Nanostrukturen und eine  $Cu_3Si_2$ -Phase als intermetallisches, reversibles Einlagerungselektroden-Material. Quelle: Claudia Funke.

Wir danken herzlich Herrn Thomas Schumann vom HZDR für seine Mitarbeit bei der Herstellung der Proben mittels FLA.



## Schmelz- und Erstarrungsanlage für Hochtemperaturanwendungen

Dr.-Ing. Beate Fankhänel (Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe)

Prof. Dr.-Ing. Michael Stelter (Direktor des Instituts für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe)

Das Institut für NE-Metallurgie und Reinstoffe (INEMET) der TU Bergakademie Freiberg verfügt über langjährige Erfahrungen in Forschung und Lehre bei allen schmelzmetallurgischen Behandlungsverfahren einschließlich der dazu notwendigen Analytik. Das grundlegende Ziel der Forschungsarbeiten im Bereich der Nichteisenmetallurgie am INEMET ist es, Technologien zu entwickeln, die dazu beitragen, vorhandene Ressourcen zur Metallerzeugung und Wiedergewinnung nachhaltig zu nutzen und die Effizienz der dazu notwendigen metallurgischen Prozesse weiter zu verbessern.

Die Forschungstätigkeit des Instituts gliedert sich in drei Arbeitsgruppen, von denen zwei Nutzer der im Rahmen der Errichtung des Zentrums für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung (ZeHS) neu beantragten Ofenanlage sein werden. Einige Beispiele erfolgreicher Forschungstätigkeit dieser beiden Arbeitsgruppen gibt die Auswahl an Publikationen am Ende des Beitrags.

Im Bereich der Pyrometallurgie konzentrierten sich die Arbeiten in den letzten 15 Jahren auf die Gewinnung von NE-Metallen aus Sekundärmaterialien. Diese Untersuchungen beinhalten sowohl alle thermischen Vorbehandlungs- und Konzentrationsverfahren, als auch die metallurgische Reduktion als letzten Schritt der eigentlichen Metallgewinnung. Besondere Aufmerksamkeit wurde in diesem Zusammenhang der Rückgewinnung von seltenen und strategisch wichtigen Metallen gewidmet. Beispielhaft dazu seien an dieser Stelle einige Projekte genannt:

- Gewinnung von Lithium aus lithiumhaltigen Akkus sowie aus einheimischen Zinnwalditkonzentraten
- Gewinnung von Molybdän, Wolfram, Vanadium, Kobalt und Nickel aus verbrauchten Nichtedelmetallkatalysatoren aus der Erdölraffination
- Gewinnung von Indium aus beschichteten Flachgläsern durch kombinierte Anwendung metallurgischer sowie glastechnischer Methoden
- Gewinnung von Zinn und weiteren Nebenprodukten aus Produktionsprozessen der Kupfererzeugung
- Abtrennung und Gewinnung von Antimon und Zinn bei der Bleierzeugung aus sekundären Rohstoffen

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Aufgaben ist die Entwicklung und Optimierung innovativer Schmelzverfahren zur Gewinnung von NE-Metallen aus komplex zusammengesetzten Sekundärrohstoffen. Hinzu kommen Untersuchungen zum Verhalten von nichteisenmetallhaltigen Sekundärmaterialien im TSL-Prozess sowie Untersuchungen zum Verhalten von Stählen in NE-metallurgischen Schlacken. Die Projekte werden stets fachübergreifend, oft durch mehrere Institute der TU BAF gemeinsam bzw. in Kooperation mit Industriepartnern bearbeitet. Es werden sowohl grundlagenorientierte Projekte mit Finanzierung aus öffentlichen Mitteln, drittmittelfinanzier-

te anwendungsorientierte Forschungs- und Entwicklungsprojekte in Zusammenarbeit mit Unternehmen der NE-Metallurgie als auch industriell geförderte Forschungs- und Entwicklungsprojekte bearbeitet. Dabei kommt der experimentellen Grundlagenforschung eine besondere Bedeutung zu, da deren Ergebnisse wichtige Bausteine für die Entwicklung und Optimierung metallurgischer Prozesse liefern. So spielen beispielsweise Wechselwirkungen zwischen flüssigen Metallen oder Schlacken und Feuerfestmaterialien eine große Rolle. Für die Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet des Recyclings von Hochtemperaturmaterialien hingegen ist das experimentelle Erschmelzen und die Reduktion dieser Werkstoffe unter Laborbedingungen zwingend erforderlich. Die Entwicklung neuer Gewinnungsverfahren erfolgt dabei unter dem Gesichtspunkt des ressourceneffizienten Einsatzes der Ausgangsstoffe und einer wirtschaftlichen sowie CO<sub>2</sub>-armen Technologie. Für die Forschungsarbeiten verfügt das Institut über ein mit verschiedenen Laboröfen und Pilotanlagen ausgestattetes pyrometallurgisches Technikum.



Abb. 1: Arbeiten am Tiegelofen  
Quelle: Detlev Müller



Abb. 2: Abstich an der TSL-Badschmelzanlage  
Quelle: INEMET

Die Arbeitsschwerpunkte der Arbeitsgruppe Halbleiterwerkstoffe liegen auf dem Gebiet der Halbleiterkristallzüchtung aus Schmelzen und der Gasphase, der Züchtung von Element- und Verbindungshalbleitern, wie z. B. (Al)GaN, GaAs, Ge, Si sowie auf der Durchführung von Strömungs- und Erstarrungsexperimenten mit Modellschmelzen. Daneben besitzt die Arbeitsgruppe eine langjährige Expertise zur Präparation und Charakterisierung von Halbleitermaterialien wie z.B. bei dem quasi-monokristallinen Silicium.

Die Arbeiten auf dem Gebiet der Halbleiterwerkstoffe umfassten in den letzten Jahren neben Flüssigmetall-Strömungsuntersuchungen für die Kristallzüchtung unter dem Einfluss magnetischer Wanderfelder und der Weiterentwicklung der Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie zur Herstellung von einkristallinen GaN-Schichten auch experimentelle Modellierungen des Czochralski-Prozesses für die Herstellung von Si-Kristallen für die Mikroelektronik und Photovoltaik. Bei letzteren ist auch die Wechselwirkung zwischen Kokillenmaterial und dem schmelzflüssigen Silicium von großer Bedeutung. So wurden z. B. neue Kokillenbeschichtungen für die gerichtete Kristallisation von quasi-monokristallinen Solarsilicium-Blöcken erforscht, um die Prozesseffizienz bei diesem Prozess zu steigern.

Bei all diesen Forschungsarbeiten kommen die am INEMET vorhandenen Hochtemperaturöfen als Schmelz- und Reduktionsöfen zum Einsatz, deren Einsatzgebiet jedoch auf Temperaturen bis 1550°C beschränkt ist. Für darüber hinaus gehende Fragestellungen steht dem INEMET derzeit kein Aggregat zur Verfügung.

Hochtemperaturöfen werden in der Metallurgie für verschiedene Verwendungen eingesetzt und müssen Temperaturen von über 1800°C erreichen, also z.B. auch Platin schmelzen können. Sie kommen in der klassischen NE-Metallurgie als Schmelz- und Reduktionsöfen in Frage. Sehr verbreitet ist die Anwendung von Elektrolichtbogenöfen für das Recycling von Stahlschrott. Spezielle Anwendungen gibt es auch für die Herstellung von hochschmelzenden Metallen und für die Herstellung von speziellen Legierungen, z. B. auf Nickelbasis. Wegen der erreichbaren hohen Temperaturen ( $T > 2000^{\circ}\text{C}$ ) und der abgasarmen Betriebsweise bietet ein Elektrolichtbogenofen vielversprechende Möglichkeiten zur Durchführung von Untersuchungen an hochschmelzenden Metallen und deren Verbindungen.

Am Institut für NE-Metallurgie und Reinstoffe sind Untersuchungen von Hochtemperaturprozessen zur Entwicklung neuer Recyclingverfahren sowie neuer Legierungssysteme für den Einsatz im Hochtemperaturbereich ebenso geplant wie die gezielte Reduktion von Oxiden hochschmelzender Metalle im Sinne des Recyclings hochschmelzender Rückstände.

Darüber hinaus sollen Untersuchungen zur mechanischen Belastbarkeit und der Hitzebeständigkeit von Tiegel- und Behältermaterialien sowie zur Mess- und Sensortechnik für die Prozesssteuerung erfolgen. Auch können mithilfe des neuen Ofens Zurarbeiten zur Bewertung der Rentabilität diverser Hochtemperaturprozesse zur betriebswirtschaftlichen Begleitforschung zur Verfügung gestellt werden.

Die beantragte Schmelz- und Erstarrungsanlage mit Druckregelung würde Möglichkeiten für ein breites Spektrum von metallurgischen Fragestellungen (Legierungen, Halbleitermaterialien für Photovoltaikindustrie etc.) bieten, einerseits neue Materialien zu synthetisieren und andererseits die Prozesseffizienz für bekannte Materialien, wie z.B. das quasi-monokristalline Solarsilicium zu steigern. Die Vorteile eines Lichtbogenofens liegen in seiner universellen Einsetzbarkeit. Aufgrund der hohen Energiedichte können Temperaturen von über 3000°C erreicht werden. Auch ist es im Gegensatz zu einem Induktionsofen nicht notwendig, dass das Material elektrisch

leitend ist, um solche hohen Temperaturen zu erzielen, da unter dem Einfluss eines Inertgas-Plasmas auch nicht- oder elektrisch schlechtleitende Materialien, wie z. B. Schlacken, vollständig erschmolzen werden können. Generell wäre es mit der hier beantragten Anlage möglich, auch hochschmelzende Metalle umzuschmelzen, (reaktive) Metalloxide zu reduzieren aber auch technisch bekannte Prozesse, wie z. B. die Gewinnung von Rohsilicium für die Solarindustrie zu untersuchen, um diese effizienter zu gestalten. Nebenbei könnten auch Aussagen zur thermischen Belastbarkeit von Feuerfestmaterialien getroffen und deren Einsatz z. B. als potentielle Tiegelmaterialien geklärt werden. Gerade auf dem Gebiet des Werkstoffrecyclings wird es möglich sein, bisher nicht verwertbare Produkte einer Wiederverwertung zuzuführen. Man denke nur an das Recycling von Hochtemperaturmetallen (z. B. Platin, Molybdän, Vanadium, Wolfram) oder die Weiterverarbeitung von Metallschlacken. Auch das Recycling von Oxiden hochschmelzender Metalle zählt dazu. Aufgrund der dafür notwendigen hohen Temperaturen ist dies nur in einem Lichtbogenofen möglich, indem die Oxide darin unter Vakuum reduziert werden. So könnte beispielsweise Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ), welches als Katalysator bei der Schwefelsäuregewinnung nach dem Kontaktverfahren und bei der Rauchgasreinigung in Sondermüllverbrennungsanlagen verwendet wird, im Lichtbogenofen reduziert und einer neuen Verwendung zugeführt werden. Auch SiC-Katalysatorbausteine, die in modernen hocheffizienten leistungselektronischen Systemen Einsatz finden, oder SiC-Feuerfestbaustoffe könnten mithilfe des Vakuum-Lichtbogenofens aufgeschmolzen und weiter verarbeitet werden. Eine Anfrage diesbezüglich musste das INEMET bereits aufgrund der nicht vorhandenen technischen Ausrüstung ablehnen.

Die beantragte Schmelz- und Erstarrungsanlage für Hochtemperaturanwendungen ist inhaltlich in das ZeHS eingebunden und wird von den daran beteiligten Instituten gemeinsam genutzt werden. Darüber hinaus steht sie der gesamten Universität und deren Forschungspartnern zur Verfügung. Bei dem geplanten Vakuumlichtbogenofen handelt es sich um ein Aggregat zum Erschmelzen von Hochtemperaturmetallen, welches in dieser Form bisher nicht an der TU Bergakademie existiert. Somit wird neben dem INEMET als Hauptnutzer vor allem das Institut für Eisen- und Stahltechnologie (IEST) ein weiterer Nutzer der Anlage sein. Die Forschungstätigkeit des IEST unter der Leitung von Frau Prof. Volkova umfasst dabei auch werkstofftechnologische Aspekte der Eisen- und Stahlerzeugung inklusive metallurgischer Prozesse im Hochtemperaturbereich. Somit wäre das IEST durch die Mitnutzung des Vakuumlichtbogenofens in der Lage, sein Forschungsspektrum auf bisher nicht realisierbare Hochtemperaturprozesse zu erweitern.

Darüber hinaus besteht eine enge Zusammenarbeit mit dem Helmholtz-Institut Freiberg für Ressourcentechnologie (HIF), welches sich u.a. der Entwicklung neuer Verarbeitungsprozesse zur Rückgewinnung von Metallen, besonders hochschmelzender Metalle, aus sekundären Rohstoffen (Elektronikschrott, Prozessstäube, ...) verschrieben hat. Darin integriert sind pyrometallurgische Prozessschritte, zu deren Durchführung das HIF auf die Ausstattung des INEMET zurückgreift und somit ebenfalls

von der neuen Schmelz- und Erstarrungsanlage profitieren könnte. Die Leiterin der Abteilung Metallurgie und Recycling am HIF, Frau Prof. Dr.-Ing. habil. C. Scharf, hat gleichzeitig die Professur für Metallurgie und Recycling von Hochtechnologiemetallen am INEMET inne und der Direktor des HIF, Herr Prof. Dr. Dr. h.c. M. Reuter, unterhält die Honorarprofessur für Systemintegrierte Werkstoffherzeugung am INEMET.

### **Ausgewählte Publikationen**

- Schneider T., Lukin G., Zimmermann F., Barchuk M., Niederschlag E., Pätzold O., Stelter M.: Studies on High Temperature Vapor Phase Epitaxy of GaN. *J. Cryst. Growth*, 468 (2017), 212-215
- Lukin G., Schneider T., Barchuk M., Zimmermann F., Niederschlag E., Pätzold O., Stelter M.: Modified high temperature vapor phase epitaxy for growth of GaN films. *Phys. Stat. Sol. A*, 214(9) (2017), 1600753
- Poklad A., Pal J., Galindo V., Grants I., Heinze V., Meier D., Pätzold O., Stelter M., Gerbeth G.: Magnetic flow control in growth and casting of photovoltaic silicon: Numerical and experimental results. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 228 (2017), 012017
- Wolf, R., Stelter, M.: Gemeinsames Recycling von Flachbildschirmen und Bleigläsern. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 87(11) (2015), 1613-1616
- Ehrig, J.; Stelter, M.; Scheel, M.; Morgenstern, G.: Recycling von nickelhaltigen Katalysatoren. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 87(11) (2015), 1543-1549
- Schmid E., Funke C., Behm T., Pätzold O., Berek H., Stelter M.: Investigation of dislocation structures in ribbon- and ingot-grown multicrystalline silicon. *J. Cryst. Growth*, 382 (2013), 41-46
- Scheel, M.; Stelter, M.: Recycling von refraktärmetallhaltigen Sekundärrohstoffen. *Schriftenreihe der GDMB*, 121 (2010), 103-116
- Stelter, M.: Recyclingstrategien am Beispiel Elektronikschrott. *Schriftenreihe der GDMB*, 115 (2008), 53-68
- Stelter, M.; Morgenstern, G.: Investigations of the possibilities for cleaning of aluminium bronze for the recycling of cast alloys. *Metall* 61 (2007), 548-553
- Stelter, M.; Vogel, W.; Jablonski, K.: Raffination von Aluminiumbronze mit Raffinationspräparaten. *Metall* 59 (2005), 272-276

## Thermogravimetrie und in-situ Gasphasen-Reaktionsverfolgung bei der Herstellung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien, Gläsern und Keramiken

Prof. Dr. rer. nat. Edwin Kroke (Direktor des Instituts für Anorganische Chemie)

Dr.-Ing. Marcus Schwarz (Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie)

Dr. rer. nat. Li Guan (Institut für Anorganische Chemie, School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University (China))

Dr. rer. nat. Konstantin Kraushaar (Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie)

Die Synthese und Modifizierung von anorganischen Werkstoffen erfordert oft Hochtemperaturprozessschritte, bei denen gasförmige Reaktanden verbraucht und/oder freigesetzt werden. Ein innovatives Verfahren der Materialsynthese beruht auf der Pyrolyse von molekularen und polymeren Organometallverbindungen wie Carbosilanen, Silazanen oder Boranen und ähnlichen Vorstufen (Precusoren), wobei nicht-oxidische keramische Materialien, beispielsweise Carbide, Nitride oder Boride herstellbar sind.[1] Zur Erzeugung von oxidischen Materialien werden dagegen in der Regel Alkoxide und andere sauerstoffhaltige Precusoren in Kombination mit Sol-Gel-Reaktionen eingesetzt.[2] Bei der Thermolyse durchlaufen die Ausgangsstoffe in Abhängigkeit von Parametern wie Morphologie (spezifische Oberfläche, Korngröße), Atmosphäre (Zusammensetzung, Flußrate), Temperatur(profil) und Druck unterschiedliche Stadien, die in Abb. 1 schematisch dargestellt sind.

Zur Untersuchung der chemischen Vorgänge bei der thermischen Precursor-Umwandlung in unterschiedliche Pyrolyseprodukte stellen die Thermogravimetrie (TGA), Differenzthermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) etablierte Verfahren dar. Weniger verbreitet ist allerdings der Einsatz besonders reaktiver, d.h. beispielsweise luftempfindlicher Precusoren sowie die Nutzung von Reaktivgasatmosphären wie Ammoniak. Darüber hinaus sind meist Gas-Flüssig- und Gas-Fest-Reaktionen nur schwer in Thermowaagen zu untersuchen. Hier eignen sich Labor-Rohröfen und insbesondere Drehrohröfen besser. Vorteile sind ein guter Kontakt der festen oder flüssigen Precusoren mit den Reaktionsgasen sowie der Einsatz größerer Substanzmengen im Gramm-Maßstab. Somit können bei der Nutzung von (Dreh)rohröfen die erhaltenen Produkte umfassend mit Methoden untersucht werden, die vergleichsweise große Mengen erfordern. Zu nennen wären hier Festkörper-NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen und Gas-Adsorption, aber auch z.B. nachfolgende (Hochdruck) sinter-Experimente. Der beantragte Reaktionsteststand besteht daher aus einer Thermowaage und zwei Rohröfen, von denen einer bis 1200°C betrieben und mit einer aus Quarzglas gefertigten Drehrohr-Eigenkonstruktion ausgestattet werden soll. Ein weiterer Rohrofen mit gasdichter Aluminiumoxidrohr-Ausstattung soll für höhere Temperaturen bis 1800°C ausgelegt sein.

Zur umfassenden Analyse der Gasphasen sollen sowohl die Thermowaage als auch die Rohröfen an ein kompaktes Infrarot-Spektrometer (FTIR) und an eine Gaschromatographie-Quadrupolmassenspektrometrie-Einheit (GC-QMS) gekoppelt

werden. Dabei ist das GC für eine Trennung der Gas-Gemische vor einem Nachweis der Spezies mittels QMS erforderlich. Um auch Wasserstoff und andere sehr flüchtige Abspaltungsprodukte nachweisen zu können soll das QMS auch ohne GC-Zwischenschaltung an die Rohröfen und die Thermoanalyseeinheit betrieben werden.

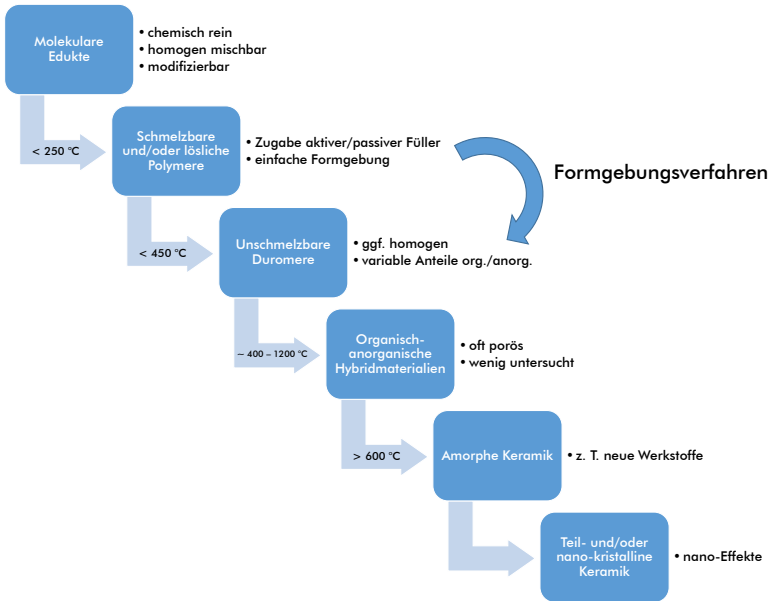


Abb. 1: Schematische Darstellung zur Synthese von Hybridmaterialien, Gläsern und Keramiken durch Pyrolyse von ausgewählten Organometall-Verbindungen als Vorstufen (Presursoren). Die angegebenen Temperaturen können je nach Precursor- und Materialsystem sehr stark variieren.

### Vergleich von klassischen Herstellungsverfahren mit Precursor-Routen

Gläser bzw. amorphe Materialien werden i.d.R. durch Abkühlen einer zuvor homogenisierten Schmelze erzeugt. Voraussetzung ist dabei natürlich eine Schmelzbarkeit des herzustellenden Stoffes. Viele Materialien, darunter auch Hochleistungswerkstoffe auf der Basis von Carbiden, Nitriden oder Boriden weisen aber extrem hohe Schmelzpunkte auf oder zersetzen sich bevor sie aufschmelzen. Darüber hinaus erfordert das Aufschmelzen meist viel Energie und Schmelztiegel, -wannen und Formgebungskomponenten, die mit den Glasschmelzen kompatibel sind. Da die Herstellung von amorphen anorganischen Polymeren, deren Umwandlung in Duromere sowie eine anschließende Umwandlung entsprechend Abb. 1 in amorphe anorganische Materialien keine Glas-Schmelzen erfordert, ergeben sich große energetische, stoffliche und ökonomische Einsparpotentiale. Weiterhin können Formgebungsverfahren, die für organische Polymere entwickelt wurden, auch auf anorganische (Polymer) precursoren und damit auf hochtemperaturstabile amorphe Materialien bzw. Gläser übertragen werden. Voraussetzung ist dabei, dass die thermischen Umwandlungs-

schritte, die praktisch immer mit der Abspaltung von gasförmigen Nebenprodukten aus den Festkörpern verbunden sind, so durchführbar sind, dass keine Risse oder zu große Spannungen auftreten. Erfolgreiche und etablierte Beispiele sind nicht-oxidische Keramikfasern auf der Basis von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid.[3]

Keramiken werden typischerweise ausgehend von pulverförmigen Edukten durch Verdichten unterhalb der Schmelzpunkte der Hauptkomponenten hergestellt. Sehr wichtig und z.T. problembehaftet ist dabei die Konditionierung, d.h. das Aufmahlen und Homogenisieren der Ausgangspulver. Daneben sind grundsätzlich die chemischen Reinheiten der Pulver nicht vergleichbar mit den erreichbaren Reinheiten und Homogenitäten von molekularen und polymeren Precursoren. So sind beispielsweise nitridische Ausgangspulver – besonders wenn sie sehr feinkörnig sind, was meist günstig für die Sinterprozesse und die physikalischen Eigenschaften der Keramiken ist – extrem stark mit Sauerstoff kontaminiert. Dagegen können molekulare und polymere Silazane und eine Prozessierung unter Ammoniak zu hochreinen nitridischen Materialien führen.[4] Dabei liegen die Pyrolysetemperaturen zumeist deutlich unter den für Sinterprozesse erforderlichen Temperaturen.

Anorganisch-organische Hybridmaterialien und Verbundwerkstoffe lassen sich ausgehend von molekularen bzw. schmelzbaren und/oder löslichen polymeren Precursoren in vielfältiger Weise herstellen. Da die Precursoren oft in weiten Bereichen homogen mischbar sind und natürlich auch mit aktiven (d.h. chemisch reaktiven) und passiven Füllstoffen kombinierbar sind, bestehen große Spielräume bezüglich des Designs der Zusammensetzungen und die unterschiedlichsten Materialkombinationen sind herstellbar. Es sind völlig neuartige Werkstoffe erzeugbar, die auf anderen (klassischen) Routen nicht zugänglich sind. Anorganisch-organische Hybridmaterialien, die bei mittleren Temperaturen aus Organometall-Precursoren hergestellt werden, kombinieren zumeist die Eigenschaften der Vorstufen mit denjenigen der keramischen Endprodukte. Aufgrund der partiellen Abspaltung von flüchtigen bzw. gasförmigen Nebenprodukten sind sie oft mikro- und mesoporös. Diese Materialklasse wurde bislang relativ wenig untersucht. Ein wichtiger Vorteil des Einsatzes von aktiven und passiven Füllstoffen ist eine Reduktion der durch die Abspaltung der flüchtigen Nebenprodukte generierten Schrumpfung. Bei geschickter Auswahl der Füllstoffe und des Füllstoffanteils kann diese sogar völlig beseitigt werden.[5]

### **Beispiel: TiC/SiC-Hochtemperatur-Hochdruck-Heizleiter**

Im Rahmen eines abgeschlossenen Forschungsvorhabens wurden neuartige Materialien für elektrische Widerstandsheizleiter erzeugt, die in Form von möglichst dünnwandigen Röhren als Schichten aus der flüssigen Phase wie ein Lack aufgetragen werden können.[6] Darüber hinaus sollte der elektrische Widerstand nach Möglichkeit auch bis zu sehr hohen Temperaturen von  $> 1500^{\circ}\text{C}$  möglichst konstant bleiben, bzw. die Heizleistung linear mit der angelegten Spannung steigen. Daher wurde Titancarbid, welches metallisches Leitfähigkeitsverhalten zeigt, also mit steigender Temperatur einen höheren Widerstand aufweist, mit einem halbleitenden Material,



in diesem Falle Siliciumcarbid, kombiniert, welches mit zunehmender Temperatur eine erhöhte Leitfähigkeit zeigt. Dabei wurden verschiedene kommerziell erhältliche Polycarbosilane als SiC-Precursoren und ebenfalls kommerziell erhältliche TiC-Pulver als Füllstoffe eingesetzt. Diese gefüllten Polymersysteme konnten mit weiteren passiven Füllstoffen zur Einstellung der Eigenschaften kombiniert werden. Zahlreiche unterschiedliche und innovative Formgebungsverfahren wurden erfolgreich getestet. Die Öfen wurden für den Einsatz in sog. großvolumigen Hochdruckpressen (Multi-Anvil- und Toroid-Aufbau) am Freiburger Hochdruck-Forschungszentrum (FHP) entwickelt. Dabei müssen die Heizleitermaterialien auch bei Drücken oberhalb von 7 GPa, wo sich Graphit, der oft als Heizleitermaterial für Hochdruckexperimente zum Einsatz kommt, in Diamant umwandeln kann und dann als Isolator wirkt, beständig sein. Alternative Widerstandsheizter wie dünne Refraktärmetallfolien lassen sich nicht aus der flüssigen Phase als Lack auftragen und sind wesentlich schlechter zu prozessieren. Im Rahmen des Projektes ist es gelungen, die neuartigen Polymerprecursor-abgeleiteten amSiC/TiC-Materialien reproduzierbar als zylinderförmige Heizleiterschichten abzuscheiden, und bei Temperaturen bis ca. 1800°C unter einem Druck von ca. 10 GPa einzusetzen und umfassend zu charakterisieren.

## Referenzen

- [1] M. Weinmann, E. Ionescu, R. Riedel, F. Aldinger, Precursor-Derived Ceramics, in Handbook of Advanced Ceramics (2nd Edition) edited by S. Somiya, (2013), 1025-1101.
- [2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1990.
- [3] O. Flores, R. K. Bordia, D. Nestler, W. Krenkel, G. Motz, Ceramic fibers based on SiC and SiCN systems: Current research, development, and commercial status, Advanced Engineering Materials (2014), 16(6), 621-636.
- [4] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, Silazane Derived Ceramics and Related Materials, Mater. Sci. Eng. R, 26 (2000), 97-199.
- [5] G. Kickelbick, Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications, Wiley-VHC, 2006.
- [6] L. Guan, M. Schwarz, R. Zhang, E. Kroke, Polymer-precursor derived (am-) SiC/TiC composites for resistive heaters in large volume multi-anvil high pressure/high-temperature apparatus, High Pressure Research, 2016, 36, 167-186.

# Dampfreformierung und Vergasung als Kernprozesse einer nachhaltigen Kohlenstoffnutzung

Dr.-Ing. Jörg Kleeberg, Dipl.-Ing. Juliane Schaefer, Dipl.-Ing. Uwe Nase (Wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen)  
Prof. Dr.-Ing. Bernd Meyer (Direktor des Instituts für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen)

## Einleitung

Vor dem Hintergrund der globalen Erwärmung und einem weltweiten Bevölkerungs- und Wirtschaftswachstum besteht eine der wesentlichen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts in der nachhaltigen Ressourcen- und Rohstoffbereitstellung. Deutschland nimmt mit seiner Energiewende eine weltweite Vorreiterrolle ein, um fossile Energieträger durch erneuerbare Energien für die Bereiche Strom- und Wärmeerzeugung sowie Mobilität zu ersetzen. Der Klimaschutzplan der Bundesregierung sieht dazu eine Reihe ausgewählter strategischer Maßnahmen vor, um die Treibhausgasemissionen bis 2050 um 80 bis 95 Prozent gegenüber dem Stand von 1990 zu reduzieren [1]. Unter anderem sollen in enger Kooperation mit der Industrie klimawirksame Treibhausgasemissionen industrieller Prozesse gemindert werden, wobei die Aspekte einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft in der Energieversorgung und die Schließung von Kohlenstoffkreisläufen von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Des Weiteren rücken auch wachsende Abfallmengen (z. B. Meeresmüll) und deren Auswirkungen auf Mensch und Umwelt mehr und mehr in den Fokus des öffentlichen Interesses. Ein großes Potenzial zur Umsetzung der Klimaschutzziele besteht gerade in diesem Bereich. Nach gegenwärtigem Stand wird das Abfallrecycling überwiegend mit der Verbrennung assoziiert. Diese auch als „thermisches Recycling“ bezeichnete Strategie muss langfristig durch eine Kreislaufführung von Kohlenstoff und damit eine stoffliche Nutzung gerade von Kunststoffabfällen ersetzt werden. Das besondere Augenmerk liegt dabei auf in Müllverbrennungsanlagen schwer verwertbaren kunststoffhaltigen Reststoffen, wie z.B. heizwertreichen Fraktionen und Abfällen aus kohlestofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK).

Einer der zukunftsorientierten Schwerpunkte der Forschungsarbeiten am ZeHS ist in diesem Zusammenhang die Entwicklung von Konzepten zur  $\text{CO}_2$ -emissionsfreien Schließung von Kohlenstoffkreisläufen durch die Kopplung der erneuerbaren Energieerzeugung mit der Abfallwirtschaft und der  $\text{CO}_2$ -emissionsarmen Erzeugung von Synthesegas ( $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ). Die dafür erforderlichen Schlüsselprozesse sind die Vergasung verschiedenartiger kohlenstoffhaltiger Einsatzstoffe unter Bildung von Synthesegas und die Erzeugung von Synthesegas in Dampfreformern (Steam-Reformer). Diese Verfahren stellen eine Plattform für die Herstellung von Chemiegrundstoffen und synthetischen Flüssigkraftstoffen dar.

Im Hinblick auf die Schließung von Kohlenstoffkreisläufen kommt der stofflichen Nutzung nachwachsender und sekundärer Rohstoffe eine besondere Bedeutung zu. Bislang bleiben solche Einsatzstoffe, aufgrund ihrer spezifischen Beschaffenheit und möglicher Umweltbelastungen, weitgehend von einer stofflichen Nutzung ausge-

geschlossen. Diese Materialien können in Vergasungs- und Reformierungsprozessen zur Herstellung von Synthesegas bzw. Wasserstoff u. a. unter Einkopplung regenerativ erzeugter Elektroenergie genutzt werden.

### Wissenschaftlicher Hintergrund

Kohle und kohlenstoffhaltige Sekundärrohstoffe (z. B. Siedlungsabfälle, Klärschlamm) sind wertvolle primäre und sekundäre Kohlenstoffquellen. In Deutschland werden diese Kohlenstoffressourcen zumeist verbrannt, um den Strom- und Wärmebedarf zu decken sowie Abfallprobleme zu lösen. Dies kann als lineare Ökonomie bezeichnet werden [Abbildung 1].

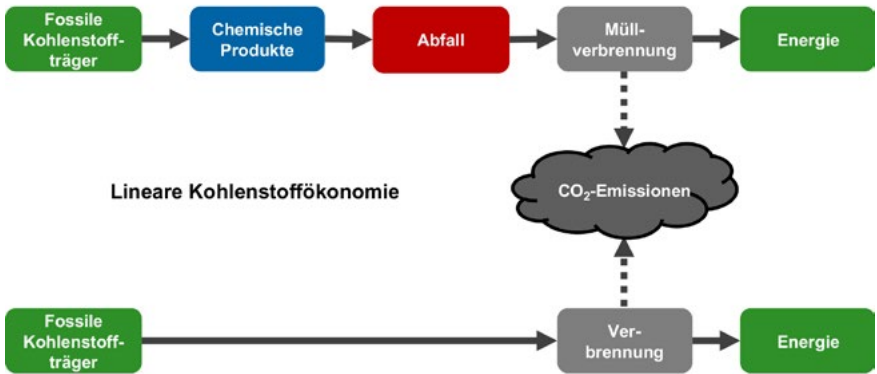


Abbildung 1: Linearwirtschaft von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen



Abbildung 2: Kreislaufwirtschaft von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen [2, 3]

Vor dem Hintergrund der weltweiten Bemühungen um die Reduzierung von Treibhausgasen und der Verfügbarkeit erneuerbarer Energie für die Stromerzeugung ist die Verbrennung von Kohle und Abfall eine Verschwendung wertvoller Kohlenstoffressourcen. Anstatt diese Ressourcen zu verbrennen und große Mengen an  $\text{CO}_2$  freizusetzen, sollten diese chemisch genutzt und somit in den Kreislauf zurückgeführt werden. Für die Nutzung kohlenstoffhaltiger Abfallströme und anderer kohlenstoffhaltiger Rohstoffe, müssen deshalb die Sektoren Energie, Chemie und Recycling wie in Abbildung 2 gezeigt gekoppelt werden, um einen nahezu geschlossenen Kohlenstoffkreislauf zu erreichen [2, 3].

Der Schlüssel zur Schließung des Kohlenstoffkreislaufs besteht im Einsatz der Vergasung als Schnittstellentechnologie, um aus kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterialien Synthesegas herzustellen, welches hauptsächlich aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  besteht. Dieses Synthesegas kann zur Herstellung von Methanol und anschließend von Olefinen verwendet werden, die als Grundlage für die Herstellung einer breiten Palette chemischer Produkte dienen [3].

Derzeit sind verschiedene Vergasungstechnologien kommerziell verfügbar bzw. befinden sich in der Entwicklungsphase. Im Allgemeinen können die Vergasungstechniken in Abhängigkeit von ihrem Gas-Feststoff-Regime in Festbett-, Wirbelbett- und Flugstromvergasung unterteilt werden.

Grundsätzlich kann jede Vergasungstechnologie zur Abfallvergasung oder Mitvergasung von Abfällen und Kohle oder Biomasse eingesetzt werden. Dennoch hat jede Technologie entsprechende Vor- oder Nachteile. Die Flugstromvergasung bietet zum Beispiel den Vorteil einer nahezu vollständigen Kohlenstoffumwandlung und einer hohen Synthesegasausbeute. Ein ausschlaggebendes Kriterium für den Einsatz dieser Technologie in Verbindung mit Abfällen und Sekundärrohstoffen ist jedoch die erforderliche Partikelgröße von  $< 200 \mu\text{m}$ . Kohlenstoffhaltige Abfälle können nicht ohne weiteres auf diese Größe zerkleinert werden [3]. Dadurch hat sich vor allem die Festbettvergasung als vorteilhaft erwiesen, da hier sowohl grobstückiges Material als auch feine Fraktionen eingesetzt werden können.

Aus diesem Grund wird im Rahmen des ZeHS ein Versuchsstand errichtet, mit dem Festbettanwendungen zur thermochemischen Konversion wie die Festbettvergasung und das katalytische Steam-Reforming im Technikumsmaßstab abgebildet werden können. Der Teststand ist Bestandteil des Kompetenzzentrums Hochtemperaturprozesse und soll entsprechend der Gesamtkonzeption des ZeHS zur Ermittlung realer Prozessdaten aus Hochtemperatur-Konversionsprozessen im Festbett dienen. Dabei sollen vor allem nachwachsende und sekundäre Rohstoffe genutzt werden, um die aktive und passive Einbindung von regenerativ erzeugtem Überschussstrom zur Bereitstellung von Prozesswärme für Vergasungsprozesse und das katalytische Steam-Reforming methanhaltiger Gase zu untersuchen.

Die Anlagenparameter Druck, Temperatur und Art der Einsatzstoffe des Teststandes sind für großtechnische Anwendungen repräsentativ und die Ergebnisse können auf reale Anwendungsfälle übertragen werden. Dadurch wird gewährleistet, dass

die experimentellen Ergebnisse als Validierungsgrundlage für die Modellierung und Virtualisierung von Hochtemperatur-Stoffwandlungsprozessen genutzt werden können. Gleichzeitig erlaubt die Anlagengröße, eine große Anzahl an Versuchen mit einer begrenzten Menge an Einsatzmaterial durchzuführen, wodurch der Versuchsaufwand minimiert und ein breites Spektrum an Einsatzstoffen untersucht werden kann. Mit dem Teststand sollen grundlegende Prozessdaten, der Aufbau des Festbettes sowie die Schmelzzonenausbildung eines Festbettreaktors aufgeklärt werden. Die mit dem Teststand zu bearbeitenden Aufgabenstellungen sind nachfolgend zusammengefasst:

- Erhebung bilanzfähiger Stoff- und Prozessdaten,
- Variation von Einsatzstoffen und Prozessparametern zum Aufzeigen von Optimierungsansätzen für Großanlagen,
- Untersuchung einzelner Prozessschritte (z. B. Trocknung, Pyrolyse, Vergasung, Verbrennung und Veraschung/Verschlackung),
- Untersuchung verschiedener Ansätze der Einkopplung von Elektroenergie.

Der Teststand wird als Rohrreaktor ausgeführt, wobei der Reaktor im Gleichstromprinzip zum Steam-Reforming wie auch im Gegenstromprinzip im Vergasungsbetrieb genutzt werden kann. Beide Prozesse können elektrisch unterstützt werden, um die beschriebene Einkopplung elektrischer Energie zu untersuchen. Es ist vorgesehen, den Reaktor mit unterschiedlichen Reaktions- und Inertgasen wie Stickstoff, Argon, Wasserstoff, Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Sauerstoff und Dampf zu beaufschlagen, um die unterschiedlichen Prozesse und Betriebsregime der Realprozesse abzubilden. Der Reaktionsraum ist so dimensioniert, dass er repräsentative, feste, unterschiedlich konditionierte Einsatzstoffe mit verschiedenen Partikelgrößen- und -formen sowie Feuchtegehalt aufnehmen kann, um Realprozesse darstellen zu können. Der Druck- und Temperaturbereich (40 bar, 1200°C) der Versuchsanlage ermöglichen ebenfalls eine Übertragbarkeit auf industrielle Anwendungen. Somit steht ein hochflexibler Versuchsstand zur Verfügung, mit dem eine große Zahl an Hochtemperaturkonversionsverfahren im Festbett abgebildet werden kann.

Aus den genannten Anforderungen ergibt sich das in Abbildung 3 dargestellte Reaktorkonzept.

Die wesentlichen Komponenten des Teststandes sind:

1. Festbettreaktor mit Reaktorbeheizung
2. Dampfbereitstellung
3. Gasvorwärmstrecke
4. Partikelfilter
5. Kondensationsstrecke

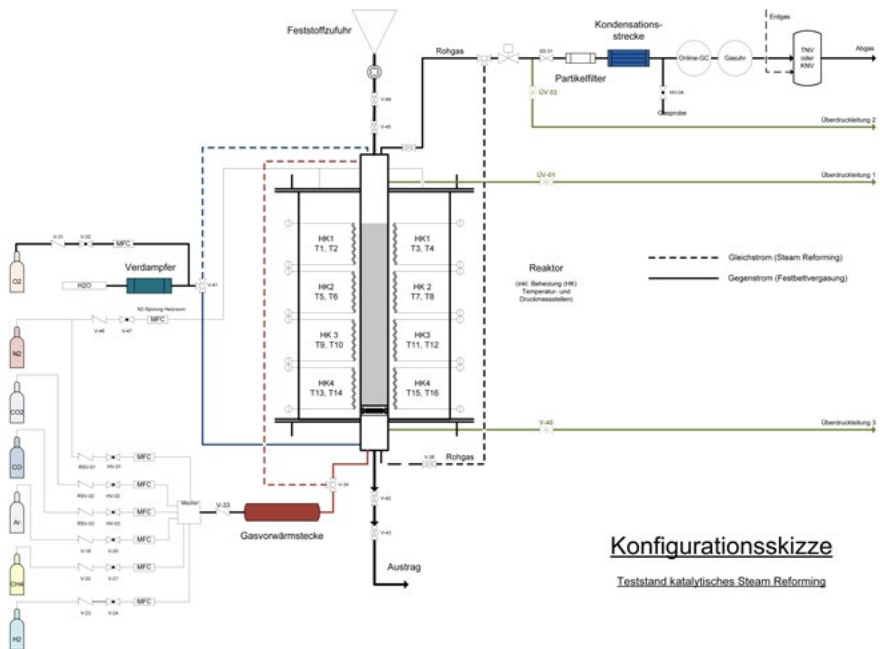


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Teststandes

### Einordnung des Teststandes in die Forschungsprogrammatik des ZeHS

Die Kernpunkte der ZeHS-Forschungsprogrammatik beziehen sich vor dem Hintergrund der Energiewende und der Erlangung der internationalen Klimaschutzziele auf die Entwicklung flexibler und auch vollkommen neuer Prozesswege. Diesbezügliche Handlungsfelder betreffen neben neuen Netzstrukturen und der flexibleren Nutzung erneuerbarer Ressourcen die Schaffung geschlossener Stoff- und Energiekreisläufe sowie die Ausrichtung von Industrieprozessen auf zeitlich fluktuierende Angebote an elektrischer Überschussenergie, insbesondere aus Solar- und Windkraft unter Einbeziehung der Energiespeicherung.

Da die für Hochtemperatur-Prozesse erforderliche Aktivierungsenergie derzeit zumeist auf Grundlage fossiler Brennstoffe bereitgestellt wird, sollen im Rahmen des ZeHS mit besonderem Fokus auf alternativen Wegen, die direkte Einbindung des elektrischen Stromes (Widerstandsheizung, Lichtbogen), die Überlagerung elektromagnetischer Felder (induktive oder kapazitive Erwärmung, Mikrowellen) und der Einsatz von Infrarot-, Laser-, Plasma- und Elektronenstrahlen, systematisch untersucht werden.

Ein wesentlicher Aspekt für den industriellen Einsatz derartiger Prozesse ist das Prozessverständnis und die Bereitstellung von Werkzeugen, um diese neuen Verfahren auslegen und optimieren zu können. Durch die Weiterentwicklung der Prozessmodellierung und -virtualisierung im Rahmen von Forschungsprojekten soll es dabei möglich werden, neue Hochtemperaturprozesse zu entwickeln, virtuell zu erproben und

gezielt zu optimieren, woraus deutlich verkürzte Entwicklungszeiten und reduzierte Kosten bei der Einführung neuer Technologien resultieren.

Mit dem Teststand katalytisches Steam-Reforming sollen Validierungsdaten für die Modellierung von Hochtemperatur-Festbettanwendungen bereitgestellt werden. Der Teststand komplettiert die am ZeHS geplante umfangreiche Forschungsgeräte- und Versuchsanlagenausstattung und schafft mit seinen breiten Einsatzmöglichkeiten die experimentellen Voraussetzungen für die Durchführung zukünftig geplanter Drittmitelprojekte im Bereich der Einkopplung von Überschussstrom in Dampfreformierungsprozesse und der vertieften Erforschung von Prozessen der Feststoffvergasung. Bei der Feststoffvergasung soll der Schwerpunkt vor allem auf nachwachsenden und sekundären Rohstoffen liegen, wie sie bspw. landwirtschaftliche Abfälle, Holzabfälle, Gärrückstände, Klärschlamm, Haushaltsabfälle, gemischte Kunststoffabfälle, schwer verwertbare Abfälle auf Basis von Verbundmaterialien sowie problematische Abfälle der chemischen und petrochemischen Industrie darstellen. Des Weiteren sollen Drittmitelprojekte im Bereich des Steam-Reformings zur Herstellung von Wasserstoff aus methanhaltigen Gasen (Erd- und Biogas) unter Einbindung von Überschussstrom ermöglicht werden.

### **Geplante Nutzung des Teststandes im Rahmen von aktuellen und perspektivischen Forschungsprojekten**

Der beantragte Teststand zum katalytischen Steam-Reforming steht im Mittelpunkt mehrerer aktueller und geplanter Forschungsprojekte des Instituts für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. An erster Stelle ist hierbei das Zentrum für Innovationskompetenz „Virtual High Temperature Conversion“ (ZIK Virtuhcon) zu nennen. Das ZIK Virtuhcon hat sich zum Ziel gesetzt, neue Lösungsansätze für dringend erforderliche, effizientere Hochtemperatur-Konversionsverfahren zu entwickeln. Dazu sollen Werkzeuge entwickelt werden, die zu einer drastischen Verringerung des Zeit- und Kostenaufwands bei der Entwicklung und Optimierung dieser Technologien beitragen. Der Schlüssel für diese beschleunigte Technologieentwicklung ist die Prozessvirtualisierung, d. h. die umfassende Abbildung realer Prozesse mithilfe numerischer Modelle. Dank des Einsatzes moderner Rechentechnik können Stoff- und Energiewandlungsprozesse in immer höheren Detailierungsgraden unter Berücksichtigung der tatsächlichen Reaktorgeometrie modelliert werden. Damit wird nicht nur ein tieferes Prozessverständnis erzielt, sondern es werden die technischen und wirtschaftlichen Unsicherheiten bei der Überführung neuentwickelter Verfahren in den industriellen Maßstab minimiert.

Die Validierung der entwickelten Modelle erfolgt dabei an zwei Vergasungsprozessen (Wirbelschicht- und Festbettvergasung) sowie einem metallurgischen Prozess (Badschmelzofen). Gerade in Hinblick auf die Festbettvergasung sollen dazu wesentliche Untersuchungen mit Hilfe des Teststandes zum katalytischen Steam-Reforming durchgeführt werden. Auf dieser Basis erfolgt die Detailmodellierung, die anschließend in einem Großexperiment an dem am IEC vorhandenen Festbettvergaser industrieller Größe bestätigt werden soll.

Darüber hinaus befindet sich am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen ein weiteres Vorhaben in der Vorbereitung, an dem ein Industriepartner aus dem Recyclingbereich beteiligt ist. Ziel dieses Vorhabens ist die Weiterentwicklung des am IEC vorhandenen Festbettvergasers für kritische, kohlenstoffhaltige Sekundärrohstoffe wie heizwertreiche Abfallströme, glasfaser- und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe.

Wesentliche Untersuchungsgegenstände sind dabei das Vergasungsverhalten der Einsatzstoffe, die Co-Vergasung mit anderen Einsatzstoffen wie z. B. Biomasse sowie der Einfluss der Aufbereitung der Einsatzstoffe und von Zuschlagstoffen auf den Vergasungsprozess. Zudem soll die Produktgasqualität durch die Minimierung der Teer-, Öl-, Staub- und Methan-Fraktion optimiert und die Gewinnung von Wertstoffen aus der anfallenden Schlacke untersucht werden. Auf der Basis der gewonnenen Erkenntnisse soll ein neues Verfahren für die Behandlung der genannten Einsatzstoffe entwickelt werden, mit dem es möglich wird, diese Materialien in den Kohlenstoffkreislauf einzubringen.

## Literatur

- [1] BMUB Federal Ministry for Environment, Nature Conservation, Building and Nuclear Safety. Klimaschutzplan 2050. Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung. 2016. [Online]. Available: [http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten\\_BMU/Download\\_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan\\_2050\\_bf.pdf](http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan_2050_bf.pdf)
- [2] Lee RP, Keller F, Meyer B. A concept to support the transformation from a linear to circular carbon economy: net zero emissions, resource efficiency and conservation through a coupling of the energy, chemical and waste management sectors. *Clean Energy*, vol. 1, pp. 102–113, 2018.
- [3] Lee RP, Wolfersdorf C, Keller F, Meyer B. Towards a closed carbon cycle and achieving a circular economy for carbonaceous resources – net zero emissions, resource efficiency and resource conservation through coupling of the energy, chemical and recycling sectors. *Oil Gas Eur. Magaz.*, vol. 6, pp. 76-80, 2017.



## **Aktiver und reaktiver Filterkosmos: Erforschung von ressourcen- und energieeffizienten Technologien im Bereich der Metallurgie auf Basis von multifunktionalen Filtersystemen für die Metallschmelzefiltration**

Prof. Dr.-Ing. Christos G. Aneziris (Sprecher des SFB 920 und geschäftsführender Direktor des Instituts für Keramik, Glas- und Baustofftechnik)

Dr.-Ing. Undine Fischer (Geschäftsführerin des SFB 920 und wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik)

Im Rahmen dieses Beitrages werden Ergebnisse und Visionen aus der zweiten Förderperiode des Sonderforschungsbereiches 920 „Multifunktionale Filtersysteme für die Metallschmelzefiltration – ein Beitrag zur Zero Defect Materials“ demonstriert, der seit 2011 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert wird. Eine Besonderheit des SFB 920 im Sinne auch des ZeHS, ist die Bearbeitung von Themen entlang einer geschlossenen, modellunterstützten Innovationskette, ausgehend von der Theorie über Laborversuche, Technikums- und Pilotanlagen bis hin zur Großversuchstechnik.

Die Vision des Sonderforschungsbereiches 920 ist die Erforschung neuartiger Filterwerkstoffe sowie ein an die Filtrationstechnik angelehntes modellunterstütztes Filterdesign der Mikro- und Makrostruktur zu generieren, um die Herstellung von dünn- als auch dickwandigen, höchstbeanspruchbaren Komponenten auf Basis Stahl, Gusseisen, Aluminium und Magnesium mit bahnbrechenden Eigenschaften – in Bezug auf die Festigkeit, Zähigkeit, Ermüdungsresistenz – für die Sicherheit der Insassen von Kraft-, Schienen- und Luftfahrzeugen zu ermöglichen. Darüber hinaus werden zukunftssträchtige Anwendungsfelder in der Elektronikindustrie am Beispiel Filtration von Kupfer, in der Verpackungsindustrie am Beispiel Aluminiumfolien, Recycling von Si-Panels und Wafern bei der Filtration von Si Schmelzen und im Maschinenbau sowie in der Energiegewinnung am Beispiel hochbelasteter Gussteile erschlossen. Beispielfhaft sei hier die Entwicklung der Windenergieanlagen genannt. Neben der Optimierung der derzeitigen 5 MW-Anlagen (Gussgewichte bis 150 Tonnen pro Anlage in ca. 120 m Höhe) stehen bereits neue Anlagen im Leistungsbereich bis 8 MW in der Entwicklung, bei denen eine noch intensivere Werkstoffausnutzung bei höchsten Festigkeitsklassen eine immer subtiler werdende Schmelzereinigung erfordert. Ausgangspunkt des SFB war die vor ca. 10 Jahren erstellte Schadensanalyse der Radsatzwelle des ICE 3, der 2008 in Köln entgleiste. Der Schaden wurde insbesondere auf feine (1 bis 5  $\mu\text{m}$ ), agglomerierte (Bildung von Agglomeraten in der Größenordnung von ca. 200  $\mu\text{m}$ ), nichtmetallische Einschlüsse beim Blockgussprozess zurückgeführt, da diese über den nachträglichen Schmiedeprozess nicht entfernt bzw. unschädlich gemacht werden konnten, [Kli13]. Beim Herstellungsprozess von metallischen Gusswerkstoffen befinden sich viele verschiedene Verunreinigungen in der Schmelze, die metallurgisch schwer oder gar nicht entfernt werden können. Typische Anforderungen an den Reinheitsgrad von unterschiedlichen Stahlsorten für Stahlprodukte werden u.a. in Zhang et al. aufgelistet; maximal zulässige Einschlussgrößen für Autoblech betragen 100  $\mu\text{m}$ , für Dosen 20  $\mu\text{m}$ , für Draht 20  $\mu\text{m}$ , für Kugeln für Kugellager 15  $\mu\text{m}$ , [Zha03].

## A. „Stahlschmelze-Filtration“

Filtrationswirkungsmechanismen, Studium der Kinetik a) der Abscheidungseffizienz von Einschlüssen auf die funktionalen Filteroberflächen und b) der Reinigung der Stahlschmelze durch Flotationsbeiträge

Die modifizierte Replica-Technologie aus der Kombination eines ersten Imprägnierschlickers mit anschließender funktionaler Beschichtung mittels Zentrifugierens wurde hinsichtlich der Reduzierung der Gesamtschwindung des kohlenstoffgebundenen Filters und der Schwindung der Filterstege mit Hilfe der Computertomographie weiterentwickelt. Bei einer neuartigen Prozessroute mit zweimal Zentrifugieren anstatt des Imprägnierens und mit einer thermischen Zwischenbehandlung nach dem ersten Zentrifugieren bei 300°C (Carbores P als Kohlenstoffträger und Binder wurde bei 236°C aufgeschmolzen und infiltrierte die Poren) konnte die Gesamtschwindung des Filters nach dem Verkoken bei 800°C von 8 % auf 1 % und die Schwindung der Filterstege von ca. 12 % auf 6 % erheblich reduziert werden. Dieser Schritt ist ein wichtiger Beitrag zur Erzeugung von rissfreien, kohlenstoffhaltigen Filterstrukturen, [Luc18].

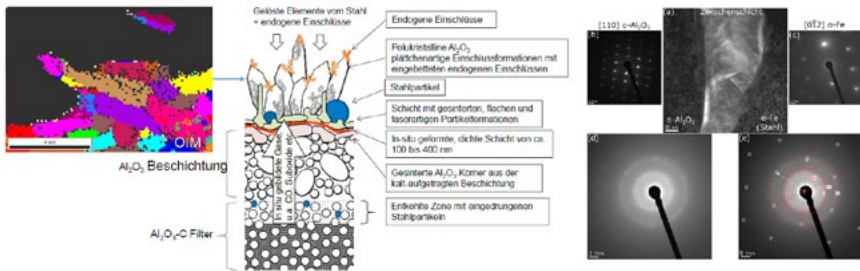


Abb. 1: Mitte Modellschema der in situ Schichtbildung eines kohlenstoffgebundenen Aluminiumoxids mit einer „kalten“, porösen Aluminiumoxidbeschichtung in Kontakt mit Stahlschmelze [Sch17], links EBSD der plättchenartigen Einschlussformationen mit eingebetteten Einschlüssen unterschiedlicher Orientierung, rechts SAD-TEM der Grenzfläche Stahl/Filter mit einer amorphen Zwischenschicht.

Im Rahmen der zweiten Förderperiode konnten mit Fingerfiltertestversuchen in einem einzigartigen Stahlgussimulator (TP C01) mit Hilfe von reproduzierbar konditionierten Stahlschmelzen (Aufoxidation und Desoxidation unterhalb 10 ppm) die Wirkungsmechanismen von reaktiven, kohlenstoffhaltigen Filtern – unabhängig vom oxidischen Füllstoff – erstmalig entschlüsselt werden [Sto16], [Sch17], [Sto17b]. In Abb. 1 wird das Modellschema am Beispiel eines kohlenstoffgebundenen Aluminiumoxids funktionalisiert mit einer „kalt aufgespritzten“ und anschließend bei 1400°C unter reduzierenden Bedingungen thermisch wärmebehandelten, porösen Aluminiumoxidbeschichtung demonstriert (TP A01, TP A06), [Sch17]. Der Kohlenstoff vom Filter reduziert das Aluminiumoxid vom Filter und es werden Suboxide und CO-Gase generiert, welche über die poröse, kalt aufgebrachte, reine Aluminiumoxid-Schicht diffundieren und u.a. mit dem im Stahl gelösten Sauerstoff und Kohlenstoff des Stahls reagieren. Es bilden sich in situ 100 bis 400 nm aluminiumoxidhaltige Neu-Schichten, auf denen größere Einschlussformationen in Richtung Stahlschmelze mit eingebetteten

endogenen Einschluss-Clustern aus der Stahlschmelze wachsen. Als Funktion der Zeit wachsen diese größeren Einschlussformationen und ab ca. 60 sec werden an deren Spitzen weitere endogene Einschluss-Cluster abgeschieden, bis die Oberflächen mit feineren, endogenen Einschlüssen vollbedeckt werden (ca. 120 sec), Abb. 2. Mit Hilfe von EBSD-Untersuchungen (TP A01) sowie TEM-Aufnahmen und Beugungsbildern (TP A05, A06) konnten die in situ Schichten überwiegend als amorph mit kristallinen Bereichen bzw. auch als kristalline Aluminiumoxidschichten identifiziert werden (eine Frage der Verunreinigungen des Aluminiumoxidpulvers im Filter oder der kalt aufgespritzten Aluminiumoxidschicht auf dem Filter).

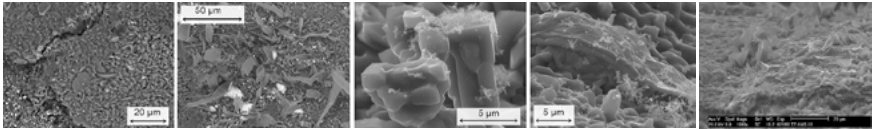


Abb. 2: von links nach rechts, 10, 30, 60 und 120 sec Eintauchzeit eines kohlenstoffgebundenen Aluminiumoxid-Filters funktionalisiert mit einer Aluminiumoxidschicht, [Sch17]; rechts 10 sec Eintauchzeit einer kohlenstoffgebundenen Aluminiumoxid-Filterprobe funktionalisiert mit Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und Aluminiumoxidnanoplättchen (ANP), [Sto17a].

Im Falle einer Oberflächenfunktionalisierung mit einer  $Al_2O_3$ -Schicht mit 4 % Kohlenstoff führt die carbothermische Reduktion zur Reduzierung auch der Verunreinigungen (z.B. CaO etc.) des  $Al_2O_3$  und damit werden überwiegend amorphe in situ Schichten generiert, Abb. 1, rechts. Im Falle von der reinen, kalt aufgespritzten Schicht werden kristalline in situ Schichten identifiziert. Die Bildung und das Wachstum der größeren Einschlussformationen wurde unter unterschiedlichen Atmosphären und Kombinationen mit oder ohne der katalytischen Wirkung von Eisen modellhaft ohne Makro-Strömung in einer Spark Plasma Sinteranlage (TP A06, [Sal16]) tiefgründig untersucht und den realen Versuchen im Stahlgussimulator (TP C01, A01) mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen (TP A03) gegenübergestellt.

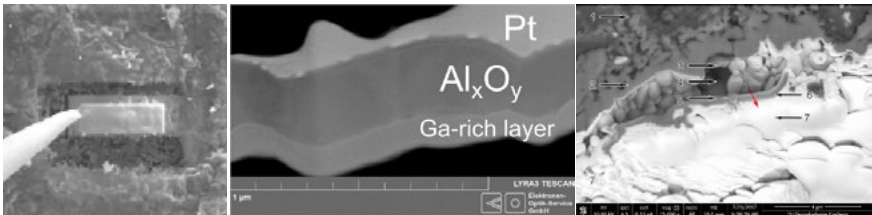


Abb. 3: FIB-Präparation einer in situ gebildeten Schicht nach einem Filter-Fingertestversuch im Stahlgussimulator, die Aluminiumoxidschicht (Pos. 5), angelehnt an der Platinschicht (Pos. 7), entspricht der Position an der Kontaktstelle mit der Stahlschmelze; Aluminium- und Sauerstoff-Gradient, die Schichtregion in Richtung Filtersubstrat (Pos.1) ist mit Aluminium angereichert und in Richtung Stahlschmelze mit Sauerstoff, [Sto18a].

Darüber hinaus variiert bei den in situ gebildeten dünnen Schichten an den Proben des Stahlgussimulators der Al- und O-Gehalt. In der Abb. 3 Mitte und rechts wird eine mittels FIB präparierte Schicht (TP A01), die anschließend mittels EDX analysiert worden ist, gezeigt. Die Aluminiumoxidschicht, angelehnt an der Platinschicht

(Pos. 7), entspricht der Position an der Kontaktstelle mit der Stahlschmelze und die gegenüber der Kontaktstelle mit dem kohlenstoffgebundenen Filtersubstrat (Pos.1). Die Schichtregion in Richtung Filtersubstrat ist mit Aluminium angereichert (Reduktion von  $Al_2O_3$ ) und die zweite in Richtung Stahlschmelze mit Sauerstoff (Aufoxidation der Suboxide und Bildung von in situ Schichten). Im Falle eines Füllstoffs auf Basis  $Al_2O_3$  bei den kohlenstoffgebundenen, reaktiven Filtern führen die Al-Suboxide auch zu einer Wechselwirkung mit dem Kohlenstoff der Stahlschmelze, welcher reduziert wird. Im Falle von MgO wird keine nennenswerte Änderung des C-Gehalts im Stahl registriert, allerdings führt das Mg zu einer in situ Spinellbildung, welche mit ihrer Volumenexpansion zur Formstabilität (wirkt einer Schwindung ab ca. 1500°C entgegen) der niedrig verkokten Filter während der „Filtration“ beiträgt.

Von großer Bedeutung für die Reinigung der Stahlschmelze ist die Wirkung der Reaktionsgase wie u.a. CO oder nicht reagierter Metall-Suboxide, die als Gasblasen zum Reinigungsprozess über eine Art Flotation beitragen. Eine Oberflächenfunktionalisierung mit nanoskaligen Zusätzen beschleunigt die Kinetik; die größeren in situ gebildeten Einschlussformationen werden bereits ab 10 sec identifiziert bzw. führen auch zu einer stärkeren Gasentwicklung, Abb. 2 rechts. In Abb. 4 wird die Kinetik der Reinigungseffizienz der Stahlschmelze mit Hilfe von ASPEX-Messungen (TP A01, C01, automatische Rasterelektronenmikroskopie mit Identifikation der Größe, der Population und der Chemie der Einschlüsse) beim Einsatz eines  $Al_2O_3$ -C-Filtersubstrats, funktionalisiert a) mit einer reaktiven  $Al_2O_3$ -4%C-Schicht und b) mit einer reaktiven Schicht bestehend aus Kohlenstoffnanoröhrchen, Aluminiumoxidnanoplättchen und Kohlenstoff, gezeigt.

Einschlüsse pro cm <sup>2</sup>							
Chemie der Einschlüsse	Kein Filter	$Al_2O_3$ - Beschichtung 10 s	CNTs-ANSs 10 s	$Al_2O_3$ - Beschichtung 60 s	CNTs-ANSs 60 s	$Al_2O_3$ - Beschichtung 120 s	CNTs-ANSs 120 s
$Al_2O_3$	1248	371	56	439	446	597	484
Ca-Aluminate	0	0	0	0	0	0	0
Mg-Spinell	0	0	0	0	0	0	0
Al/Mn/Mg/ Fe/Ca-Silikate	0	0	2	0	234	1	122
$SiO_2$	5	9	1	18	3	85	4
MnO/MnS	6	0	0	0	1	0	1
CaO/CaS	0	0	0	0	0	0	0
Andere	116	9	1	16	81	56	122
Reinigungs- effizienz* ( $Al_2O_3$ )	-	70%	95%	65%	64%	52%	61%

Abb. 4: Gegenüberstellung von ASPEX-Ergebnissen als Funktion der Zeit (10 sec, 60 sec und 120 sec) eines mit einer kalt aufgetragenen  $Al_2O_3$ -Schicht funktionalisierten  $Al_2O_3$ -C-Filtersubstrats und einmal funktionalisiert mit CNT und ANP/ANS (Alumina-Nanoplättchen/Aluminananosheets): Einschlussverteilung; Zuordnung der Einschlüsse nach chemischer Zusammensetzung.

Die hochreaktive nanofunktionalisierte Schicht führt bereits ab einer Wirkungszeit von 10 sec zu einer Reinigung der Schmelze von  $Al_2O_3$ -Einschlüssen von ca. 95 %, [Sto17a]. Allerdings führen längere Eintauchzeiten zu einer Vergrößerung der Ein-

schlüsse; wenn diese mittels Auftriebs oder einer weiteren, nachgeschalteten Filtration nicht entfernt werden können, fungieren diese als kritische Einschlüsse im Sinne einer negativen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des metallischen Endprodukts. Die Nanofunktionalisierung beschleunigt nicht nur die Kinetik und trägt zu einer größeren Gasblasenentwicklung in kürzeren Eintauchzeiten bei, sondern führt zu stabileren in situ Schichten, die am Beispiel von Benetzungsversuchen in einem Erhitzungsmikroskop (TP01) erforscht worden sind. Eine reine, poröse, funktionale  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht reagiert auch nach 30 min, allerdings im Falle einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-Schicht wird u.a. durch die höhere Rauigkeit (Beginn der Benetzung) als auch nach kürzerer Zeit ein konstantes Benetzungsverhalten unabhängig von der Test-Temperatur bis  $1520^\circ\text{C}$  registriert. Durch die Zugabe von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und Aluminiumoxidnanoplättchen (ANP) stabilisiert sich der Benetzungswinkel bei  $1520^\circ\text{C}$  bis zu 30 min deutlich oberhalb der Region von  $135^\circ$ , [Yan18].

#### *Reaktive Beiträge der funktionalen kohlenstoffhaltigen Filter: Gasblasen, Nanoblasen und Modellierungsansätze*

Der hohe Reinigungsbeitrag in der Art des Tauchens eines hochporösen Filterfingers in der Stahlschmelze bei mäßiger Durchströmung (im Vergleich zu einer direkten Durchströmung am Beispiel Formguss) durch das wirkende Induktionsfeld konnte nur mit dem Beitrag der Flotation durch die in situ gebildeten Gasblasen erstmals begründet werden. In [Yin97] wird darüber hinaus auch der Beitrag von Gasblasen zur Agglomeration von Einschlüssen zitiert. Zhang und Fruehan diskutierten in den 90er Jahren am Beispiel von Schlackenschäumen die Gasblasenstabilität von kleinen sphärischen Blasen „Kugelschaum“ und großen Blasen „Polyederschaum“ als Funktion der Basizität, der Viskosität, der Oberflächenspannung, der Präsenz von dispergierten Feststoffpartikeln, der FeO-Konzentration und der Zuführung von Argon, Sauerstoff und Kohlenstoff, [Zha95]. Dr. Rzehak beschäftigte sich in seiner Dissertation an der RWTH Aachen aus dem Jahr 2013 mit der beschleunigten Entkohlung von Stahlschmelzen im Vakuum durch Kombination von Sauerstoff und Metalloxiden. Dabei identifiziert er den Beitrag der Metalloxide selbst über eine heterogene Keimbildung von sehr feinen Blasenkeimen in der Schmelze u.a. nahe der Metalloxidpartikel. „Unebenheiten und Poren im Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$  dienen als Keimstellen für Kohlenmonoxidgas. Darüber hinaus ist es theoretisch möglich, dass Poren an der Oberfläche der Partikel nicht benetzt werden, so dass Luftblasen zum einen als Vakuum für CO oder als zusätzliche Sauerstofflieferanten wirken“, [Rze13]. In [Ane13] wird bereits der Beitrag der Rauigkeit von exogenen und endogenen Einschlüssen diskutiert, insbesondere unter dem Gesichtspunkt von wirkenden Flotations- bzw. Immersionskräften nach Kralchevsky. Die Beobachtungen in den bisherigen Messungen im Konfokalen Laser Scanning Mikroskop unter dem Gesichtspunkt der Auftriebsgeschwindigkeit der sehr feinen, endogenen Einschlüsse im Bereich deutlich kleiner  $10\ \mu\text{m}$  unterstreichen den Beitrag zur Flotation auch durch angesiedelte bzw. „aktivierte“ oder in situ generierte Blasen an den einzelnen Einschlüssen. Aus den bisherigen Beobachtungen mit der sehr hohen

Reinigungseffizienz der Schmelze innerhalb von 10 sec Wirkungszeit (ca. 20 g Filterfinger, mit einer Entkohlungszone von ca. 100  $\mu\text{m}$ , reinigen bis zu ca. 95 % die 30 kg (unter 10 ppm desoxidierte) Stahlschmelze von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einschlüssen bei der Kombination funktionale Oberflächenschicht CNT/ANS/C (siehe Abb.4)) fungieren nicht nur die größeren Gasblasen auf Basis CO und/oder Metallsuboxiden zur Flotation, sondern es wird stark vermutet, dass auch die an den Einschlüssen angehafteten Blasen bzw. an den Einschlüssen in situ generierten Blasen durch die chemische Wechselwirkung des kohlenstoffhaltigen Filtermaterials aktiviert werden, im Sinne deren Vergrößerung zu einer kritischen Größe von ca. 250  $\mu\text{m}$  und größer. In Simulationen (TP B06) werden die zwei unterschiedlichen Beiträge zur Flotation von Einschlüssen dargestellt: a) mit an den Einschlüssen wachsenden Gasblasen bzw. b) mit Blasen aus der Filteroberfläche [Pat16b], die Einschlüsse in Richtung Stahlschmelzeoberfläche „mitnehmen“. Mit dem ersten Ansatz wird nach dem Modell eine Reinigungseffizienz von ca. 80 % innerhalb der 10 sec ab einer Gasblasengröße von ca. 250  $\mu\text{m}$  postuliert, TP B06, TP C01. Es ist eindeutig, dass die Gasblasen aus dem Filter zur Flotation beitragen, allerdings scheint die Bildung und/oder Vergrößerung der Blasen an oder in der Nähe der Einschlüsse eine dominierende Wirkung auszuüben. Dass solche feine Blasen bis zu Nanobläschen beständig in Lösungen sein können, hat u.a. Prof. Lohse in seinem Überblicksbeitrag (2017) dargestellt und anhand der „angehefteten Dreiphasenkontaktlinie“, die das Auflösungsszenario erheblich verändert, demonstriert; der Laplace-Druck divergiert nicht mehr mit dem Krümmungsradius, sondern geht nach Null und damit kann sich beim Auflösen der Blase kein großer Innendruck mehr aufbauen und die Blasenstabilität wird erhöht, [Loh17]. Eigene Erfahrungen in den TP B01 und B04 mit der Registrierung von Nanobläschen an hydrophoben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Partikeln unterschiedlicher Rauigkeit unterstützten die Modellvorstellungen für den Hochtemperaturbereich, Abb. 5 links. Auf Basis von oxidhaltigen Füllstoffen auf Calciumaluminatbasis in Kombination mit Kohlenstoff als funktionale Schicht (im Rahmen von Vorversuchen für die 3. Förderperiode), die zu einer zusätzlichen Bildung von gasförmigen Spezies u.a. von calciumhaltigem Gas führten (TP A01), konnte eine Reinigungseffizienz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einschlüssen bis nahe 100 % erreicht werden (siehe Abb. 5 Mitte), [Sto17b].

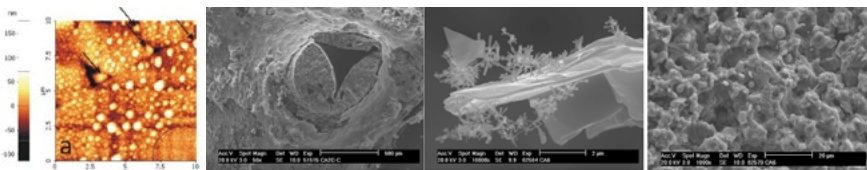


Abb. 5: Nanobläschen am hydrophobierten Aluminiumoxideinschluss in Kontakt mit Wasser im AFM [Di16], in situ Schichtbildung und Einschlussformationsbildung von kohlenstoffgebundenem Calciumaluminat Filter (Mitte links), Abscheidung von endogenen Einschlüssen auf der in situ gebildeten Schicht (Mitte rechts), rechts kraterartige Oberfläche durch die Gasentwicklung, [Sto17b].

In der Abb. 5 rechts wird die funktionale, kohlenstoffhaltige Calciumaluminatschicht nach dem Filter-Fingersversuch offenbart, deren „kraterartige“ Struktur auf der in situ Gasbildung beruht.

### Entfernung von Einschlüssen „direkt nach ihrer Genese“; Konfokale Laser Scanning Mikroskopie

Eine der Visionen in der zweiten Förderperiode stellte die Entfernung von sehr feinen Einschlüssen im Bereich 50 bis 500 nm möglichst direkt nach ihrer Genese dar. In der Abb. 6 links wird ein mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 4 % C funktionalisierter kohlenstoffhaltiger Filter dargestellt, auf dessen in situ in Stahlschmelzen gebildeter Schicht Cluster von endogenen Einschlüssen mit Primärkristalliten im Bereich 60 bis ca. 100 nm abgeschieden sind. Dies ist ein eindeutiger Beweis, dass feine, endogene Einschlüsse entfernt werden können. In der Abb. 6 rechts wird eine Schale/Kern-Einschlussformation aus dem filtrierten metallischen Gussstück gezeigt (TP C04). Unterhalb seiner aluminosilikatischen Schale wurde der geclusterte „ursprüngliche endogene“ Einschluss mit Primärkristallitgrößen in der Region 60 bis 100 nm identifiziert.

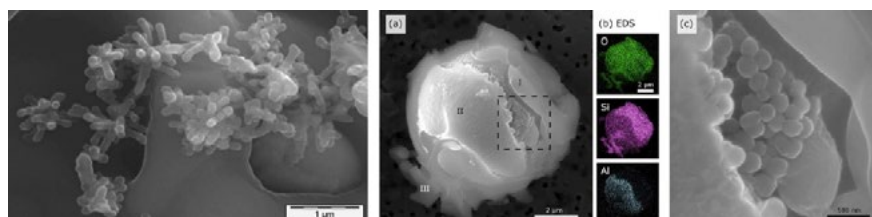


Abb. 6: Links Abscheidung von geclusterten, endogenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einschlüssen auf einem kohlenstoffhaltigen Filter, funktionalisiert mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 4 % C, unmittelbar nach ihrer Genese [Geh17], Mitte links und rechts ursprüngliche geclusterte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse in einer silikatischen Schlacke als Einschluss im metallischen Gussstück.

Dies ist ein weiterer Beweis einer der Thesen des SFB 920; die feinkörnigen Einschlüsse sollen schnell entfernt werden, ohne dass die Gefahr entsteht, dass diese in der Gussform agglomerieren oder als Keime für die Formation von größeren Einschlussclustern beitragen. Eine wesentliche Erkenntnis der zweiten Förderperiode ist nicht nur der Beitrag der Flotation bei den reaktiven, kohlenstoffhaltigen Filterwerkstoffen, sondern auch deren Beitrag nach längerer Einwirkungszeit (ab ca. 60 sec), insbesondere bei „unterstützter Kinetik“ mit nanoskaligen Zusätzen zur Vergrößerung von Einschlüssen sowie silikatischen Einschlüssen im metallischen Endprodukt in der Größenordnung von ca. 50 bis 80  $\mu\text{m}$  (mittels ASPEX registriert, siehe Abb. 4). Wie bereits in der ersten Förderperiode wurde bei den Versuchen in der SPS-Anlage ersichtlich, dass die Reichweite von Attraktionskräften begrenzt ist, um die Partikel näher an die Filteroberfläche zu transportieren. In einem Hochtemperatur Konfokalen Laser Scanning Mikroskop (KLSM, TP A01) wurden als Funktion der Chemie, der Größe und der Abstände zwischen endogenen Partikeln und zwischen endogenen und exogenen Partikeln (im Sinne einer aktiven Filteroberfläche) Geschwindigkeiten und demzufolge so genannte „Kapillarkräfte großer Reichweite“ nach Kralchevsky et al. [Kra94] und Yin

et al. [Yin97] in Richtung Partikel-Agglomeration von endogenen Einschlüssen oder in Richtung Abscheidung der endogenen Partikel bzw. der agglomerierten endogenen Partikel an die aktive „Filterwand“ für reine  $Al_2O_3$  – Funktionsschichten berechnet.

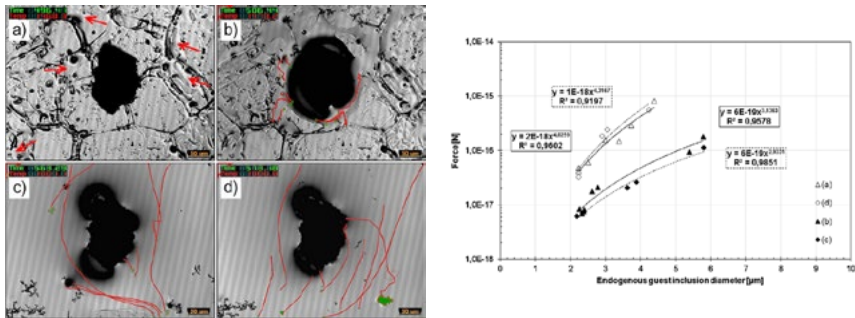


Abb. 7: Links bewusst eingebrachter exogener MgO-Einschluss in einem KLSM, a) Stadium I überwiegend Agglomeration von endogenen Einschlüssen, b) Stadium II ca. 10 sec später, in situ Bildung einer flüssigen Silikatschicht um das ursprüngliche MgO-Korn, c) Lösung der Silikatschicht, nach ca. 57 sec und d) ca. 10 sec später komplette Befreiung des MgO-Korns von der Silikatschicht, starke Anziehung und Abscheidung von endogenen Einschlüssen am MgO-Korn; rechts berechnete attraktive Kräfte zwischen (a) endogenen Einschlüssen im Stadium I, zwischen endogenen Einschlüssen (b) und zwischen endogener Einschluss/MgO-Korn (c) im Stadium II und d) zwischen endogenem Einschluss und MgO-Korn im Stadium III, [Schr17].

Die berechneten Kräfte lagen in der Region  $10^{-16}$  bis  $10^{-14}$  N, [Ane13]. Dabei schienen die Wechselwirkungen zwischen endogenen und rauen exogenen Partikeln größer zu sein. Zheng et al. haben den Beitrag der Morphologie der Einschlüsse (dendritisch, sphärisch, plättchenartig, agglomeriert und facettiert) auf ihren „Clusterbildungsgrad“ untersucht und festgestellt, dass die plättchenartigen und facettierten Einschlüsse zu einem größeren „Clusterbildungsgrad neigen“, [Zhe16]. Tanaka et al. haben mit Hilfe eines KLSM festgestellt, dass die Attraktionskräfte zwischen Aluminiumoxid-Einschlüssen deutlich größer als diese zwischen schwefelhaltigen Einschlüssen sind. Allerdings kann die Reichweite der Attraktionskräfte im Falle der schwefelhaltigen Einschlüsse größer sein, [Tan18]. In der zweiten Förderperiode wurde tiefgründig der Beitrag von MgO als Filterwerkstoff analysiert. In der ersten als auch in der zweiten Förderperiode führte MgO zu in situ Spinellbildungen mit dem  $Al_2O_3$  aus dem Filterwerkstoff bzw. mit dem  $Al_2O_3$  aus der Stahlschmelze, [Sto16]. Im Konfokalen Laser Scanning Mikroskop wurde allerdings eine verzögerte Wirkung von MgO registriert, wenn dies nicht carbothermisch aktiviert wurde (im Sinne einer Mg-Gasbildung). In einem ersten Stadium direkt nach der Bildung von Stahlschmelze bewegen sich endogene Einschlüsse zueinander (siehe rote Pfeile Abb. 7a links) und attraktive Kräfte von  $1 \times 10^{-17}$  und  $8 \times 10^{-16}$  N werden berechnet (Abb. 7 rechts, (a) hohle Dreiecke). In einem Stadium II führen die Verunreinigungen des MgO-Korns in Wechselwirkung mit den Legierungselementen des Stahls zur Bildung einer flüssigen Silikatschicht um das ursprüngliche exogene MgO-Korn (es vergrößert sich bis zu ca. 30 %, Abb. 7b links). In der Abb. 7 rechts werden attraktive Kräfte zwischen endogenen Einschlüssen (volle Dreiecke) und zwischen endogenem Einschluss und MgO-Korn (voller Rhom-



bus) im Bereich  $6 \times 10^{-18}$  und  $1 \times 10^{-16}$  N berechnet. In einem letzten Stadium III ca. 60 sec später befreit sich das MgO-Korn von der flüssigen Silikatschicht und die attraktiven Kräfte zwischen endogenem Einschluss und exogenem MgO-Korn steigen um ca. eine Zehnerpotenz (hohler Rhombus (d), Abb. 7 rechts), [Schr17]. Für kurze Anwendungszeiten der porösen Filterkörper in Kontakt mit der Stahlschmelze sollte die verzögerte Wirkung einer MgO-Beschichtung beim Design des Filtersystems in Betracht gezogen werden.

*Mechanische Eigenschaften von Stahlgussproben a) 60 min Untergussverfahren, b) 10 sec Filterfingerproben*

Am Beispiel Unterguss (60 min Wirkungszeit) mit Hilfe von funktionalisierten Tiegeln (Übertragung der Filterchemie auf Gießmassen für Tiegelfertigung, TP C01) wurden mit einer anderen Stahlorte (18CrNiMo7-6 (1.6587)) diese Wirkungsmechanismen erfolgreich demonstriert (TP C04, TP C05, TP C01). Kohlenstoffhaltige Aluminiumoxidtiegel, funktionalisiert mit Titandioxid/Zirkondioxid (AZT-C) mit oder ohne nanoskaligen Zusätzen (AZT-C-n, bei Zugabe von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und Aluminanoplättchen (ANP)) tragen über ihre starke chemische Aktivität zur Reduzierung der Gesamtanzahl von Einschlüssen und insbesondere von feineren Populationen bei, allerdings kommt es bei den restlichen Einschlüssen zu einer Vergrößerung; diese (Titandioxid, ANP bzw. die Reaktionsprodukte aus CNT und ANP) fungieren wie „Sinterhilfsmittel“ während der Sinterung von feinkörnigen Keramiken. Die Reduzierung der Gesamtanzahl der Einschlüsse führt zu einer höheren Duktilität des Stahls und damit zu einer höheren Energieabsorption von ca. 30 % (Vergleiche AZT-C mit A-C) im Falle eines Einsatzes als „Crashabsorber“ im Automobilbau. Allerdings führen die in situ gebildeten größeren Einschlüsse zu einer Reduzierung der Festigkeit, insbesondere der Ermüdungsresistenz, [Hen17], Abb. 8. Da aber die größeren Einschlusscluster im Bereich größer 50 µm liegen, kann eine kombinierte Filtration mit nachgeschalteten, aktiven, kohlenstofffreien Filtern z.B. auf Basis flammgespritzter Aluminiumoxidfilter (siehe Hybrid-Flammstanztechnologie) auch das Ermüdungsverhalten deutlich verbessern. Ähnliche Ergebnisse werden mit den 10 sec Filterfingerversuchen in der 42CrMo4 Stahlschmelze erzielt. Die Versuche mit der funktionalen Schicht auf Calciumaluminatbasis und „C“ (AC5+CA6) führen zu der größten Energiedissipation, allerdings auch zu der geringsten Ermüdungsfestigkeit bei  $10^9$  Zyklen, (Abb. 8 rechts).

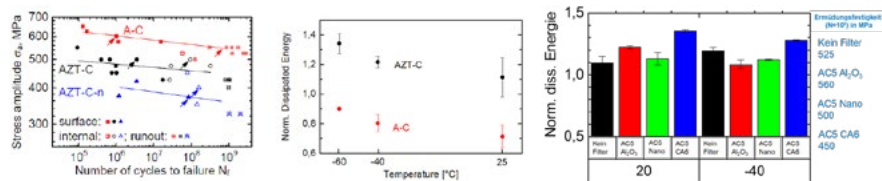


Abb. 8: Eigenschaften von Stahl 18CrNiMo7-6 nach 60 min in funktionalisierten Tiegelwerkstoffen links Ermüdungsverhalten, Mitte Energiedissipation, [Hen17], rechts 10 sec Fingerersuche in 42CrMo4 Stahlschmelze, Energiedissipation bei 20 und -40°C, Ermüdungsfestigkeit bei  $10^9$  Zyklen.

## Kohlenstoffgebundene Schaumstrukturen: Duktiles Verhalten

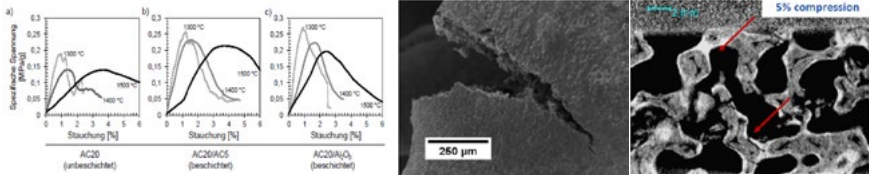


Abb. 9: Links Stauchung von unterschiedlich funktionalisierten Kohlenstoffstrukturen als Funktion der Temperatur, ab 1400°C duktiles Verhalten, Mitte Risstopp in der kohlenstoffgebundenen Filterstegstruktur [Sol17], rechts in situ im CT Filterbeanspruchung bei Raumtemperatur; die funktionale (kalt aufgebrachte) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht bleibt auch nach einer 5% Stauchung auf den Kohlenstoff-Stegen, auch wenn Mikrorisse generiert worden sind, [Ane16].

Der erfolgreiche Einsatz der reaktiven, kohlenstoffhaltigen Schaumfilterstrukturen wurde mit deren Modellierung im TP B05 und insbesondere mit der Erfassung ihrer mechanischen Eigenschaften im TP C02 (erstmalig im Hochtemperaturbereich bis 1500°C) erheblich unterstützt, [Sol17]. Small Punch Tests (TP C03, [Zie17]) an dünnen Scheibchen mit gleicher Mikrostruktur – wie diese bei der Schaumkeramikfilterfertigung – als auch die HT-E-Modul-Erfassung im TP C01 und die thermische Dehnung im TP A01 haben zur Modellevaluierung beigetragen und ermöglichen erstmals von der thermomechanischen Seite her die modellunterstützte Generierung und Abschätzung von Großfiltergeometrien, wie z.B. die wechselbaren Filterkörper im Verteilerbereich beim kontinuierlichen Stranggießverfahren (Transferprojekt T01) mit Thyssen-Krupp-Steel Europe. In den Spannungs-/Stauchungs-Darstellungen in der Abb. 9 wird ein duktiler Verhalten des kohlenstoffgebundenen Filtersubstrates ab 1400°C registriert; diese Plastizität trägt zum Abbau von kritischer Energie bei und kann zum Risstopp führen (Abb. 9, Mitte) bzw. erhöht die Thermoschockbeständigkeit erheblich insbesondere im Sinne eines „Kaltstarts“ ohne notwendige Vorwärmung der Filterstrukturen. Im Falle von größeren Filtergeometrien muss diese Hochtemperaturduktilität im Sinne des Kriechens u.a. konstruktiv, z.B. mit der Hilfe von Kombifiltern aus „Schaum“ und „Spaghetti“ oder werkstofftechnisch, z.B. mit der in situ Spinellbildung in der Matrix entschärft werden.

### *Flammgespritzte funktionale Schichten und metastabile Phasen zur Schmelzereinigung*

Im Rahmen der zweiten Förderperiode wurden erstmalig flammgespritzte funktionale Schichten (offene Porosität ca. 10 Vol.%) auf kohlenstoffgebundene Substrate mit metastabilen Aluminiumoxidphasen (überwiegend gamma-Aluminiumoxid) aufgetragen und im Stahlgussimulator in eine nicht oxidierte und nicht desoxidierte 18CrNiMo7-6 (1.6587) Stahlschmelze getaucht und mit Filtern mit dem gleichen Kohlenstoffsubstrat, allerdings einmal mit einer kohlenstoffhaltigen funktionalen Schicht und einmal mit einer kalt aufgetragenen, porösen alpha-Aluminiumoxidschicht (offene Porosität ca. 35 Vol.%) verglichen. Sowohl bei der kohlenstoffhaltigen Schicht als auch auf der alpha-Aluminiumoxidschicht entsteht eine in situ Schicht nach dem Modellschema in Abb. 1 und feine endogene Einschlüsse können auf den Oberflächen identifiziert wer-

den. Bei der flammgespritzten Schicht konnte keine in situ gebildete Schicht identifiziert werden. Die Oberfläche zeigte keine „kraterartige“ Oberflächenbeschaffenheit durch die Gasbildung und der gelöste Sauerstoff konnte überraschenderweise um ca. 30 % (mit Hilfe von EMK-Messungen in der Stahlschmelze) nach der Wirkung des Filters gesenkt werden, [Geh18]. Im TP A05 wurden in Kooperation mit den TP A01 und TP A02 auch metastabile Aluminiumoxidschichten aus deren Hydroxiden hergestellt bzw. hinsichtlich ihrer Struktur, Fehlstellen und Übergang bis zur stabilen alpha-Phasenmodifikation intensiv untersucht, [Rud17]. Dabei wurden Beschichtungen sowohl auf kohlenstoffgebundenen Filtern für die Stahl- als auch auf reinen Aluminiumoxid-Substraten für die Aluminiumschmelzefiltration untersucht. Insbesondere am Beispiel Stahlschmelze zeigten diese kalt aufgetragenen Schichten eine sehr hohe Aktivität im Sinne der in situ Schichtbildungen und Einschlussformationen auf deren Oberfläche. TP A03 unterstützte diese Aktivitäten mit thermodynamischen Berechnungen im Dreistoffsystem  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $TiO_2$ , [Ila17]. Solche flammgespritzten AZT-Schichten wurden mittels Stab-Flammspritzens (TP A01) erzeugt und hinsichtlich R-Kurvenverhalten in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Schneider an der TU Hamburg und bez. KIC bei Prof. Graule an der EMPA in der Schweiz untersucht. Die flammgespritzten AZT-Schichten zeigten einerseits einen sehr geringen linearen Anteil bei Belastung/Entlastungsversuchen bis 5  $\mu m$  Durchbiegung, andererseits für einen größeren Durchbiegungsbereich bis zu ca. 30  $\mu m$  ein außergewöhnliches R-Kurvenverhalten (bei Raumtemperatur), Abb. 10.

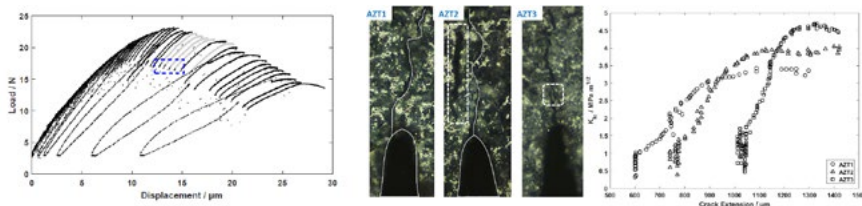


Abb. 10: Belastungs/Entlastungszyklen an flammgespritzten AZT-Proben in einer 4-Punkt-Biegungs-Apparatur, TU-Hamburg, optische Überwachung der Rissverlängerung, berechnete R-Kurven, [Neu18].

## B. „Aluminiumschmelze-Filtration“

### *Beiträge des effektiven Benetzungswinkels und der Adhäsionskraft*

Für den Bereich Aluminium sind Versuchsreihen bei den Mitgliedern des Industriebeirates Fa. Constellium bzw. Fa. Hydro zielführend, da bei beiden über eine doppelte LiMCA – Messung die Möglichkeit besteht, die Filtrationseffizienz von unterschiedlichen Filterwerkstoffen mit unterschiedlicher Rauigkeit aber bei ähnlichen Porositäten und Makroporengrößen (+/- 3 %) in situ zu erfassen, TP A02, TP S01, TP S0<sub>3</sub>. Spezielle Schmelzen aus einer Mischung mit Einschlüssen aus  $Al_2O_3$ / $MgAl_2O_4$ / $Al_2SiO_4$ / $SiC$  werden vorsynthetisiert, um eine Selektivität im Sinne der aktiven Filtration zu untersuchen. Wegen der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit wurden Gießzeiten zwischen 46 und 70 min am Beispiel der speziellen 30 ppi Schaumkeramikgeometrie realisiert. Im Rahmen dieser Versuchsreihen ist es erstmals gelungen,

den Beitrag des effektiven Benetzungswinkels (Chemie und Rauigkeit der funktionalen Filterschicht) zur Filtrationseffizienz von feinen Einschlüssen kleiner 110 µm zu korrelieren bzw. aus der Zusammenarbeit der TP B01, B04 und A02 den Beitrag der Adhäsionskraft (ermittelt bei RT in einem AFM) auf die Entfernung von größeren Partikeln zu identifizieren, Abb. 11.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
<b>Benetzungswinkel 730°C / °</b>	109	112	136	81
<b>Adhäsionskraft (F/D)<sub>50</sub> / mN/m</b>	2.62	1.69	1.4	0.9
Filtrationseffizienz				
> 110 µm	100.0	100.0	69.7	77.6
< 110 µm	83.3	83.0	89.1	79.9
< 90 µm	83.2	82.9	89.1	79.9
< 70 µm	83.0	82.8	89.0	79.7
< 50 µm	82.0	82.1	88.4	79.0
< 30 µm	78.0	79.5	86.1	75.9

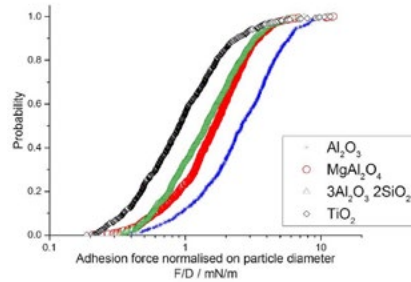


Abb. 11: Links Benetzungswinkel in Kontakt mit Al-Schmelze der funktionalen Schichten ermittelt in Kooperation mit dem Gießereinstitut in Krakau (TP A02/CO6), links und rechts Adhäsionskräfte bei RT mittels AFM (TP B01), Filtrationseffizienz (TP A01/S03) mittels doppelter LiMCA der Fa. Constellium, [Voi18].

Die Mullitbeschichtung führt u.a. wegen ihrer höchsten Rauigkeit zur größten Filtrationseffizienz von Einschlussgrößen kleiner 110 µm, allerdings zeigt die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung die größte Effizienz für Partikel größer 110 µm, [Voi17], [Dit17]. Diese Beiträge waren erst nach der Erfassung der Benetzungswinkel bei der Anwendungstemperatur von ca. 730°C im Gießereinstitut an der TU Krakau bei Frau Prof. Natalia Sobczak möglich, da über die spezielle Dosierungsvorrichtung an der Sessile Drop – Apparatur die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht des Al-Tropfens zurückgehalten wird (es sind keine größeren Temperaturen für die Zerstörung der Schicht nötig), [Voi18]. Bei 730°C Testtemperatur in der Pilotgießanlage zeigt nur die TiO<sub>2</sub>-Beschichtung mit der in situ Bildung von Al<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (TP A06) eine Reaktion mit der Aluminiumschmelze. Die LiMCA Ergebnisse wurden anhand der Identifizierung von abgeschiedenen Einschlüssen auf den funktionalen Schichten mittels REM/EDX-Aufnahmen unterstützt. Auf allen funktionalen Filteroberflächen wurden amorphe Schichten auf der Basis Mg, Na und C identifiziert, die allerdings als Kondensationsprodukte aus der Gasphase (nach dem Beenden des Filtrationsversuches) einzustufen sind.

### Erste Versuche mit funktionalen SiC-Filterwerkstoffen und kohlenstoffgebundenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filtern

Da die bisherigen Versuche einerseits geringe Abscheidungen von SiC-Einschlüssen zeigten und sich andererseits Mullit als vielversprechend für Einschlüsse kleiner 110 µm herauskristallisierte, wurden mit Gastwissenschaftlern aus der Wuhan Universität (Gruppe von Prof. Yawei Li) in Freiberg SiC-Schaumstrukturen mit keramischen bzw.

metallokeramischen Schlickern infiltriert, [Lia 16], [Lia 17a], [Lia 17b], [Lia 18]. Die führten je nach thermischer Behandlung und Zusätzen zu unterschiedlichen Mullitstrukturen um die SiC-Körnungen. Diese Mikrostrukturen sind für die Aluminiumschmelzefiltration in der dritten Förderperiode vom großen Interesse, da sie unterschiedliche Rauigkeiten aufweisen bzw. die infiltrierten Schaumkeramikfilter gegenüber Thermoschockbeanspruchung erheblich verstärkt sind. Vorversuche mit extrudierten Ton/Bentonit-gebundenen SiC-Spaghettis zeigten eine sehr gute chemische Stabilität in Kontakt mit AlSi7Mg Schmelze und insbesondere eine eindeutige Reaktivität an der Oberfläche nach ca. 2 h u.a. durch die Diffusion von Mg aus der Schmelze.

Erste Versuche mit kohlenstoffgebundenen Filtern in der örtlichen Industrieießerei mit 50 % Aluminium-Kreislaufschmelze zeigten bessere Ergebnisse mittels der PoD-FA-Methode im Vergleich zu den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filtern mit rauen Oberflächen (siehe TP A02). In situ Schichtbildungen unterstreichen den reaktiven Beitrag zwischen „C“ vom Filter und der Aluminiumschmelze.

#### *Filtrationsbeiträge zur Reduzierung von Eisen*

Die Ausbildung von primär erstarrenden, Fe-haltigen intermetallischen Phasen wurde an sekundären Al7.1Si1.5(Fe,M)- und Al7.1Si1.5Fe+M-Legierungen mit M=(Cr, Mn, Mg) untersucht. Die Al-Si-Schmelzen wurden gezielt bei Temperaturen kurz oberhalb der Liquidustemperatur von Aluminium durch die Zugabe von Cr und Mn konditioniert oder kontinuierlich aus der Schmelze mit verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten erstarrt. Während Letzteres zur Bildung primärer, Fe-haltiger intermetallischer Phasen mit dendritischer Morphologie führt, bewirkt ersteres die Bildung großer, kompakter intermetallischer Phasen. Für die Abbindung des Fe sind die  $\alpha$ -(Al,Si)<sub>21</sub>(Fe,Mn)<sub>5</sub>-Phase bzw. die (Al,Si)<sub>21</sub>(Fe,Cr)<sub>5</sub>-Phase verantwortlich, [Die17]. Der Zusatz von Mn oder Cr erhöht die potentielle Fe-Entfernungseffizienz von 41 % auf max. 67 %. Aus der Kooperation mit TP S03 wurde der Effekt von Cr- und Mn-Zugabe sowie verschiedener Haltezeiten während der Konditionierung auf die Bildung von primärer, Fe-haltiger Intermetallik in sekundären, technischen Al-Si-Mg-Cu-Legierungen untersucht. Der Fe-Gehalt konnte durch Filtration, zusätzlich zur Reduktion des Fe-Gehaltes, durch reine Sedimentation, um weitere 40 % gesenkt werden.

#### *Nanofunktionalisierung und reaktive Filterschichten zur Reduzierung von Wasserstoff*

Aus der Kooperation zwischen TP A02 (Nanofunktionalisierung) und TP C06 (Benetzungswinkelmessungen) konnten die Parameter für die thermische Wärmebehandlung der nanofunktionalisierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filteroberflächen (im Sinne der Erhöhung des effektiven Benetzungswinkels) eingegrenzt werden. Bei 800°C und 1250°C führte die Mikrostrukturierung durch die Nanopulver zu einer erheblichen Erhöhung des effektiven Benetzungswinkels von ca. 30° nach ca. 50 min Einwirkungszeit bei 950°C (für die Anlage benötigte Mindesttemperatur zur Zerstörung der in situ gebildeten Schicht am Al-Tropfen). Im Rahmen der zweiten Förderperiode ist es dem TP C06 gelungen, erstmalig die Wirkung von reaktiven, funktionalen Spodumen-Schichten

zur Aufnahme von Wasserstoff nachzuweisen. Mit Hilfe einer Auslagerung von kompakten Filtermaterialien in einer wasserstoffhaltigen Formiergasatmosphäre und die darauf folgende SNMS-Analyse wurde der Nachweis wasserstoffhaltiger Reaktionsprodukte bereits bei Temperaturen ab 700 °C erbracht. Mit Hilfe von Keilprobe-Gießversuchen wurde festgestellt, dass sich bei den „ohne Filter“-Gussteilen der überwiegende Teil des frei werdenden Wasserstoffs in den interdendritischen Bereichen der Probenmitte sammelte und zu einer Schwindungsporosität führte. Dabei wurde bereits durch die Beruhigung der Schmelze während des Durchfließens eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filters genügend Wasserstoff ausgeschieden, sodass sich hier überwiegend große kreisrunde Gasporen entwickelten. Gleichzeitig verringerte sich der Anteil der Schwindungsporosität und die Maßhaltigkeit verbesserte sich merklich, obwohl sich insgesamt das Porenvolumen nicht verringerte. Eine deutliche Reduzierung des Porenvolumens konnte erst durch den Einsatz eines spodumenhaltigen Filters erreicht werden. Dabei verringerte sich nicht nur die Porenanzahl auf  $42 \pm 6 \%$ , bezogen auf die ohne Filter abgegossenen Gussteile, auch die Porenfläche (hier stellvertretend für das Porenvolumen) halbierte sich nahezu im Vergleich zu den ohne Filter abgegossenen Proben. Ebenso wurde eine weitere Verbesserung der Maßhaltigkeit erreicht.

### C. Bereichsübergreifende Themen, Vorversuche 3. Förderperiode, Modellierung, Transferprojekte

#### *Vorversuche Magnesiumschmelzefiltration*

Aus der Kooperation TP A01 und TP C06 wurden erstmalig im Rahmen von Vorversuchen für die 3. Förderperiode kohlenstoffgebundene Filter mit funktionalen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO-C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  und CNT/ANS/C Beschichtungen in einer Magnesiumschmelze mit und ohne Vorwärmung der Filter durchgeführt. Sowohl die Beschichtung als auch die thermische Wärmebehandlung steuern die Bildung von in situ Schichten und führen zur Abscheidung unterschiedlicher Einschlüsse u.a. Zn, Mn, CaO etc., Abb. 12.

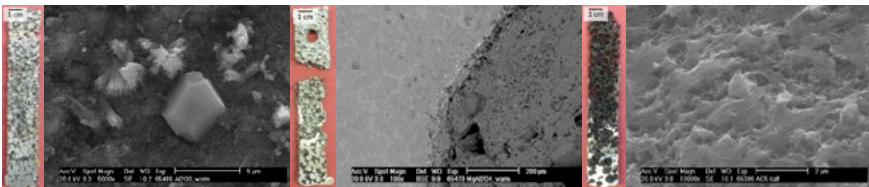


Abb. 12: Unterschiedliche Einschlussbildung auf Filteroberflächen getaucht in Magnesiumschmelze, links  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  – kalt aufgebrauchte Schicht auf  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ -Filtersubstrat (Filter war vorgeheizt), Mitte funktionale Spinellschicht (Filter war vorgeheizt) und rechts  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  funktionale Schicht getaucht ohne Vorheizung, [Sch18].

#### *Beiträge der Simulation und „gradierte“ Kombi-Filter*

Mit Hilfe der experimentellen Erfassung der effektiven Wärmeleitfähigkeit aus der Zusammenarbeit der TP B03 und S03 konnte der Eindringvorgang von Aluminiumschmelzen realitätsnah abgebildet werden bzw. führte die Implementierung und Auswertung

der unterschiedlichen Strömungsmodelle (TP B02, TP B06), der modellunterstützten Konstruktionsvorschläge aus den thermomechanischen Beanspruchungsszenarien (TP B05) begleitet von Agglomerationserscheinungen in der funktionalen Filterporosität, Anhaftung von Einschlüssen als Funktion unterschiedlicher Benetzungswinkel und Adhäsionskräften (TP B01 und TP B04) zu einer gradierten Kombi-Filter-Strukturauslegung. Diese Kombi-Filterstruktur besteht aus drei Sektionen

- der Beschleunigung und Blasenbildung
- der Relaxation und Agglomeration und
- der Filtration,

Abb. 13. Solche Hinweise wurden in ersten „gradierten“ Kombi-Filterstrukturen umgesetzt (TP A01), u.a. Fasern mittels Electrospinning (Mercator-Professur, Prof. Paolo Colombo)/oder flammgespritzten Schichten (TP A01) in der mittleren Sektion von zusammengesetzten, kohlenstoffgebundenen Substraten bzw. mit weiteren aufgetragenen Schichten auf Aluminiumoxidbasis auf der Eintrittsseite bzw. flammgespritzt auf der Austrittsseite, Abb. 13, [Pat17a]. Das übergreifende Ziel der Modellierung im TP B02 ist weiterhin, die Filtrationsmodelle bzw. -prozesse (Wärme- und Stofftransport TP B03, Agglomeration TP B04, Benetzung/Haftung TP B01, TP B06 Abscheidungsmechanismen, TP B05 Randbedingungen gegeben durch die thermomechanische Beanspruchung) in die Simulationsrechnung zu integrieren. Die Komplexität der integrierten Modelle wächst kontinuierlich, wodurch weitere wichtige Teilprozesse des Filtrationsvorgangs aufgelöst werden können. Die Daten werden darüber hinaus aufbereitet, stark komprimiert (Big Data, TP S02) und in einer 4D-Visualisierung (3D als Funktion der Zeit, TP S02) in einer CAVE (Cave Automatic Virtual Environment) dargestellt, was erheblich zum Verständnis des hierarchischen aktiven und insbesondere reaktiven Filtrationsablaufs beiträgt.

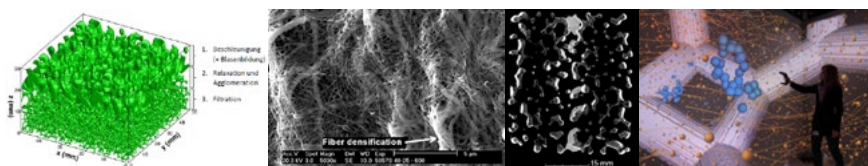


Abb. 13: Links computerunterstützte Filtersystemauslegung (TP B02), Mitte verkockte Magnesiumborat Faser mittels Electrospinning (TP A01, Mercator-Professur/Prof. Paolo Colombo), Hybridfilterauslegung (TP A01/S01), Visualisierung des Filtrationsprozesses, CAVE (S02).

### *Vorversuche Oberflächenstrukturierung, harz- und pechfreies Bindemittel für umweltfreundliche, reaktive Filter*

In der zweiten Förderperiode wurden erfolgreich Oberflächenstrukturierungen mittels Electrospinning [Sto18b] Elektrophorese [Mor16], Nanozusätzen bzw. Freeze-Casting auf kohlenstoffhaltigen als auch auf oxidischen Filtersubstraten mit unterschiedlichen Eindringtiefen bzw. Bildung von Oberflächenbeschaffenheiten mit Kapillaren, Aufwölbungen vorgenommen, Abb. 14. Dabei wurde festgestellt, dass die Art des

Flammspritzens selbst (Stab, Schnur oder Pulver) bzw. der Kohlenstoffhabitus (Zugabe von Carbores P oder Graphit) zu einer Erhöhung des Benetzungswinkels beitragen können. Im Sinne der kohlenstoffgebundenen funktionalen Filterwerkstoffe wurde erfolgreich ein neues, harz- und pechfreies, 100 % umweltfreundliches Bindemittelsystem auf Basis Tannin-Laktose entwickelt [Bie16], [Him18], welches erste Filter-Fingertestversuche erfolgreich überstanden hat. Darüber hinaus konnten mit dem Humboldt-Stipendiaten Dr. Ondrej Jankovský aus Prag (VŠCHT Praha) erste Filter mit Graphenoxid mit oder ohne CNT beschichtet und thermisch wärmebehandelt werden, [Jan18a]. Die Kombination von Graphenoxid mit CNT führte bei höheren Temperaturen in Kontakt mit Stahlschmelze im Erhitzungsmikroskop zu einer geringeren Benetzbarkeit, [Jan18b].

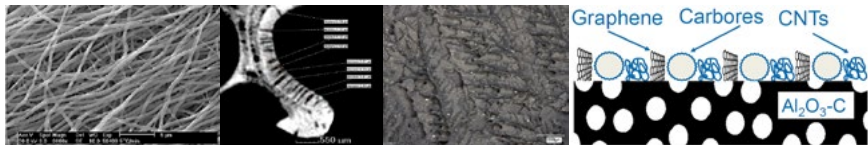


Abb. 14: Oberflächenfunktionalisierung, links Electrospinning [Sto18b], Mitte links Elektrophorese, Mitte rechts Freeze-Casting, rechts schematische Oberflächenstrukturierung u.a. mit Graphenoxid und CNT nach [Jan18b].

### Generatives Hybrid-Flammspritzverfahren

Von großer Bedeutung für die Gestaltungsfreiheit von funktionalen Filterkörpern in Anlehnung an die Modellierung ist das in Freiberg entwickelte Generative Hybrid-Flammspritzverfahren, [Her18], [Pat17b]. Wasserlösliche Kerne auf Basis Zucker, Salz oder Polyvinylalkohol (PVA) werden mit Laserdrucken zu 3D-Skelettstrukturen verarbeitet (Abb. 15 links) und anschließend mit oder ohne weitere kalt aufgebraachte Schutzschichten mittels Flammspritzen zu Filtern überführt. Nach dem Wasserlösen des Kerns und der Trocknung können die oxidischen, kohlenstofffreien funktionalen Filtersysteme mit hervorragender Thermoschockbeständigkeit eingesetzt werden; diese Prozesstechnologie ermöglicht auch die Großbauteil-Filterfertigung, da nur sehr geringe, lokale Eigenspannungen generiert werden. Diese 3D-Herstellung wird durch die computergesteuerte Fertigung von Kohlenstoff-, SiC- oder Oxid-Spaghetti-Strukturen mittels der Alginate route unterstützt, [Pat16a], Abb. 15 rechts.



Abb. 15: Links generatives Hybridflammspritzen [Pat17a], computerunterstützte Strukturfertigung mittels der Alginate route, [Pat16a].



### *Transferprojekte*

Die zwei laufenden Transferprojekte bereichern durch den intensiven, wechselseitigen Know-How-Transfer der Doktoranden als auch der Mitglieder des Industriebeirates den SFB 920. Am Beispiel des T01 Transferprojektes mit der Fa. ThyssenKrupp Steel Europe AG werden neuartige, wechselbare Filtersysteme [Pat16c] auf Basis der Erkenntnisse aus den TP A01 und B06 in einer Verteilerrinne beim kontinuierlichen Stranggießen von aluminiumberuhigten Weißbandgütern hinsichtlich ihrem Beitrag und ihrer Funktionalität zur Entfernung von nichtmetallischen Einschlüssen aus der Schmelze erforscht. In der Abb. 16 wird der Vorversuch im Stahlgussimulator ca. 12 min und ein Filterkörper nach dem Einsatz für 45 min in einem 86 t Verteiler gezeigt. In beiden Fällen werden in situ Schichten und Abscheidung von Einschlüssen an den Oberflächen registriert. Der im Verteiler eingesetzte Filter fungiert -solange Kohlenstoff im Filter vorhanden ist und die Oberfläche porös ist- überwiegend als reaktiver Filterkörper (in situ Schichtbildung, Gasblasenentwicklung/Flotation, Abscheidung von Einschlüssen auf den in situ gebildeten Schichten) und anschließend überwiegend als aktiver (Abscheidung von Einschlüssen) Filterkörper mit progressiver Sinterung der keramischen Schichten mit den abgeschiedenen Einschlüssen bzw. chemische Wechselwirkung mit den Legierungselementen der Stahlschmelze, Abb. 16 rechts. Am Institut für Mechanik und Fluidodynamik werden mit Hilfe von numerischen Simulationen die Wechselwirkungen zwischen Filterstrukturen und der Schmelzeströmung, die Entwicklung endogener Einschlussteilchenpopulationen in der Strömung sowie die Einschlussabscheidung an den Filteroberflächen erforscht.

Basierend auf den Erkenntnissen des Teilprojektes C04 des SFB 920 wird im Rahmen von T02 das Ziel verfolgt, Stahlkolbenlegierungen hinsichtlich ihrer zyklischen Eigenschaften im praxisrelevanten Temperaturbereich zwischen 200°C und 500°C bis in den Bereich von 10<sup>9</sup> Lastwechseln zu untersuchen. Im Fokus stehen dabei insbesondere die Einflüsse von Herstellungsbedingungen (Guss-, Knetwerkstoff), chemischer Zusammensetzung, Gefüge und Defekten (Poren, Mikrolunker, nichtmetallische Einschlüsse) auf die Ermüdungslebensdauer der Stahlkolbenlegierungen. Einen besonderen Schwerpunkt stellen dabei die Untersuchungen zur kritischen Defektgröße und zur Schadensakkumulation bei der Langzeitermüdung dar. Die zu erwartenden Ergebnisse können einen Beitrag zur Aufklärung der ablaufenden Schädigungsmechanismen im Stahlkolben bei erhöhten Temperaturen leisten und somit zum Design veränderter Kolbengeometrien beitragen. Die Untersuchungen werden sowohl an der aktuell in PKW-Dieselmotoren zum Einsatz kommenden Stahlegierung 42CrMo4 als auch der LKW-Diesel Stahlkolbenlegierung 38MnVs6 durchgeführt.

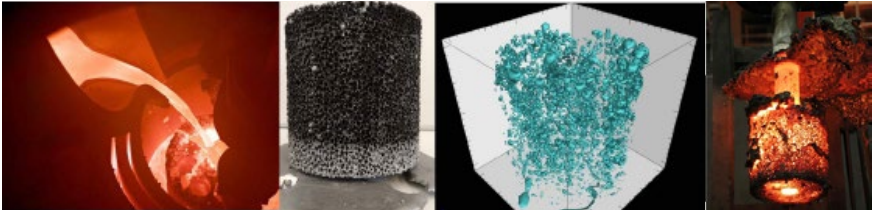


Abb. 16: Links großformatige Filter als wechselbare Filter für das Stahlstranggießen, Mitte CT-Aufnahmen nach der Beanspruchung im Stahlgussimulator, rechts großformatiger Filter nach dem Einsatz (45 min, ein Pfannenwechsel einer 400 t Stahlpfanne) in einem 86 t Verteiler, [Wer18], [Pat16b], [Pat16c].

## Danksagung

Der Sonderforschungsbereich 920 wird dankenswerterweise aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG finanziert. Ein besonderer Dank gilt den Projektleiterinnen und Projektleitern der Teilprojekte des SFB 920, den Postdoktorandinnen und Postdoktoranden, den Doktorandinnen und Doktoranden sowie allen weiteren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die aktive Mitwirkung im SFB 920.

In der folgenden Tabelle werden die Projektleiter/innen des SFB 920 mit ihren entsprechenden Teilprojekten angegeben.

Teilprojekt	Status	Titel	Fachgebiet und Arbeitsrichtung	Teilprojektleitende, Institut(e), Ort(e)
Projektbereich A: Filterwerkstoff				
A01		Kohlenstoffgebundene Filterwerkstoffe und Filterstrukturen mit aktiven und reaktiven Funktionshöhlräumen	Keramik, Metallurgie	Prof. C.G. Aneziris, Dr. P. Gehre IKGB, Freiberg Prof. O. Volkova, IEST, Freiberg
A02		Oxidhaltige Filterwerkstoffe und Filterstrukturen mit aktiven und reaktiven Funktionshöhlräumen	Keramik	Prof. C.G. Aneziris, Dr. N. Brachhold, Dr. P. Gehre IKGB, Freiberg
A03		Thermodynamik der Filterwand und der Einschlüsse	Werkstoffwissenschaft	Dr. O. Fabrichnaya IWW, Freiberg
A04		Thermodynamische Eigenschaften und Wechselwirkung von Filtermaterialien und Einschlüssen	Theoretische Physik	Prof. J. Kortus, Dr. C. Himcinschi ITP, Freiberg
A05		Grenzflächenbildung in aktiven und reaktiven Filterstrukturen sowie Phasenneubildung nach der Schmelzefiltration	Werkstoffwissenschaft	Prof. D. Rafaja IWW, Freiberg
A06		Dynamische Grenzschichtgenerierung in einer Spark Plasma Sinteranlage	Werkstoffwissenschaft	Prof. D. Rafaja IWW, Freiberg
A07		Entfernung von Eisen aus Sekundäraluminium durch Metallschmelzefiltration	Werkstoffwissenschaft	Prof. A. Leineweber IWW, Freiberg
Projektbereich B: Modellierung Filterstruktur/Filtersystem				
B01		Erhöhung der Filtrationseffizienz von keramischen Tiefenfiltern durch Beeinflussung der Haftungsmechanismen	Partikeltechnologie, Verfahrenstechnik	Prof. U.A. Peuker MVTAT, Freiberg
B02		Strömungsverhalten, Wärme- und Stofftransport in Verbundfilterstrukturen	Thermofluiddynamik, Prozessmodellierung	Prof. S. Ray IWTT, Freiberg
B03		Wärmetransportvorgänge in Verbundfilterstrukturen	Thermodynamik, Wärmetechnik	Prof. T. Fieback, Dr. R. Wulf IWTT, Freiberg
B04		Maßgeschneiderte Agglomerate zur Erhöhung der Abscheideeffizienz	Partikeltechnologie, Phasenfeldsimulation	Prof. U.A. Peuker IMVTAT, Freiberg Prof. S. Sandfeld IMFD, Freiberg
B05		Modellierung und Bewertung des thermomechanischen Verhaltens von Filterwerkstoffen und Filterstrukturen	Mechanik	Prof. B. Kiefer, Dr. M. Abendroth, Dr. S. Roth IMFD, Freiberg

Teilprojekt	Status	Titel	Fachgebiet und Arbeitsrichtung	Teilprojektleitende, Institut(e), Ort(e)
BO6		Schmelzefiltration bei kontinuierlichen Gießverfahren – Stahlstrangguss	Strömungsmechanik	Prof. R. Schwarze, Dr. K. Bauer IMFD, Freiberg
Projektbereich C: Filtereffizienz, Materialeigenschaften				
C01		Erfassung der Filtereffizienz von aktiven und reaktiven Filterwerkstoffen in Kontakt mit Metallschmelzen in einem Stahlgussimulator	Keramik, Metallurgie	Prof. C.G. Aneziris IKGB, Freiberg Prof. O. Volkova IEST, Freiberg
C02		Hochtemperatur-Festigkeit und Formstabilität von C-gebundenen Filterwerkstoffen	Werkstofftechnik	Prof. H. Biermann IWT, Freiberg
C03		Bestimmung der temperaturabhängigen bruch- und schädigungsmechanischen Eigenschaften keramischer Filterwerkstoffe aus Kleinstproben	Mechanik	Dr. M. Abendroth, Prof. B. Kiefer IMFD, Freiberg
C04		Experimentelle und stochastische Untersuchung des Einflusses von Einschlüssen auf die Ermüdungslbensdauer	Werkstofftechnik, Simulation	Prof. H. Biermann, Dr. A. Weidner IWT, Freiberg Prof. S. Sandfeld IMFD, Freiberg
C05		Einfluss von Materialinhomogenitäten auf das temperatur- und geschwindigkeitsabhängige Festigkeits-, Verformungs- und Versagensverhalten	Werkstofftechnik	Prof. L. Krüger IWT, Freiberg
C06		Ermittlung des Wirkmechanismus und der Effizienz reaktiver Filter zur Vermeidung unerwünschter H <sub>2</sub> -Porosität im Aluminiumguss und zur Entfernung von Partikeln und H <sub>2</sub> aus Magnesiumschmelzen	Werkstofftechnik, Metallurgie	Prof. M. Stelter, Prof. C. Scharf INEM, Freiberg
Transferprojekte				
T01	E	Reinheitsgraderhöhung von Flüssigstahl	Transferprojekt	Prof. C.G. Aneziris IKGB, Freiberg Prof. R. Schwarze, IMFD, Freiberg
T02	*	Bestimmung der Ermüdungslbensdauer und der Anrissursachen von Stahl-Kolben-Legierungen im VHCF-Bereich bei erhöhten Temperaturen	Transferprojekt	Prof. H. Biermann, Dr. A. Weidner IWT, Freiberg
T03	N	Abscheidung eisenhaltiger intermetallischer Phasen aus Aluminium-Legierungen durch Filtration	Transferprojekt	Prof. G. Wolf, Dr. A. Keßler GI, Freiberg

Teilprojekt	Status	Titel	Fachgebiet und Arbeitsrichtung	Teilprojektleitende, Institut(e), Ort(e)
T04	N	Funktionalisierte Einlauftrichter, Rohrsteine, Königsteine und Starterrohre für die Erhöhung des Reinheitsgrades bei Stahlgießverfahren	Transferprojekt	Prof. C.G. Aneziris, Dr. P. Gehre IKGB, Freiberg
Zentrale Teilprojekte				
MGK		Modul Integriertes Graduiertenkolleg		Prof. C.G. Aneziris, IKGB, Freiberg Prof. H. Biermann, IWT, Freiberg
S01		Probenpräparation, Filtrationswirkungsgrad, Computertomographie	Dienstleistung für den SFB	Prof. D. Rafaja, IWW, Freiberg Prof. C.G. Aneziris, Dr. J. Hubáľková IKGB, Freiberg
S02		VR-basierte visuelle Analyse von Filtrationsprozessen	Dienstleistung für den SFB	Prof. B. Jung IFI, Freiberg
S03		Aktive und reaktive Filtration von Stahl- und Aluminiumschmelzen beim dünn- und dickwandigen Formguss	Dienstleistung für den SFB	Prof. G. Wolf, Dr. A. Keßler GI, Freiberg
Z		Geschäftsführung und Sekretariat	Zentrale Verwaltungsaufgaben	Prof. C.G. Aneziris IKGB, Freiberg

## Literatur

- [Ane13] Aneziris, C.G., Schröder, C., Emmel, M., Schmidt, G., Heller, H.-P., Berek, H.: In Situ Observation of Collision between Exogenous and Endogenous Inclusions on Steel Melts for Active Steel Filtration, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44B [4] (2013), 954-968
- [Ane16] Aneziris, C.G., Storti, E., Dudczig, S., Berek, H., Schmidt, A., Hubáľková, J.: Clean steel technologies based on interactions of refractory filtering materials with steel melt, *China's Refractories*, 25 [3] (2016), 1-10
- [Bie16] Biermann, C.: Entwicklung eines neuen umweltfreundlichen Bindemittel-Systems für die Feuerfestindustrie auf pharmazeutischer und lebensmittelchemischer Basis, TU Bergakademie Freiberg, Dissertation 2016, Gutachter: Prof. C.G. Aneziris, Prof. O. Volkova
- [Dit17] Dietrich, B. G., Becker, H. Smolka, M., Keßler, A., Leineweber, A., Wolf, G.: Intermetallic sludge formation in Fe containing secondary Al-Si alloys influenced by Cr and Mn as preparative tool for metal melt filtration, *Advanced Engineering Materials*, 19 [9] (2017), 1700161 (1-7)
- [Dit16] Ditscherlein, L., Fritzsche, J., Peuker, U.: Study of nanobubbles on hydrophilic and hydrophobic alumina surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 497 (2016), 242-250
- [Dit17] Ditscherlein, L., Schmidt, A., Storti, E., Aneziris, C.G., Peuker, U.: Impact of the roughness of alumina and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C substrates on the adhesion mechanisms in a model system, *Advanced Engineering Materials*, 19 [9] (2017), 1700088 (1-11)
- [Geh17] Gehre, P., Schmidt, A., Dudczig, S., Aneziris, C.G., Child, N., Delaney, I., Rancoule, G., DeBas-

- tiani, D.: Contribution of molten metal filters with thermal and slip sprayed alumina coatings to the cleanliness of steel, UNITECR 2017 – 15th Biennial Worldwide Congress on Refractories, 25-29 September, 2017, Santiago, Chile, reviewed Proceeding No. O109, pp. 414-417
- [Geh18] Gehre, P., Schmidt, A., Dudczig, S., Hubálková, J., Aneziris, C.G., Child, N., Delaney, I., Rancoule, G., DeBastiani, D.: Interaction of slip- and flame-spray coated carbon-bonded alumina filters with steel melts, *Journal of the American Ceramic Society*, 101 [7] (2018), 3222-3233
- [Hen17] Henschel, S., Gleinig, J., Lippmann, T., Dudczig, S., Aneziris, C.G., Biermann, H., Krüger, L., Weidner, A.: Effect of crucible material for ingot casting on detrimental non-metallic inclusions and the resulting mechanical properties of 18CrNiMo7-6 steel, *Advanced Engineering Materials*, 19 [9] (2017), 1700199 (1-12)
- [Her18] Herdering, A., Abendroth, M., Gehre, P., Hubálková, J., Aneziris, C.G.: Additive manufactured polyamide foams with periodic grid as templates for the production of functional coated carbon-bonded alumina foam filters, *Ceramics International*, 45 [1] (2019), 153-159
- [Him18] Himcinschi, C., Biermann, C., Storti, E., Dietrich, B., Wolf, G., Kortus, J., Aneziris, C.G.: Innovative carbon-bonded filters based on a new environmental-friendly binder system for steel melt filtration, *Journal of the European Ceramic Society*, 38 [16] (2018), 5580-5589
- [Ila17] Ilatovskaia, M., Savinykh, G., Fabrichnaya O.: Thermodynamic description of the  $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $Al_2O_3$  system based on experimental data, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 [10] 2017, 3461-3469
- [Jan18a] Jankovský, O., Storti, E., Moritz, K., Luchini, B., Jirickova, A., Aneziris, C.G.: Nanofunctionalization of carbon bonded alumina using graphene oxide and MWCNTs, *Journal of European Ceramic Society*, 13 [14] (2018), 4732-4738
- [Jan18b] Jankovský, O., Storti, E., Dudczig, S., Schmidt, G., Zdenek, S., Aneziris, C.G.: Unique wettability phenomenon of carbon bonded alumina with advanced nanocoating, *Applied Materials Today*, 13 (2018), 24-31
- [Kli13] Klinger, C., Bettge, D.: Axle fracture of an ICE3 high speed train, *Engineering Failure Analysis*, 35 (2013), 66-81
- [Kra94] Kralchevsky, P.A., Denkov, N.D., Paunov, V.N., Velev, O.D., Ivanov, I.B., Yoshimura, H., Nagayama, K.: Formation of two-dimensional colloid crystals in liquid films under the action of capillary forces, *Journal of Physics Condensed Matter*, 6 [23A] (1994), A395-A402
- [Lia16] Liang, X., Li, Y., Liu, J., Sang, S., Chen, Y., Li, B., Aneziris, C.G.: Fabrication of SiC reticulated porous ceramic with multi-layered struts for porous media combustion, *Ceramics International*. 42 [11] (2016), 13091-13097
- [Lia17a] Liang, X, Li, Y., Wang, Q., Sang, S., Xu, Y., Chen, Y., Li, B., Aneziris, C.G.: A nitride whisker template for growth of mullite in SiC reticulated porous ceramics, *Ceramics International*, 43 [14] (2017), 11197-11203
- [Lia17b] Liang, X., Li, Y., Wang, Q., Sang, S., Xu, Y., Chen, Y., Li, B., Aneziris, C.G.: Improvement of the mechanical properties of SiC reticulated porous ceramics with optimized three-layered struts for porous media combustion, *Ceramic International*, 43 [4] (2017), 3741-3747
- [Lia18] Liang, X., Li, Y., Sang, S., Xu, Y., Chen, Y., Li, B., Aneziris, C.G.: Enhanced mechanical properties of SiC reticulated porous ceramics via adjustment of residual stress within the strut, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15 [1] (2018), pp. 28-35
- [Loh17] Lohse, D., Beständige Blasen, *Physik Journal*, 16 [2] (2017), 29-34
- [Luc18] Luchini, B., Hubálková, J., Wetzig, T., Grabenhorst, J., Fruhstorfer, J., Pandolfelli, V.C., Aneziris, C.G.: Carbon-bonded alumina foam filters produced by centrifugation: A route towards improved homogeneity, *Ceramics International*, 44 [12] (2018), 13832-13840

- [Mor16] Moritz, K., Ballaschk, U., Schmidt, G., Hubálková, J., Aneziris, C.G.: Oxide ceramics with unidirectional pore channels by electrophoretic deposition, *J. Eur. Cer. Soc.*, 36 (2016), 333-341
- [Neu18] Neumann, M., -Gehre, P., Aneziris, C.G., Kuebler, J., Dadivanyan, N., Jelitto, H., Schneider, G.A.: Stable crack propagation in free standing thermal sprayed  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2$  coatings, in: *Proceedings of International Colloquium on Refractories – ICR 2018*, 26.-27.09.2018, Aachen, 160-163, ISBN 978-3-9815813-4-8
- [Pat16a] Internationale Patentanmeldung (Aneziris, C.G., Dudczig, S., Emmel, M., Ode, C., Wetzig, T.) „Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen keramischen Bauteilen“ PCT/EP2016/076647
- [Pat16b] Deutsche Patentanmeldung (Schwarze, R., Asad, A., Dudczig, S., Aneziris, C.G.) „Verfahren zur Reinigung einer Metallschmelze in einem Induktionsofen“ 10 2016 011 152.6
- [Pat16c] Deutsche Patentanmeldung (Baaske, A., Karrasch, S., Schnitzer, H., Aneziris, C.G., Dudczig, S., Gehre, P., Schwarze, R.) „Keramische Filter und Filtersysteme für die kontinuierliche Metallschmelzefiltration“ 10 2016 106 708.3
- [Pat17a] Deutsche Patentanmeldung (Aneziris, C.G., Gehre, P., Storti, E.) „Hybrid-Filtersysteme für die Metallschmelzefiltration“ 10 2017 000979.1, Neuanmeldung unter Inanspruchnahme der inneren Priorität der Patentanmeldung Nr. 10 2017 000 979.1, DE 10 2018 201 577
- [Pat17b] Internationale Patentanmeldung (Aneziris, C.G., Gehre, P., Herdering, A.) „Verfahren zur Herstellung von hochtemperaturfesten Erzeugnissen mit verbesserten thermomechanischen Eigenschaften“ PCT/EP2018/051864, Offenlegung 2018
- [Rud17] Rudolph, M., Salomon, A., Schmidt, A., Motylenko, M., Zienert, T., Stöcker, H., Himcinschi, C., Amirkhanyan, L., Kortus, J., Aneziris, C.G., Rafaja, D.: Thermally Induced Formation of Transition Aluminas from Boehmite, *Advanced Engineering Materials*, 19 [9] (2017), 1700141 (1-10)
- [Rze13] Rzehak, D.: Beschleunigte Entkohlung von Stahlschmelzen im Vakuum durch Kombination von Sauerstoff und Metalloxiden, RWTH Aachen, Dissertation 2013, Gutachter: Prof. D.G. Senk, Prof. N. Bannenber, Prof. K. Hack
- [Sal16] Salomon, A., Rafaja, D.: Generating  $MgAl_2O_4$  whiskers using carbothermic reactions and SPS/FAST, In: *Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far from Equilibrium*, March 6-11, 2016, Tomar, Portugal, Eds.: Rishi Raj, T. Tsakalacos, ECI Digital Archives, extended Abstract+ presentation
- [Sch17] Schmidt, A., Salomon, A., Dudczig, S., Berek, H., Rafaja, D., Aneziris, C.G.: Functionalized Carbon-Bonded Filters with an Open Porous Alumina Coating: Impact of Time on Interactions and Steel Cleanliness“ *Advanced Engineering Materials*, 19 [9] (2017), 1700170 (1-12)
- [Sch18] Schramm, A., Bock, B., Zienert, T., Ditzte, A., Schmidt, A., Scharf, C., Aneziris, C.G.: Interface reactions of differently coated carbon-bonded alumina filters with an AZ91 magnesium alloy melt, *Ceramics International*, 44 (14) (2018) 17415-1742
- [Schr17] Schröder, C., Fischer, U., Schmidt, A., Schmidt, G., Volkova, O., Aneziris, C.G.: Interactions between exogenous magnesia inclusions with endogenous inclusions in a high alloyed steel melt, *Advanced Engineering Materials*, 19 [9] (2017), 1700146 (1-9)
- [Sol17] Solarek, J., Himcinschi, C., Klemm, Y., Aneziris, C.G., Biermann, H.: Ductile behavior of fine-grained, carbon-bonded materials at elevated temperature, *Carbon*, 122 (2017), 141-149
- [Sto16] Storti, E., Dudczig, S., Emmel, M., Colombo, P., Aneziris, C.G.: Functional Coatings on Carbon-Bonded Ceramic Foam Filters for Steel Melt Filtration, *Steel Research Int.*, 87 [8] (2016), 1030-1037
- [Sto17a] Storti, E., Dudczig, S., Schmidt, A., Schmidt, G., Aneziris, C.G.: Filter functionalization with carbon nanotubes and alumina nanosheets for advanced steel filtration, *Steel Research Intern.*, 88 [10] (2017), 1700142 (1-9)

- [Sto17b] Storti, E., Farhani, M., Aneziris, C.G., Wöhrmeyer, Ch., Parr, Ch.: Calcium aluminates reactive filter coatings on carbon-bonded alumina filters for clean steel approaches, *Steel Research Intern.*, 88 [11] (2017), 1700247 (1-10)
- [Sto18a] Storti, E., Berek, H., Aneziris, C.G.: Focused ion beam preparation and microscopy investigation of secondary layer on carbon-bonded alumina filter after steel contact, *Ceramics International*, 44 [12] (2018), 14502-14509
- [Sto18b] Storti, E., Jankovský, O., Colombo, P., Aneziris, C.G.: Effect of heat treatment conditions on magnesium borate fibers prepared via electrospinning, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 38 [11] (2018), 4109-4117
- [Tan18] Tanaka, Y., Pahlevani, F., Sahajwalla, V.: Agglomeration Behavior of Non-Metallic Particles on the Surface of Ca-Treated High-Carbon Liquid Steel: An In Situ Investigation, *Metals* 8 2018, 176 (1-12), DOI 10.3390/met8030176
- [Voi17] Voigt, C., Jäckel, E., Taino, F., Zienert, T., Salomon, A., Wolf G., Aneziris, C.G., LeBrun, P.: Filtration Efficiency of Functionalized Ceramic Foam Filters for Aluminum Melt Filtration, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48B [2] (2017), 497-505
- [Voi18] Voigt, C., Ditscherlein, L., Werzner, E., Zienert, T., Nowak, R., Peuker, U., Sobczak, N., Aneziris, C.G.: Wettability of molten aluminum alloy AlSi<sub>7</sub>Mg on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> at 730°C and its influence on the aluminum melt filtration using ceramic foam filters. *Journal of Materials & Design*, 150 (2018), 75-85
- [Wet18] Wetzig, T., Baaske, A., Karrasch, S., Brachhold, N., Rudolph, M., Aneziris, C.G.: Application of exchangeable carbon-bonded alumina foam filters in an industrial tundish for the continuous casting of steel, *Ceramic International*, 44 [18] (2018), 23024-23034
- [Yan18] Yan, W., Schmidt, A., Dudczig, S., Wetzig, T., Wei, Y., Li, Y., Schafföner, S., Aneziris, C.G.: Wettability phenomena of molten steel in contact with alumina substrates with alumina and alumina-carbon coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (2018), 2164-2178
- [Yin97] Yin, H., Shibata, H., Emi, T., Suzuki, M.: „In-situ“ observation of collision, agglomeration and cluster formation of alumina inclusion particles on steel melts, *ISIJ Int.*, 37 [10] (1997), 936-945
- [Zha95] Zhang, Y., Fruehan, R.J.: Effect of the bubble size and chemical reactions on slag foaming, *Metall. Mater. Trans. B.*, 26B (1995), 803-812
- [Zha03] Zhang, L., Pluschkell, W.: Nucleation and growth kinetics of inclusions, *Ironmaking and Steelmaking*, 30 [2] (2003), 106-110
- [Zhe16] Zheng, L., Malfiet, A., Wollants, P., Blanpain, B., Guo, M.: Effect of Alumina Morphology on the Clustering of Alumina Inclusions in Molten Iron, *ISIJ International* 56 [6] (2016), 926-935
- [Zie17] Zielke, H., Schmidt, A., Abendroth, A., Kuna, M., Aneziris, C.G.: Influence of the specimen manufacturing process on the strength of carbon bonded alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C), *Advanced Engineering Materials*, 19 [9] (2017), 1700083 (1-7)



## Nichtgleichgewichts-Synthese aus dem Plasmazustand mittels Kreuzstrahl-Laserablation

Dr. rer. nat. Barbara Abendroth (Leiterin der Koordinationsstelle Materialien und Eigenschaften des ZeHS und Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Experimentelle Physik)

Prof. Dr. rer. nat. Dirk C. Meyer (Direktor des ZeHS und des Instituts für Experimentelle Physik)

Kernpunkte der Forschungsprogrammatik des Zentrums für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung (ZeHS), wie sie im Antrag für den Forschungsneubau beschrieben sind, beziehen sich vor dem Hintergrund der Energiewende und der Erlangung der internationalen Klimaschutzziele auf die Entwicklung flexibler und auch vollkommen neuer Prozesswege insbesondere im Bereich der Grundstoffindustrie. Diesbezügliche Handlungsfelder betreffen neben neuen Netzstrukturen und der flexibleren Nutzung erneuerbarer Ressourcen die Schaffung geschlossener Stoff- und Energiekreisläufe sowie die Ausrichtung von Industrieprozessen auf zeitlich fluktuierende Angebote an elektrischer Überschussenergie, insbesondere aus Solar- und Windkraft unter Einbeziehung der Speicherung elektrischer Energie. Während die für Hochtemperaturprozesse (Temperaturen oberhalb 600°C – HT-Prozesse) erforderliche Aktivierungs- und Prozessenergie derzeit zumeist auf Grundlage sogenannter fossiler Brennstoffe bereitgestellt wird, sollen am ZeHS mit besonderem Akzent alternative Wege, etwa basierend auf der direkten Wirkung elektrischen Stromes (Widerstandsheizung, Lichtbogen) sowie der Überlagerung elektromagnetischer Felder (induktive oder kapazitive Erwärmung, Mikrowellen) und dem Einsatz von Infrarot-, Laser-, Plasma- und Elektronenstrahlen, systematisch ausgearbeitet werden.

Die Verwendung gekreuzter, kollidierender Laser-Ablations-Plasma-Fackeln stellt eine besondere Methode zur Synthese von Nichtgleichgewichts-Phasen der erzielten Festkörper in Form dünner Schichten dar. Hierbei wird die Aktivierungsenergie überwiegend in Form kinetischer Energie der Plasmaspezies zur Verfügung gestellt. Besondere Bedeutung kommt in diesem Prozess der Kinetik der Kondensation im Kollisionsbereich der gekreuzten Plasmafackeln sowie der Kondensation auf einer Substratoberfläche und der Kinetik der Phasenbildung zu. Dies wird im Folgenden unter Einbeziehung des in der aktuellen Literatur berichteten Wissensstandes dargelegt.

Plasmaunterstützte Synthesen, zu denen auch die gepulste Laserabscheidung (engl. Pulsed Laser Deposition (PLD)) zählt, sind seit vielen Jahren etabliert und werden vielfältig in den Industriefeldern Halbleiterfertigung, Photovoltaik, Oberflächenveredlung, Funktionalisierung von Architektur- und Spezialgläsern, Oberflächenhärtung und Korrosionsschutz eingesetzt. Die Anwendungen von Plasmen reichen so auch von der Reinigung oder Konditionierung von Oberflächen bis hin zur Flammstutz-Herstellung keramischer Schichten. Darin eingeschlossen sind Oberflächenmodifikationen im Bereich einzelner atomarer Monolagen bis zur Herstellung millimeterdicker Schichten. Sie sind generell Nichtgleichgewichts-Prozesse, womit die erzielten Materialien im Vergleich zu anderen Synthesen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen gehalten werden.

Plasmen für Beschichtungen - und Oberflächenmodifikationen sind in der Regel dem nicht-thermischen Niedertemperatur-Bereich mit Elektronenenergieverteilungen um eine Temperatur von  $T_e \approx 11.000 \text{ K} \approx 1 \text{ eV}$  und einer Energieverteilung von Ionen  $T_i$  und neutralen Spezies  $T_n$  nahe Raumtemperatur zuzuordnen. In einer PLD-Fackel hingegen werden durch die schnelle adiabatische Expansion der Targetablation und der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den schnellen, sich im Raum ausbreitenden Elektronen und mit ursprünglich langsameren Ionen, die positiven Ionen hin zu kinetischen Energien von einigen 10 eV bis zu  $\sim 1 \text{ keV}$  beschleunigt [1]. Durch elastische und inelastische Stöße mit ungeladenen Atomen und Molekülen folgt im Verlauf der Ausbreitung der Plasmafackel auch eine Erhöhung der mittleren kinetischen Energie der neutralen Spezies.

Neben der Substrattemperatur definieren so bei der PLD die Temperatur der Plasmaspezies, kinetische Energie in Ausbreitungsrichtung, Hintergrundgasdruck und Materialdurchsatz den Energietransfer auf die wachsende Schicht und somit die Kinetik der Kondensation und Phasenbildung. Die Kreuzstrahl-Laserablation (engl. Cross-Beam Pulsed Laser Deposition, CBPLD) [2] nutzt im Gegensatz zu konventioneller PLD eine Anordnung von zwei Ablationstargets, die kreuzweise durch zwei Laserstrahlen angeregt werden. Die durch den Laserablations-Prozess entstehenden Plasmafackeln interagieren somit (überwiegend elastische Kollisionen von Ionen und Atomen) und werden unter Impulserhaltung in Richtung des zu beschichtenden Substrats abgelenkt. Schematisch ist dies in der Abbildung von Tselev, Gorbunoff und Pompe [3] in Abbildung 1 gezeigt. Die CBPLD wurde von Gorbunoff et al. genutzt, um metastabile intermetallische Phasen als Dünnschichten zu erzeugen, so z. B. in den Systemen Fe-Cr [4,5], Co-Cu [5] oder Pt-Au [6]. Der ausgewiesene Vorteil der CBPLD ist zunächst die Vermeidung der Ablagerung sogenannter Droplets (Tröpfchen anstelle einzelner Atome) aus dem Ablationsprozess auf dem Substrat. Die relevanten Parameter sind für CBPLD-Prozesse bisher nur in einzelnen Aspekten untersucht, so z.B. wird von Gorbunoff et al. [2,4] die Energieverteilung von Metallionen anhand zeit-aufgelöster Faraday-Cup Messungen beschrieben und Al-Shboul et al. untersuchen die Ausbreitungskinetik kollidierender Laser-induzierter Plasmen mittels Hochgeschwindigkeits-Abbildung und Spektroskopie [7].

Die Arbeitsgruppe Verbindungshalbleiter und Festkörperspektroskopie (AG-VF) des IEP widmet sich in den am ZeHS geplanten Arbeiten der systematischen Erfassung der in CBPLD-Prozessen rele-

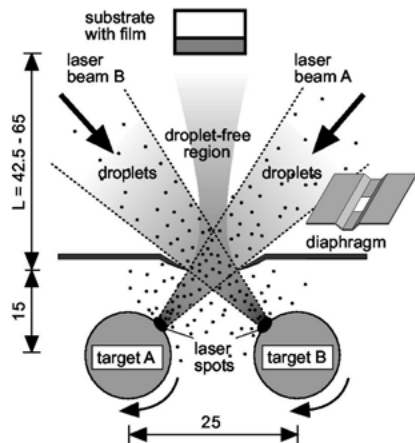


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der CBPLD von Gorbunoff et al. mit zwei rotierenden Metallstäben als Targets. Abbildung entnommen aus [3] mit Genehmigung von AIP Publishing.

vanten Vorgänge in kollidierenden Plasmen und deren Auswirkungen auf die kristallographische Phasenbildung und Grenzflächeneigenschaften bei der Synthese metallischer und oxidischer Dünnschichtsysteme.

Bereits in den Pionierarbeiten zur CBPLD von Gorbunoff et al. wurden weitere Besonderheiten aufgezeigt. Sowohl die erzeugten Ionen als auch die neutralen Atome und Moleküle weisen eine breite Verteilung ihrer kinetischen Energie auf; maximale Energien können 1 keV überschreiten. Diese breite Energie- bzw. Geschwindigkeitsverteilung führt während der Ausbreitung der Fackel, senkrecht von der Targetoberfläche ausgehend, zu einer Differenzierung sowohl der kinetischen Energie als auch der Plasmadichte entlang der Ausbreitungsrichtung. Atomare bzw. ionische Kollisionen und somit Ablenkungen der Teilchen sind bei höherer Plasmadichte wahrscheinlicher. Somit werden im Kreuzungspunkt bevorzugt die Fraktionen hoher Plasmadichte und mittlerer kinetischer Energien in Richtung Substrat abgelenkt [2,3]. Die Kollision zweier Laser-Ablationsplasmen wirkt also wie ein Energiefilter für die neutralen und ionisierten Atome und Moleküle im Plasma.

Frühe experimentelle und theoretische Arbeiten zur Physik und Dynamik kollidierender Plasmen wurden seit den 1960er Jahren veröffentlicht (z. B. die unter [8–10] genannten Referenzen), betrafen aber Plasmen mit wesentlich höheren Energieeinträgen und Plasmadichten als dies für Abscheideprozesse heute als sinnvoll erachtet wird.

Die bereits erwähnten experimentellen Arbeiten zur CBPLD übertrugen das Konzept der kollidierenden Plasmen erstmals auf einen Beschichtungsprozess. Seither wurde es in verschiedenen Disziplinen und für diverse Anwendungen aufgegriffen, wie beispielsweise der Grundlagenforschung in der Plasmaphysik, der PLD von Nichtgleichgewichts-Phasen, der inerten, lokalen Begrenzung von Plasmen in Fusionsreaktoren und der Simulation astrophysikalischer Ereignisse im Labormaßstab. Die Referenzen [6, 11–13] seien hier beispielhaft genannt.

Aktuelle Veröffentlichungen befassen sich mit grundlegenden Modellierungen und experimentellen Untersuchungen der dynamischen Entwicklung der Plasmaparameter während der Kollision in Abhängigkeit von externen Bedingungen wie Geometrie [12, 14], Druck [12, 15] und atomarer Masse der Targetspezies [16]. Eine gängige Methode zur Untersuchung lateraler und temporaler Ausbreitung der Plasmafackeln ist eine zeitaufgelöste optische Abbildung und Spektroskopie (engl. Gated Intensified Charge Coupled Device (gated ICCD)). In Abbildung 2 sind zeitaufgelöste Abbildungen kollidierender Plasmafackeln aus der Kreuzstrahl-Laserablation von Aluminium Targets gezeigt (entnommen aus [7]). Hierbei wird die spektral integrierte Intensität der optischen Plasmaemission als Messgröße für ionische Kollisionen genutzt, während über optische Emissionsspektroskopie (engl. Optical Emission Spectroscopy (OES)) Aussagen über die Elektronentemperatur erhalten werden. Die veröffentlichten Studien bestätigen die, von Gorbunoff et al. beschriebenen Kollisions-Wechselwirkungen zweier laserinduzierter Plasmen. Während die Effekte des Hintergrundgasdrucks in einigen Arbeiten untersucht werden, ist die Rolle der neutralen Plasmaspezies bisher

lediglich bei Gorbunoff et al. angesprochen worden [2]. Diese Spezies sind über optische Spektroskopie nur für bekannte Spektral-Linien zugänglich und ansonsten diagnostisch über Massenbilanzen der abgeschiedenen Schicht (im Vergleich mit dem elektronisch messbaren Ionenfluss aus dem Plasma über sogenannte Farady-Cups oder Langmuir-Sonden) oder massenspektroskopisch nachweisbar. Erste Arbeiten weisen über OES  $C_2$ -Dimere im Stagnationsbereich zweier kollidierender Plasmafackeln nach [17]. Eine massenspektroskopische Charakterisierung ist für die CBPLD in der Literatur bisher nicht beschrieben.

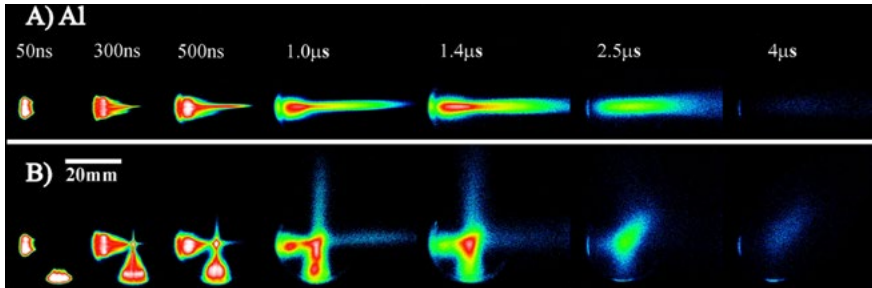


Abbildung 2: Zeitaufgelöste Abbildungen von einfacher (A) und dualer Anordnung (B) bei der Laserablation von Aluminium. Abbildung entnommen aus [7] mit Genehmigung von AIP Publishing.

Für andere Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung, auch für konventionelle PLD, ist mit Hilfe energieaufgelöster Plasma-Massenspektroskopie bereits gezeigt worden, dass molekulare Vorstufen im Plasma für die Abscheidung von Nichtgleichgewichts-Phasen eine besondere Bedeutung haben, da diese als Keime die Phasenbildung in der abgeschiedenen Schicht bestimmen [18]. Auch für PLD [19,20] und CBPLD [17] wurden molekulare Spezies oder größere Clustermoleküle im Plasma nachgewiesen.

Systematische Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Art und Energieverteilung der Spezies aus einem kollidierenden Plasma und den entstehenden kristallographischen Phasen und Eigenschaften der hergestellten Schichten sind bisher nicht veröffentlicht und sollen insbesondere in den Arbeiten der AG-VF am ZeHS vertieft werden. Dabei sind Erkenntnisse aus dieser Grundlagenforschung auf die Synthese von Nichtgleichgewichtsphasen in Festkörper-Energiespeichern und für nanoenergetische Materialien anzuwenden. Diese werden genutzt, um in Form von Reaktionswärme gespeicherte Energie kontrolliert und vor allem in lokal stark begrenztem Raum freisetzen zu können. Anwendungen sind beispielsweise reaktives Bonden und Schweißen von Metallen (Bonden im Metermaßstab bis hin zu Nanojoining im Nanometermaßstab) [21,22], Zündung, Pyrotechnik und thermische Batterien [23]. In anorganischen Materialsystemen basiert die Speicherung von Reaktionswärme auf einem Gemisch zweier Metalle (Beispiel Al-Ni oder Al-Ti) oder eines Metalls und ei-

2 Aus den Intensitätsverhältnissen von Emissionslinien, die verschiedenen Anregungszuständen einer Spezies zugeordnet werden, können mittlere Elektronentemperaturen im Plasma bestimmt werden.

nes Metalloxids (Beispiel Al-CuOx oder Al-SnO<sub>2</sub>). Die Freisetzung der Reaktionswärme erfolgt in rein metallischen Systemen während der stark exothermen Reaktion zu einer intermetallischen Verbindung bzw. in einer Redoxreaktion (sog. Thermitreaktion) in Metall/ Metalloxid-Systemen.

Idealerweise liegt die Skalierung der Nichtgleichgewichts-Phasengemische im Ausgangszustand bezüglich der Schichtdicke in der Größenordnung unter 100 nm, beispielsweise 40 nm Doppellagendicke in Al-Ni-Multilagenfolien, um die Wärme in einer kontrollierten selbstausbreitenden Reaktionsfront abzugeben. Voraussetzung für die Herstellung nanoenergetischer Materialien ist also die Erzeugung von Nichtgleichgewichts-Phasengemischen auf der Nanometer-Skala. Der Schwerpunkt der hier geplanten Arbeiten liegt jedoch nicht auf einer Anwendungsoptimierung, sondern in der systematischen Untersuchung und Quantifizierung der Bedingungen, unter denen später reaktive Phasengemische aus dem Plasmazustand synthetisiert werden können. Insbesondere sollen hierfür Keimbildung im Kollisionsbereich der Ablationsplasmafackeln und die anschließende schnelle Kondensation auf dem Substrat betrachtet werden. Entlang der Innovationskette der Forschungsprogrammatrik des ZeHS bestehen direkte Anknüpfungspunkte zur Verarbeitung solcher Materialsysteme beim Sintern, Flamm-Spritzen/ Spark-Plasma-Sintern und der kombinierten Laser- und Elektronenstrahl-Behandlung.

Im Rahmen der Erstausrüstung des ZeHS Forschungsneubaus wurde für die Bearbeitung der beschriebenen Forschungsprogrammatrik eine CBPLD-Anlage mit spezieller Ausstattung für die Plasmadiagnostik mittels energieselektiver Ionenmassenspektroskopie beantragt. Die definierten wissenschaftlichen Ziele umfassen:

- A) **Quantifizierung der neutralen und ionischen Plasmaspezies in kollidierenden gekreuzten Ablationsplasmen**, die zur Bildung metastabiler Phasen und Nichtgleichgewichts-Phasengemische führen. Kenngrößen, die dabei untersucht werden, sind:
  - Art und Häufigkeit der positiven und negativen Ionen und neutralen Plasmaspezies sowie deren zeitliche Entwicklung im Verlauf der Ausbreitung der Plasmafackel,
  - Verteilung der kinetischen Energie ionischer Spezies.
- B) **Energiebilanz des Schichtbildungsprozesses bei der Synthese metastabiler Phasen oder von Phasengemischen und der Reaktionen bei Umwandlung in Gleichgewichtsphasen**. In diese Betrachtung der Energiebilanz fließen die im Herstellungsprozess zur Verfügung gestellte Energie, freiwerdende Reaktionswärme bei Umsetzung der metastabilen Phasengemische zu stabilen Phasen und die Aktivierungsenergie für die Zündung der exothermen Reaktion ein.

Während der Kondensation einer Schicht aus dem Plasmazustand auf einer Substratoberfläche wird Energie auf zwei voneinander unabhängige Weisen zur Verfügung gestellt. Die Temperatur der wachsenden Schicht TS (Substratheizung) und die kinetische Energie  $E_{kin}$  der aus dem Plasma stammenden Spezies beim Auftreffen auf das Substrat. Ziel ist, die von diesen beiden Komponenten bestimmten Prozesse:

- Dissoziation oder Nicht-Dissoziation von Clustern beim Auftreffen auf das Substrat,
- Oberflächenmobilität,
- Volumenmobilität/Diffusion,
- Subplantation von ionischen Plasmaspezies unterhalb der Oberfläche

zu quantifizieren und mit der erreichten Phasenbildung zu korrelieren. Der Effekt dieser Beiträge zur Phasenbildung wird gewichtet durch die Anzahl der jeweiligen Spezies (Atome, Moleküle, Ionen aus der Target-Ablation und aus dem Hintergrundgas), die mit ihrer spezifischen Energieverteilung zur Schichtbildung beitragen.

### C) Speicherung von Energie in Form von Reaktionswärme in Redoxsystemen und metastabilen Phasengemischen

Diese Fragestellungen werden zunächst anhand zweier Modellsysteme zur Speicherung von Reaktionswärme - Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Al-Zr-O - erarbeitet. Zunächst ist das System Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interessant, da nur ein Kation enthalten ist, welches aber abhängig vom Sauerstoffpartialdruck in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommt. Das zweite Modellsystem Al-Zr-O zeichnet sich durch seine Besonderheiten im Phasendiagramm aus: Während das rein metallische, sauerstofffreie Al-Zr-System im gesamten Konzentrationsbereich durch exotherme Bildung intermetallischer Phasen gekennzeichnet ist, gibt es im vollständig oxidierten System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nahezu keine Mischbarkeit. Für mittlere Sauerstoffkonzentrationen kann eine exotherme, thermische Reaktion  $\text{Al} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_x$  hervorgerufen werden.

Für beide Systeme soll untersucht werden, welche molekularen Vorstufen abhängig (im Gleichgewicht mit einem Hintergrund-Sauerstoffpartialdruck) und unabhängig vom Hintergrund-Sauerstoffpartialdruck (wenn Sauerstoff nur als Plasmaspezies aus der Targetablation im System vorhanden ist) im Plasma gebildet und in die Schicht übertragen werden können.

### Referenzen

- [1] Wang, X., et al., Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 99, 101 (2014).
- [2] Gorbunoff, A., Cross-Beam PLD: Metastable film structures from intersecting plumes, in Pulsed laser deposition of thin films. Applications-led growth of functional materials (Wiley-Interscience, Hoboken, 2007), p. 131. .
- [3] Tselev, A., et al., Review of Scientific Instruments 72, 2665 (2001).
- [4] Gorbunoff, A., et al., Journal of Alloys and Compounds 480, 152 (2009).
- [5] Jesche, A., et al., Journal of Applied Physics 107, 23904 (2010).
- [6] Irissou, E., et al., J. Phys. Chem. C 114, 2192 (2010).
- [7] Al-Shboul, K., et al., Physics of Plasmas 21, 13502 (2014).
- [8] Nexsen, W., et al., Phys. Rev. 119, 1457 (1960). .
- [9] Rumsby, P., et al., Plasma Phys. 16, 969 (1974).
- [10] Rambo, P., et al., Physics of Plasmas 1, 4050 (1994).

- [11] Kono, T., et al., *Plasma and Fusion Research* 7, 2405065 (2012).
- [12] Yadav, S., et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 355201 (2017).
- [13] Imbeault, R., et al., *J. Phys. Chem. C* 116, 5262 (2012).
- [14] Luna, H., et al., *Journal of Applied Physics* 101, 33302 (2007).
- [15] Umezu, I., et al., *Appl. Phys. A* 110, 629 (2013).
- [16] Li, X., et al., *Journal of Applied Physics* 119, 133301 (2016).
- [17] Al-Shboul, K., et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* 25, 65017 (2016).
- [18] Neidhardt, J., et al., *Journal of Applied Physics* 94, 7059 (2003).
- [19] Kukreja, L., et al., *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78, 641 (2004).
- [20] Bulgakov, A., et al., *Quantum Electron.* 40, 1021 (2010).
- [21] Adams, D., *Thin Solid Films* 576, 98 (2015).
- [22] Ma, Y., et al., *RSC Adv.* 6, 75916 (2016).
- [23] V. Zarko and A. Gromov (eds.), *Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application* (Elsevier, 2016).

# Laser-Flash-Apparatur zur Messung der Temperaturleitfähigkeit von Materialien bis 2000°C

Dr.-Ing. Rhena Wulf (Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik)

Dipl.-Ing. Gerd Mardaus (Technischer Mitarbeiter am Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik)

Prof. Dr.-Ing. Tobias M. Fieback (Professor für Technische Thermodynamik)

Thermophysikalische Stoffdaten spielen in der Forschung und in vielen technischen Anwendungen eine sehr wichtige Rolle. Zu ihnen gehört die Temperaturleitfähigkeit, die in Kombination mit anderen thermophysikalischen Eigenschaften (Wärmekapazität, thermische Ausdehnung, Dichte) auch die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ermöglicht. Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit dienen der Beschreibung stationärer und instationärer Wärmetransportprozesse. Sie werden zum Verständnis und zur Bewertung bestehender thermischer Anlagen und bereits verfügbarer Materialien benötigt, dienen als Stützdaten für numerische Simulationen und sind wichtige Zielgrößen bei der Weiterentwicklung von Prozessen und Produkten. Im Rahmen des ZeHS sollen in großem Umfang neue Hochtemperaturprozesse und -materialien erforscht werden. Daraus lässt sich der Bedarf an zuverlässigen thermophysikalischen Stoffdaten in einem weiten Temperaturbereich ableiten. Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mit der beantragten Laser-Flash-Apparatur ist dabei für viele unterschiedliche Forschungsgebiete, die vom ZeHS abgedeckt werden sollen, relevant.

## Beschreibung des Messverfahrens

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit nach der Laser-Flash-Methode (erstmalig beschrieben von Parker et al. [1], ausführlich erläutert von Maglic et al. [2]) gehört zu den etablierten Verfahren der thermophysikalischen Charakterisierung von unterschiedlichsten Materialien. Mit dem beantragten Gerät kann ein Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 2000°C abgedeckt werden. Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit erfolgt für Feststoffe gemäß DIN EN 821-2: 2005. Die Messmethode, die im Folgenden kurz beschrieben wird, arbeitet als Absolutverfahren. Während der Messung wird die (in der Regel tablettenförmige) Probe in einem Ofen auf die gewünschte Messtemperatur erwärmt. Standardmäßig wird in Argonatmosphäre gemessen, andere Schutzgasatmosphären sind möglich. Nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts wird die Unterseite der Probe mit einem Laserpuls beschossen und die Temperaturentwicklung über der Messzeit auf der Probenoberseite mit einem Infrarotdetektor aufgezeichnet. Diese sogenannte Schusskurve ist ein Maß für die Temperaturleitfähigkeit des Probenmaterials, die durch Wärmeleitfähigkeit, Dichte und spezifische Wärmekapazität beeinflusst wird. Die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit erfordert die Angabe der Dicke des Probekörpers, die vor der Messung sehr exakt mit einer Mikrometerschraube bestimmt werden muss. In Abhängigkeit von der erwarteten Temperaturleitfähigkeit werden für gut leitende Proben größere Probendicken (bis 5 mm) und für schlecht leitende Proben geringe Schichtdicken (ab ca. 1 mm) gewählt, um ein gut auswertbares Messsignal zu er-



halten. Spezielle Probenhalter aus verschiedenen Materialien und in verschiedenen Geometrien gestatten eine sehr große Bandbreite an messbaren festen Materialien (Metalle, Keramiken, Gläser usw.), bei Bedarf in verschiedenen Gasatmosphären. Durch spezielle Probenriegel können auch Flüssigkeiten bzw. Schmelzen gemessen werden. Das Messverfahren erfordert eine gute Absorption der Laserstrahlung an der Probenoberfläche, Transparenz der Proben ist nur in geringem Maße zulässig. Daher kann eine Oberflächenbehandlung notwendig sein durch

- Sandstrahlen (bei spiegelnden Metalloberflächen)
- Besprühen mit Graphit (zur Erhöhung des Emissionsgrades)
- Besputtern mit Metallen (zur Verhinderung von Transparenz).

Die Beschichtungsmaterialien müssen im gesamten Temperaturbereich beständig sein und dürfen nicht mit dem Probenmaterial reagieren.

Zur Auswertung der Messung muss eine geeignete Modellkurve an die ermittelte Schusskurve angefitet werden. Die von Parker et al. [1] auf der Grundlage einer analytischen Lösung angegebene adiabate Modellgleichung wurde im Laufe der Zeit durch verbesserte physikalische Auswertemodelle ersetzt, die in der Software der Geräte hinterlegt sind. Sie berücksichtigen z. B. seitliche Verluste an der Probe oder spezielle Probeneigenschaften (wie z. B. leichte Transparenz). Sowohl die richtige Probenpräparation als auch die Auswahl und der qualifizierte Einsatz der zur Verfügung stehenden Auswertemodelle sind eine Grundvoraussetzung zur Gewinnung zuverlässiger Messdaten. Die Messunsicherheit der Methode wurde von Vozár/Hohenauer [3] analysiert.

Neben der Charakterisierung einzelner Schichten ist auch die Messung an mehrschichtigen Proben mit anschließender Auswertung durch Zwei- und Dreischichtmodelle sowie die Ermittlung von Kontaktwiderständen zwischen den Schichten möglich. Unter Nutzung von Referenzproben kann ergänzend die spezifische Wärmekapazität gemessen werden, auch wenn derartige Messungen nicht die Genauigkeit hochpräziser DSC-Anlagen erreichen können.

Im Rahmen des ZeHS und speziell des Kompetenzzentrums Hochtemperaturprozesse steht die Ermittlung von Stoff- und Prozessdaten der Einsatzstoffe, Zwischen- und Endprodukte sowie der Hochtemperaturmaterialien im Labormaßstab im Mittelpunkt. So sind z.B. Feuerfestwerkstoffe, refraktäre Verbundwerkstoffe, intermetallische Legierungen; HT-Metalle keramische Fluide, HT-Verbundwerkstoffe, beschichtete HT-Materialien u. A. von Interesse. Für die fachliche Ausrichtung des ZeHS ist somit eine vielfältige Nutzung der Laser-Flash-Anlage in verschiedensten Bereichen zu erwarten. Die beantragte Laser-Flash-Anlage wird in ihrer Leistungsklasse (Messbereich bis 2000°C) und ihrer Ausstattung (Probenhalter für Feststoffe, Flüssigkeiten, Schmelzen, Referenzproben, Software etc.) den Anforderungen im ZeHS gerecht.

## Geplante Vorhaben

Aus der Gesamtkonzeption des ZeHS lassen sich zahlreiche mögliche Forschungsfelder ableiten:

Im Rahmen des Kompetenzzentrums Hochtemperaturprozesse (KHT-Prozesse) steht die Ermittlung von Stoff- und Prozessdaten der Einsatzstoffe, Zwischen- und Endprodukte sowie der Hochtemperaturmaterialien im Labormaßstab im Mittelpunkt. Die Temperaturleitfähigkeit ist dabei eine der wichtigsten thermophysikalischen Eigenschaften, deren temperaturabhängige Messung die Grundlage zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von festen und flüssigen Materialien ist. So sind beispielsweise Feuerfestwerkstoffe (kohlenstoffhaltig, oxid- bzw. nichtoxidhaltig), refraktäre Verbundwerkstoffe (refraktäre Metalle und Feuerfestwerkstoffe), intermetallische Legierungen; HT-Metalle (Ni-,Fe-,Co-Basis), keramische Fluide, HT-Verbundwerkstoffe, beschichtete HT-Materialien u. A. von Interesse.

Die geplante Entwicklung und Erprobung neuer Messverfahren, z. B. auf der Grundlage transienter Methoden mit kürzeren Messzeiten oder durch die Simultanmessung von mehreren thermophysikalischen Eigenschaften, setzt Vergleichs- und Referenzwerte etablierter Verfahren zur Validierung und Kalibrierung voraus.

Im Rahmen des Kompetenzzentrums Hochtemperaturmaterialien (KHT-Materialien) nimmt die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit ebenfalls eine zentrale Rolle ein. So sind im Rahmen der Erforschung grundlegender werkstoff- und verfahrenstechnischer Konzepte der Mikro- und Makrostrukturentwicklung für fehlertolerante und adaptive RV Untersuchungen des Alterungsverhaltens im Zusammenhang der Morphologie, der Zusammensetzung und der thermophysikalischen Eigenschaften geplant. Für geplante Modellierungsansätze sowie für numerische Simulationen, die sich mit stationären und instationären thermischen Prozessen befassen (durchgeführt von allen Mitgliedern des ZeHS und der Bergakademie Freiberg), liefern zuverlässige thermophysikalische Messungen die notwendigen Datensätze für die Temperaturleitfähigkeit, die spezifische Wärmekapazität und die thermische Ausdehnung.

Speziell am Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik/Lehrstuhl Technische Thermodynamik ist der Einsatz im Rahmen von beantragten bzw. bewilligten Forschungsprojekten geplant.

Im DFG – Projekt „Untersuchung des thermischen Akkommodationskoeffizienten an keramischen Oberflächen bis zu einem Gasdruck von 10–4 mbar“ (DFG Gr-1060/14; bewilligt 1/2019 – 12/2020) wird die Laser-Flash-Technik zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit der dichten keramischen Probenkörper benötigt, ohne die eine Auswertung der Messungen nicht möglich ist.

Im Teilprojekt B03 des SFB 920 „Multifunktionale Filter für die Metallschmelzefiltration - ein Beitrag zu Zero Defect Materials“ (beantragte 3. Förderperiode) stehen Wärmetransportvorgänge in Verbundfilterstrukturen im Mittelpunkt. Zur Unterstützung der Materialentwicklung und zur Beurteilung der Schädigung beim Thermoschock sollen die Wärmetransporteigenschaften von neuen Basissubstraten mit umweltfreundlichen Bindemitteln und Kohlenstoffträgern sowie spezielle Beschichtungswerkstoffe

(z. B. kohlenstoffhaltige, flammgespritzte u.A.) untersucht werden. Dazu werden die Temperaturleitfähigkeit, die thermische Ausdehnung, die spezifische Wärmekapazität sowie die Dichte gemessen und daraus die Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Mit Hilfe der Struktur- und Gefügeanalyse soll eine genaue Beschreibung des Wärmetransports bei Berücksichtigung der Mikrostruktur möglich werden. Ziele sind die gezielte Auswahl bzw. Einstellung von Beschichtungen sowie Vorhersagen zum Versagen der Beschichtung in Abhängigkeit von der Zeit der Temperaturwirkung vom Temperaturgradienten usw. Durch Messungen der Temperaturleitfähigkeiten von Basissubstrat, Beschichtung und Verbund soll auf die Kontaktwiderstände zwischen den Schichten zurückgeschlossen werden.

## Referenzen

- [1] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butter, G. L. Abbott: Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, J. Appl. Physics 32 (1961) 1679
- [2] K. D. Maglic, A. Cezairliyan, V. E. Peletsky: Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods 1: Survey of Measurement Techniques, Plenum Press New York and London (1984) 299 - 336
- [3] L. Vozár, W. Hohenauer: Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements Using the Laser Flash Method. International Journal of Thermophysics vol. 26 /6 (2005) 1899–1915

# Hochtemperatur-Photoelektronenspektrometer (HT-PES)

Dr. rer. nat. Friedrich Roth (Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentelle Physik)

Prof. Dr. rer. nat. Serguei Molodtsov (Professur für Strukturforschung mit XFELs und Synchrotronstrahlung, Wissenschaftlicher Direktor European XFEL)

Ein Fokus der ZeHS Forschungsprogrammatik, wie sie im Antrag für den Forschungsneubau beschrieben ist, bezieht sich vor dem Hintergrund der Energiewende sowie der Notwendigkeit für alternative Energiegewinnungsformen auf die Entwicklung und Untersuchung innovativer und energieeffizienter Technologien fernab von fossilen Brennstoffen. Neben der Windenergie stellt die Erzeugung von Energie aus Solarzellen eine fundamentale Alternative zur konventionellen Energiegewinnung aus fossilen Rohstoffen da.

Neben der Herstellung von neuen Materialien mit hochentwickelten und zukunftsweisenden Eigenschaften unter Ausnutzung bekannter Methoden steht die Anwendung hochmoderner und auf internationalem Niveau in jüngster Vergangenheit entwickelter spektroskopischer Methoden (Synchrotrons und FELs) im Fokus der geplanten Arbeiten.

Demzufolge können die aktuellen Pläne für spektroskopische Anwendungen, bei denen die HT-PES eine zentrale Rolle spielt, wie folgt zusammengefasst werden:

- klassische XPS (ESCA) von Proben, welche direkt im Arbeitsverbund des ZeHS (bzw. innerhalb der TUBAF) hergestellt werden sowie nach optischer Behandlung mittels des Hochleistungslasers an der HED-Endstation (European XFEL)
- zeitaufgelöste XPS/XAS (tr-XPS, tr-XAS) Messungen von organischen Molekülen sowie Heterostrukturen, hergestellt von der Arbeitsgruppe ‚Strukturforschung mit XFELs und Synchrotronstrahlung‘ als Teil dieses Einzelprojektes
- Winkelaufgelöste PES (ARPES, ARXPS und XPD) zur Untersuchung der Funktionalität und Probenzusammensetzung sowohl von Proben hergestellt im Rahmen des aktuellen Antrages sowie durch andere Mitglieder des ZeHS

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das beantragte Projekt und das damit verbundene Großgerät einen multidimensionalen Charakter hat und stark in die Forschungsprogrammatik des ZeHS integriert ist. Mit anderen Worten besitzt die beantragte HT-PES sowohl eine Art Servicecharakter in Form von Probencharakterisierung, wird jedoch zeitgleich auch zur Erfüllung des eigenen wissenschaftlichen Programms der Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der photovoltaischen Anwendungen von zentraler Bedeutung sein.

## 1. Klassische XPS/ESCA Untersuchungen zur Probenzusammensetzung

Über die letzten 60 Jahre hat sich Photoelektronen Spektroskopie (PES) zu einer der weitverbreitetsten und bedeutendsten Methode zur Charakterisierung von verschiedensten Materialien entwickelt und stellt die experimentelle Basis für das grundlegende Verständnis der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen sowie Festkörpern dar. Speziell mit der Einführung der „Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“

kurz ESCA durch Kai Siegbahn [1,2] etablierte sich die PES zu einer der intensiv genutzten spektroskopischen Verfahrensweisen, um die chemische Zusammensetzung sowie die Valenzzustände der einzelnen, in der Oberflächenregion der Probe enthaltenen Elemente zu bestimmen. XPS/ESCA stellt dabei eine hochentwickelte Methode dar, um neuartige Materialien, welche mittels unterschiedlichster Techniken hergestellt werden, zu untersuchen. Als eines von vielen Beispielen können die XPS Untersuchungen an neuartigen Biomaterialien, welche in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe „Biomaterialogie und Extrem Biomimetik“ von Prof. Ehrlich hergestellt wurden, genannt werden. Dabei wurden karbonisierte Skeleton von Meeresschwämmen, welche unter anderem mit  $\text{MnO}_2$  interkaliert wurden und somit die Grundlage für elektrochemische sowie katalytische Anwendungen bildet, untersucht. Mittels der XPS Messung konnte gezeigt werden, dass der Oxidationszustand von Mangan sich bei der Interkalation des Schwammes im Vergleich zu der  $\text{MnO}_2$  Referenzprobe nicht ändert. Als Resultat konnte eine physikalische Adsorption der  $\text{MnO}_2$  Partikel auf der dreidimensionalen Oberfläche des karbonisierten Schwammgerüsts als grundlegender Mechanismus postuliert werden (siehe Abb. 1).

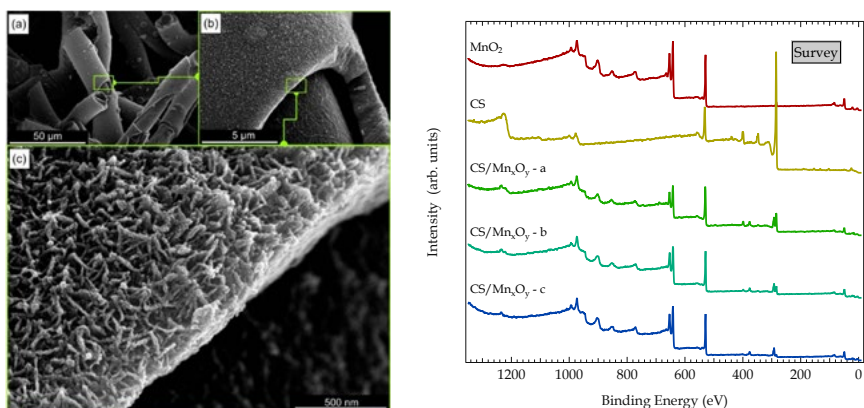


Abbildung 1: SEM Bilder des mit  $\text{MnO}_2$  interkalierten, karbonisierten Schwammgerüsts sowie ein Vergleich der XPS Übersichtsspektren der unbehandelten und mit  $\text{MnO}_2$  interkalierten Schwämme sowie einer  $\text{MnO}_2$  Referenz [3].

Ein weiteres Anwendungsbeispiel von ESCA ist die Untersuchung von Ladungstransferprozessen an Grenzflächen von Materialien mit unterschiedlichsten elektronischen Eigenschaften. Zum Beispiel konnte eindrucksvoll die Reduktion des Zentralatoms eines Phthalocyanine-Moleküls nach Deposition auf Ag oder Au Einkristallen oder der Ladungstransferprozess an der Grenzfläche zwischen zwei funktionalen Oxiden mittels XPS nachgewiesen werden [4,5].

Neben den Proben aus der Biomineralisation der AG Ehrlich sind im ZeHS Verbund entwickelte und mittels unterschiedlichster Methoden erzeugte Materialien für Hochtemperaturprozesse, beispielsweise Tiegelmateriale für die Bearbeitung von Metallschmelzen, von zentraler Bedeutung und deren chemische Zusammensetzung spielt eine wichtige Rolle bei der Optimierung einzelner Herstellungs- und Prozesspa-

parameter. Dabei ist die ebenfalls im Rahmen des ZeHS beantragte Kreuzstrahl-Laser Ablation (CBPLD) hervorzuheben, die unter anderem zur Herstellung von Multilagen-Wärmedämmschichten für die Anwendung als thermische Barrierschichten genutzt werden soll. Mittels der hier beantragten HT-PES soll die chemische Zusammensetzung speziell an der Grenzfläche der Multilage untersucht werden.

Um einzelne Mechanismen der im ZeHS angewandten Methoden im Detail zu verstehen, ist ein Vergleich zwischen adiabatischer (ZeHS) sowie dynamischer/optischer (European XFEL) Erwärmung essentiell. Die Präparation von Proben während der Bestrahlung mit ultrakurzen Röntgenlasern ist eines der Hauptaufgabengebiete des European XFEL, wobei vor allem das HED Instrument eine zentrale Rolle dabei einnimmt. Damit wird es möglich sein, die harte Röntgenstrahlung des FELs mit der Möglichkeit zu verbinden, Materie extremen Zuständen von Druck, Temperatur oder elektrischen Feldern auszusetzen, indem optische Hochenergielaser oder gepulste Magnetfelder genutzt werden. Neben der Charakterisierung am European XFEL mittels spektroskopischer wie auch struktureller (Röntgenstreuung, -beugung) Techniken (auch zeitaufgelöst) werden die am European XFEL hergestellten bzw. behandelten Proben zu XPS (in speziellen Fällen auch ARPES) Untersuchungen nach Freiberg transportiert, wobei letzteres gegenwärtig nicht am European XFEL verfügbar ist.

## **2. Zeitaufgelöste XPS/XAS (tr-XPS, tr-XAS) Messungen**

Struktur (sowohl elektronisch wie auch morphologisch) und Dynamik bestimmen maßgeblich die makroskopischen Eigenschaften kondensierter Materie, wobei ein vollständiges Verständnis der Funktionalität von Materialien erst nach Untersuchung der Dynamiken auf atomarem Niveau gegeben ist. Charakteristische Zeitskalen erstrecken sich über viele Größenordnungen beginnend bei ultraschnellen elektronischen Prozessen im (sub-) Femtosekunden-Bereich über Bewegungen von Makromolekülen im Nano-bis Mikrosekunden-Bereich bis hin zu langsamen kollektiven Relaxationsprozessen im Stundenbereich. Speziell für elektronische Dynamiken bzw. Wechselwirkungen ist die Untersuchung mittels Röntgenstrahlung nur unter Zuhilfenahme von Synchrotron Strahlungsquellen (ps-Auflösung) oder FELs (fs-Auflösung) möglich.

Ein prominentes Beispiel, bei dem zeitaufgelöste Messungen eine zentrale Rolle spielen, sind Untersuchungen vom optisch-induzierten Wechsel der Magnetisierung, welche in den letzten Jahren in den Fokus der Wissenschaft gekommen sind. Dabei wird die Magnetisierung mittels ultrakurzer, polarisierter Laserpulse (d.h. ohne ein äußeres Magnetfeld) reversibel geschaltet und kann einerseits für neuste Technologien, bei denen immer schnellere Arbeitsgeschwindigkeiten notwendig sind, angewandt werden und andererseits maßgeblich zum besseren Verständnis der Wechselwirkung zwischen Licht und magnetischen Systemen auf ultrakurzen Zeitskalen beitragen [6-8].

Über diese „optical switches“ hinaus spielen lichtbedingte Erzeugung, Migration und Austausch von Ladungsträgern an Grenzflächen zwischen Festkörpern, Molekülen und Flüssigkeiten, sowie in Heterostrukturen im Nanomaßstab eine zentrale Rolle bei einer Vielzahl von Fragenstellungen in der Solartechnologie. Untersuchungen

der zeitlichen Entwicklung der elektronischen Struktur der Grenzfläche in Echtzeit und unter realistischen Bedingungen mit Hilfe von elementspezifischer Röntgenspektroskopie stellen einen vielversprechenden Ansatz zur Verbesserung unseres fundamentalen Verständnisses über die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen in solchen Bauelementen dar.

Donator-Akzeptor Nanostrukturen basierend auf organischen Molekülen bilden aufgrund ihrer hohen Flexibilität eine vielversprechende Alternative für eine kostengünstige und nachhaltige Energieerzeugung. Ein weiterer Vorteil von organischen Solarzellen besteht in der Möglichkeit, diese Systeme mittels kostengünstiger Druckverfahren oder der Ablagerung aus Lösungen, im Gegensatz zu kostenintensiveren Vakuumbeschichtungen, herzustellen.

Ein Nachteil von org. Solarzellen ist die relativ geringe Umwandlungseffizienz, welche bei ungefähr 10 %-15 % liegt. Grund dafür sind die intrinsischen Rekombinationsprozesse der durch die initiale Absorption des Sonnenlichtes erzeugten Elektron-Loch Paare. Um dem entgegenzuwirken, wird vorzugsweise die Leitfähigkeit der Elektronen (oder Löcher) in organischen, elektronischen Bauteilen mittels der Mischung organischer Komponenten mit unterschiedlichen elektronischen Funktionalitäten erhöht. Beispielsweise konnte dies durch die Beimischung von C60 zu organischen, lichtaktiven Dünnschichten erreicht werden [9, 10]. Aufgrund der hohen Elektronenaffinität von C60 nimmt dieses das erzeugte Elektron vom organischen Photorezeptor auf, während das Loch im org. Elektronendonator verbleibt und somit der Rekombinationsprozess unterdrückt wird.

Prinzipiell bestimmen 3 Schritte die Funktionsweise einer organischen Solarzelle: 1) Absorption eines Lichtquants (Photons) im Chromophormolekül resultierend in der Bildung eines exzitonischen Zustandes im Elektronendonator, 2) Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen Elektronendonator und Akzeptor, und 3) Ladungsträgerbewegung zu den Elektroden. Es ist offensichtlich, dass das Verständnis des Ladungstransfers zwischen dem (organischen) Chromophor und dem Elektronenakzeptor eine zentrale Rolle für die Kontrolle der Funktionalität von organischen Photorezeptorsystemen darstellt. Über die letzten Jahre wurde für eine Vielzahl von organischen Schichtsystemen demonstriert, dass dieser Ladungstransfer energetisch möglich ist [11-15]. Allerdings existieren nur sehr wenige Informationen über die Dynamiken dieses ausschlaggebenden Ladungstransferprozesses sowie den Einfluss von verschiedenen Designkriterien wie chemischer Zusammensetzung oder Morphologie des Systems [16, 17].

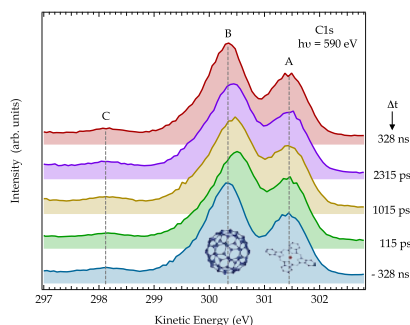


Abbildung 2: Pikosekunden zeitaufgelöste XPS Spektren einer Schichtstruktur aus Kupferphthalocyanine (CuPC) und C60 aufgenommen an der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley. Die mit dem C60 assoziierte C 1s Linie (Peak B) weist eine kurzlebige Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien auf [20].

In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass zeitaufgelöste Photoemission, das heißt Anregung des zu untersuchenden Systems mittels eines optischen Lasers und anschließende PES Messungen bei definierten Delay zwischen Pump-Puls und Probe-Puls, eine vielversprechende und einzigartige Methode darstellt, um solche schnellen Ladungstransferprozesse zu untersuchen [18-23]. Wie beispielhaft an einer Schichtstruktur aus Kupferphthalocyanine (CuPc) und C60 gezeigt (siehe Abb. 2), kann eine Verschiebung des zum Elektronenakzeptor (C60) gehörigen Rumpfniveausignals (Peak B) beobachtet werden, welche als direktes Signal des ankommenden Elektrons interpretiert werden kann. Anschließende Variation der Zeit zwischen der optischen Anregung und X-Ray PES Messung gibt Aufschluss über die zugrunde liegenden Dynamiken, wobei dabei der limitierende Faktor die Zeitauflösung der Röntgenquelle sowie des optischen Lasers ist.

Um nach diesen ersten erfolgreichen Messungen auch andere Systeme mit ähnlichen Ladungstransferen im sub-Pikosekunden bis Mikrosekunden Bereich untersuchen zu können, sind auf der einen Seite das Wissen über die elektronische Struktur (der einzelnen Komponenten sowie der Heterostruktur bzw. Mischungen) im nichtangeregten Zustand sowie auf der anderen Seite die genauen in-situ Präparationsbedingungen eine Voraussetzung, um anschließend an Großforschungseinrichtungen erfolgreich zeitaufgelöste Messungen durchführen zu können. Mit dem hier beantragten PES System sollen diese Grundvoraussetzungen erfüllt werden. Der Fokus liegt dabei unter anderem auf der Untersuchung der elektronischen Struktur ähnlicher Schichtsysteme wie in Abb. 2 gezeigt, wobei jedoch sowohl der Elektronendonator (zum Beispiel durch MnPc, welches im Vergleich zu den anderen Phthalocyaninen ein anderes Ionisationspotenzial aufweist) wie auch der Elektronenakzeptor (zum Beispiel durch PCBM) ersetzt werden soll. Darüber hinaus ist geplant, diese Technik auch an kondensierten Molekülen zu testen. Diese Labor-PES Anlage stellt dafür eine perfekte Möglichkeit dar, um Wissen über Parameter wie Aufdampfraten bzw. Degradation zu sammeln. Nachdem die Proben in Freiberg hergestellt sowie charakterisiert wurden, sollte ihre Funktionalität (speziell bezogen auf dynamische Prozesse) an darauf spezialisierten Großforschungseinrichtungen wie European XFEL, FLASH oder ALS untersucht werden.

Zusätzlich zu den bereits genannten Thematiken spielt bei Solarzellen im Allgemeinen und bei org. Solarzellen im Speziellen der Eintrag von Wärme eine große Rolle, da sie per Definition Sonnenstrahlung (und der damit verbundenen Strahlungswärme) ausgesetzt sind. Neben der Degradation durch die Strahlung selbst ist eine Beeinflussung durch den Wärmeeintrag vorstellbar. Mit dem beantragten PES Spektrometer sollen temperaturinduzierte Änderungen, z.B. durch Wärmebehandlung vor der Messung bzw. auch PES Messungen bei geheizten Proben, untersucht werden. Im Anschluss soll mit Hilfe von zeitaufgelösten Messtechniken an Synchrotron bzw. FELs der Einfluss potentieller Änderungen der elektronischen Struktur bzw. Morphologie nach der Wärmebehandlung auf den Ladungstransferprozess und dessen Dynamiken analysiert werden.



### 3. Winkelaufgelöste PES (ARPES, ARXPS und XPD) zur Untersuchung der Funktionalität und Probenzusammensetzung

Über die bisher beschriebenen Anwendungen von PES speziell für Rumpfniveauanregungen hinaus, bildet die winkelaufgelöste PES (ARPES) die vorrangige Technik, um die Bandstruktur von Festkörpern (inklusive deren Oberflächen) in der gesamten Brillouin-Zone zu untersuchen. Der permanente und signifikante Fortschritt in der Weiterentwicklung dieser Technik während der letzten 35 Jahre, wie zum Beispiel die Nutzung von durchstimmbaren Röntgenquellen (an Speicherringen), hochauflösende Monochromatoren sowie die Verbesserungen der Auflösung (sowohl Energie- als auch Impulsauflösung) der Elektronenspektrometer haben dazu beigetragen, dass sich die Qualität (hinsichtlich der Auflösung der Bandstrukturen) der erzielten Ergebnisse stetig verbessert hat [24-32]. Zeitgleich zu der instrumentalen Weiterentwicklung durchlief/durchläuft auch die theoretische Beschreibung des PES Prozesses eine andauernde Verbesserung [33-38].

Die Untersuchung von Vielteilchen-Wechselwirkungen in Metallen ist seit vielen Jahrzehnten eine fortlaufende Herausforderung in der Festkörperphysik. Speziell die Elektron-Elektron (e-e) Wechselwirkung zwischen Leitungsbandelektronen ist von zentralem Interesse, da sie die Transporteigenschaften sowie das thermische Verhalten von Metallen und Halbleitern maßgeblich bestimmen. Winkelaufgelöste PES (ARPES) stellt eine brauchbare, experimentelle Methode da, um Informationen über Streuraten zwischen Elektronen sowie die Massenrenormierung zu erhalten. Diese Eigenschaften werden im Allgemeinen durch die impuls- und energieabhängige, komplexe Selbstenergie beschrieben, welche man aus Messungen der Spektralfunktion mittels ARPES erhält.

In der Vergangenheit wurden vor allem Wechselwirkungen zwischen Elektronen in besetzten Zuständen in hochkorrelierten Materialien wie Kupraten und Ferropnictides untersucht [39-44]. Hauptziel war es Informationen über den elektronischen Mechanismus der Hochtemperatur-Supraleitung zu gewinnen. Aber auch andere Systeme wie zum Beispiel Topologische Isolatoren [45] oder Kondo-/Heavy-Fermion Systeme wurden sehr intensiv untersucht [46,47].

Auf der anderen Seite ist es essentiell, die grundlegende e-e Wechselwirkung auch bei einfacheren Systemen zu untersuchen und zu verstehen, um anschließend das gewonnene Wissen auf komplexere Systeme zu übertragen.

Zum Beispiel ist relativ wenig über die Banddispersion des leeren Leitungsbandes weit über dem Fermilevel  $E_F$  bekannt, wobei ein entscheidender Parameter dabei die Lebensdauer des Elektron-Loch Paares ist. Diese Lebensdauer ist von zentraler Bedeutung, da sie grundlegende Eigenschaften wie die mittlere freie Weglänge des Elektrons (das heißt die räumliche Austrittstiefe) und die Impulsverbreiterung definiert. Durch die Beobachtung der Intensität des direkten Interband-Übergangs ist es möglich, Informationen über den Imaginärteil der Selbstenergie des Endzustandes dieses Übergangs zu erhalten, welche direkt mit der Lebensdauer des angeregten Elektrons im Endzustand zusammenhängt.

In den letzten Jahren wurden umfangreiche Messungen an der Lebensdauer verbreiterung von unbesetzten Zuständen weit oberhalb des EF in Cu, Ag und Au durchgeführt [48,49], wobei das theoretische Verständnis, selbst bei diesen einfachen Systemen, aufgrund der noch immer in der Entwicklung befindlichen Theorie der Korrelationseffekte limitiert ist. Bemerkenswert ist hervorzuheben, dass mittels neuester Attosekunden Spektroskopie, basierend auf einem HHG Setup, ähnliche Lebensdauern für diese Systeme gefunden wurden [50,51].

Ziel hierbei ist es, diese Experimente auf andere Systeme auszubreiten. Zum einen wären andere Metalle, wie zum Beispiel Aluminium oder Wolfram, von Interesse. Auf der anderen Seite ist eine Ausweitung der Untersuchungen auf Halbleiter wie Si oder GaAs denkbar. Eine weitere Fragestellung wäre die Untersuchung der Lebensdauer verbreiterung in Abhängigkeit der Dimensionalität (z.B. der Vergleich zwischen Diamant, Graphit und Graphen).

Um beide Ziele bestmöglich zu erreichen und Strahlzeiten an Großforschungseinrichtungen optimal nutzen zu können, wird das beantragte PES Spektrometer benötigt. Der Plan ist Präparationsbedingungen (wie die optimale Temperatur und Zeit beim thermischen Heizen, Sputter- oder Aufdampfraten) zu ermitteln und anschließend die Reinheit und auch die kristalline Ordnung an der Oberfläche mittels XPS, (AR)PES sowie LEED zu überprüfen. Weiterhin sollen Verschmutzungsraten durch das Restgas im Vakuum untersucht werden.

Ferner soll das beantragte Großgerät dazu genutzt werden, mit Hilfe winkelaufgelöster XPS (ARXPS) sowie Photoelektronenbeugung (XPD, engl. X-ray photoelectron diffraction), elementspezifische Strukturuntersuchungen verschiedenster Materialien, welche unter anderem im ZeHS Verbund hergestellt werden, durchzuführen. ARXPS stellt eine einfache Möglichkeit dar, zerstörungsfrei Tiefenprofile zu erstellen und somit zwischen der Materialzusammensetzung direkt an der Oberfläche und bis zu 10 nm innerhalb der Probe zu unterscheiden. Damit ist es möglich sowohl Aussagen über die Dicke sowie die Elementzusammensetzung dünner Schichten zu gewinnen, ohne die Probe irreversibel zu zerstören.

Zusätzlich soll das Spektrometer auch zur Photoelektronenbeugung und die damit verbundene Möglichkeit, Strukturen von kristallinen Oberflächen, die räumliche Lage von Adsorbaten auf der Oberfläche oder Bindungslängen und Bindungswinkel zu analysieren, genutzt werden [52]. Dabei können zwei Vorteile der XPD ausgenutzt werden. Zum einen können die gestreuten Photoelektronen energiewahlweise (aus dem XPS Spektrum) werden, was diese Methode elementspezifisch macht. Zum anderen ist für diese Methode keine langreichweitige Ordnung nötig, d.h. die Moleküle oder Störstellen/Verunreinigungen müssen nicht in einem periodischen Gitter angeordnet sein.

Sowohl ARXPS als auch XPD sollen vor allem bei der Untersuchung von Heterostrukturen, wie sie bei organischen Solarzellen Anwendung finden, genutzt werden. Somit wäre es möglich auf der einen Seite die Kristallinität bzw. Zusammensetzung der Heterostruktur in Abhängigkeit von Wachstumsparametern zu analysieren und

auf der anderen Seite Degradation durch Adsorbate, wie Wasser oder Sauerstoff, genauer zu untersuchen.

## Referenzen

- [1] E. Sokolowski, C. Nordling, K. Siegbahn, *Arkiv för Fysik* 12, 301 (1957).
- [2] C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn, *Phys. Rev.* 105, 1676 (1957).
- [3] T. Szatkowski, K. Kopczynski, M. Motylenko, H. Borrmann, B. Mania, M. Gras, G. Lota, V. V. Bazhenov, D. Rafała, F. Roth, J. Weise, E. Langer, M. Wysokowski, S. Zóltowska-Aksamitowska, I. Petrenko, S. L. Molodtsov, J. Hubáľková, C. G. Aneziris, Y. Joseph, A. L. Stelling, H. Ehrlich, T. Jesionowski, *Nano Research* 11, 4199, (2018).
- [4] F. Růckerl, D. Waas, B. Bůchner, M. Knpfer, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 215, 1 (2017).
- [5] C. Lenser, Q. Lu, E. Crumlin, H. Bluhm, B. Yildiz, *J. Phys. Chem. C* 122, 4841 (2018).
- [6] C.D. Stanciu, F. Hansteen, A.V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsukamoto, A. Itoh, Th. Rasing, *Phys. Rev. Lett.* 99, 047601 (2007).
- [7] S. Manz, M. Matsubara, T. Lottermoser, J. Bůchi, A. Iyama, T. Kimura, D. Meier, M Fiebig, *Nat. Photonics* 10, 653 (2016).
- [8] C.E. Graves et al., *Nat. Mat.* 12, 293 (2013).
- [9] S. Morita, A. A. Zhakidov, and K. Yoshino, *Solid State Commun.* 82, 249 (1992).
- [10] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Science* 258, 1474 (1992).
- [11] C. Schlebusch, J. Morenzin, et al., *Carbon* 37, 717 (1999).
- [12] A. Wilke, T. Mizokuro, et al., *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 16, 1732 (2010).
- [13] A. Opitz, J. Frisch, et al., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 190, Part A, 12 (2013).
- [14] M. Fahlman, P. Sehati, et al., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 190, Part A, 33 (2013).
- [15] F. Roth, C. Lupulescu, et al., *J. Appl. Phys.* 115, 033705 (2014).
- [16] G. J. Dutton, and S. W. Robey, *J. Phys. Chem. C* 116, 19173 (2012).
- [17] A. E. Jailaubekov, A. P. Willard, et al., *Nat. Mater.* 12, 66 (2013).
- [18] S. Nepl, A. Shavorskiy, I. Zegkinoglou, M. Fraund, D. S. Slaughter, T. Troy, M. P. Ziemkiewicz, M. Ahmed, S. Gul, B. Rude, J. Z. Zhang, A. S. Tremsin, P.-A. Glans, Y.-S. Liu, C. H. Wu, J. Guo, M. Salmeron, H. Bluhm, and O. Gessner, *Faraday Discuss.* 171, 219 (2014).
- [19] S. Nepl, and O. Gessner, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 200, 64-77 (2015).
- [20] T. Arion, S. Nepl, F. Roth, A. Shavorskiy, H. Bluhm, Z. Hussain, O. Gessner, and W. Eberhardt, *Appl. Phys. Lett.* 106, 121602 (2015).
- [21] K. Ozawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, K. Akikubo, M. Emori, H. Sakama, I. Matsuda, *Org. Elect.* 31, 98 (2016).
- [22] R. Costantini, T. Pincelli, A. Cossaro, A. Verdini, A. Goldoni, S. Cichoń, M. Caputo, M. Pedio, G. Panaccione, M.G. Silly, F. Sirotti, A. Morgante, M. Dell'Angela, *Chem. Phys. Lett.* 683, 125 (2017).
- [23] P. Kraus, M. Zůrch, S. K. Cushing, D. M. Neumark, S. R. Leone, *Nat. Rev. Chem.* 2, 82 (2018).
- [24] B. Feuerbacher, B. Fitton, and R. F. Willis (Eds.), *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, Wiley, New York, (1978).

- [25] E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Adv. Chem. Phys.* 49, 533 (1982).
- [26] S. D. Kevan (Ed.), *Angle Resolved Photoemission—Theory and Current Applications (Studies in Surface Science and Catalysis Vol 74)*, Elsevier, Amsterdam, (1992).
- [27] F. J. Himpsel, *Adv. in Physics* 32, 1 (1983).
- [28] N. V. Smith, *Rep. Prog. Phys.* 51, 1227 (1988).
- [29] T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum, New York (1975).
- [30] K. E. Smith, and S. D. Kevan, *Prog. Solid State Chem.* 21, 49 (1991).
- [31] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin (1995).
- [32] N. Martensson, P. Baltzer, P. Bruhwiler, J. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, B. Wannberg, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 70, 117 (1994).
- [33] G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* 2, 4334 (1970).
- [34] J. B. Pendry, in: B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis (Eds.), "Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces", Wiley, p. 87 (1978).
- [35] J. B. Pendry, *Surf. Sci.* 57, 679 (1976).
- [36] A. Liebsch, *Phys. Rev. Lett.* 32, 1203 (1974).
- [37] J. Hermanson, *Solid State Commun.* 22, 9 (1977).
- [38] W. Eberhardt, F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* 21, 5572 (1980).
- [39] T. Valla, A. V. Federov, P. D. Johnson, B. O. Wells, S. L. Hulbert, Q. Li, G. D. Gu, and N. Koshizuka, *Science* 285, 2110 (1999).
- [40] A. A. Kordyuk, S. V. Borisenko, A. Koitzsch, J. Fink, M. Knupfer, and H. Berger, *Phys. Rev. B* 71, 214513 (2005).
- [41] J. Fink, E. D. L. Rienks, S. Thirupathaiah, J. Nayak, A. van Roekeghem, S. Biermann, T. Wolf, P. Adelman, H. S. Jeevan, P. Gegenwart, S. Wurmehl, C. Felser, and B. Büchner *Phys. Rev. B* 95, 144513 (2017).
- [42] A. Damascelli, Z. Hussain, Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* 75, 473 (2003).
- [43] A. G. Loeser, Z.-X. Shen, D. S. Dessau, D. S. Marshall, C. H. Park, P. Fournier, A. Kapitulnik, *Science* 273, 325 (1996).
- [44] S. V. Borisenko, D. V. Evtushinsky, Z.-H. Liu, I. Morozov, R. Kappenberger, S. Wurmehl, B. Buechner, A. N. Yaresko, T. K. Kim, M. Hoesch, T. Wolf, N. D. Zhigadlo, *Nature Phys.* 12, 311 (2016).
- [45] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen, *Science* 325, 178 (2009).
- [46] S. Patil, A. Generalov, M. Güttler, P. Kushwaha, A. Chikina, K. Kummer, T. C. Rödel, A. F. Santander-Syro, N. Caroca-Canales, C. Geibel, S. Danzenbächer, Yu. Kucherenko, C. Laubschat, J. W. Allen, D. V. Vyalikh, *Nat. Commu.* 7, 11029 (2016).
- [47] D. V. Vyalikh, S. Danzenbächer, Yu. Kucherenko, C. Krellner, C. Geibel, C. Laubschat, M. Shi, L. Patthey, R. Follath, and S. L. Molodtsov, *Phys. Rev. Lett.* 103, 137601 (2009).
- [48] F. Roth, C. Lupulescu, E. Darlatt, A. Gottwald, and W. Eberhardt, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 208, 2 (2016).
- [49] F. Roth, T. Arion, H. Kaser, A. Gottwald, and W. Eberhardt *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 224, 84 (2018).

- [50] Z. Tao, C. Chen, T. Szilvási, M. Keller, M. Mavrikakis, H. Kapteyn, and M. Murnane, *Science* 353, 62 (2016).
- [51] C. Chen, Z. Tao, A. Carr, P. Matyba, T. Szilvási, S. Emmerich, M. Piecuch, M. Keller, D. Zusin, S. Eich, M. Rollinger, W. You, S. Mathias, U. Thumm, M. Mavrikakis, M. Aeschlimann, P. M. Oppeneer, H. Kapteyn, and M. Murnane, *PNAS* 114, E5300 (2017).
- [52] M. Greif, L. Castiglioni, D. Becker-Koch, J. Osterwalder, M. Hengstberger, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 197, 30 (2014).

## Impressum

### Herausgeber/Redaktion:

Zentrum für effiziente Hochtemperatur-Stoffwandlung an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

### Postanschrift:

Am St.-Niclas-Schacht 13, 09599 Freiberg  
Telefon: +49 (0)3731 419 167  
Fax: +49 (0)3731 419 6167  
E-Mail: [Theresa.Lemser@zehs.tu-freiberg.de](mailto:Theresa.Lemser@zehs.tu-freiberg.de)  
Internet: <http://tu-freiberg.de/zehs>  
<http://www.zehs-freiberg.de>

### Redaktionskollegium:

Prof. Dr. Dirk C. Meyer, Ass. iur. Theresa Lemser

### Gestaltung/Satz:

Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg

### Druck:

Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg  
Auflage: 250

Die Verantwortung für Inhalte namentlich gekennzeichnete Beiträge liegt bei den jeweiligen Autoren. Die Form der Literaturzitationen folgt der Wahl der einzelnen Autoren entsprechend der Kultur ihrer Fachgebiete.

ISSN 2513-1192