

Titanbasiertes Haftschriftsystem für Hochtemperaturanwendungen

– **SysTemp** –

Antrag auf Teilfinanzierung einer IWM-Dissertation zur Entwicklung
eines Haftschriftsystems für
hochtemperatur- und oxidationsbeständige Schichten

Projektkoordinator und Ansprechpartner

Matthias Kachel

Fraunhofer IWM, Wöhlerstr.11, 79108 Freiburg

Tel.: 0761 5142 528, Fax: 0761 5142 510, matthias.kachel@iwf.fraunhofer.de

Forschungseinrichtung

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM, Freiburg

1 Ziele

1.1 Motivation

Das technologische Konzept des Sunmachine Mini-Blockheizkraftwerks (Mini-BHKW) hat nicht nur in der Branche für eine äußerst positive Resonanz gesorgt, sondern ist auch in Fachkreisen (Zusammenfassung: <http://www.bhkw-prinz.de>) als echte Alternative zu bekannter regenerativer Energieerzeugung anerkannt worden. Die Sunmachine Mini-BHKW's können in größeren Einfamilienhäusern, Mehrfamilienhäusern und kleineren Gewerbeobjekten als umweltschonende Heizungsanlage dienen, die neben Wärme auch Strom erzeugen.

Die Highlights der Anlage sind ein innovativer α -Stirlingmotor und die Befeuerung mit nachwachsenden Rohstoffen (Pellets) die mittels einer "Raketenflamme" nahezu aschelos verbrannt werden. Außerdem ist die Sunmachine das bislang einzige Pellet-BHKW, das vom Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (BAFA) in die Liste der förderfähigen Mini-KWK-Anlagen aufgenommen wurde.

Die Erfahrungen mit rund 400 ausgelieferten Sunmachine-Pellet Mini-BHKW's (Sunmachine I) zeigten in der Praxis aber erheblichen Optimierungsbedarf. Die Anzahl an Service- und Wartungsintervallen fielen deutlich höher aus als erwartet.

1. Neben unerwarteten Ablagerungen bei der Verbrennung gab es Probleme beim Ansaugen und Fördern der Pellets, sowie Verbrennungsprobleme bei schwankenden Pellet-Qualitäten.
2. Im Stirlingmotor fielen diverse Lager durch übermäßigen Verschleiß aus.
3. Undichtigkeiten und Korrosion des Erhitzerkopfs führten zum Verlust des Arbeitsmediums Stickstoff.
4. Schwingungen, mangelhafte Verarbeitung und Durchlüftung des Kraftwerks führten zu Ausfällen von Peripheriegeräten (Pumpen, Kugelhähne, Elektronik).

Im Rahmen dieses Projekts soll der Versuch unternommen werden, ein titanbasiertes Haftschriftsystem zu entwickeln. Dadurch soll die Grundlage für hochtemperatur- und oxidationsbeständige Funktionsschichten (MAX-Phasen, Diamantschichten, DLC, etc.) geschaffen werden. Auf Basis der genannten Schichtsysteme soll die Lebensdauer besonders kritischer Bauteile der Sunmachine deutlich erhöht werden. Im Fokus dieser Projektskizze stehen aber die hochtemperatur- und oxidationsbeständige Schichten für den Erhitzerkopf, die daher gleichzeitig auch einen hohen Abrasionswiderstand aufweisen müssen, um dem ständigen Angriff von Aschepartikel zu widerstehen.

Parallel hierzu soll untersucht werden, inwieweit titanbasierte Schichten auch als Haftschriften für trockenlauffähige DLC-Schichten dienen können, um die bewegten Teile des Stirlingmotors zu schützen.

Schwerpunkt ist dabei die einleitende Aktivierung der Substratoberfläche mittels Kombinationsstrahlen. Anschließend wird eine Ti-haltige Haftschrift aufgebracht und das gesamte Schichtsystem weitreichenden Analysen unterzogen.

1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele

Beim Stirlingmotor gehört die langlebige Auslegung sämtlicher tribologisch belasteter Komponenten zu den wichtigsten Entwicklungsaufgaben. Der wirtschaftliche Betrieb der Anlage hängt maßgeblich von der wartungsfreien Gebrauchsdauer ab, welche im Betrieb erzielt wird.

1.2.1 Problembeschreibung zum Erhitzerkopf (EK):

Um die Wärmeenergie eines beliebigen Brenners in Form einer Kraft-Wärmekopplung zuverlässig zu verwerten, muss ein zuverlässiger Rohrbündelerhitzerkopf entwickelt werden, der im Gegensatz zum aktuell verwendeten Modell auch die bei Störungen die auftretenden Übertemperaturen übersteht und gegen die partikelbelastete korrosive Abrasion der Holzgasflamme wesentlich widerstandsfähiger ist.

Der aktuell verwendete Rohrbündelerhitzerkopf trägt fast zur Hälfte an allen vorzeitigen Ausfällen und Folgeschäden bei, die rund um den Stirlingmotor auftreten. Hauptgrund ist dessen mehrteiliger Aufbau mit sehr vielen Lötstellen. Aus Kosten- und fertigungstechnischen Gründen wurden der Grundkörper und die Rohre aus jeweils zwei Teilen hergestellt und mit Hochtemperatur Silberlot verlötet (Abbildung 1).



Abbildung 1: Mehrteiliger Rohrbündelerhitzerkopf der Sunmachine I aus Edelstahl mit Silberlotverbinder.

Dieses Silberlot ist allerdings nur bis 1050°C temperaturbeständig. Bei einer Maschinenstörung wird diese Temperaturschwelle schnell mal überschritten, z.B. bei Stillstand des Motors, wenn die Verbrennung nicht sofort gestoppt werden kann, da sich noch Pellets im Vergaser befinden. Ähnliches kann passieren, wenn sich Asche rund um den Erhitzerkopf ansammelt (Abbildung 1 Mitte) und die Hitze der Flamme ungleichmäßig über die gelöteten Rohrverbindungen strömt. Dadurch kann es zu partiellen Rückverflüssigungen des Silberlots kommen. Da an den Lötstellen der Arbeitsdruck des Stirlingmotors ansteht (ca. 35 bar Stickstoff) wird eine solche Lötstelle von innen heraus einfach weggeblasen. Die Folge ist ein Totalschaden des Erhitzerkopfs und ein Totalausfall der Maschine. Eine weitere Problematik ist die starke Abrasion des Edelstahls aus dem der EK gefertigt ist. Durch die aschehaltigen Verbrennungsgase sind Teile der Verrohrung und der Lötstellen nach ca. 4000 Betriebsstunden praktisch verschwunden (Abbildung 1, rechts).

Bisherige Arbeiten am Erhitzerkopf (EK): IWM, BIW, KWK Verein

Mit dem Ende der Sunmachine GmbH endete auch die Ersatzteilherstellung, was dazu führte, dass nahezu alle Erhitzerköpfe der bis dato ausgelieferten Maschinen defekt sind.

Die Firmen Burger und MTF waren an der Herstellung von Erhitzerköpfen schon während der Sunmachine Entwicklung und der ersten Auslieferungsphase involviert. Im Projekt „ZuMo“ und in Vereinsarbeit wurden daher einteilige EK's entworfen (Abbildung 2), die über größere Wandstärken verfügen, die von der Firma Burger hergestellt wurden.



Abbildung 2: Entwurf eines einteiligen Erhitzerkopfs.

Bei dem Entwurf dieses einteiligen Erhitzerkopfs fallen 32 der empfindlichsten Lötstellen weg. Die 32 Lötstellen am Erhitzerkopfboden und die Verbindungsstelle am Grundkörper mussten bislang bleiben. Ein erster einteiliger, aber noch verlöteter Prototyp wurde auf dem IWM-Prüfstand montiert, jedoch bislang noch nicht getestet.

Lösungsvorschlag zum Erhitzerkopf (EK):

Kurz: Um dem abrasiven Verschleiß vorzubeugen soll eine MAX-Phasenschicht entwickelt werden.

Um den Edelstahlherhitzerkopf vor dem übermäßigen Verschleiß zu schützen, wird eine Schicht benötigt, die nicht nur hochtemperatur- und oxidationsbeständig ist, sondern auch einen hohen Widerstand gegen Abrasion bei gleichzeitig guter Temperaturleitfähigkeit verspricht. Aktuell gibt es kein bekanntes Schichtsystem welches diesem Anforderungsprofil entspricht, mit Ausnahme der MAX-Phasen. MAX-Phasen sind eine Werkstoffklasse, welche keramische und metallische Eigenschaften miteinander verbindet (Abbildung 3).

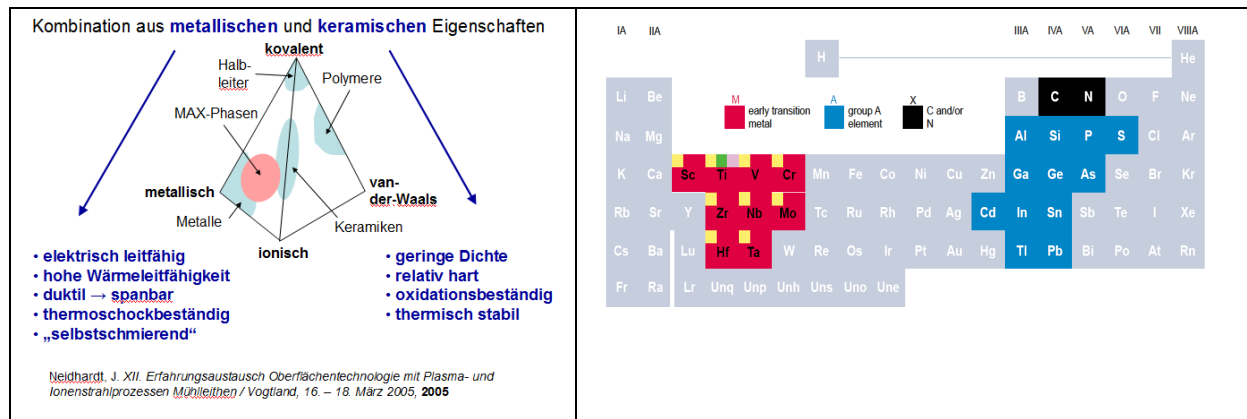


Abbildung 3: MAX-Phasen.

Alle bislang erfolgreichen Versuche MAX-Phasen als Schichten herzustellen, wurden mit PVD erreicht. Die Geometrie der Rohrbögen (Abbildung 2) schließt allerdings die Verwendung dieser Technologie aus. Es soll daher versucht werden, die MAX-Phase Ti_3SiC_2 mit PECVD auf dem Erhitzerkopf herzustellen. Die Aussichten MAX-Phasen mit PECVD mit vertretbarem Aufwand im Rahmen dieses Projekts zu entwickeln, sind eher gering. Dennoch wird mit großer Wahrscheinlichkeit ein metallisches Schichtsystem hergestellt werden können, welches aus den gleichen Elementen aufgebaut ist, und unter Umständen den genannten Anforderungen standhalten kann.

Die Entwicklung eines leistungsfähigen Haftschichtsystems gliedert sich in 2 Teile. Im Fokus des ersten Schritts steht die Substratvorbereitung. Hier soll durch Strahlen eine Oberflächenaktivierung stattfinden, die zu einer besseren Anbindung der Haftschicht an das Substrat führen soll. Im zweiten Schritt wird eine geeignetes Hochtemperatur- Precursor- System für die Abscheidung der Haftschicht mittels PECVD gewählt und unter Variation der Beschichtungsparameter Schichten unterschiedlicher Eigenschaften hergestellt.

Ziel 1: Substratvorbereitung mittels μ - und Nassstrahlen

Projektziel 1 ist die „Aktivierung“ der Substratoberfläche durch μ - und Nassstrahlen. Strahlen ist ein gängiger Prozess zur Verbesserung der Werkstoffeigenschaften schwingend, friktiv oder korrosiv beanspruchter Bauteile. Das Strahlmittel erzeugt inhomogene plastische Verformungen auf der Oberfläche, die zu weitreichenden Änderungen des Werkstoffs führen können. Hierzu zählen Veränderungen der Oberflächentopographie (Rauheit), der Oberflächenenergie, der randnahen Härte, der Textur und der Gefügezusammensetzung, sowie die Ausbildung von Makro- und Mikrospannungen. Abhängig von der Wahl des *Strahlmittels* (Kornform, Korngröße, Kornmasse, Kornhärte, Verschleißzustand und chem. Zusammensetzung) und der *Strahlparameter* (Strahlwinkel, Strahlabstand, Strahldruck, Strahlzeit und Bedeckungsgrad), werden die einzelnen Effekte auf dem *Strahlgut* (el. Verformungsverhalten, Härte und chem. Zusammensetzung) unterschiedlich stark ausgeprägt.

Man unterscheidet Trocken- und Nassstrahlen. Letzteres zeichnet sich durch eine «schonendere» Werkstoffbearbeitung infolge der dämpfenden Wirkung des mitgeführten Wassers aus. In Verbindung mit einer undefinierten, scharfkantigen Kornform ist hier eine stark abrasive Wirkung zu erwarten, während beim trockenen Kugelstrahlen die plastische Verformung der Oberfläche unter Ausbildung von Druckeigenspannungen dominiert. Zu erwägen ist eine Kombination beider Prozesse zur Erzeugung plastifizierter, verfestigter Oberflächen mit definierter Oberflächentopographie.

Das Strahlen als Maßnahme zur Substratvorbereitung für Beschichtungen wurde bereits in der Vergangenheit untersucht, die auftretenden Effekte sind allerdings noch nicht vollständig ver-

standen. Insbesondere die Auswirkungen auf die Haftung von DLC- Beschichtungen werfen viele Fragen auf. Es existieren Hypothesen, die mögliche Effekte beschreiben.

- These 1: Oberflächentopographie

Die durch das Strahlen erzeugte Erhöhung der Mikrorauheit könnte das mechanische „Verhaken“ der Schicht auf dem Substrat begünstigen. Ferner führt die starke Vergrößerung der Oberfläche zu einer vergrößerten Zahl an Kontaktpunkten für die abzuschleifende Schicht, und zu einer deutlichen Erhöhung der Oberflächenenergie, die mit einer Verbesserung der Benetzbarkeit einhergeht. Neben der zusätzlichen Ausbildung von „Schmiertaschen“ kann dies zu einer gesteigerten Lebensdauer im geschmierten Zustand führen.

- These 2: Oberflächenchemie

Das Strahlen mit Wolframcarbid führt nachweislich zu einer Implantation des Stahlmittels in die Bauteiloberfläche. Diese Veränderung der Grenzflächenchemie der Bauteiloberfläche kann bei Wahl des geeigneten Strahlmittels zu einem die Haftung begünstigenden Effekt beitragen.

- These 3: Einfluss der Eigenspannungen

Der Strahlprozess führt durch die starke Plastifizierung der Oberfläche zu einem Anstieg der Randschichthärte und zur Ausbildung von Druckeigenspannungen. Da dünne Schichten nach der Abscheidung selbst Eigenspannungen aufweisen (abhängig von den Abscheidungsparametern), könnte eine Überlagerung der Spannungsfelder einen positiven Einfluss auf die Schichthaftung haben. Da die Schicht die Topographie des Substrats abbildet und nicht einebnet, sind Spannungsfelder der den Rändern eines Strahlkorneinschlags ebenfalls nicht zu vernachlässigen.

- These 4: Veränderung der Oberflächenenergien

Durch das Strahlen wird die Bauteiloberfläche stark vergrößert und aufgeraut, was zu kleineren Benetzungswinkeln (Wasser, Ethylenglykol, Diiodmethan) und somit zu höheren Oberflächenenergien führt. Möglich wäre eine verbesserte Schichthaftung aufgrund der verbesserten Benetzbarkeit und eine preferierte Abscheidung an Bereichen mit Veränderungen im Spektrum der Oberflächenenergie. Negativ könnten sich allerdings Abschattungseffekte im Partikelstrom des schichtbildenden Plasmas (Ionen, Radikale, angeregte Neutralteilchen) an den durch das Strahlen eingebrachten Unebenheiten auswirken.

Diese Thesen sollen unter Verwendung weitreichender analytischer Methoden (Hommel, AFM, LM, REM, XPS, CA, Benetzbarkeit, DIC und XRD) untersucht und überprüft werden.

Ziel 2: Entwicklung einer Ti- basierten Haftschrift, Vorentwicklung MAX-Phase

Um in einem plasmagestützten Verfahren diamantähnliche Schichten (DLC) herstellen zu können, wurde vom IWM eine spezielle Anlagentechnik entwickelt. Zur Anwendung kommt hier ein eigenständiges Anlagen- und Quellenkonzept, welches mit kapazitiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma und zusätzlichen Quellen arbeitet. Dies ermöglicht die prozesstechnische Trennung von Plasmadichte und Ionenenergie. Diese neu entwickelte und patentierte PACVD-

Beschichtungstechnologie verbessert außerdem durch ein flexibles Design des Reaktors entscheidend die Skalierbarkeit.

Im Unterschied zu herkömmlichen Reaktivgasreaktoren ist die IWM-Zweikammer-PECVD-Anlage zusätzlich mit einem Mikrowellenringresonator (Cyrannus) ausgestattet (Abbildung 4). Dadurch ist die kombinierte Herstellung von amorphen und kristallinen Schichtensystemen ohne Prozessunterbrechung und ohne Qualitätsverlust bei den Einzelschichten möglich.

Diese Anlagentechnik soll im Rahmen dieses Projekts erstmals auch für die Herstellung von Hartstoffschichten verwendet werden, die hoffentlich die Wissensbasis für zukünftige MAX-Phasenschichten bilden können.

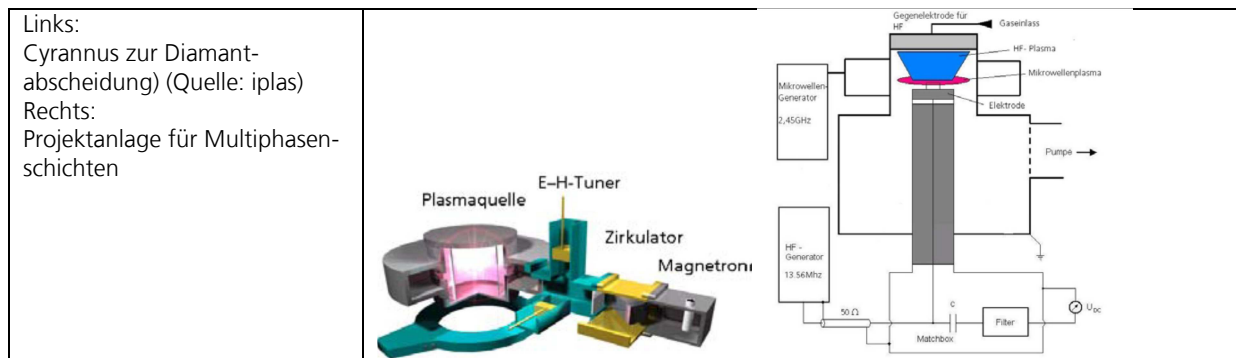


Abbildung 4: PECVD-Anlage mit Mikrowellenringresonator (Cyrannus).

Für die Entwicklung einer hochtemperaturbeständigen Schicht wird ein Ti- haltiger Precursor verwendet. Ziel ist hier die Auswahl eines geeigneten Precursors ($\text{TiCl}_4 + \text{X}$), sowie die Struktur und Eigenschaften der Schicht mittels Variation der Plasmaparameter der PECVD- Anlage einzustellen.

Für das angestrebte Schichtsystem müssen alle Ausgangsstoffe in gasförmiger Form der Anlagentechnik zugeführt werden. Dafür ist der Bau eines universellen Verdampfers nötig. Die Schwierigkeiten hierbei liegen in der präzisen Dosierung der Ausgangsstoffe, welche für reproduzierbare Schichteigenschaften unerlässlich ist. Dafür ist eine genaue Temperaturführung über die gesamte Verdampfungsstrecke (Transportleitungen, Massendurchflussmesser, Injektor) essentiell, um eine unbeabsichtigte Kondensation und Resublimation der Prekursoren zu vermeiden.



Abbildung 5: Prototyp eines Verdampfersystems für Ti- haltige Precursor- Gase.

Zuletzt wird das Haftschichtsystem Belastungstests unterzogen. Hierzu zählen Haftungstests (Rockwell C, Scratch-Test) und tribologische Tests (Roll-Gleitverschleiß und Kugeldruckversuch) bei relevanten Temperaturen.

2 Arbeits- und Ressourcenplan

Die Planung der Arbeitspakete ergibt sich aus den Zielen, welche in 1.2 erläutert wurden.

2.1 Arbeitspakete

AP	Partner	Arbeitspakete	Zeitraum in Jahren			
			1	2	3	
AP1: Substratvorbereitung						
1.1	IWM	Variation der Strahlparameter des Nassstrahlens				
1.2	IWM	Variation der Strahlparameter des Kugelstrahlens				
1.3	IWM	Entwicklung eines Kombinationsstrahlverfahrens				
1.4	IWM	Analyse der gestrahlten Oberflächen				
AP2: Schichtentwicklung						
2.1	IWM	Auswahl des Precursor- Systems				
2.2	IWM	Variation der Plasmaparameter				
2.3	IWM	Schichtentwicklung				
2.4	IWM	Schichtcharakterisierung				
AP3: Prüfstandsläufe						
3.1	IWM	Prüfstandsläufe: Tribotests				
3.2	IWM	Prüfstandsläufe: Tribotests mit Temperatureinfluß				
AP4: Organisation, Erweiterung, Demonstration						
4.1	IWM	Projekttreffen, Berichte				

2.2 Bestehende Schutzrechte (eigene und Dritter)

Bestehende Schutzrechte zum Projektthema wurden im Vorfeld der Antragstellung sorgfältig recherchiert. Insgesamt gibt es mehrere Patente von den Projektpartnern Sachsen Stirling und Fraunhofer IWM mit Bezug zu diesem Projekt.

Nach Sichtung der Patentlage ist davon auszugehen, dass keine Patente vorliegen, die die im Projekt zu erarbeitenden Vorentwicklungen beeinträchtigen.

3 Verwertungsplan

Das Gelingen der geplanten Entwicklungen kann als ein weiterer Schritt hin zu einer erneuten Serienfertigung der Sunmachine II gesehen werden.

Darüber hinaus lassen sich weitere attraktive Anwendungen mit wirtschaftlichen und umweltentlastenden Effekten realisieren:

1. Die serienfähige Hochtemperatur- Beschichtung von Bauteilkomponenten würde eine technische Neuerung darstellen, welche völlig neue Leistungsmöglichkeiten in der Lagertechnik eröffnet und darüber hinaus einen entscheidenden Beitrag zur Erschließung neuer Absatzfelder leisten könnte.
2. Schichtsysteme die gleichzeitig Abrasions-, hochtemperatur- und oxidationsbeständig sind, existieren bis heute nicht, werden aber an vielen weiteren Stellen benötigt. Solarthermische Kraftwerke könnten wesentlich effektiver arbeiten, wenn ein Schichtsystem existieren würde, um die aggressiven und heißen Salzschnmelzen (Wärmeenergiespeicher und Trägermedium) zu beherrschen. Ebenfalls denkbar wäre die Entwicklung von effektiven Miniatur-Gasturbinen, wenn das genannte Schichtsystem existieren würde.
3. Die oben genannten Detaillösungen und deren Verwertung zu einem langzeitstabilen und wartungsfreien Stirlingmotor könnte auch für energetisch optimierte Produktionsprozesse genutzt werden, selbst wenn die Sunmachine II nicht in Serie gebaut werden sollte. Denn in fast allen Bereichen der Produktion fällt Abwärme an, die bis heute größtenteils ungenutzt bleibt (Kühlkreisläufe, Reaktionswärme in der chem. Industrie, ...). Die Verwendung von Stirlingmotoren als „Rückkühler“ würde den Wirkungsgrad vieler Produktionsprozesse massiv verbessern.

4 Notwendigkeit der Förderung

Im Umfeld dieses Projekts wurde in den letzten Jahren ein großes privates Engagement aufgebracht, um die Idee des Biomasse-BHKW am Leben zu erhalten, welche durch die Insolvenz der Sunmachine GmbH massiv bedroht war. Durch hohen privaten Einsatz, kleinteilige Vereinsarbeit und die Unterstützung zweier Fraunhofer-Institute sind nun die Randbedingungen erfüllt, welche eine erfolgreiche Wiederbelebung und prototypische Umsetzung der Sunmachine-Idee ermöglichen sollten. Zudem wird durch die Zusammenarbeit mit dem in Freiburg ansässigen EVU badenova ein energetisches Konzept bereitgestellt, mit dem sich ein CO₂-neutrales Mini-BHKW breitenwirksam optimal einbinden lässt.

Ohne eine gründliche Vorentwicklung mit wissenschaftlich-technischer Betreuung durch die Fraunhofer Institute ist die Weiterentwicklung der Sunmachine I zur Sunmachine II praktisch aber nicht möglich. Die Optimierung aller zu betrachtenden Bauteile sowie die Fertigung der dafür notwendigen Prototypen und deren Tests auf Zuverlässigkeit erfordern einen riesigen Aufwand. Eine Realisierung der bereits genannten und wirtschaftlich bedeutsamen Tribosysteme und deren Integration in einem Demonstrator (Sunmachien II) hängt daher immer wieder davon ab, dass die Möglichkeit einer Förderung gegeben ist.

5 Überschlägiger Kostenrahmen

Projektlaufzeit: 01.01.2013 bis 31.12.2015 (3 Jahre)

Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM

Das Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM beschäftigt sich seit mehr als 15 Jahren mit der Entwicklung neuer Technologien und Werkstoffe. Dabei werden insbesondere die Aspekte der Kontaktmechanik, der Geometrieoptimierung und der Beschichtung bearbeitet. Das kontaktmechanische und tribologische Verhalten für randschichtmodifizierte bzw. beschichtete Komponenten wird experimentell ermittelt und mittels theoretischer Modellierung und numerischer Simulation beschrieben. Daneben werden gleit- und wälzlagerbezogene Projekte zur Randschichtverfestigung, Materialhomogenisierung, Entwicklung von Oberflächenprüftechniken und Bauteilprüfung bearbeitet.

Im Rahmen seiner Kernkompetenz »Grenzflächen- und Oberflächentechnologie« beschäftigt sich das Institut mit Fragestellungen aus den Bereichen Kontaktmechanik, Tribologie, Verschleißschutz, Oberflächenbehandlung und Beschichtung. Im Vordergrund stehen Entwicklung und Anwendung von Technologien, mit denen Oberflächen und Randschichten leistungsfähiger gemacht oder mit völlig neuen Funktionen ausgestattet werden können.

Das IWM ist direkt von der Entwicklung der Beschichtungstechnologie und den erzeugten Schichtsystemen tangiert. Die Arbeiten sind auf einen Erkenntnisgewinn ausgerichtet, der gewinnbringend in weiteren FuE-Projekten verwertet werden kann. Die im Projekt zu entwickelnden Technologien und Bewertungsverfahren sind nicht auf die hier relevanten Produktgruppen beschränkt, sondern besitzen ein breites Anwendungspotenzial.