Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association suisse des électriciens, de l'Association des entreprises électriques suisses

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen

Band: 90 (1999)

Heft: 21

Artikel: Thermisch gespritzte Dickschichten für elektronische Anwendungen : Herstellung aktiver und passiver Bauelemente

Autor: Siegmann, Stephan / Barthel, Knut

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-901996

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Thermisch gespritzte Dickschichten für elektronische Anwendungen

Herstellung aktiver und passiver Bauelemente

Mit thermischen Spritzverfahren können Schichten von Polymeren, Metallen und Keramiken im Dickenbereich von einigen Mikrometern bis zu Millimetern hergestellt werden. Damit schliesst das Verfahren die zwischen Dünnschichttechniken und Sintertechnologie bestehende Lücke. Sie erlaubt das Aufbringen elektrischer und thermischer Leit- oder Isolierschichten auf eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate. Eine Abfolge funktioneller Schichten ermöglicht die Realisierung einfacher bis komplexer Bauteile.

Vor beinahe einhundert Jahren erfunden, werden in der Oberflächentechnologie des thermischen Spritzens heute weltweit Umsätze in mehrstelliger Milliardenhöhe erzielt. Die Erfolgsgeschichte dieser Technik begann in der Schweiz, als dem Schweizer Ingenieur M. U. Schoop vor neunzig Jahren auffiel, dass die aus einem Gewehr abgefeuerten Schrotkugeln aus Blei beim Auftreffen auf einer Mauerwand spratzige und gut haftende Fladen ergaben, die, übereinander liegend, eine Schicht aufbauten. Damit war die Idee zu einem Patent geboren, das am 26. November 1909 unter der Nummer 49 278 eingereicht wurde. In der Patentschrift hiess es: «Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dichter metallischer Schichten, welches darauf beruht, dass man feinzerteiltes Metall unter Druck auf eine Unterlage bringt. Nach dem vorliegenden Verfahren kann man metallische Überzüge aller Art auf beliebige Gegenstände auftragen, man kann Gegenstände zum Beispiel verkupfern, versilbern, verzinnen, mit Aluminium und mit Legierungen überziehen.» (Bild 1)

Ausgehend von diesem «Flammspritz-Basisverfahren», folgten hauptsächlich in der Schweiz, in Deutschland und in Amerika eine ganze Reihe anderer Verfahren mit dem Ziel, immer höhere Temperaturen und Gas- beziehungsweise Partikelgeschwindigkeiten zu erreichen. Beispiele sind das Flammschockspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (High Velocity Oxygen/Fuel Flame Spraying = HVOF) und das Lichtbogen- oder Plasmaspritzen. Diese gängigen Verfahren sind in den Normen [1, 2] zusammengefasst.

Allen thermischen Spritzverfahren liegt das gleiche Prinzip zugrunde. Die zur Schichtbildung benötigten Ausgangswerkstoffe können je nach Spritzverfahren als Drähte, Stäbe oder in Form von Pulvern vorliegen. Im folgenden wird nur noch auf die Pulverroute eingegangen. Um ein möglichst homogenes Aufschmelzen aller Partikel zu erreichen, müssen die Pulver oftmals enge Teilchengrössenverteilungen aufweisen. Das Häufigkeitsmaximum wird dabei von der Schmelztemperatur, der Wärmeleitfähigkeit und der Kornform des Pulvers bestimmt, wobei die Korndurchmesser typischerweise im Bereich von rund 10 bis 100 µm liegen. Zu grosse Partikel werden durch die kurze Verweildauer in der Wärmequelle oft nur unvollständig an- oder aufgeschmolzen, und zu kleine Partikel verdampfen auf dem Weg zum Substrat, ohne es zu erreichen.

Das zu verarbeitende Pulver strömt meistens in einem inerten Trägergas (z. B. Stickstoff N_2) zum Brenner und wird dort injiziert. Die austretenden Verbrennungsgase oder Plasmen beschleunigen das Pulver und schmelzen es an. Dabei erreichen die Partikel je nach Spritzverfahren eine Geschwindigkeit von 60 bis 600 m/s. Nach einer kurzen Verweildauer von einigen Millisekunden im Gasstrahl treffen die angeschmolzenen Pulverteilchen auf das je nach Werkstoff und Verfahren rund 100 bis 400 mm entfernte Substrat. Beim Aufprall werden die Teilchen durch Umwandlung ihrer kinetischen Energie in Deformation breit gedrückt. Durch Wärmeübertragung an das Substrat kühlen die Teilchen augenblicklich ab und erstarren. Im weiteren baut sich die Schicht dann durch repetitives Überfahren mit dem Brenner lagenweise auf, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist.

Diese aufgespritzten Schichten haften somit vorwiegend durch mechanische Verklammerung und nur lokal durch chemische Bindungskräfte auf der Trägerschicht. Um eine starke Adhäsion zu erreichen, wird die Oberfläche deshalb üblicherweise zuerst entfettet und durch Sandstrahlen aufgerauht.

Das Verfahren des thermischen Spritzens eignet sich ausser für Metalle und Keramiken auch für Polymere, deren chemische Zusammensetzungen und Qualitäten in den Europäischen Normen [3, 4] beschrieben sind. Durch die zahlreichen Verfahrensfreiheiten der diversen Beschichtungssysteme können auch Werkstoffkombinationen (Komposite und Gradientenwerkstoffe) aus den genannten Stoffgruppen gespritzt werden. Dabei sind neben den Parametern der Beschichtungsanlagen die Reinheit der Ausgangspulver, die Partikelgrössenverteilung und die Kornform für die Qualität der Beschichtung direkt mitverantwortlich.

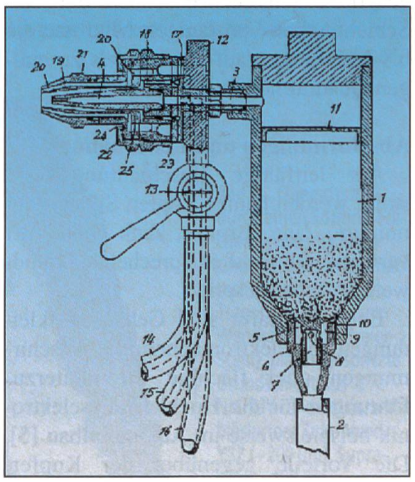

Bild 1 Flammspritzpistole aus der Schweizer Patentschrift Nr. 93 300 von M. U. Schoop aus dem Jahre 1921

Adresse der Autoren
Dr. *Stephan Siegmann*, Dr. *Knut Barthel*
Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa) Thun,
Feuerwerkerstrasse 39, 3602 Thun

Bild 2 Thermisch gespritzte Alu-Heizleiter auf Glassubstrat als Heizplatte

Die erwähnten Beschichtungsverfahren finden heute in der Materialveredelung, insbesondere im Verschleissschutz – zur Vermeidung von Erosions- und Abrasionsbeanspruchungen von Bauteilen –, ihre wichtigsten Anwendungen. In diesem Artikel sollen Anwendungen thermisch gespritzter Schichten in der Elektrotechnik und der Elektronik vorgestellt werden. Die Beispiele in diesen Bereichen reichen von elektrischen Isolationen über Elektronen- und Ionenleiter bis zu Supraleitern.

Passive Bauteile

Hinsichtlich bestimmter elektrischer Eigenschaften von thermisch gespritzten Schichten werden zunächst passive Elemente aufgeführt. Auf Grund der lamellaren Gefügestruktur eignen sich thermisch gespritzte Schichten besonders dort, wo Schichtdicken von einigen Mikrometern bis Millimetern auf Flächen bis zu einigen Quadratmetern gefordert sind.

Abschirmungen und Leiterbahnen

Als leitfähige Beschichtungswerkstoffe werden häufig Kupfer, Silber, Aluminium, Zinn, Bronze, Zink oder NiCr verwendet und auf entsprechende Grundwerkstoffe aufgespritzt.

Beispiele dafür sind Gehäuseauskleidungen für elektromagnetische Abschirmungen oder flächige Stromleiterzuführungen für die Hochleistungselektronik beispielsweise im Automobilbau [5]. Die Vorteile gegenüber der Kupfer-Folientechnik sind die guten Hafteigenschaften der Schichten auch bei komplexeren Geometrien.

Als Beispiel sei hier ein mit Aluminiumbahnen beschichtetes Glas als Heizplatte angeführt. (Bild 2) Die leichte Oxidation beim Herstellungsprozess und die Schichtporosität begünstigen das Entstehen höherer spezifischer Widerstände.

Wird umgekehrt auf einem metallischen Grundkörper eine gezielte flächendeckende elektrische Isolierung gefordert, sind thermisch gespritzte Polymerschichten (PEEK, PTFE, PPS) oder bei höheren Temperaturen Keramikschichten aus Al_2O_3, TiO_2, Al_2O_3-TiO_2 oder MgO die richtige Wahl.

Beispiele dafür sind Isolierungen in Transformatoren und für Anwendungen, bei denen eine elektrische Isolierung bis zu Temperaturen von etwa 1000 °C und höher im Normalbetrieb oder im Störfall (z.B. Brand) gewährleistet sein muss.

Thermische Isolierungen können beispielsweise durch ZrO_2-Schichten mit Wärmeleitfähigkeiten von weniger als 1 W/m*K erzielt werden. Derartige Schichten kommen unter anderem als Wärmedämmschichten (Thermal Barrier Coatings, TBC) bei Turbinenschaufeln bereits seit Jahrzehnten zum Einsatz. Eine Kombination von thermischer und elektrischer Isolierung kann durch entsprechende Schichtabfolgen erreicht werden. (Bild 3)

Ferner werden in der Literatur thermisch gespritzte Kondensatoren aus Multilagen für den Hochtemperatureinsatz [6] sowie Sensoren für Druck- und Temperaturmessungen beschrieben. [7]

Hochtemperatur-Supraleiter

Die Entdeckung des Phänomens der Supraleitung war eng verknüpft mit der Geschichte der Kältetechnik. Dem holländischen Physiker Heike Kamerlingh Onnes (1853–1926) ist es 1908 an der Universität Leiden gelungen, Helium bei Temperaturen nahe am absoluten Nullpunkt (4,2 K) zu verflüssigen. Als er 1911 beim Untersuchen des elektrischen Widerstandes von Quecksilber kein lineares Verhalten, sondern ein plötzliches Verschwinden des Widerstandes bei 4,2 K beobachtete, konnte diese Erscheinung mit keiner der bis dahin bekannten Theorien erklärt werden. Ein neuer Zustand der Materie war gefunden worden. Onnes erhielt 1913 den Nobelpreis dafür. Erst 1933 entdeckten W. Meissner und R. Ochsenfeld in Berlin einen neuen Aspekt der Supraleitfähigkeit. Kühlt man einen Supraleiter in einem Magnetfeld unter seine kritische Temperatur T_c, so verdrängt er das Magnetfeld aus seinem Inneren und verhält sich wie ein idealer Diamagnet (Meissner-Ochsenfeld-Effekt).

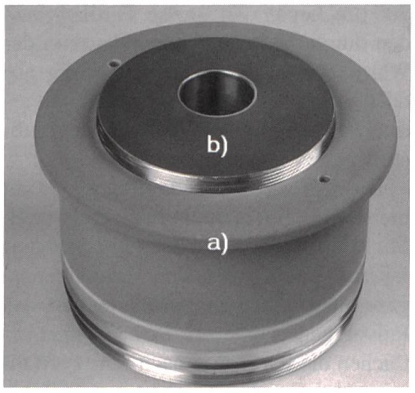

Bild 3 Thermisch gespritzte a) elektrische (Al_2O_3) und b) thermische (ZrO_2) Isolationsbeschichtungen auf einem wassergekühlten Kupferbauteil für einen Hochtemperatureinsatz (Oberflächentemperatur < 2500 °C und Gleichspannungs-Isolation < 3500 V)

In der Zwischenzeit wurde Supraleitung in immer mehr Elementen und Verbindungen entdeckt, zum Beispiel in Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppe A15 wie Nb_3X und V_3X, wobei X für Silizium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn) oder Aluminium (Al) steht. Ein weiterer grosser Schritt war getan, als im Jahre 1956 L. Cooper von der Universität Urbana die Supraleitung als Elektronenpaar-Phänomen erkannte. Das war der Ausgangspunkt zu einer mikroskopischen Theorie der Supraleitung, die J. Bardeen, L. Cooper und R. Schrieffer 1957 veröffentlichten. Die nach ihren Entdeckern benannte BCS-Theorie erklärt den Verlust des elektrischen Widerstands als Folge einer attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die durch Schwingungen des Kristallgitters (virtuelle Phononen) vermittelt wird.

Im Bestreben der Wissenschafter, möglichst hohe Übergangstemperaturen zu erreichen, bildeten epitaktisch aufgewachsene Nb_3Ge-Schichten mit einer kritischen Temperatur T_c von 23 K jahrzehntelang eine obere Grenze. Dieser Zustand dauerte bis ins Frühjahr 1986, als die beiden Mitarbeiter des IBM-Forschungslabors in Rüschlikon, J. G. Bednorz und K. A. Müller, in der *Zeitschrift für Physik* von «möglicher» Hochtemperatur-Supraleitfähigkeit im La-Ba-Cu-O-System berichteten. Mit einer kritischen Temperatur von 35 K in LaBaCu-Oxyd war die alte Barriere von 23 K durchbrochen, und ein Wettforschen um immer höhere T_c-Werte wurde ausgelöst.

Im Januar 1987 fand P. Chu durch Substitution von Yttrium durch Lanthan eine Verbindung, die ihren Widerstand bereits bei 93 K verlor. Dies ermöglichte, als Kühlmittel anstelle des teuren flüssigen Heliums den viel billigeren und auf der Erde praktisch unerschöpflich verfügba-

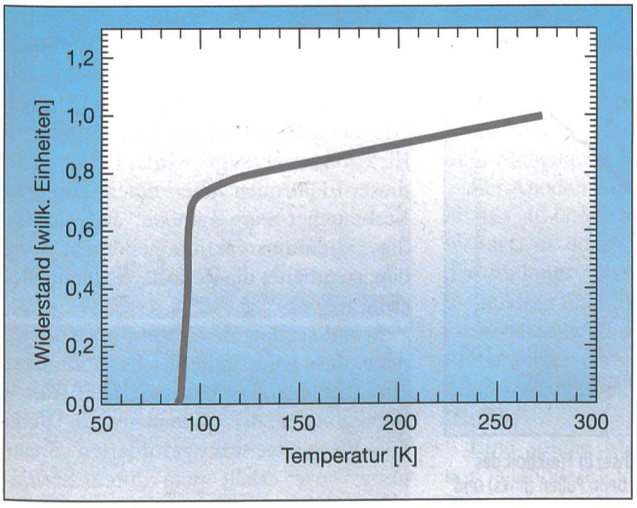

Bild 4 Widerstandsdiagramm in Funktion der Temperatur einer thermisch gespritzten $YBa_2Cu_3O_x$-Schicht mit einer kritischen Übergangstemperatur T_c (onset) von 93 K und T_c (R = 0) von 89 K. Die dabei erreichten kritischen Stromdichten betrugen j_c (77 K) = 145 A/cm² und j_c (4,2 K) = 4500 A/cm².

ren Stickstoff mit einem Siedepunkt von 77 K (–196 °C) zu verwenden.

Anfang Februar 1988 wurde in Japan von H. Maeda am Institute of Metallic Material Research eine Verbindung gefunden, die statt der kostspieligen Seltenen-Erden-Metalle das günstigere Wismut enthält. Die Verbindung erreichte den Nullwiderstand bei 105 K.

Seither geistern immer wieder Meldungen von Verbindungen mit noch viel höheren Sprungtemperaturen durch die Fachwelt. Ob das grosse Ziel, Supraleitung bei Zimmertemperatur zu realisieren, technisch möglich sein wird, kann mit Hilfe der bisherigen Theorien nicht gesichert vorausgesagt werden.

Die Herstellung von massiven Supraleiterkomponenten ist wichtig für die Fertigung von Drähten, Bändern, Abschirmkörpern und ähnlichem. Da jedoch diese keramischen Supraleiter als dünne Schichten kaum selbsttragend und sehr brüchig sind, müssen sie oftmals auf geeignete Substrate aufgebracht werden. Dazu stehen ausser den Dünnschichttechniken auch die thermischen Spritzverfahren zur Verfügung.

Dünne Schichten, die durch den Transfer von Atomen oder Clustern aufgebaut werden, beispielsweise durch Zerstäuben (Sputtern), Verdampfen, Elektrodeposition oder durch chemisches Abscheiden aus der Dampfphase (CVD), können hochqualitative Schichten im Bereich von einigen hundert Angström Dicke und einigen Quadratzentimetern Fläche mit gerichtetem Wachstum und hohen kritischen Stromdichten j_c von ~5 * 10⁶ A/cm² bei 77 K bis 10⁷ A/cm² bei 4,2 K hergestellt werden. Mit solchen Filmen lassen sich beispielsweise in der Hochfrequenztechnik passive Schaltelemente, Filter, Antennen, Schwingkreise, Flux-Transformer, Verzögerungs- und dispersionsfreie Leitungen realisieren. Weitere elektronische Anwendungen reichen von supraleitenden Quanteninterferometern (Squid) bis zu IR-Detektoren.

Doch auch mit dem thermischen Spritzen mit seinem vergleichsweise groben Transfer von Tropfen lassen sich bereits erste Anwendungen erreichen. Dabei können innerhalb von wenigen Minuten Schichten bis einige hundert Mikrometer Dicke und einigen Quadratmetern Fläche aufgebracht werden, die die gleichen kritischen Temperaturwerte T_c erreichen (Bild 4) wie das Ausgangsmaterial. Die bereits angesprochene lamellare Struktur dieser Schichten äussert sich in einer niedrigen kritischen Stromdichte j_c (10 bis einige 1000 A/cm² bei 77 K). Auch bei diesen niedrigen Stromdichten lassen sich Anwendungen realisieren wie beispielsweise Magnetfeld-Abschirmungen oder der im nächsten Abschnitt beschriebene Sensor zur Bestimmung des Füllstandes von flüssigem Stickstoff. [8, 9]

Erste Anwendungen

Solche Messgeräte beruhen heute zumeist auf konzentrischen Edelstahlröhrchen, die vertikal in die Kryoflüssigkeit getaucht werden. Die elektrische Kapazität der beiden Röhrchen kann zur Füllstandsbestimmung herangezogen werden, weil sie sich proportional zur zwischen den Röhrchen vorhandenen Stickstoffmenge verändert. Anstelle einer derartigen Kapazitätsmessung lässt sich der Füllstand auch durch Messung des elektrischen Widerstands eines vertikal in die Flüssigkeit getauchten Hoch-Tc-Supraleiters ermitteln. Konventionelle Supraleiter, die in dieser Art bereits seit langem zur Füllstandsmessung von flüssigem Helium verwendet werden, sind für flüssigen Stickstoff oder Wasserstoff wegen ihrer zu niedrigen Übergangstemperatur ungeeignet. Voraussetzung für diese Messmethode war, Schichten bis mindestens 1 m Länge herstellen zu können. Zu diesem Zweck bot sich

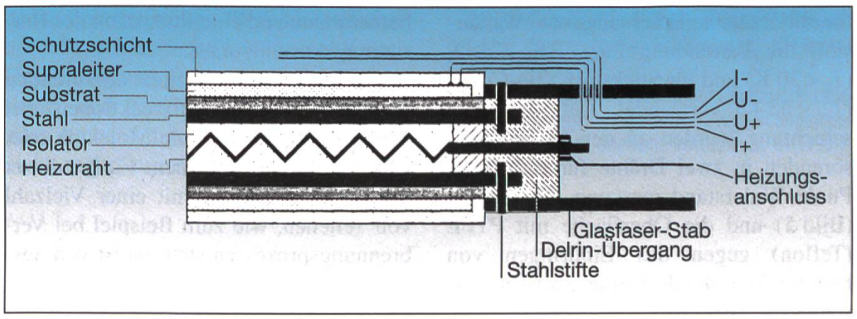

Bild 5 Ausschnitt vom schematischen Aufbau des thermisch gespritzten kontinuierlichen Sensors (Schichtdicken sind nicht massstäblich angegeben.)

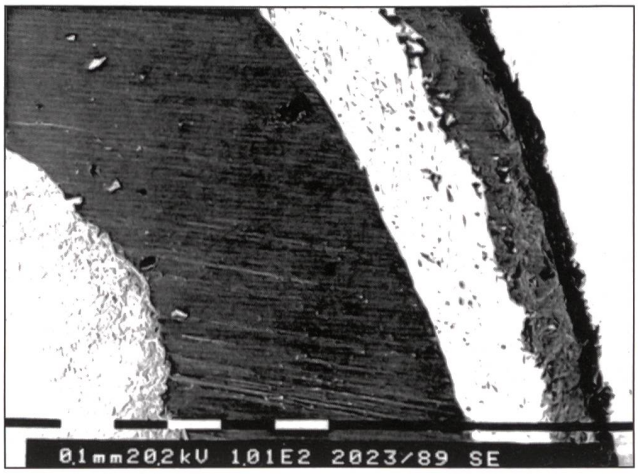

Bild 6 Querschnitt durch einen kontinuierlichen Sensor. Sichtbar sind von links unten nach rechts oben: Isolation, Trägerrohr mit 0,5 mm Wandstärke (rostfreier Stahl), plasmagespritzte Grundschicht aus NiCrAlY- und Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid YSZ (~200 µm), Supraleiter ~100 µm ($YBa_2Cu_3O_x$) und Schutzschicht (~30 µm) aus PTFE (Teflon).

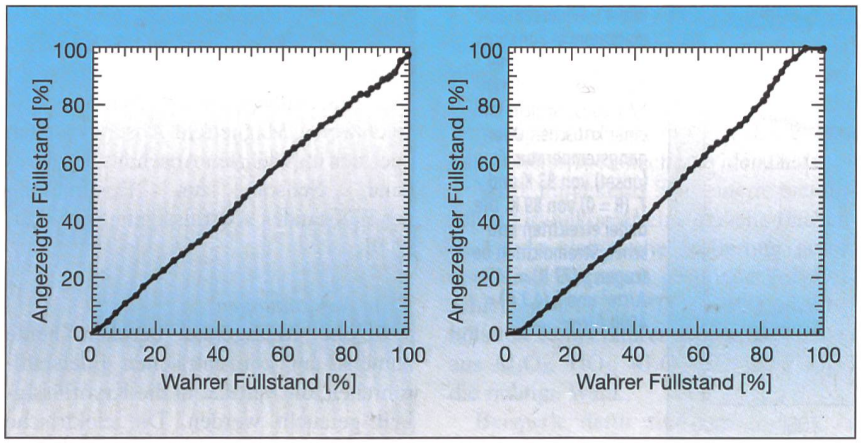

Bild 7 Gemessene Linearitätskurven, die den vom Sensor gemessenen Füllstand (y-Achse) in Funktion des wirklichen Füllstandes (x-Achse) beschreiben. Man beachte die gute Übereinstimmung beim Füllen (links) und das kurzzeitige Nachlaufen beim Entleeren (rechts) des Flüssigstickstoffbehälters.

das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF) an.

Es wurden dünne Rohre aus rostfreiem Stahl (Aussendurchmesser von 4 bis 8 mm und Wandstärke von 0,5 bis 1 mm) mit einer Haftschicht und einer nichtleitenden Keramikschicht thermisch beschichtet. Die Keramik wurde so gewählt, dass sie ähnliche Gitterparameter und thermische Ausdehungskoeffizienten wie die darauf folgende Supraleiterschicht besass, um mechanische Spannungen oder gar Risse zu vermeiden. Als Material für die Supraleiterschicht wurde für die Füllstandsmessung von Wasserstoff die Verbindung $La_{1.85}\,Ba_{0.15}Cu_1O_4$ (T_c <30 K) und für Stickstoff $YBa_2Cu_3O_x$ (T_c <85 K) verwendet. Auf diese Beschichtung wurden an den beiden Sensorenden je zwei Drähte für eine Vier-Punkt-Widerstandsmessung angebracht (Bild 5) und die Oberfläche mit PTFE (Teflon) gegen das Eindringen von Feuchtigkeit durch Schmelzwasser verschlossen. (Bild 6)

Schickt man durch die Supraleiterschicht, in deren Rohrinnern ein Heizdraht angebracht ist, einen Strom von 0,1 bis 1 mA, so bleibt jener Teil des Sensors, der über der Kryoflüssigkeits-Oberfläche liegt, normalleitend, wohingegen der eingetauchte Teil supraleitend wird. Die Messung des Spannungsabfalles über dem ganzen Sensor gibt dann an, wie hoch der Füllstand ist. Die folgende Graphik zeigt ein typisches Linearitätsverhalten eines solchen Sensors (Bild 7).

Aktive Bauteile

Brennstoffzellen, Energiewandler für die Zukunft

Das Funktionsprinzip der Brennstoffzellen, die Umkehrung der Elektrolyse, ist seit den Anfängen der Elektrochemie im 19. Jahrhundert bekannt. Gegenüber herkömmlichen Verbrennungsprozessen ermöglichen Brennstoffzellen, chemische Energie mit hohen elektrischen Wirkungsgraden von 50 bis 70% vor allem im Teillastbereich direkt in elektrische Energie umzusetzen. Wegen der geringeren Emissionen (kein NO_x, Partikel, Lärm) gelten Brennstoffzellen heute als Hoffnungsträger für eine umweltverträgliche Energieversorgung. Die breite Anwendung der Brennstoffzellen-Technologie setzt jedoch noch technische Verbesserungen und eine Reduktion der Herstellungskosten voraus.

Die in Brennstoffzellen ablaufenden Reaktionen sind Redoxreaktionen, bei denen elektrisch neutrale Moleküle oder Atome umgesetzt werden. Findet dieser Vorgang ungeordnet, mit einer Vielzahl von Teilchen, wie zum Beispiel bei Verbrennungsprozessen statt, so ist von aussen kein Stromfluss festzustellen. Laufen jedoch die beiden Teilprozesse räumlich getrennt voneinander ab, so ergibt sich ein elektrisches Potential von 1 Volt, das von bei der Reduktion frei werdenden Elektronen erzeugt wird. Leitet man diese Elektronen über einen äusseren Verbraucher zur Kathode, wo sie für die Oxidationsreaktion gebraucht werden, so arbeitet die Zelle als Stromquelle. (Bild 8)

Voraussetzung des Stromflusses ist jedoch, dass beide Teile der Reaktion über ein ionenleitendes Medium, den Elektrolyten, miteinander verbunden sind. Die in der Energietechnik geforderten Spannungswerte erhält man durch Serienschaltung vieler Einzelzellen und anschliessende Transformation auf 230 V.

Die heutigen Brennstoffzellen basieren auf verschiedenen elektrochemischen Reaktionen. Die Art des Elektrolyten hat entscheidenden Einfluss auf die Betriebstemperatur der Zellen (80–950 °C). Deshalb werden Brennstoffzellen nach diesem Zellbestandteil benannt. Als Elektrolyt finden Laugen (Alcaline Fuel Cell, AFC), Säuren (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), Polymere (Polymere Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC), geschmolzene Salze (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) oder Keramiken (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) Verwendung.

Die Anwendungsgebiete eines Zelltyps stehen in engem Zusammenhang mit der Funktionsweise. So eignen sich Zellen mit geringer Betriebstemperatur und festem Elektrolyten vorwiegend für den Einsatz in Fahrzeugen, wohingegen die höheren Temperaturen und die flüssigen Elektrolyte der übrigen Zellen vielversprechend für stationäre Anlagen zur Gewinnung von Elektrizität und für die Wärme-Kraft-Kopplung sind.

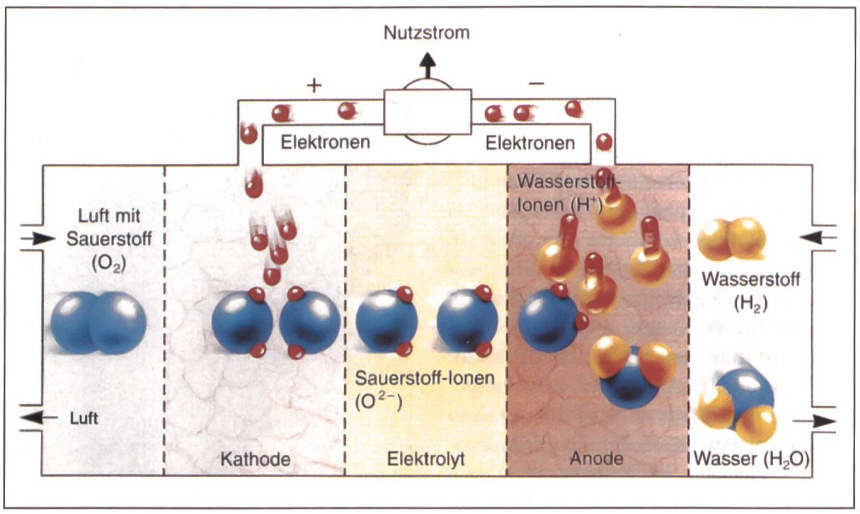

Bild 8 Schematische Darstellung des Wasserstoffumsatzes und des Elektronenflusses in einer oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC) (Quelle: Spektrum der Wissenschaft [1995]7)

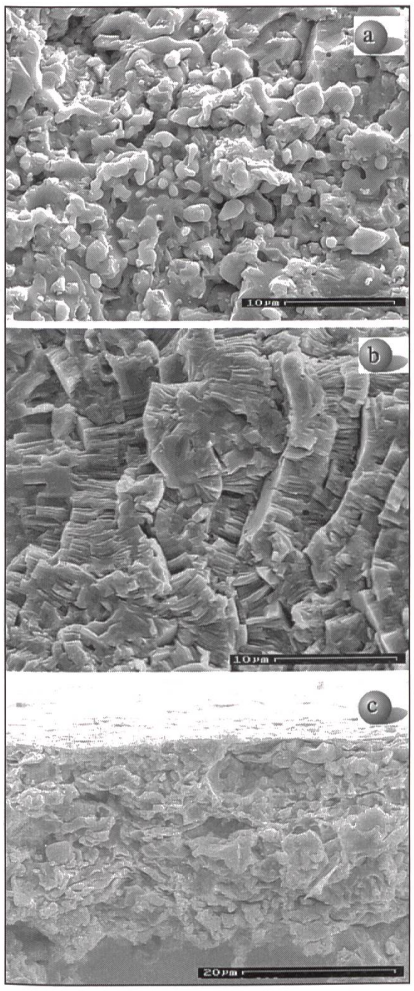

Bild 9 Detailaufnahmen thermisch gespritzter Schichten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC). Aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM)

a: Kathode (Aufsicht), b: Elektrolyt (YSZ), c: Anode (Querschnittsaufnahmen)

Thermisch gespritzte SOFC-Elemente

Gegenüber anderen Brennstoffzellentypen haben SOFC drei Vorteile: die Verwendbarkeit von Methan anstelle des teuren und schwierig zu transportierenden Wasserstoffs, die Möglichkeit der Einbindung in Wärme-Kraft-Kopplungs-Anlagen und der geringere Wartungsbedarf als bei einem flüssigen Elektrolyten. Als ionenleitfähiges Elektrolytmaterial für den Einsatz bei 700–900 °C dient eine gasdichte Schicht aus Zirkonoxid. (Bild 9b) Auf den benachbarten Seiten müssen Brennstoff (Anode) und Sauerstoff (Kathode) umgesetzt werden, was poröse Schichten für die chemische Reaktion und den Stoffaustausch voraussetzt. Die Abfolge verschiedener Werkstoffe als gasdichte oder poröse Schichten kann heute vorteilhaft mittels thermischen Spritzens hergestellt werden. (Bilder 9a–9c)

Der oxidierenden Atmosphäre an der Kathode widerstehen nur Edelmetalle und Keramiken. Für kommerzielle Anwendungen von Kathoden kommen aus Kostengründen nur leitfähige Keramiken in Frage. Ein typischer Vertreter dieser Stoffklasse ist Strontium-dotiertes Lanthan-Manganit (LSM). (Bild 9a)

Für Anoden werden heute Cermets mit 30 bis 40 Gewichtsprozent Nickel verwendet, in denen das Nickel-Netzwerk den Ladungstransport und die Katalysatorfunktion übernimmt, während der Zirkondioxidanteil die Beibehaltung des Porenraumes unterstützt und das thermische Ausdehnungsverhalten anpasst. (Bild 9c)

Eine solche Mehrschicht-Anordnung von Kathode/Elektrolyt/Anode wird als PEN (Positive-Electrolyte-Negative) bezeichnet. Zwischen den PEN werden Verbindungselemente benötigt, die den Stromabgriff und die separate Gas- und Luftzuführung ermöglichen. Auch für diese Bauteile ist die Werkstoffauswahl infolge der hohen Oxidationsbeanspruchung eingeschränkt. Nur chromhaltige Legierungen oder keramische Lanthan-Chromite sind einsetzbar.

Die zurzeit erreichbaren Leistungsdichten von thermisch gespritzten Hochtemperatur-Brennstoffzellen liegen im Bereich von 250 mW/cm^2.

Zusammenfassung

Thermisch gespritzte Schichten decken einen weiten Bereich zwischen der Dünnschichttechnik (Physical Vapour Deposition und Chemical Vapour Deposition) und der Sintertechnologie ab. In allen Anwendungen, wo dünne Schichten nicht mehr ausreichen und andererseits freitragende, gesinterte Strukturen die mechanischen Anforderungen nicht erfüllen, können unter Umständen thermisch gespritzte Schichten mit Erfolg eingesetzt werden. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich thermisch gespritzte Schichten auf Grund der lamellaren Struktur geringfügig vom gleichwertigen Massivmaterial. Ungeachtet dessen bieten thermisch gespritzte Schichten oft innovative sowie ökonomisch günstige Lösungen für anspruchsvolle werkstofftechnische Fragestellungen in Wissenschaft und Technik.

Literatur

[1] EN 657: Thermisches Spritzen – Begriffe, Einteilung (1994-04).

[2] ISO DIS 14917: Thermisches Spritzen – Terminologie, Klassifizierung (1996-02).

[3] EN 1274: Thermisches Spritzen – Pulver, Zusammensetzung, Technische Lieferbedingungen (1996-06).

[4] prEN ISO 14919: Thermisches Spritzen – Drähte, Stäbe und Schnüre zum Flammspritzen und Lichtbogenspritzen; Einteilung; Technische Lieferbedingungen (ISO/DIS 14919:1997) (1997-06).

[5] *H. Kühn, B. Hoffmann:* Plasmaspritzen von Kupfer auf keramische Substrate für elektronische Anwendungen, Thermische Spritzkonferenz TS 93, Düsseldorf: DVS-Verlag GmbH (1973), S. 75–79.

[6] *L. Pawlowski:* The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Chichester: Jon Wiley & Sons (1995).

[7] *M. Fasching, F. B. Prinz et al.:* «Smart» Coatings: A Technical Note, Journal of Thermal Spray Technology, 4(1995)2, S. 133–136.

[8] *St. Siegmann, H.-J. Güntherodt:* Füllstandsdetektor für kryogene Flüssigkeiten, CH-Patent P 0571 (1989).

[9] *St. Siegmann, T. Frey et al.:* Continuous Level Sensors for Cryogenic Liquids Using High-Tc Superconductors, Review of Scientific Instruments, 61(1990)7, S. 1946–1948.

Couches épaisses thermopulvérisées pour l'électronique

Fabrication de composants actifs et passifs

Les couches thermopulvérisées recouvrent un large champ entre la technique des couches minces (Physical and Chemical Vapour Deposition) et celle du frittage. Dans toutes les applications où les couches minces ne sont plus satisfaisantes et, d'autre part, où les structures frittées de grande portée ne répondent pas aux exigences mécaniques, on peut employer avec succès selon les circonstances des couches thermopulvérisées. En ce qui concerne leurs caractéristiques physiques, ces couches – en raison de leur structure lamellaire – se différencient un peu de matériaux massifs équivalents. Malgré cela, les couches thermopulvérisées offrent souvent des solutions innovatrices et avantageuses pour des problèmes complexes liés aux matériaux dans la science et la technique.

Massgeschneiderte Lösungen

für den liberalisierten Markt

BKW

BKW FMB Energie AG
Bau-Direktion
Viktoriaplatz 2
3000 Bern 25
Telefon 031 330 51 11
www.bkw-fmb.ch