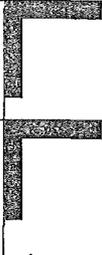


---



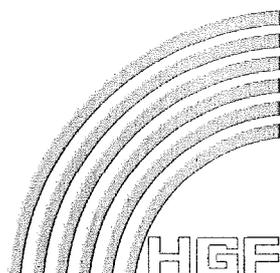
**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6528

**Material- und  
Verfahrensentwicklung  
für mikrotechnische  
Hochleistungsbauteile**

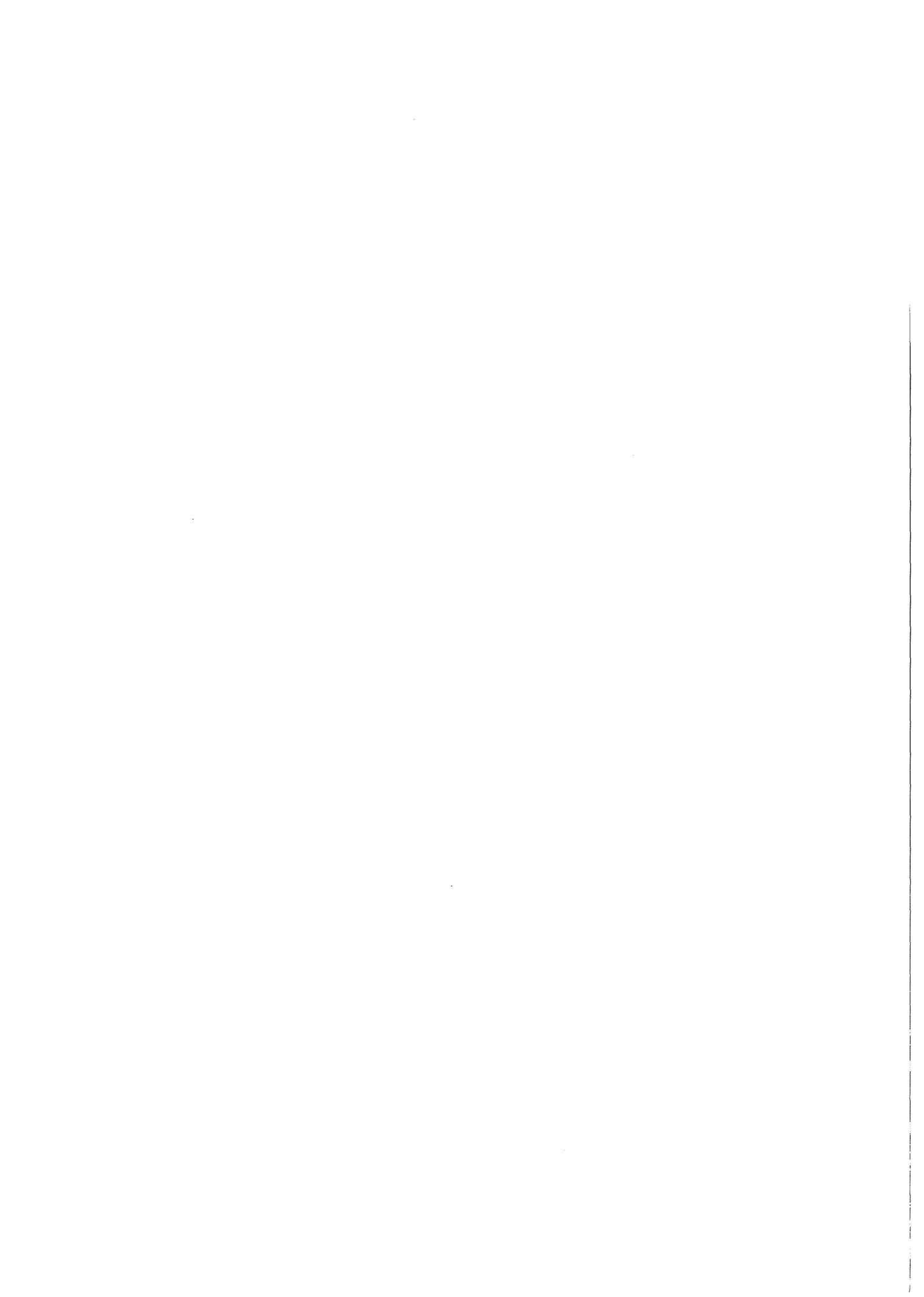
**Strategiefondsprojekt der  
Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren**



**Statuskolloquium  
am 25. Oktober 2000  
im Forschungszentrum Karlsruhe**

Oktober 2000

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6528

**Material- und Verfahrensentwicklung  
für mikrotechnische Hochleistungsbauteile**

Strategiefondsprojekt der  
Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren

Statuskolloquium  
am 25. Oktober 2000  
im Forschungszentrum Karlsruhe

zusammengestellt von  
K.-H. Zum Gahr  
Institut für Materialforschung

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2000

**Als Manuskript gedruckt**  
**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

# Inhaltsverzeichnis

Seite

Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile - Projektübersicht - K.-H. Zum Gahr, R. Knitter, R. Ruprecht, K. Seemann.....	1
---	---

## Teilprojekt A Mikroinduktoren

Entwicklung hochfrequenztauglicher magnetischer Schichten für Mikroinduktoren K. Seemann, I. Fergen, A. von der Weth.....	7
Amorphe und nanokristalline ferromagnetische Schichten, hergestellt mit Magnetronsputtern I. Fergen, K. Seemann.....	15
Schichtentwicklung von Permalloy-NiO-Exchange-Bias Schichten, hergestellt mit Ionenstrahlputtern J. Wingbermhühle, D.E. Bürgler, B. Kuanr, P. Grünberg.....	23
Textur und Eigenspannungen in FeNi <sub>3</sub> - und FeCo-Schichten für Mikroinduktoren S. Dieter, A. Pyzalla, W. Reimers.....	31
Mikrostruktur von weichmagnetischen Dünnschicht-Multilagen für Mikroinduktoren N. Wanderka, P. Schubert-Bischoff, M.-P. Macht.....	35
Modellierung und Design von Hochfrequenz-Mikroinduktoren für den GHz-Bereich A. von der Weth, J. Aktaa.....	39

## Teilprojekt B Verschleißbeanspruchte Mikroteile

Mikrozahnringspumpen – Produkt und Fertigungstechnologie T. Weisener, G. Vögele, H. Christmann.....	49
Werkstoff- und Prozessentwicklung für verschleißbeanspruchte Mikroteile R. Ruprecht, T. Gietzelt, J. Haußelt.....	51
Herstellung von Stahlpulvern und Abtrennung feiner Pulverteilchenfraktionen R. Gerling, F. Schimansky.....	57
Pulverspritzgießen von Probekörpern und Mikrobauteilen aus Metall und Keramik V. Plotter, T. Gietzelt, K. Müller, R. Ruprecht.....	63
Superplastische Umformung metallischer Massivgläser zur Herstellung endformnaher Mikrobauteile M. Macht, M. Seidel, S. Suzuki, S. Mechler.....	69
Materialprüfung für verschleißbeanspruchte Mikrobauteile J. Schneider, S. Dieter, T. Fett, H. Leiste, A. Pyzalla, W. Reimers, M. Rohde.....	75
Kontinuumsmechanisches Modell zur Beschreibung von Reibung und Verschleiß an keramischen Bauteilen G. Gödert, W. Brocks, M. Pfuff.....	85
Strukturanalyse einer Mikrozahnringspumpe N. Huber, J. Aktaa.....	93
Herstellung einer Zahnringspumpe und eines verschleißbeständigen keramischen Formeinsatzes durch Mikropulverspritzgießen T. Gietzelt, V. Plotter, R. Ruprecht, J. Haußelt.....	97

## Teilprojekt C Keramischer Kompaktreaktor

Keramische Kompaktreaktoren für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik <i>R. Knitter</i> .....	105
Betrachtungen zur Auslegung des keramischen Kompaktreaktors <i>H. Steiner, M. Heck, R. Knitter</i> .....	113
Rapid Manufacturing keramischer Kompaktreaktoren <i>D. Göhring, R. Knitter</i> .....	121
Vollkeramische Heizelemente <i>V. Winter, R. Lurk</i> .....	129
Fügen von Komponenten des Mikroreaktors durch Glaslote <i>M. Bram, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver</i> .....	135
Nasschemische Beschichtung des Katalysatorträgers mit Lithiumaluminat <i>M. Bram, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver</i> .....	141
Beschichtung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kanalstrukturen mit LiAlO <sub>2</sub> -Katalysatorschichten durch Magnetronspütern und nasschemische Methoden <i>P. Mechnich</i> .....	147
Massive Katalysatoreinsätze für keramische Kompaktreaktoren <i>R. Knitter, C. Odemer</i> .....	151
Fast catalyst testing at high temperature in a ceramic microreactor <i>R. Broucek, P. Lebens</i> .....	157

# Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile - Projektübersicht -

K.-H. Zum Gahr, R. Knitter, R. Ruprecht, K. Seemann  
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung

## Zusammenfassung

Im Rahmen des HGF-Strategiefonds wird ein Forschungsprojekt zur Entwicklung mikrotechnischer Demonstratoren für Anwendungen als Mikroinduktoren, Komponenten für Zahnringpumpen und mikrostrukturierte Formeinsätze zum Spritzgießen sowie als keramischer Kompaktreaktor bearbeitet. Das gemeinsame Forschungsziel der drei Teilprojekte ist die Material- und Verfahrensentwicklung und deren Evaluierung durch die Demonstration der Realisierbarkeit und Leistungsfähigkeit hochbeanspruchter mikrotechnischer Bauteile. Die ausgewählten Systeme mit anspruchsvollen Anforderungen an elektronische bzw. magnetische, mechanische und chemische Eigenschaften bieten z.B. ein hohes Anwendungspotential in der Kommunikationstechnik, miniaturisierten Antriebs-, Steuer- und Regelungstechnik oder chemischen Mikroverfahrenstechnik. Die Forschungsarbeiten werden gemeinsam von verschiedenen HGF-Zentren in enger und kontinuierlicher Kooperation mit der Industrie unter Berücksichtigung der für die Umsetzung in Produkte notwendigen Randbedingungen durchgeführt.

## 1. Einleitung

Mikrosysteme finden zunehmend neue Anwendungsfelder u.a. in der Umwelt- und Sicherheitstechnik, Medizintechnik, Kommunikationstechnik, Verkehrstechnik, Fertigungstechnik, Verfahrenstechnik und Haushaltstechnik.

Der Entwurf und die Herstellung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile erfordert die systemspezifische Entwicklung neuer Werkstoffe, Prozesstechniken, Modellierungswerkzeuge und die Charakterisierung von Materialeigenschaften in Mikrodimensionen als auch die Integration der Komponenten in das jeweilige Mikrosystem und Prüfung der resultierenden Systemeigenschaften. Die Entwicklung neuer Werkstoffe und Prozesstechniken für Mikrokomponenten kann über das spezifische System hinaus ein weites Feld neuer Anwendungen eröffnen, z.B. in der Kommunikationstechnik, Verkehrstechnik, Haushaltstechnik, Medizintechnik oder der chemischen Mikroverfahrenstechnik.

Das Forschungsprojekt mit einer Laufzeit von 3 Jahren wurde am 1. Juli 1998 begonnen und wird im Rahmen des Strategiefonds der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF) unter Federführung des Forschungszentrum Karlsruhe, gemeinsam mit dem Forschungszentrum Jülich, Hahn-Meitner-Institut Berlin, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht sowie Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt Köln bearbeitet und durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.

Das Forschungsziel des Projektes ist die Entwicklung von Materialien und Prozesstechniken sowie die Realisierung von mikrotechnischen Demonstratoren für ausgewählte Systeme mit anspruchsvollen elektronischen bzw. magnetischen, mechanischen und chemischen Anforderungen. Das Forschungsprogramm gliedert sich in die Teilprojekte Mikroinduktoren, Verschleißbeanspruchte Mikroteile und Keramischer Kompaktreaktor (Abb. 1).

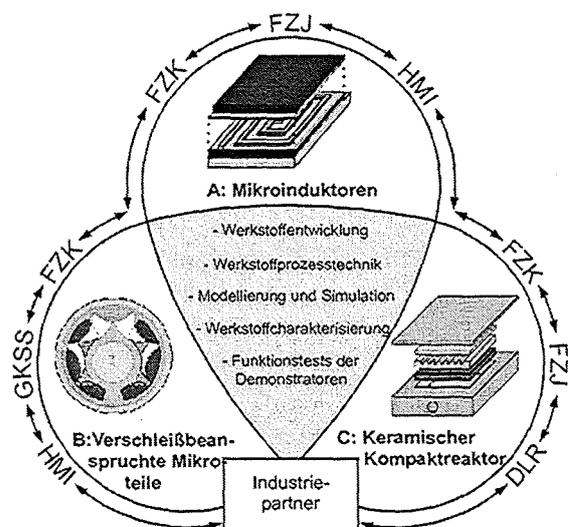


Abb. 1: Gliederung, übergreifende Arbeitsschwerpunkte und Partner im HGF-Strategiefondsprojekt.

## 2. Mikroinduktoren

Mikroinduktoren sind von besonderem Interesse für Hochfrequenzanwendungen als Anpassungsnetzwerke im 1 bis 4 GHz-Bereich für die mobile Telekommunikation oder als Mikrotransformatoren. Heutige Mikroinduktoren werden als planare Luftspulen in Dünnschichttechnik mit relativ kleinen Güten hergestellt. Diese genügen nicht den Anforderungen im Einsatz bei zunehmend höheren Frequenzen. Als Projektziel werden Güten von bis zu 50 bei Frequenzen von 2 GHz angestrebt. Zur Erreichung dieser Zielsetzung ist eine mikrotechnische Lösung vorgesehen, die mit den mikroelektronischen Anforderungen der mobilen Kommunikationstechnik kompatibel ist. Es werden weichmagnetische Materialien mit hohen Grenzfrequenzen als Einlagen- oder Viellagenschichten entwickelt, die durch Magnetronspütern bzw. Ionenstrahlspütern auf Silizium-Substraten abgeschieden werden. Zur Erzielung guter Hochfrequenzeigenschaften, d.h. u.a. hohe ferromagnetische Resonanzfrequenzen und geringe Abschirmstromverluste, sollten die ferromagnetischen Materialien als Einlagenschicht hohe spezifische Widerstände aufweisen. Materialien mit einem geringeren spezifischen Widerstand sollten in einem Viellagenaufbau mit isolierenden Zwischenschichten zur Verringerung von Abschirmstromverlusten integriert werden. Zur Minimierung der Streufelder und damit zur Reduzierung von Abschirmströmen, die die gewünschte hohe Grenzfrequenz herabsetzen, wird in enger Kooperation mit der Industrie ein optimiertes Induktordesign erarbeitet.

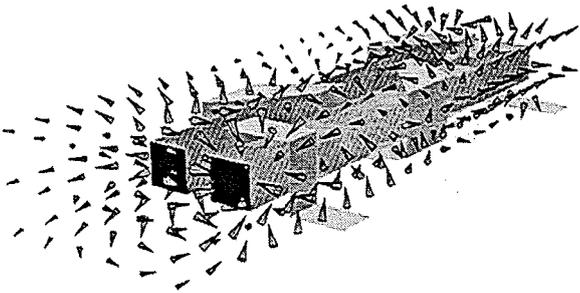


Abb. 2: FEM-Simulation eines Mikroinduktors.

## 3. Verschleißbeanspruchte Mikroteile

Mit fortschreitender Miniaturisierung von mechanischen Komponenten steigt der Bedarf an verschleißbeständigen Mikroteilen. Heutige mikro-mechanische Bauteile oder Systeme, wie z.B. Zahnräder oder Getriebe auf Basis von Kunststoffen oder galvanisch abgeschiedenen, weichen Metallen, weisen in verschiedenen Einsatzfeldern eine zu geringe Lebensdauer und mechanische Belastbarkeit auf.

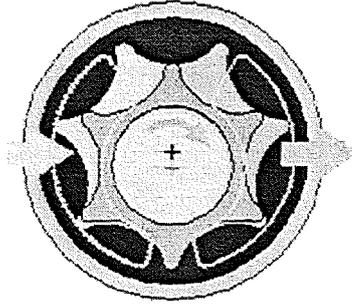


Abb. 3: Funktionsprinzip einer Zahnringpumpe.

Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und Verschleißbeständigkeit hochbelasteter Mikroteile verfolgt das Projekt das Ziel, die Grundlagen zum Einsatz dreidimensionaler Mikroteile aus höherfesten metallischen und keramischen Werkstoffen zu erarbeiten. Unter Einsatz von Simulationstools werden hierzu die Werkstoffprozess- und Prüftechnik insbesondere in Hinblick auf Komponenten für Zahnringpumpen und mikrostrukturierte Spritzgieß-Formeinsätze bearbeitet. Hierzu werden das Pulverspritzgießen von härtbaren Stählen und technischer Keramik inklusive der Herstellung und Konditionierung geeigneter Pulver und Formmassen sowie das Fließpressen von Metallgläsern und geeignete PVD-Schutzschichten entwickelt. Es werden begleitend Simulationsrechnungen zum Prozess des Pulverspritzgießens und der mechanischen Belastbarkeit der Mikroteile durchgeführt. Experimentelle Untersuchungen beziehen sich u.a. auf die Auswahl geeigneter Werkstoffe, Gefüge und Eigenschaftskorrelationen und auf das Verschleißverhalten sowie auf thermische und mechanische Eigenschaften der Werkstoffe und Mikroteile als Basis für die Simulationsmodelle und die Zuverlässigkeitsabschätzung unter Betriebsbeanspruchung.

## 4. Keramische Kompaktreaktoren

Die chemische Mikroverfahrenstechnik gewinnt zunehmendes Interesse, da sie insbesondere bei schnellen, heterogenen katalysierten Gasphasenreaktionen Vorteile verspricht. Eine Erhöhung von Umsatz, Selektivität und der verfahrenstechnischen Sicherheit werden durch Reaktoren mit inneren Strukturabmessungen im Milli- bis Mikrometerbereich erreicht. Masse- und Wärmetransport werden beschleunigt und die definierte Verweilzeit im Reaktor reduziert. Derzeitige Reaktoren auf Basis von Gläsern, Metallen, Silizium oder Kunststoffen stoßen besonders bei hohen Temperaturen oder hoch korrosiven Reaktanten an ihre Grenzen. Das Ziel des Projektes ist es, durch den Einsatz technischer Keramik, z.B. Alumini-

umoxid, diese Grenzen zu überwinden und modular aufgebaute chemische Mikroreaktoren in Kompaktbauweise mit inneren Strukturdetails im Submillimeter-Bereich zu entwickeln. Hierzu sind Arbeiten zum Reaktordesign, zur Werkstoffprozess-technik und Werkstoffoptimierung sowie zur Aufbau- und Verbindungstechnik erforderlich. Beginnend mit 3D-CAD-Modellen werden die Reaktorkomponenten durch Verfahren des Rapid Manufacturing, in einer Kombination aus Stereolithographie und Niederdruckspritzguss, hergestellt. Ein gemeinsames Merkmal verschiedener Varianten des Kompaktreaktors ist die leichte Auswechselbarkeit der Katalysatorelemente für eine schnelle Anpassung an die jeweilige Gasphasenreaktion. Neben massiven, mikrostrukturierten Katalysatoreinsätzen werden Beschichtungen des Katalysatorträgers vorgesehen. In der Aufbau- und Verbindungstechnik werden speziell entwickelte Glaskeramiklote mit möglichen Einsatztemperaturen bis zu etwa 1300 °C verwendet.

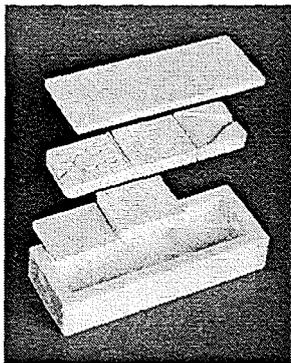


Abb. 4: Modulare Elemente eines keramischen Kompaktreaktors.

## 5. Zusammenfassung

Durch die Demonstration der Realisierbarkeit und Leistungsfähigkeit mikrotechnischer Bauteile in Systemen mit anspruchsvollen Anforderungen an elektronische bzw. magnetische, mechanische und chemische Eigenschaften soll die Umsetzung der Werkstoffprozess-technik und der mikrosystemtechnischen Lösungen in innovative Produkte auch der klein- und mittelständischen Industrie gefördert werden.

Zur Erreichung der Projektziele mit funktionsfähigen Demonstratoren wurden schon zu Beginn der Definitionsphase relevante Industriefirmen eingebunden, die über die gesamte Laufzeit die Forschungsarbeiten der beteiligten HGF-Zentren im Rahmen von Arbeitskreisen begleiten. Als wesentlicher Beitrag der Industrie erfolgt die Mitwirkung bei der Aufstellung der Bauteilspezifikationen, der Bewertung der Industrietauglichkeit von Prozessen und der Labormusterprüfung.

## Danksagung

Für die Förderung des Projektes durch den Bundesminister für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des HGF-Strategiefonds sei herzlich gedankt. Weiterhin gebührt den Firmen TEMIC Semiconductors Heilbronn, HNP Mikrosysteme Parchim, Rolla Micro Synthetics Grenchen, Männer Bahlingen, Schunk Sintermetalltechnik Gießen, Metallico Thale, FRIATEC Mannheim, und Akzo Nobel Chemicals Research Arnheim sowie dem Institut für Mikrostrukturtechnik und der Hauptabteilung Versuchstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe Dank für ihre Mitwirkung.



# **Mikroinduktoren**



# Entwicklung hochfrequenztauglicher magnetischer Schichten für Mikroinduktoren

K. Seemann, I. Fergen, A. von der Weth

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung

## Zusammenfassung

Im Rahmen des HGF- Strategiefond MALVE- Teilprojekt A „Mikroinduktoren“ werden am Forschungszentrum Karlsruhe in Zusammenarbeit mit den HGF- Partnern Forschungszentrum Jülich und Hahn-Meitner-Institut Berlin weichmagnetische Schichten für Hochfrequenzanwendungen bis in den GHz- Bereich entwickelt und charakterisiert, die für Mikroinduktoren eingesetzt werden sollen. Heutige Mikroinduktoren bestehen aus einfachen Planarspulen, die zum Beispiel im Bereich der Telekommunikation Verwendung finden. Diese Mikroinduktoren zeigen bei den für die Telekommunikation relevanten Frequenzen von 0,9 und 1,9 GHz lediglich Gütwerte unter 20. Höhere Güten sind für diesen Anwendungsbereich von hohem Interesse und können nur mit neuartigen Induktorentwürfen erreicht werden, die eine Integration hochpermeabler sowie hochfrequenztauglicher Schichtwerkstoffe erlauben. Die Herstellung der Induktoren mit den magnetischen Schichten als Kernmaterial erfordert jedoch Prozessschritte, die mit denen der Mikroelektronikindustrie kompatibel sind. Das Design der Mikroinduktoren wird neben einem Teil der Schichtentwicklung am Forschungszentrum Karlsruhe erstellt und durch FEM- Modellierung optimiert. Realisiert werden diese Mikroinduktoren mit theoretischen Gütwerten über 100 in Zusammenarbeit mit der Firma TEMIC Semiconductors, die die Spezifikationen und den Einsatzbereich definiert.

Für die Wahl geeigneter Schichten bieten sich im wesentlichen Fe-Co- Basiswerkstoffe an, da diese durch eine hohe Sättigungsmagnetisierung und weichmagnetisches Verhalten ihre Permeabilität bis zu hohen Grenzfrequenzen beibehalten. Ferner werden hohe Anisotropien, welche die Vorzugsrichtung der leichten Magnetisierung bestimmen, für eine hohe Frequenztauglichkeit benötigt. Nicht nur die magnetischen Eigenschaften, sondern auch die Dicke und Leitfähigkeit der Materialien bestimmen die Grenzfrequenz. Diese Grenzfrequenz wird für Schichten mit endlichen spezifischen Widerständen und hohen Dicken aufgrund des Skin-effektes durch Abschirmstromverluste herabgesetzt. Um Abschirmströme so weit wie möglich zu verhindern, ist ein Viellagenverbund von magnetischen Einzellagen mit Isolierschichten aus  $\text{SiO}_2$  mit geeigneten Lagendickenverhältnissen zu realisieren.

## 1. Einleitung

Im Bereich der modernen Kommunikationstechnik werden hohe Anforderungen an Mikroinduktoren bezüglich ihres Hochfrequenzverhaltens gestellt. Heutzutage werden diese Mikroinduktoren als planare Mikrospulen ohne magnetischen Kern in Dünnschichttechnik mit relativ kleinen Güten ( $Q < 20$ ) hergestellt (Abbildung 1) [1, 2]. Gerade für Mobiltelefone, die bei der heutigen Dichte des Mobilfunknetzes immer zuverlässiger arbeiten müssen, sollen daher magnetische Materialien für die Verbesserung der Eigenschaften von Mikroinduktoren herangezogen und bezüglich ihrer Hochfrequenztauglichkeit optimiert werden. Um die Hochfrequenzeigenschaften der Schichtmaterialien effektiv zu nutzen, ist die Entwicklung neuartiger Mikroinduktorendesigns durchzuführen. Aufgrund ihrer Komplexität müssen die neuen Induktordesigns mit Hilfe computerunterstütz-

ter Berechnungsmethoden modelliert und optimiert werden.

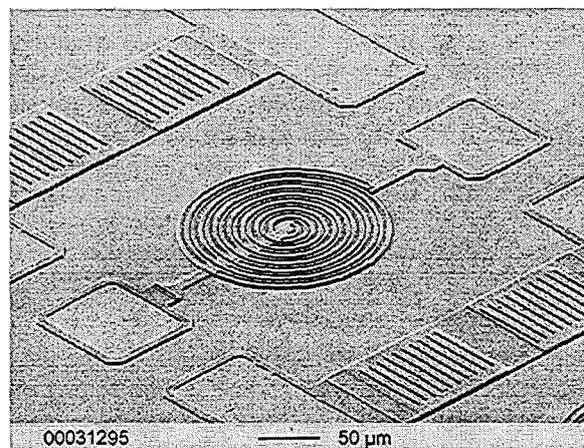


Abb. 1: REM- Aufnahme einer einfachen Mikrospule auf Silizium (TEMIC Semiconductors).

Dazu dient ein FEM- Programm für die Berechnung der Induktivität und Güten bei den für die Telekommunikation relevanten Frequenzen von 0,9 und 1,9 GHz.

Für diese Frequenzbereiche bieten sich beispielsweise magnetischen Schichten aus Fe-Co, Co-B, Fe-Co-B-Si, Fe-Ta-N sowie Ni-Fe an. Um gute Hochfrequenzeigenschaften zu erzielen, sind die magnetischen Materialien als Einlagenschichten mit hohen spezifischen Widerständen bzw. als Viellagenschichten zur Verminderung von Abschirmstromverlusten zu realisieren. Ferner sind diese Schichten in ihren magnetischen Eigenschaften bezüglich ihrer Permeabilität, Anisotropie, Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke zu optimieren. Für die Integration der Dünnschichten in Induktorbaulemente ist zu beachten, dass die Herstellung und Strukturierung der Schichten mit den Herstellungstechnologien der Halbleiter-industrie kompatibel sind.

Im folgenden Beitrag sollen einige wesentliche Grundlagen und Voraussetzungen für das Hochfrequenzverhaltens und den Aufbau der Schichten vorgestellt und diskutiert werden, die zur Durchführung des Teilprojektes A von großer Bedeutung sind. Darüber hinaus stellt das HF- Messverfahren einen wesentlichen Punkt für die Charakterisierung der frequenzabhängigen Permeabilität dar. Ferner wird das Induktordesign und dessen Realisierung in seinen Grundzügen erläutert.

## 2. Grundlagen des Hochfrequenzverhaltens dünner Schichten

Ferromagnetische Materialien zeigen aufgrund ihrer atomaren Elektronenkonfiguration unterhalb der Curietemperatur eine spontane Magnetisierung, die durch Austauschwechselwirkung zwischen den Atomen zu einer parallelen Kopplung der magnetischen 3d- Momente führt. Diese Ausrichtung ist an ein Anisotropiefeld gebunden, das die magnetischen Momente in eine bestimmte Kristallrichtung zwingt oder auch durch das Erzeugen einer bestimmten Richtungs-ordnung der Atome durch das Abscheiden oder das Tempern in Magnetfeld entsteht. Nach außen ist das Material jedoch weitgehend magnetisch feldfrei, da es aufgrund energetischer Bedingungen durch Weißsche Bezirke, genannt Domänen, aufgeteilt ist. Die Domänen sind durch sogenannte Bloch-wände getrennt.

Wird das magnetische Material einem Hochfrequenz- Wechselfeld ausgesetzt, so kommt es zu einer Präzessionsbewegung der magnetischen Momente in einem effektiven H-Feld bzw. im eigenen Anisotropiefeld  $H_A$ . Dieser Vorgang ist in Abbildung 2 vereinfacht dargestellt. Dabei ist  $M_0$

die Gleichgewichtslage des Magnetisierungsvektors, der durch das Hochfrequenzfeld um  $m$  geändert wird.

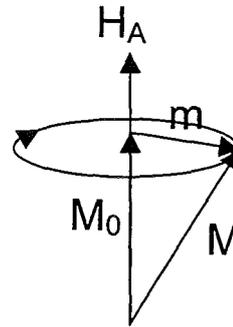


Abb. 2: Schematisches Modell der Präzessionsbewegung eines magnetischen Moments in seinem Anisotropiefeld.

Stimmt die Frequenz des Wechselfeldes mit der Präzessionsfrequenz des magnetischen Moments überein (natürliche ferromagnetische Resonanz), so findet eine Energieabsorption der einstrahlenden Hochfrequenzwelle statt. Hierdurch treten Verluste in der Permeabilität auf. Der Frequenzverlauf der komplexen Permeabilität (Abbildung 2)

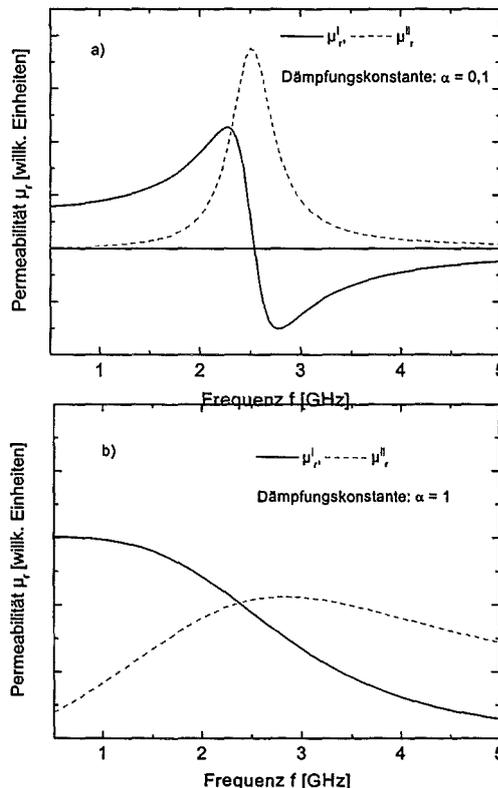


Abb. 2: Verlauf der frequenzabhängigen Permeabilität nach der Landau- Lifschitz- Theorie für a) kleine bzw. b) große Dämpfungskonstanten.

kann anhand der klassischen Landau- Lifschitz- Gleichung [3] unter Vernachlässigung von Abschirmströmen analytisch dargestellt werden. Die

Größen  $\mu_r^{\perp}$  und  $\mu_r^{\parallel}$  beschreiben jeweils den Real- bzw. Imaginärteil der Permeabilität. Die Einführung einer phänomenologischen Konstante  $\alpha$  in die Gleichung beschreibt das Maß einer Dämpfung des schwingenden Systems, die durch verschiedene Relaxationsmechanismen hervorgerufen wird. Ist die Dämpfungskonstante klein, so erhält man eine Resonanzkurve. Das Einbrechen der Permeabilität  $\mu_r^{\perp}$  bzw. das Maximum von  $\mu_r^{\parallel}$  bei einer bestimmten Grenzfrequenz ist abgesehen von Abschirmstromverlusten durch die ferromagnetische Resonanz bestimmt. Sie kann für Schichten mit uniaxialer Anisotropie (weiche Magnetisierung bezüglich einer bestimmten Richtung in der Schichtebene) anhand der Kittelschen Resonanzformel [4] für  $H_A \ll M_s$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$f_r = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \sqrt{M_s \cdot H_A} \quad (1)$$

Ist die Dämpfungskonstante groß, so spricht man von einer Relaxationskurve. Es kommt zu keiner Präzession und das magnetische Moment folgt der Feldänderung mit einer gewissen Verzögerung. Das Maximum der auftretenden Verluste liegt bei der Relaxationsfrequenz

$$f_{rel} = \alpha \cdot \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \sqrt{M_s \cdot H_A} \quad (2)$$

Das magnetische Moment kann dabei aufgrund der hohen Dämpfung dem Wechselfeld nicht mehr folgen. Die Größe  $\gamma \approx 176 \text{ GHz/T}$  für reinen Spinmagnetismus stellt die aus der Quantenmechanik bekannte gyromagnetische Konstante dar, die das Verhältnis des atomaren mechanischen und magnetischen Moments angibt. Der Wert  $M_s$  ist die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Schicht.

Ferner kann die maximale erreichbare Grenzfrequenz durch die bereits erwähnten Abschirmströme herabgesetzt werden. Diese Abschirmstrom-Grenzfrequenz

$$f_g = \frac{4 \cdot \rho}{\pi \cdot \mu_0 \cdot \mu_m \cdot t_m^2} \quad (3)$$

– auch Wolmannsche Grenzfrequenz genannt – wird im wesentlichen durch den spezifischen Widerstand  $\rho$ , die Anfangspermeabilität  $\mu_m = M_s/H_A$  für reine Spinrotation sowie durch die Dicke  $t_m$  der Schicht bestimmt. Die Abschirmstrom-Grenzfrequenz ist diejenige Frequenz, bei der in der Schichtmitte das äußere Hochfrequenzfeld infolge des Skin-Effektes gerade auf den e-ten Teil abgesunken ist. Wird die maximal erreichbare Grenzfrequenz aber auch die Anfangspermeabilität durch zu hohe Abschirmstromverluste herab-

gesetzt, so ist eine entsprechende Schichtdicke anzustreben, bei der eine Ausbreitung von Abschirmströmen weitgehend verhindert wird. In welchem Bereich die Grenzfrequenz normiert auf die ferromagnetische Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der Schichtdicke verläuft, ist in Abbildung 3 qualitativ dargestellt (schraffierter Bereich).

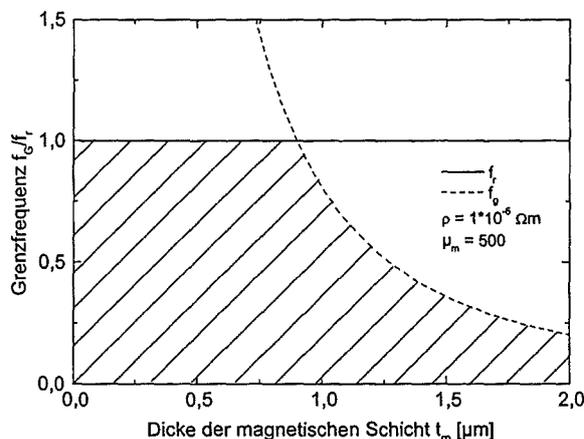


Abb. 3: Verlauf der Wolmannsche Grenzfrequenz und der ferromagnetischen Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der Schichtdicke.

Die Abschirmstrom-Grenzfrequenz wird in der Praxis aus gemessenen Kurven der frequenzabhängigen Permeabilität als die Frequenz festgelegt, bei der der Realteil der komplexen Permeabilität auf 2/3 der Anfangspermeabilität abgesunken ist. Die geeignete Schichtdicke für die maximale Anfangspermeabilität kann bei einer bestimmten Grenzfrequenz analytisch wie folgt berechnet werden [5, 6] (Abbildung 4).

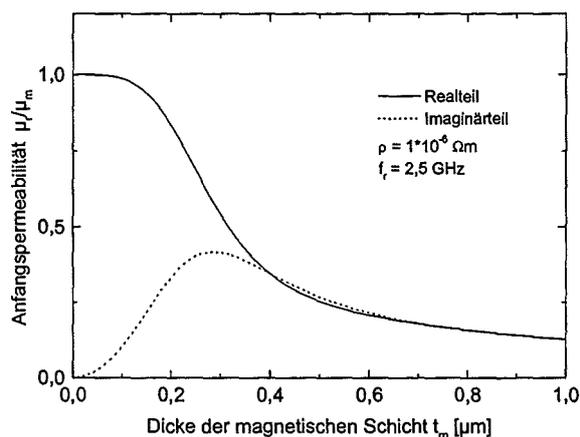


Abb. 4: Real- und Imaginärteil der Anfangspermeabilität in Abhängigkeit der Schichtdicke.

Bei der Berechnung der normierten Grenzfrequenz und Anfangspermeabilität wurde ein spezifischer Schichtwiderstand von  $\rho = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm m}$  angenommen.

Aufgrund der relativ hohen Leitfähigkeit vieler Schichtmaterialien sind die angepassten Schichtdicken und somit das aktiv zu nutzende magnetische Schichtmaterial für die meisten Anwendungen zu gering. Zur Integration dickerer Schichten in Mikroinduktoren sind diese daher als Viellagenverbund mit SiO<sub>2</sub>-Zwischenlagen als Isolation herzustellen. Der schematische Aufbau einer Viellagenschicht ist in Abbildung 5 als Trilayer exemplarisch dargestellt.

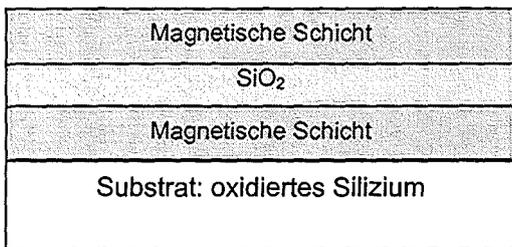


Abb. 5: Schematischer Aufbau einer Viellagenschicht.

### 3. Schichtherstellung und Charakterisierung

Magnetische Schichten wie Fe-Co, Co-B, Fe-Co-B-Si, Fe-Ta-N wurden mit Hilfe des Magnetronspüterns auf oxidierten (100)-Siliziumsubstraten bei verschiedenen Ar-Drücken und/oder HF-Beschichtungsleistungen abgeschieden. Ein statisches Magnetfeld mit einer Flussdichte von 15 mT diente während der Beschichtung zur Einstellung einer uniaxialen Anisotropie in der Schichtebene (siehe Beitrag I. Fergen, FZK). Die Herstellung von Ni-Fe/NiO-Schichten wurde mit einem weiteren Beschichtungsverfahren dem Ionenstrahlspütern durchgeführt (siehe Beitrag J. Wingbermhühle, FZJ). Die magnetischen DC-Eigenschaften wurden mit einem Vibrationsmagnetometer (FZK) oder mit Hilfe des Magnetooptischen Kerreffekts (FZJ) gemessen. Anhand der leichten und schweren Magnetisierungsrichtungen konnten die Anisotropiefelder bestimmt werden. Weitere Schichtcharakterisierungsverfahren wie die Eigenspannungs- und Texturanalyse sowie die Transmissionselektronenmikroskopie standen zur Verfügung (siehe Beitrag A. Pyszalla, HMI).

### 4. Messung der frequenzabhängigen Permeabilität

Ein wichtiger Teil der Schichtcharakterisierung behandelt die Hochfrequenzeigenschaften, die mit einem weiter entwickelten Permeameter [7] mittels Netzwerkanalysators (HP 8719D) gemessen wurden. Die Messung der Permeabilität der Schichtsysteme ist bis etwa 4,5 GHz möglich. Abbildung 6 stellt den Netzwerkanalysator mit der in der Vergrößerung gezeigten Permeameter-Messzelle dar.

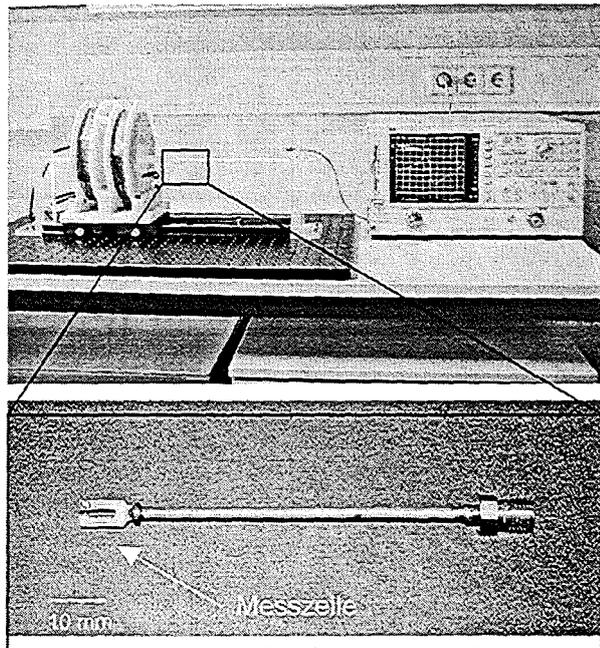


Abb. 6: Netzwerkanalysator und Messzelle.

Die Permeameter-Messzelle steht in koaxialer Verbindung mit dem Netzwerkanalysator (Port A), an dessen Eingang im Reflexionsmodus ( $S_{11}$ -Parameter) gemessen wird. Sie besteht aus HF-tauglichem mit Kupfer beschichteten Leiterbahnmaterial aus Epoxy und Keramik, das geringe dielektrische Verluste bei hohen Frequenzen aufweist. Der benötigte Wellenwiderstand  $Z_0 = 50 \Omega$  der Zelle wird durch das richtige Verhältnis Leiterbahnbreite / Leiterabstand zur äußeren Kupferabschirmung und der Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_r = 3,38$  des Leiterbahnmaterials festgelegt. Der Aufbau der Permeameter-Messzelle ist in Abbildung 7 als Explosionszeichnung dargestellt.

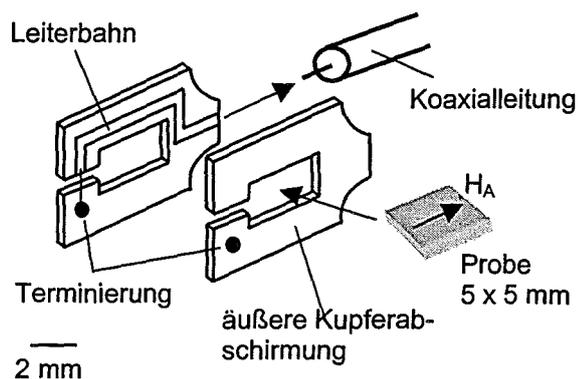


Abb. 7: Explosionszeichnung der Permeameter-Messzelle.

Ausgewertet werden die Messdaten anhand des Reflexionsparameters  $S_{11}$ , mit dessen Größe die Änderung der Impedanz

$$Z_r = Z_0 \cdot \frac{1 + S_{11}}{1 - S_{11}} \quad (4)$$

bestimmt wird. Eine qualitative Auftragung der Permeabilität über der Frequenz  $f$  erfolgte durch die komplexe Gleichung [8]

$$\mu_r \propto 1 + \frac{Z_r}{j \cdot \mu_0 \cdot t_m \cdot 2\pi \cdot f} \quad (5)$$

nach Trennung des Real- und Imaginärteils.

## 5. Beispiele der frequenzabhängigen Permeabilität ferromagnetischer Ein- und Viel-lagenschichten

Der Verlauf der Permeabilität und dessen Größe in Abhängigkeit der Frequenz ist entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Mikroinduktoren. Die Voraussetzungen für hohe Anfangspermeabilitäten und eine scharf ausgebildete Grenzfrequenz sind eine weiche Magnetisierbarkeit bzw. eine uniaxiale Anisotropie in der Schichtebene. Die uniaxiale Anisotropie ermöglicht eine homogene, kollektive Präzession der magnetischen Momente und somit geringere Halbwertsbreiten des Imaginärteils der Permeabilität. Dies kann mit amorphen oder granularen bzw. nanokristallinen Schichtmaterialien erreicht werden. Für diese Schichten ist eine meist vorhandene konkurrierende magnetokristalline Anisotropie sehr klein oder nicht vorhanden.

Am Forschungszentrum Karlsruhe wurden Fe-Co-Schichten polykristallin, Fe-Ta-N-Schichten nanokristallin sowie Co-B- und Fe-Co-B-Si-Schichten amorph abgeschieden (siehe Bericht I. Fergen). Bei den zwei letzt genannten Materialien diente Bor bzw. Silizium zur Erhöhung des spezifischen Widerstandes und zur Bildung der amorphen Phase. Stickstoff diente zur Bildung einer granularen Struktur, so dass Fe-Ta-N-Schichten eine nanokristalline Phase aus Fe-Ta-Körnern mit Fe-Ta-N-Korngrenzen aufweisen, die zur Isolation zwischen den einzelnen Körnern beitragen. In Abbildung 8 ist die frequenzabhängige Permeabilität einer Viellagenschicht aus Fe-Co/SiO<sub>2</sub> dargestellt. Um zu hohen Grenzfrequenzen zu gelangen, sind hier aufgrund des Fehlens einer uniaxialen Anisotropie und eines damit verbundenen isotropen Verhaltens in der Schichtebene hohe Druckeigenstress anzustreben. Diese Druckspannung in Kombination mit der Sättigungsmagnetostraktion von etwa 70 ppm liefert die für die Präzession benötigte Anisotropie. Der geringe spezifische Widerstand der Fe-Co-Verbindungen lässt jedoch hohe Abschirmstromverluste erwarten, die unter Einbringen der Schichten in einen Viellagenverbund weitgehend reduziert werden. Aufgrund des Viellagenaufbaus wurde eine Grenzfrequenz von etwa 2,5 GHz erreicht, wobei sich in diesem Fall eine Permeabilitätskurve mit einem relativ hohen

Dämpfungsanteil ergab. Bedingt durch den Viellagenaufbau und die relativ harte Magnetisierung betrug die Anfangspermeabilität lediglich 30.

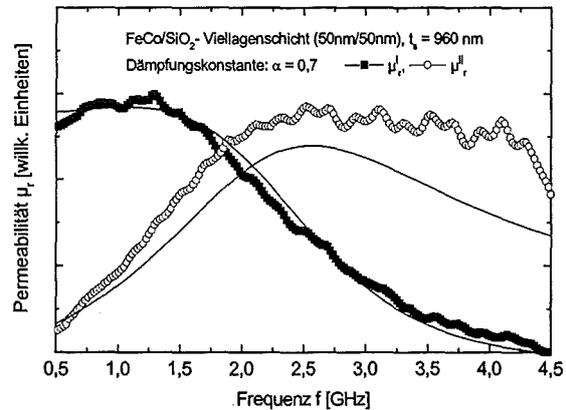


Abb. 8: Real- und Imaginärteil der Permeabilität  $\mu_r^I$  bzw.  $\mu_r^{II}$  einer Fe-Co/SiO<sub>2</sub>-Viellagenschicht. Die durchgezogene Kurve beschreibt die Landau-Lifschitz-Theorie.

Am Beispiel einer Fe-Co-B-Si-Einlagerschicht (Dicke = 100 nm) ist zu sehen, dass es sich um eine Resonanzkurve mit sehr kleiner Dämpfungskonstante handelt (Abbildung 9).

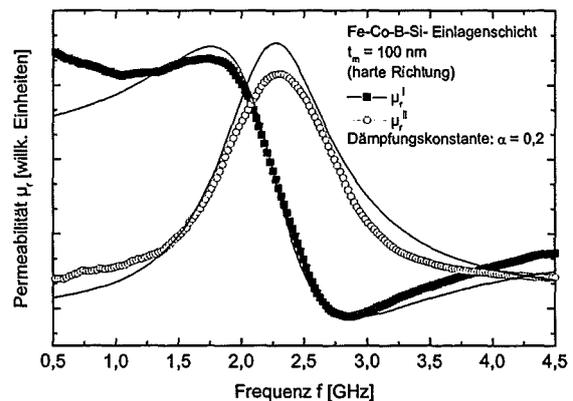
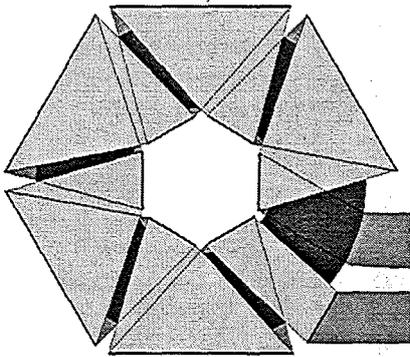


Abb. 9: Real- und Imaginärteil der Permeabilität  $\mu_r^I$  bzw.  $\mu_r^{II}$  einer Fe-Co-B-Si-Einlagerschicht. Die durchgezogene Kurve beschreibt die Landau-Lifschitz-Theorie.

Die Anfangspermeabilität konnte mit  $M_s/H_A \approx 350$  berechnet werden. Die Grenzfrequenz betrug etwa 2,3 GHz, wobei dieser Wert mit der aus Gleichung 1 berechneten Frequenz sehr gut übereinstimmt. Infolge des höheren spezifischen Widerstandes war es möglich, dieses Schichtmaterial mit größeren Einzellagendicken abzuschneiden. Aufgrund der hohen Anfangspermeabilitäten und der scharfen Resonanzübergänge, haben sich für die Funktion eines neuartigen Induktordesigns gegenüber den polykristallinen Schichten sehr weichmagnetische, amorphe oder nanokristalline Schichten mit hohen Schichtwiderständen und uniaxialer Anisotropie als sehr günstig erwiesen.

## 6. Design und Aufbau von Mikroinduktoren

Mikroinduktoren, wie sie heute in Mobiltelefonen eingesetzt werden, werden als einfache Flachspulen mit einer oder mehreren Windungen auf Siliziumwafern mit Hilfe der in der Mikroelektronik-industrie gängigen lithographischen Herstellungsverfahren hergestellt. Diese Induktoren haben jedoch den Nachteil, dass ihr Streufeld im darunter liegendem Wafer Wirbelströme erzeugt. Die Wirbelströme lassen wiederum ein Feld entstehen, das dem Streufeld entgegengerichtet ist. Dadurch wird bei hohen Frequenzen die Induktivität und somit die Güte der Induktoren herabgesetzt. Mit Hilfe klassischer Induktordesigns wie Toroide (Ringspulen mit magnetischem Kern) (Abbildung 10) können Streufelder zwar vermieden werden, jedoch ist es hier durch die radialsymmetrische Flussverteilung im Spulenkern nicht möglich, sehr weichmagnetische Schichten mit uniaxialer Anisotropie und hoher Permeabilität zu verwenden.



10  $\mu\text{m}$

Abb. 10: Toroid mit magnetischer Schicht als Kernmaterial.

Bessere mit der FEM- Simulation errechnete Ergebnisse ergaben sich daher mit Solenoiden (Abbildung 11), die die Verwendung von



50  $\mu\text{m}$

Abb. 11: Solenoid mit magnetischer Schicht.

Schichten mit uniaxialer Anisotropie erlauben, aber an deren Enden ein Teil ihres Streufeldes ebenfalls in das Substrat eindringt. Theoretische Berechnungen ergaben Gütewerte kleiner 100. Um zu weit höheren Güten zu gelangen, wurden die Vorteile beider Mikroinduktoren in einem Mikroinduktor vereinigt (siehe Beitrag A. von der Weth). Daraus ergab sich ein Induktordesign („I-Induktor“), das zwei Solenoiden so miteinander

kombiniert, dass durch eine gegenseitige Wicklung der Leiterbahnen ein nahezu geschlossener Magnetfluss mit geringem Streufeld an den Enden der Mikroinduktorkerne entstand (Abbildung 12).

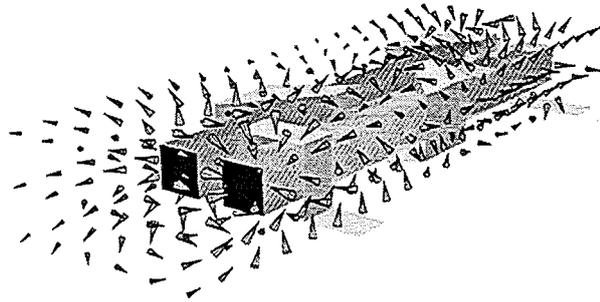


Abb. 12: Perspektivische Darstellung des „I-Induktors“ (nicht maßstabsgerecht).

Ferner wurde durch die trapezförmige Gestalt der Mikroinduktor-Leiterbahnen der Leiterbahnwiderstand minimiert, was die Güte gleichermaßen positiv beeinflusst (Abbildung 13).

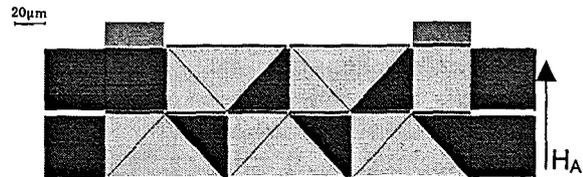


Abb. 13: Draufsicht des „I-Induktors“.

Dabei musste aber darauf geachtet werden, dass die kapazitive Kopplung zwischen den Leiterbahnen und dem Siliziumwafer durch zu große Leiterbahnflächen die Grenzfrequenz des gesamten Mikroinduktors nicht zu stark herabsetzt. Somit wurde entsprechend der angestrebten Induktivität das Optimum zwischen kapazitiver Kopplung und Leiterbahnwiderstand gefunden. Die Länge sowie die Anzahl der Wicklungen des „I-Induktors“ kann je nach angestrebter Induktivität variieren. Es ergaben sich theoretisch errechnete Güten größer 100 bei den o.g. Frequenzen.

Das Konzept des neuen Induktors erfordert innerhalb der industriellen Prozessfolge zur Herstellung von Mikroinduktoren die Adaption weiterer Strukturierungsschritte:

1. Eine Planarisierung der unteren Leiterbahn ist aufgrund der Gleichmäßigkeit der Führung des magnetischen Flusses im Kernmaterial für das Erreichen der optimalen Induktivität von großer Bedeutung (Abbildung 14).

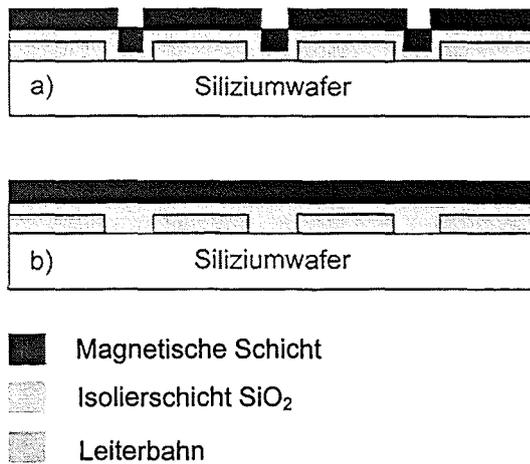


Abb. 14: a) nicht planarisierte und b) planarisierte Leiterbahn.

2. Die Bedingung, durch Viellagenschichten ausreichend magnetisch aktives Schichtmaterial für hochgütige Induktoren zu erlangen, setzt den geeigneten Ätzprozess voraus. Hierbei bietet sich das Ionenstrahlätzen an, das ein selektives Ätzen der einzelnen Schichtlagen erlaubt.

Dabei stellt der Prozessschritt zur Strukturierung der magnetischen Schichten neue Anforderungen, welche die Eigenschaften des magnetischen Materials nicht beeinflussen dürfen.

## 7. Diskussion und Ausblick

In diesem Beitrag wurden Grundlagen und Voraussetzungen zur Entwicklung ferromagnetischer Dünnschichten und Mikroinduktoren als Einlagen- und Viellagensysteme für Hochfrequenzanwendungen vorgestellt. Durch die Betrachtung eines theoretischen Modells hat sich am Beispiel einer Fe-Co/SiO<sub>2</sub>- Viellagenschicht und einer Fe-Co-B-Si-Einlagenschicht gezeigt, dass sich die magnetischen Schichten entsprechend den physikalischen Gesetzmäßigkeiten einer Präzessionsbewegung des magnetischen Moments, das durch die LandauLifschitz- Gleichung beschrieben werden kann, verhalten. Diese Schichten können zur Entwicklung von Mikroinduktorbauteilen angewendet werden, wobei die Schichtkonzeption auf das jeweilige Induktordesign abgestimmt sein muss. So eignet sich zum Beispiel das extrem weichmagnetische System Fe-Co-B-Si für Mikroinduktoren, deren Flussführung senkrecht zu der durch ein externes Magnetfeld eingepprägten uniaxialen Schichtanisotropie verläuft. Ferner ließ sich feststellen, dass durch Induzieren einer Anisotropie mit Hilfe eines extern angelegten Magnetfeldes weitaus diskretere Grenzfrequenzen erreicht werden. Eine Verbesserung dieser HF- Eigenschaft erwartet man durch eine Wärmebehandlung der Schichten im Magnetfeld. Dabei muss

dieser Prozess in den gesamten Herstellungsprozess der Mikroinduktoren integriert werden.

## Danksagung

Dank gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung des Projektes im Rahmen des HGF- Strategiefonds. Wir bedanken uns ferner bei allen Partnern des Forschungszentrums Jülich, des Hahn-Meitner-Instituts Berlin und des Forschungszentrums Karlsruhe sowie bei der Firma TEMIC Semiconductors in Heilbronn für die gute Zusammenarbeit.

## Referenzen

- [1] Schüppen, A. (TEMIC Semiconductors), private Mitteilung, 1999.
- [2] Klee, M., Mackens, U., Fleuster, M., „Dünnschichtsysteme für passive Bauelemente“, (Philips GmbH Forschungslaboratorien Aachen), Physikalische Blätter, 55, Nr. 1, 1999, 43-45.
- [3] Krupicka, S., „Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide“, Friedr. Vieweg + Sohn Braunschweig, 1973, 448-451.
- [4] Krupicka, S., „Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide“, Friedr. Vieweg + Sohn Braunschweig, 1973, 462.
- [5] Borzoth, R. M., „Ferromagnetism“ D. Van Nostrand, Princeton, N.J., 1951, 769.
- [6] Senda, M., Ishii, O., „A Study of the High-Frequency Magnetic Properties of CoZrNb/SiO<sub>2</sub> Multilayer Films“, IEEE Translation Journal on Magnetism in Japan, Vol. 9, No. 2, 1994, 124-129.
- [7] Yabukami S. et al., „Noise Analysis of a 1 MHz- 3 GHz Magnetic Thin Film Permeance Meter“, J. Appl. Phys., 85, No. 8, 1999, 5148-5150.
- [8] Pain, D., Ledieu, M., Acher, O., Adenot, A. L., Duverger, F., „An Improved Permeameter for Thin Film Measurements up to 6 GHz“, J. Appl. Phys., 85, No. 8, 1999, 5151-5153.



# Amorphe und nanokristalline ferromagnetische Schichten, hergestellt mit Magnetronspattern

I. Fergen, K. Seemann

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Institut für Materialforschung I

## Zusammenfassung

Die Realisierung von leistungsfähigen Hochfrequenzbauteilen für die Kommunikationselektronik stellt heute neue Anforderungen an das Material- und Bauteildesign. Ziel des MALVE-Teilprojektes A ist die Entwicklung von Hochfrequenzmikroinduktoren in Dünnschichttechnologie mit hohen Güten ( $Q > 20$ ) bei Frequenzen im GHz-Bereich (1 - 4 GHz). In diesen Induktoren sollen im Gegensatz zu den bisher verwendeten planaren Induktivitäten aus einfachen Leiterstrukturen zusätzlich ferromagnetische Dünnschichten integriert werden, um die angestrebten Leistungsdaten zu erreichen. Neben der Erarbeitung und Simulation eines neuen Induktordesigns steht die Entwicklung von hochfrequenztauglichen ferromagnetischen Schichten im Vordergrund. Diese wird in diesem Beitrag behandelt. Als ferromagnetische Dünnschichtmaterialien wurden verschiedene amorphe und nanokristalline Schichten mit dem Hochfrequenz-Magnetronspatterverfahren hergestellt und besonders im Hinblick auf ihr magnetisches Hochfrequenzverhalten charakterisiert und optimiert. Die bisher realisierten ferromagnetischen Dünnschichten mit einer uniaxialen Anisotropie in der Schichtebene zeigen Grenzfrequenzen der magnetischen Permeabilität im GHz-Bereich. Die bezüglich des Hochfrequenzverhaltens leistungsfähigsten amorphen FeCoBSi-Einlagenschichten erreichen zurzeit Grenzfrequenzen von bis zu 2,3 GHz und Permeabilitäten von 500. Jedoch unterliegen die amorphen Schichtsysteme Beschränkungen in Bezug auf ihre Integrationsfähigkeit in bestehende Herstellungsprozesse der Mikroelektronik infolge der einsetzenden Kristallisation bei höheren Prozesstemperaturen ( $T > 400^\circ\text{C}$ ). Nanokristalline Schichtsysteme, wie etwa die ebenfalls untersuchten FeTaN-Schichten unterliegen hingegen nicht diesen Einschränkungen, sondern verbessern die weichmagnetischen Eigenschaften bei einer thermischen Behandlung nach der Abscheidung.

## 1. Einleitung

Als hochfrequenztaugliche magnetische Kompaktmaterialien bis in den GHz-Bereich werden hauptsächlich gesinterte Ferrite verwendet [1]. Diese Materialien eignen sich jedoch wegen der hohen Herstellungstemperaturen von bis zu  $1000^\circ\text{C}$  nicht als Dünnschichtmaterialien zur Integration in bestehende Fertigungsprozesse der Mikroelektronik [2]. Besonders großes Potential für den Einsatz in Hochfrequenzmikroinduktoren bieten hingegen amorphe [3, 4] und nanokristalline [5-7] ferromagnetische Dünnschichten mit uniaxialer magnetischer Anisotropie. Die uniaxiale Anisotropie in der Schichtebene, kann durch die Abscheidung der Schichten im Magnetfeld bzw. durch eine nachfolgende Wärmebehandlung im magnetischen Feld induziert werden. Die physikalische Ursache dieser im Magnetfeld induzierten Anisotropie, die auch als Diffusionsanisotropie bezeichnet wird, liegt in einer atomaren Richtungsordnung begründet [8]. Im Frequenzbereich oberhalb einiger kHz werden statische Magnetisie-

rungsvorgänge, wie etwa Domänenwandbewegungen, sehr stark gedämpft. Die Permeabilität im GHz-Bereich wird so ausschließlich von der Präzessionsbewegung der magnetischen Momente bestimmt. Idealerweise präzedieren die Momente mit der Frequenz eines senkrecht einwirkenden Hochfrequenzwechselfeldes um ihr Anisotropiefeld. Die Permeabilität  $\mu$  lässt sich als komplexe Größe durch

$$\mu = \mu' - j\mu'' \quad (1)$$

mit dem Realteil  $\mu'$  und dem Imaginärteil  $\mu''$  darstellen [8]. Mit Hilfe der Landau-Lifschitz-Gleichung kann das Frequenzverhalten des Real- und Imaginärteils beschrieben werden [8]. Zur Realisation von ferromagnetischen Schichten mit Grenzfrequenzen im GHz-Bereich müssen die ferromagnetische Resonanzfrequenz sowie frequenzlimitierende Wirbelstromverluste betrachtet werden. Für eine uniaxiale Anisotropie innerhalb der Schichtebene lässt sich die ferromagnetische Resonanzfrequenz  $f_{\text{FMR}}$ , mit der gyromagne-

tischen Konstanten  $\gamma$ , der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und dem Anisotropiefeld  $H_k$  durch Gleichung 2 vereinfacht darstellen [5, 8].

$$f_{FMR} = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{M_s H_k} \quad (2)$$

Die Wolmance Grenzfrequenz der Wirbelströme  $f_{WG}$  berechnet sich aus Gleichung 3 mit dem spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$ , der Permeabilitätskonstanten  $\mu_0$ , der Permeabilität  $\mu$  und der Dicke der magnetischen Schicht  $d$  [8].

$$f_{WG} = \frac{4}{\pi} \frac{\rho}{\mu_0 \mu d^2} \quad (3)$$

Um möglichst hohe ferromagnetische Resonanzfrequenzen im GHz-Bereich zu erreichen werden Materialien mit hohen Sättigungsmagnetisierungen  $M_s$  und hohen Anisotropiefeldstärken  $H_k$  benötigt. Zur Unterdrückung von frequenzlimitierenden Wirbelstromverlusten sollten Schichtsysteme mit einem großen spezifischen Widerstand, oder aber Viellagenaufbauten mit isolierenden Zwischenschichten z.B. aus  $\text{SiO}_2$ , Verwendung finden [9]. Darüber hinaus werden weitere Anforderungen an die verwendeten ferromagnetischen Schichten in Bezug auf die Prozesskompatibilität und hier besonders im Hinblick auf die Temperaturstabilität bis über  $400^\circ\text{C}$  gestellt.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Schichtherstellung

Die Abscheidung der Schichten erfolgte in einer modifizierten Sputteranlage vom Typ Leybold Heraeus Z 550. Die Schichten wurden mit dem Hochfrequenz-Magnetronsputterverfahren in Argon bzw. Argon/ Stickstoff-Atmosphäre auf unterschiedlichen Substraten, wie Silizium, oxidiertem Silizium und Glas, abgeschieden. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau der verwendeten Magnetronsputteranlage dargestellt. Zum Induzieren der uniaxialen Anisotropie wurde ein spezieller Beschichtungsteller mit 15 mT magnetischer Flussdichte innerhalb der Schichtebene verwendet. Die Abscheidung der ferromagnetischen Schichten erfolgte von drei verschiedenen Targets mit jeweils 75 mm Durchmesser und 3 mm Dicke und einer nominellen Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ ,  $\text{Co}_{79}\text{B}_{21}$  und  $\text{Fe}_{95}\text{Ta}_5$ . Die Optimierung der Sputterparameter erfolgte über die Anpassung der HF-Leistung, des Argonsputterdrucks bzw. des Argon/ Stickstoffverhältnisses im Sputtergas. Zur Abscheidung von Mehrlagensystemen aus ferromagnetischen und isolierenden Schichten konnte eine spezielle Viellagensteuerung verwendet werden. Einige Schichten wurden in einem Vakuumofen getempert um den

Einfluss verschiedener Anlasstemperaturen auf die Struktur und die magnetischen Eigenschaften zu ermitteln.

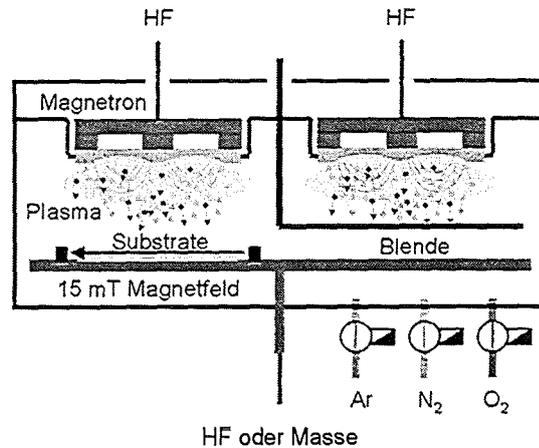


Abb. 1: Schematische Darstellung der zur Abscheidung der Schichten verwendeten Magnetronsputteranlage mit Magnetfeldbeschichtungsteller.

### 2.2 Schichtcharakterisierung

Zur Bestimmung der Struktur der Schichten wurde ein Röntgendiffraktometer (XRD) mit  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta$ - $2\theta$ ) verwendet. Mit einem Oberflächenprofilometer konnten sowohl die Schichtdicke als auch die Schichteigenschaften charakterisiert werden. Dazu wurde die Durchbiegung eines beschichteten Si-Substrates gemessen und daraus die Schichteigenschaften  $\sigma_f$  mit Hilfe von Gleichung 4 ermittelt.

$$\sigma_f = \frac{1}{6R} \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \frac{d_s^2}{d} \quad (4)$$

In die Berechnung gehen neben dem gemessenen Krümmungsradius  $R$ , den elastischen Materialkonstanten des Substrates  $E_s$  und  $\nu_s$ , auch die Dicke des Substrates  $d_s$  und der ferromagnetischen Schicht  $d$  ein. Die Hysteresekurven innerhalb der Schichtebene wurden mit einem Vibrationsmagnetometer (VSM) aufgenommen. Mit einem supraleitenden Quanteninterferenzmagnetometer (SQUID) mit Wechselfeldanregung konnten die Permeabilitäten im unteren Frequenzbereich bis zu 1 kHz gemessen werden. Ein Permeameter [10], dessen Hauptbestandteil eine Fluss-Aufnehmerspule [11] darstellt, diente zur Messung der magnetischen HF-Eigenschaften. Die Aufnehmerspule, in die die Proben eingelegt werden, ist über ein Koaxialkabel mit einem Netzwerkanalysator verbunden. Mit diesem wurden die Reflektionsparameter  $S_{11}$  bis zu Frequenzen von 4,5 GHz gemessen und daraus die HF-Permeabilität bestimmt [10]. Für diese Hochfre-

quenzmessungen wurden beschichtete  $5 \times 5$  mm Siliziumquadrate als Proben verwendet. Mit dieser Probengeometrie sind Messungen sowohl parallel als auch senkrecht zur Richtung der induzierten uniaxialen Anisotropie möglich. Strom-Spannungskennlinien wurden mit einem 4-Punkt-messaufbau aufgenommen und dann daraus der spezifische elektrische Widerstand der Schichten ermittelt. Die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Schichten erfolgte mit einer Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA).

### 3. Schichtentwicklung

Die Schichtentwicklung konzentrierte sich zunächst auf die Realisierung von Schichten mit einer uniaxialen Anisotropie in der Schichtebene. Dazu wurde mit der Abscheidung der amorphen Schichtsysteme (CoB und FeCoBSi) im Magnetfeld begonnen. Vorrangiges Entwicklungsziel war insbesondere auch die Herstellung von Schichten mit Grenzfrequenzen der Permeabilität bis in den GHz-Bereich. Das ebenfalls hergestellte nanokristalline Schichtsystem (FeTaN) wurde überwiegend im Hinblick auf seine bessere Temperaturstabilität im Vergleich zu den amorphen Schichten untersucht.

#### 3.1 Amorphe Schichten

##### Optimierung der Schichtabscheidung

Bei der Anpassung der Sputterparameter zeigte sich, dass der Argonsputterdruck einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Schichten hat. In Abbildung 2 sind die Eigenspannungen und Sättigungsfeldstärken als Funktion des Argonsputterdrucks für ca.  $1 \mu\text{m}$  dicke CoB- und FeCoBSi-Schichten aufgetragen. Die angelegte HF-Sputterleistung wurde bei den durchgeführten Versuchen nicht variiert und immer konstant belassen. Ursache für die beobachtete Abhängigkeit der Schichteigenspannungen vom Argondruck ist der Einfluss der Dichte und Energie der schichtbildenden Teilchen. Eine hohe Energie der kondensierenden Teilchen begünstigt Eigenspannungen im Druckspannungsbereich. Durch einen höheren Sputterdruck wird die Energie reduziert, wodurch sich die Eigenspannungen in den Zugspannungsbereich verlagern [12]. Die Eigenspannungen, die isotrop in der Schichtebene wirken, beeinflussen wiederum infolge des magnetoelastischen Effektes das Magnetisierungsverhalten der Schichten. Durch das unterschiedliche Vorzeichen der Magnetostraktion für CoB ( $\lambda < 0$ ) und FeCoBSi ( $\lambda > 0$ ) ergibt sich der entsprechend andere Verlauf für die Sättigungsfeldstärke in Abhängigkeit des Argonsputterdrucks. Um CoB-Schichten mit einer uniaxialen Anisotropie in der Schichtebene abzuscheiden sollte mit einem Argonsputterdruck von weniger als  $1,5 \text{ Pa}$  - die besten Ergebnisse wurde

mit  $0,5 \text{ Pa}$  erzielt - gearbeitet werden. Für das untersuchte FeCoBSi-System konnten Schichten mit einer Anisotropie in der Schichtebene erst ab einem Sputterdruck von mindestens  $1,5 \text{ Pa}$  hergestellt werden. Der spezifische elektrische Widerstand wurde für gesputterte CoB-Schichten mit  $1,2 \mu\Omega\text{m}$  und für FeCoBSi-Schichten mit  $1,3 \mu\Omega\text{m}$  bestimmt. Die Mikrosondenanalysen ergaben eine chemische Zusammensetzung der jeweils  $1 \mu\text{m}$  dicken Schichten von  $\text{Co}_{85}\text{B}_{15}$  bzw.  $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{18}\text{B}_{13}\text{Si}_1$ .

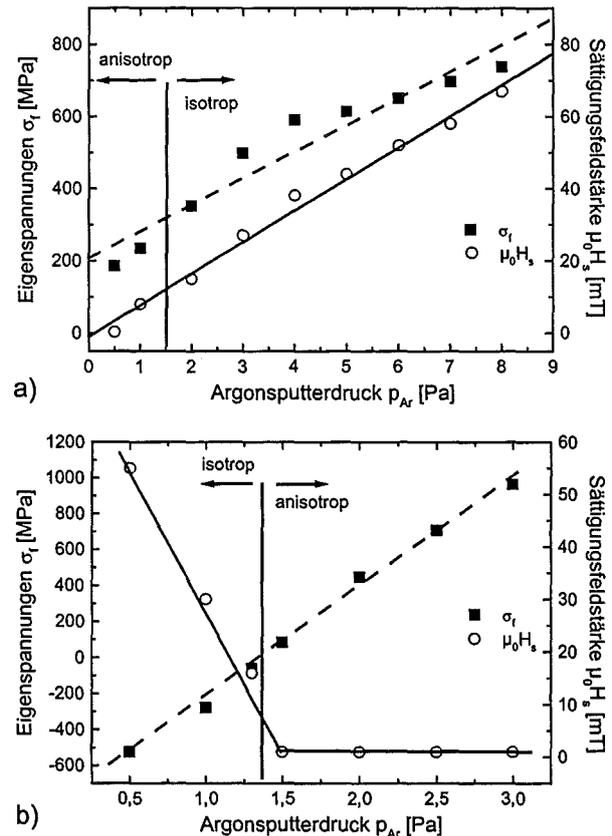


Abb. 2: Eigenspannungen und Sättigungsfeldstärke von CoB-Schichten (a) und FeCoBSi-Schichten (b) in Abhängigkeit des Argonsputterdrucks bei konstanter Sputterleistung. Anisotrope Schichten können im entsprechend gekennzeichneten Druckbereich abgeschieden werden.

#### Magnetisierung der Schichten

In Abbildung 3 sind die innerhalb der Schichtebene gemessenen Hysteresekurven für eine CoB- und FeCoBSi-Schicht abgebildet. Für beide Schichtsysteme ist die durch die Abscheidung im Magnetfeld induzierte uniaxiale Anisotropie deutlich zu erkennen. Die dargestellte CoB-Schicht zeigt eine Sättigungsmagnetisierung von  $1,2 \text{ T}$  mit einer Koerzitivfeldstärke von  $0,1 \text{ mT}$  und einem Anisotropiefeld von  $1,5 \text{ mT}$ . Im Vergleich dazu besitzt die FeCoBSi-Schicht mit  $1,8 \text{ T}$  eine deutlich größere Sättigungsmagnetisierung, ein grö-

ßeres Anisotropiefeld von 3,5 mT und allerdings auch ein größeres Koerzitivfeld von 0,8 mT. Unter der Voraussetzung reiner Spinrotationen kann die Permeabilität mit Hilfe der Stoner-Wolfarth Theorie abgeschätzt werden [13]. Mit den aus den VSM-Messungen gewonnenen Werten für die Sättigungsmagnetisierung und das Anisotropiefeld ergibt sich so eine Permeabilität für die CoB-Schichten von  $\mu = M_s / H_k = 800$ . Mit den Daten aus den statischen Magnetisierungsmessungen kann für das untersuchte FeCoBSi-Schichtsystem eine Permeabilität von etwa 500 angegeben werden.

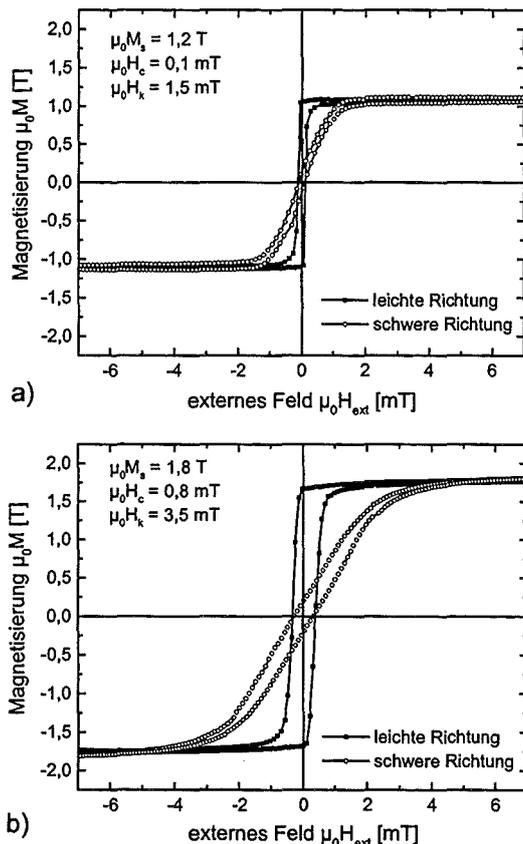


Abb. 3: Verlauf der Magnetisierung innerhalb der Schichtebene einer CoB-Schicht (a) und einer FeCoBSi-Schicht (b) mit uniaxialer magnetischer Anisotropie.

### Permeabilität der Schichten

Im Frequenzbereich von 1 Hz bis zu 1 kHz wurde die Permeabilität mit einem SQUID-Magnetometer mit einer Wechselfeldamplitude von 0,6 mT bestimmt. In Abbildung 4 sind die gemessenen Permeabilitäten - jeweils für die leichte und schwere Richtung betrachtet - für eine CoB- und eine FeCoBSi-Schicht, dargestellt. Die charakterisierte CoB-Schicht erreicht entlang der leichten Richtung Permeabilitäten von 2100. Bei einer Wechselfeldanregung mit 1 kHz nimmt sie jedoch auf Werte von 750 ab. Parallel zur schweren

Richtung wurde hingegen über den gesamten Frequenzbereich eine konstante Permeabilität von 550 gemessen. Die untersuchte FeCoBSi-Schicht zeigte ein ähnliches Verhalten. In Richtung der leichten Magnetisierungsachse wurden Permeabilitäten von 3300 bei 1 Hz und 500 bei 1 kHz Wechselfeldanregung gemessen. In der schweren Richtung verläuft die Permeabilität über den gesamten Frequenzbereich konstant bei einem Wert von 500. Der hier gezeigte unterschiedliche Verlauf der Permeabilität kann durch die verschiedenen Magnetisierungsprozesse in leichter und schwerer Richtung erklärt werden. Die Ummagnetisierung in leichter Richtung wird von Domänenwandverschiebungen geprägt. Diese werden jedoch bei einer Anregung mit höheren Frequenzen zunehmend gedämpft. Die Dämpfung führt zu einem Abfall der magnetischen Permeabilität bei Wechselfeldfrequenzen im kHz-Bereich. Spinrotationen und Spinpräzessionen bestimmen hingegen das Magnetisierungsverhalten in der schweren Richtung. Eine Dämpfung der Präzessionsbewegung wird hier erst bei Anregungsfrequenzen im GHz-Bereich beobachtet (Abb. 5).

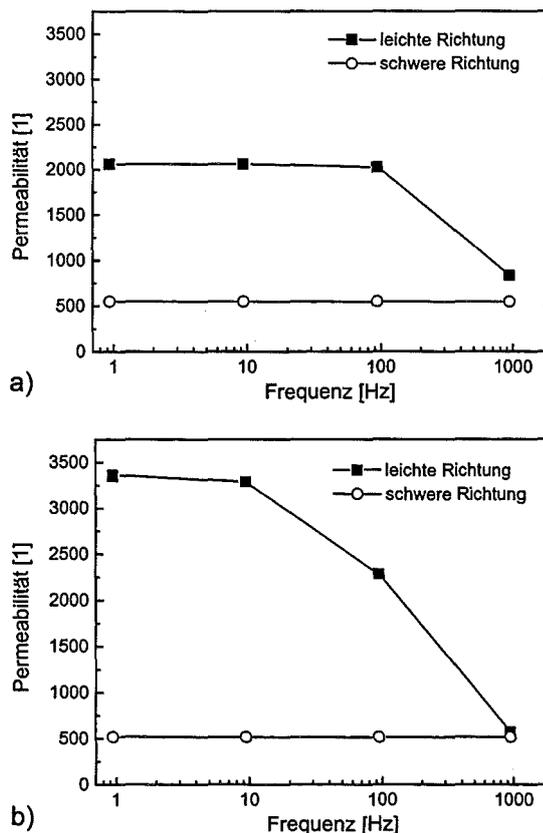


Abb. 4: Verlauf der Permeabilität über der Frequenz in leichter und schwerer Richtung für eine CoB-Schicht (a) und eine FeCoBSi-Schicht (b).

Die Charakterisierung der HF-Permeabilität der Schichten erfolgte mit dem oben beschriebenen

Permeameter. Abbildung 5 zeigt den Verlauf des Real- und Imaginärteils der Permeabilität für eine CoB- und FeCoBSi-Schicht, jeweils parallel und senkrecht zur leichten Richtung aufgetragen. Auch in diesen Hochfrequenzmessungen ist die Anisotropie deutlich erkennbar. Nur bei einer HF-Anregung parallel zur schweren Richtung kann ein charakteristischer Permeabilitätsverlauf bis in den GHz-Frequenzbereich beobachtet werden. Die untersuchten CoB-Schichten erreichen Resonanzfrequenzen von 1,3 bis 1,4 GHz. FeCoBSi-Schichten zeigen hingegen mit 2,2 bis 2,3 GHz deutlich höhere Resonanzfrequenzen. Vergleicht man für beide Schichtsysteme die gemessenen Resonanzfrequenzen mit den nach Gleichung 2 berechneten ferromagnetischen Resonanzfrequenzen, so lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den theoretisch berechneten Werten feststellen.

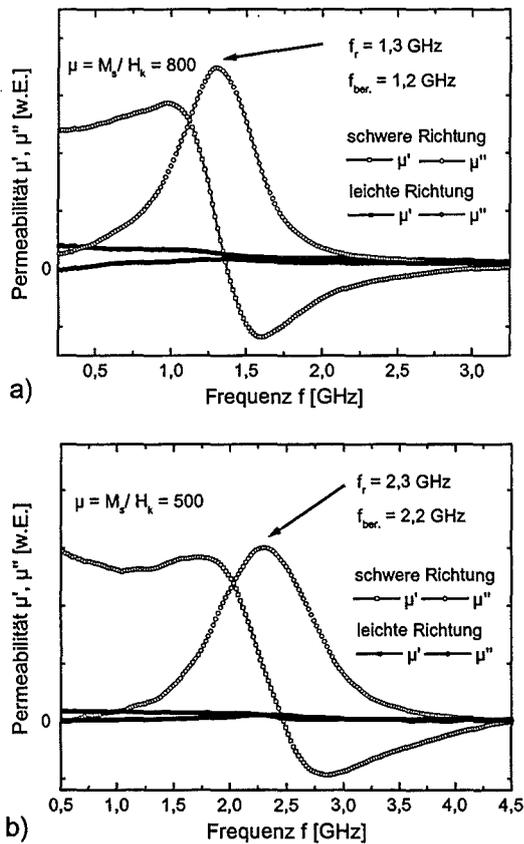


Abb. 5: Verlauf des Real- und Imaginärteils der HF-Permeabilität in leichter und schwerer Richtung für eine CoB-Schicht (a) und eine FeCoBSi-Schicht (b) mit uniaxialer Anisotropie.

### Schichtdickenabhängigkeit

Um den Einfluss der Schichtdicke auf das Hochfrequenzverhalten zu untersuchen wurden CoB-Schichten und FeCoBSi-Schichten mit Schichtdicken von 0,05 bis 1,2  $\mu\text{m}$  hergestellt und mit

dem Permeameter charakterisiert. Zur Anpassung der Schichtdicken wurde die Beschichtungszeit entsprechend den Abscheideraten von 21 nm/min (CoB) und 17 nm/min (FeCoBSi) variiert. In Abbildung 6 sind die gemessenen Resonanzfrequenzen, d.h. die Frequenz bei der der Imaginärteil der Permeabilität sein Maximum erreicht, über der Schichtdicke aufgetragen. Für beide amorphe Schichtsysteme lässt sich der Verlauf der Resonanzfrequenz in zwei Bereiche aufteilen. Im Bereich bis zu Schichtdicken von 0,3  $\mu\text{m}$  für CoB bzw. 0,15  $\mu\text{m}$  für FeCoBSi bleibt die Resonanzfrequenz konstant. In diesem Bereich wird der Verlauf der HF-Permeabilität von der ferromagnetischen Resonanzfrequenz der Schichten geprägt. Mit zunehmender Schichtdicke hingegen wird das Resonanzverhalten von Wirbelstromverlusten bestimmt und das Maximum des Imaginärteils verschiebt sich hin zu geringeren Frequenzen.

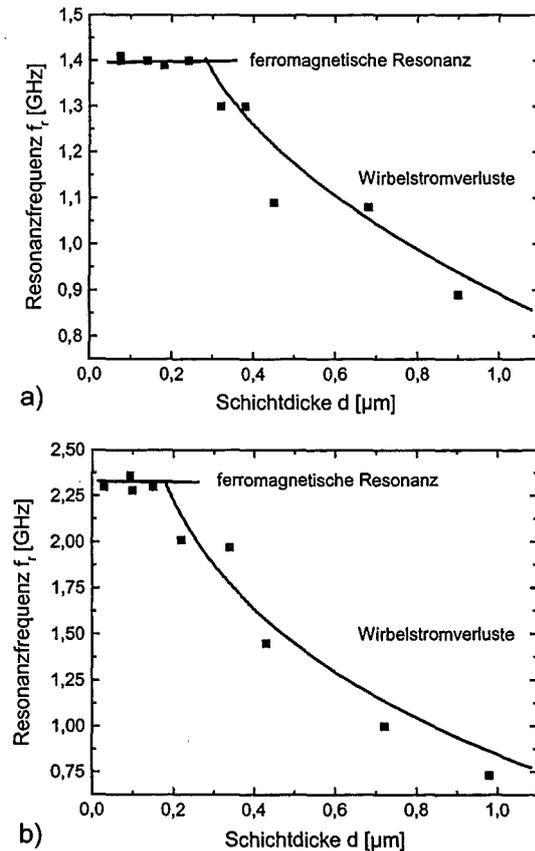


Abb. 6: Verlauf der Resonanzfrequenz als Funktion der Schichtdicke für CoB-Schichten (a) und FeCoBSi-Schichten (b).

Dieses Verhalten muss durch das Schichtkonzept, das zur Realisierung der Mikroinduktoren verwendet werden soll, berücksichtigt werden. Für Induktoren mit hohen Güten sollte, entsprechend den durchgeführten Simulationsrechnungen, eine Gesamtdicke der ferromagnetischen Schicht von mindestens 1  $\mu\text{m}$  angestrebt werden

[14]. Diese Gesamtdicke an magnetischem Material lässt sich auf der Grundlage der oben dargestellten Ergebnisse jedoch nur durch einen Viellaufbau mit isolierenden Zwischenschichten, z.B. aus  $\text{SiO}_2$ , zur Reduzierung von Wirbelstromverlusten realisieren.

### Temperbehandlung

Die Herstellung der Aluminiumleiterbahnen, die zum Aufbau der Mikroinduktoren benötigt werden, erfordert derzeit Prozesstemperaturen von über  $400^\circ\text{C}$ . Deshalb wurde der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Struktur und die magnetischen Eigenschaften der amorphen Schichten untersucht. Dazu wurden CoB- und FeCoBSi-Proben bei drei unterschiedlichen Temperaturen von  $210$  bis  $425^\circ\text{C}$  jeweils eine Stunde lang ohne ein zusätzliches Magnetfeld getempert. In Abbildung 7 sind die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der ungetemperten und getemperten Schichten dargestellt.

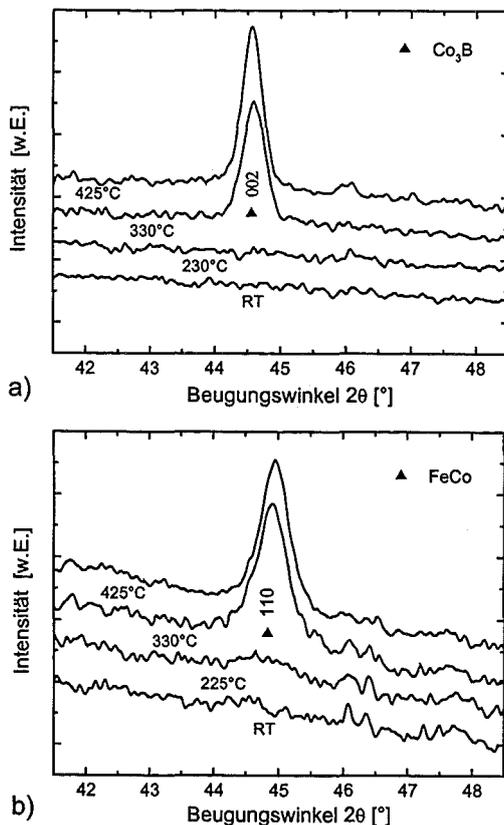


Abb. 7: Röntgendiffraktogramme von ungetemperten und getemperten CoB-Schichten (a) und FeCoBSi-Schichten (b). Zur Indexierung der Röntgenreflexe sind die Beugungsreflexe von  $\text{Co}_3\text{B}$  und FeCo dargestellt.

Aus diesen Messungen ergibt sich, dass in den zunächst röntgenamorph abgeschiedenen Schichten bei Temperaturen von über  $230^\circ\text{C}$  die Kristallisation einsetzt. Bei der Phasenanalyse lassen sich den entsprechenden Röntgenreflexen

die  $\text{Co}_3\text{B}$ - bzw. FeCo-Phase zuordnen. Die Hysteresekurven der bei  $425^\circ\text{C}$  getemperten kristallinen Schichten sind in Abbildung 8 dargestellt. Die getemperte CoB-Schicht zeigt gegenüber der ungetemperten - in Abbildung 3 gezeigten Schicht - ein deutlich größeres Koerzitivfeld von  $20\text{ mT}$  und eine geringere Sättigungsmagnetisierung von  $0,9\text{ T}$ . Dies lässt sich wohl auf die Bildung der nicht ferromagnetischen  $\text{Co}_3\text{B}$ -Phase zurückführen. Die ebenfalls bei  $425^\circ\text{C}$  angelassene FeCoBSi-Schicht besitzt mit  $1,8\text{ mT}$  ebenfalls ein größeres Koerzitivfeld. Die Sättigungsmagnetisierung liegt hingegen mit  $1,7\text{ T}$  auf dem Niveau der ungetemperten Schicht (Abb. 3). Durch die Temperbehandlung bei Temperaturen über  $330^\circ\text{C}$  verändern sich die Struktur und die magnetischen Eigenschaften der amorphen Schichten.

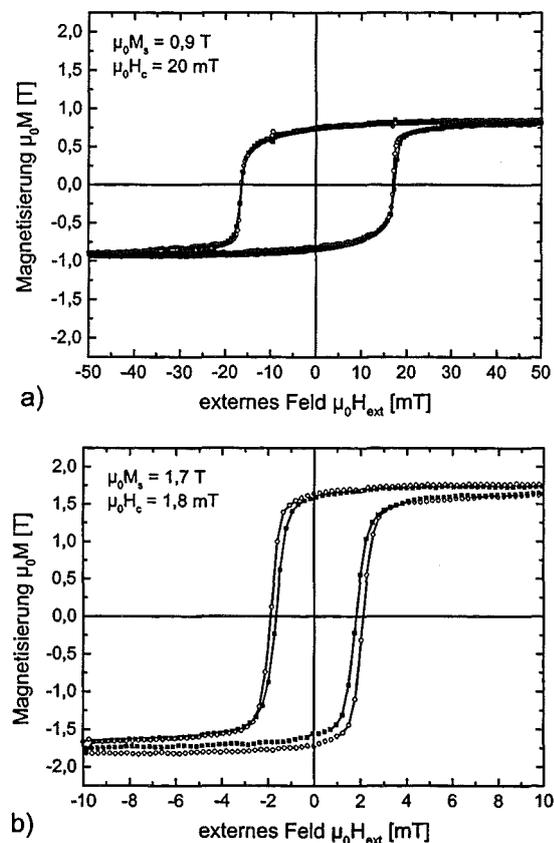


Abb. 8: Magnetisierung innerhalb der Schichtebene einer jeweils bei  $425^\circ\text{C}$  getemperten CoB-Schicht (a) und FeCoBSi-Schicht (b).

### 3.2 Nanokristalline Schichten

Die Herstellung von nanokristallinen ferromagnetischen Schichten ist komplexer. Diese Schichtsysteme wie z.B. auch das hier betrachtete FeTaN-System werden zunächst amorph abgeschieden. Erst durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei Temperaturen von  $400$  bis  $600^\circ\text{C}$  bildet sich ein nanokristallines Gefüge aus [5-7]. Außerdem werden durch den Temper-

prozess Eigenspannungen, die wie in Abbildung 2 dargestellt das magnetische Verhalten der Schichten stark beeinflussen, abgebaut. Die Abscheidung der FeTaN-Schichten erfolgte reaktiv in Argon/ Stickstoff-Atmosphäre bis zu einer Gaszusammensetzung von 10 Vol.-% Stickstoff. In Abbildung 9 ist der Verlauf der Magnetisierung einer mit 2 Vol.-% Stickstoff gesputterten zunächst ungetemperten und anschließend bei 510°C eine Stunde lang getemperten FeTaN-Schicht dargestellt.

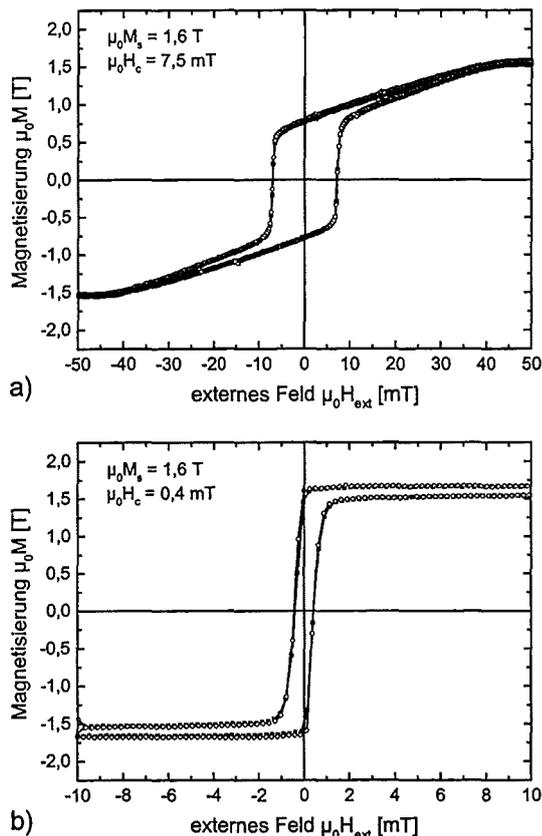


Abb. 9: Magnetisierung innerhalb der Schichtebene einer ungetemperten (a) und anschließend bei 510°C getemperten (b) FeTaN-Schicht.

Durch die Wärmebehandlung wurde die Sättigungsmagnetisierung der Schicht von etwa 1,6 T nicht geändert, die Koerzitivfeldstärke verringerte sich jedoch deutlich von 7,5 mT auf 0,4 mT. FeTaN-Schichten erreichen im Vergleich zu den amorphen Schichten höhere spezifische elektrische Widerstände von bis zu 3,0  $\mu\Omega\text{m}$ . Durch den zweistufigen Herstellungsprozess ergeben sich allerdings noch einige Probleme, mit der in diesem Bericht nicht behandelten Temperung der Schichten im Magnetfeld. Gegenüber den amorphen Schichten besitzen sie allerdings den entscheidenden Vorteil, das sie auch für Prozesstemperaturen von über 500°C ohne eine Beein-

trächtigung der weichmagnetischen Eigenschaften geeignet sind.

## 5. Diskussion und Ausblick

Wie die präsentierten Ergebnisse belegen konnten ferromagnetische Schichten mit Grenzfrequenzen der Permeabilität im GHz-Bereich hergestellt werden. Von den beiden untersuchten amorphen Schichtsystemen eignen sich besonders die optimierten FeCoBSi-Schichten, mit Resonanzfrequenzen von bis zu 2,3 GHz und Permeabilitäten von 500 für die Realisierung von Mikroinduktoren. Der beschriebene limitierende Einfluss der Schichtdicke muss durch den Aufbau von Viellagensystemen mit isolierenden  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschichten unterdrückt werden. Infolge der magnetischen Anisotropie der Schichten, die allerdings zum Erreichen hoher Grenzfrequenzen erforderlich ist, muss auch ein entsprechend anisotropes Induktordesign Verwendung finden. Mittels FEM-Simulationen konnte ein leistungsfähiges sogenanntes I-Induktordesign erarbeitet werden [14]. Mit der Umsetzung dieses Designs in Testdemonstratoren konnte bereits begonnen werden. Dazu werden die amorphen ferromagnetischen und isolierenden Schichten auf bereits vorprozessierte Leiterbahnen abgeschieden und dann mittels Ionenstrahlätzen strukturiert. Für eine neue Generation von integrierten HF-Mikrobauteilen müssen die ferromagnetischen Schichten hin zu noch höheren Resonanzfrequenzen (3-4 GHz) weiterentwickelt werden. Hierfür bieten sich gerade auch die vorgestellten nanokristallinen Schichtsysteme an, da sie wegen ihrer hervorragenden thermischen Stabilität noch ein besonders großes Entwicklungspotential besitzen.

## 6. Danksagung

Die Autoren danken allen am MALVE-Teilprojekt A beteiligten Kolleginnen und Kollegen der HGF-Zentren und besonders auch Herrn A. Schüppen von der Firma TEMIC Semiconductors für die gute Zusammenarbeit. Dank gilt ebenfalls Frau D. Szabo vom Institut für Materialforschung III für die durchgeführten SQUID-Messungen, sowie Herrn A. Skokan und Herrn E. Nold für die chemische Charakterisierung. Besonderen Dank gilt weiterhin Herrn S. Zils und Herrn R. d. Rodriguez für die technische Unterstützung bei der Herstellung und Charakterisierung der Schichten.

## Literatur

- [1] McCurrie, R.A., "Ferromagnetic Materials: Structure and Properties", Academic Press Limited, London, 1994, 123-188.

- [2] Dash, J. *et al.*, "Study of magnetization and crystallization in sputter deposited LiZn ferrite thin films", J. Appl. Phys., 86 (6), 1999, 3303-3311.
- [3] Klemmer, T.J. *et al.*, "Ultrahigh frequency permeability of sputtered Fe-Co-B thin films", J. Appl. Phys., 87 (2), 2000, 830-833.
- [4] Chen, L.H. *et al.*, "Soft-magnetic properties of Fe-Co-B thin films for ultra-high-frequency applications", J. Appl. Phys., 87 (9), 2000, 5858-5860.
- [5] Yamaguchi, M. *et al.*, "Microfabrication and characteristics of magnetic thin-film inductors in the ultrahigh frequency region", J. Appl. Phys. 85 (11), 1999, 7919-7922.
- [6] Huijbregtse, J. *et al.*, "High-frequency permeability of soft-magnetic Fe-Hf-O films with high resistivity", J. Appl. Phys. 83 (3), 1998, 1569-1574.
- [7] Jin, S. *et al.*, "High frequency properties of Fe-Cr-Ta-N soft magnetic films", Appl. Phys. Lett. 70 (23), 1997, 3161-3163.
- [8] Kneller, E., "Ferromagnetismus", Springer Verlag, Berlin, 1962, 206-213, 601-612 und 639-648.
- [9] Senda, M., Ishii, O., "Permeability measurement in the GHz range for soft-magnetic film using the M/C/M inductance-line", IEEE Trans. Magn. 31 (2), 1995, 960-965.
- [10] Seemann K., Fergen, I., von der Weth, A., "Einführung in die Entwicklung hochfrequenztauglicher magnetischer Schichten für Mikroinduktoren", Beitrag in diesem MALVE-Statusband, 2000.
- [11] Yamaguchi, M., Yabukami, S., Arai, K.I., "Development of multilayer planar flux sensing coil and its application to 1 MHz-3.5 GHz thin film permeance meter", Sensors Actuators A 81, 2000, 212-215.
- [12] Fang, C.C. *et al.*, "Stress and microstructure of sputter-deposited thin films: Molecular dynamics simulations and experiment", J. Vac. Sci. Technol. B 11 (6), 1993, 2947-2952.
- [13] Jiles, D., "Introduction to magnetism and magnetic materials", Chapman & Hall, London, 1991, 305-309.
- [14] Von der Weth, A., Aktaa, J., "Modellierung und Design von Hochfrequenz-Mikroinduktoren für den GHz-Bereich", Beitrag in diesem MALVE-Statusband, 2000.

# Schichtentwicklung von Permalloy-NiO-Exchange-Bias Schichten, hergestellt mit Ionenstrahl-Sputtern

J. Wingbermhühle, D.E. Bürgler, B. Kuanr, P. Grünberg  
Institut für Festkörperforschung Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich

Im Rahmen des Projektes "Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile: Teilprojekt A: Mikroinduktoren", wurde das Materialsystem Permalloy-NiO untersucht. Dieses System zeigt den sogenannten "Exchange-Bias"-Effekt, der eine unidirektionale Anisotropie induziert. Es wurden verschiedene Schichtdicken hergestellt. Mit Hilfe des MOKE-Effektes wurden die Hysteresekurven gemessen. Mittels eines Netzwerkanalysators wurde die ferromagnetische Resonanzfrequenz dieser Exchange-Bias Schichten bestimmt. Es zeigte sich, dass eine Frequenz von 1.6 GHz erreicht werden kann.

## I. EINLEITUNG

Für Hochfrequenzanwendungen, beispielsweise in Handys oder anderen technischen Geräten, sind hochpermeable Empfänger unerlässlich. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, kleine kompakte Mikroinduktoren zu bauen, die eine geringe Leistungsaufnahme bei ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen.

## II. EXPERIMENTELLE METHODEN

Die Schichten wurden mit Hilfe einer Ionenstrahl-Sputteranlage hergestellt.

In Abbildung 1 ist eine Prinzipzeichnung der

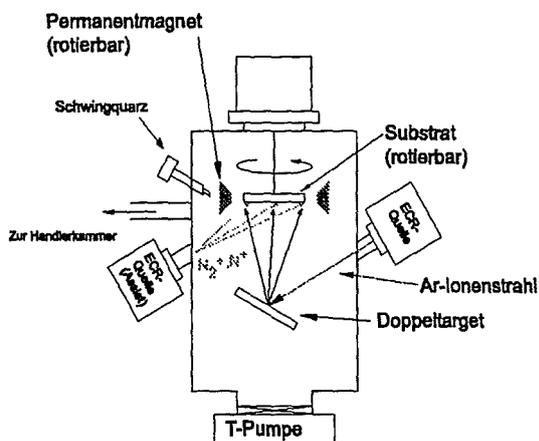


Abbildung 1. Ionenstrahl-Sputteranlage, die zur Schichterstellung verwendet worden ist.

Ionenstrahl-Sputteranlage gezeigt. Eine ECR-Quelle (Electron-Cyclotron-Resonance) dient in diesem Fall zur Erzeugung von Mikrowellen, die in den Plasmabereich eingekoppelt werden. Die Bedingung für die Elektron-Zyklotron-Resonanz ist erfüllt, wenn die  $\vec{E}$ -Feldkomponente der Mikrowelle senkrecht zur den magnetischen Feldlinien eines angelegten Magnetfeldes steht und die Larmorfrequenz der Elektronen gleich der Mikrowellenfrequenz ist. In diesem Fall werden die Elektronen auf

einen spiralförmigen Weg um die Magnetfeldlinien bewegt, synchronisiert mit der Mikrowelle. Dadurch findet eine konstante Beschleunigung der Elektronen statt. Bei einer Mikrowellenfrequenz von 2.46 GHz benötigt man dafür ein Magnetfeld der Stärke 87.5 mT. Auf diese Weise bildet sich dann ein torusförmiger Bereich aus, in dem sich ein Plasma aufbauen kann. Die Dichte der Plasmaionen ist im Vergleich zu anderen Ionensystemen sehr hoch (typisch  $10^{10}$ – $10^{12}/\text{cm}^3$ ).

Die Vorteile der ECR-Quelle sind u.a. die Vermeidung von störanfälligen Filamenten und die Trennung von Plasmaerzeugung und Target, wodurch es möglich ist, die einzelnen Parameter, wie beispielsweise Beam-Spannung oder Beam-Strom besser zu kontrollieren und unabhängig voneinander einzustellen. Weiterhin sind die verwendeten Sputterraten um den Faktor 10 kleiner als im Falle des Magnetronsputterns, so dass es möglich ist, ultradünne magnetische Schichten herzustellen.

Der erzeugte Plasmastrahl wird auf ein Target gelenkt. Hierbei handelt es sich genauer gesagt um ein Doppeltarget. Durch Rotation um  $180^\circ$  besteht die Möglichkeit, ein weiteres Material zu sputtern. Die aus dem Target herausgeschlagenen Atome lagern sich dann auf dem Substrat an (vergl. Abb.1). Es besteht weiterhin die Möglichkeit, das Substrat zu rotieren. Dies dient vor allem zur homogenen Schichterstellung über die ganze Fläche der Probe mit einem maximalen Durchmesser von 4-Zoll. Ausserdem kann während der Deposition ein Magnetfeld in der Substratebene angelegt werden. Die Stärke dieses Magnetfeldes beträgt 55 Oe. Zur Kontrolle der Sputterrate dient ein Schwingquarz. Zur Charakterisierung dienen Ummagnetisierungsexperimente, bei denen zum Nachweis der Magnetisierungsrichtung der Magnetooptische Kerreffekt (MOKE) verwendet wird. Ferner kommen Hochfrequenzmessungen mit einem Netzwerkanalysator zum Einsatz.

Bei MOKE wird die Polarisationsenebene eines linear-polarisierten Lichtstrahles bei Reflexion an einem magnetischen Material gedreht. Als Folge ist der vorher linear-polarisierte Lichtstrahl nun i.a. elliptisch polarisiert. Durch Ausrichtung eines Analysators fast in Auslöschung nach Reflexion kann man die Drehung der Polarisation messen. Die Kerr-

Drehung ist proportional zur Magnetisierung der Probe. Es existieren allgemein drei verschiedene Geometrien für den Kerreffekt, die sich je nach dem Winkel zwischen Einfallsebene, Polarisierung und Magnetisierung in den longitudinalen, transversalen und polaren Kerreffekt aufspalten lassen. Für weitere Details siehe [1].

MOKE bietet den Vorteil der Oberflächensensitivität. Die Eindringtiefe des Laserlichtes beträgt etwa 20 nm. Weiterhin liefert diese Untersuchungsmethode eine schnell zugängliche Messung der Hysteresekurven ohne Vorbehandlung der Proben. Mittels eines Permeameters, das im Forschungszentrum Karlsruhe zur Verfügung steht, können Messungen bis zu einer Frequenz von 3.8 GHz durchgeführt werden. Ein Problem stellt die Kalibrierung dar. Der Netzwerkanalysator dieses Messplatzes bietet jedoch die Möglichkeit, eine Kalibrierung ohne Verwendung des "Open", "Short" und "Load"-Mechanismus durchzuführen. Für weitere Details siehe Ref. [2].

Am Forschungszentrum in Jülich wird eine andere Messmethode zur Ermittlung der FMR-Frequenz verwendet. Es handelt sich hierbei um die sog. "Corbino"-Geometrie [3,4]. Die Probe wird in diesem Fall als Kurzschluss des Hochfrequenzkabels benutzt. Die elektro-magnetische HF-Welle tritt in das magnetische Material ein und wird wieder reflektiert. Der Strom fließt in diesem Fall in der Probenebene, dadurch wird erreicht, dass das  $h_{rf}$ -Feld in jedem Punkt der Probe tangential anliegt. Die reflektierte Intensität zeigt bei der FMR-Frequenz ein Minimum.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, mittels einer in Jülich gebauten Stripline dünne magnetische Schichten zu vermessen. Hierbei handelt es sich um einen  $5\text{ cm} \times 1.3\text{ cm}$  Kupferstreifen, der in der Dimension so gefertigt ist, dass er einen Widerstand von  $50\ \Omega$  liefert. Die Probe wird auf die Stripline gelegt, so dass das Hochfrequenzfeld senkrecht zur leichten Achse der Magnetisierung steht. Dies hat den Vorteil, dass die Probe gedreht werden kann. Leider ist die Dimensionierung der Stripline nicht ganz exakt; dadurch entstehen in dem Hochfrequenzspektrum unbeabsichtigte Absorptionlinien bei einer Frequenz von 1.4 GHz, so dass eine Messung der Hochfrequenzeigenschaften mittels der Stripline keine verlässlichen Resultate liefert.

### III. SCHICHTHERSTELLUNG

Zur Herstellung der Exchange-Bias-Schichten wird, wie erwähnt, eine Ionenstrahl-Sputteranlage verwendet. Es werden jeweils Si(100)-Substrate mit einer Abmessung von  $5 \times 5\text{ mm}$  verwendet. Auf den Si-Substraten wird, abhängig vom jeweiligen Schichtsystem zuerst Permalloy ( $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ , Py) oder zuerst NiO aufgesput-

tert. Bei den Exchange-Bias-Schichten wird die NiO-Schichtdicke auf  $2500\ \text{\AA}$  konstant gehalten, während die Py-Schichtdicke variiert wird. Als Abdeckung kommt in einigen Fällen Cu ( $50\ \text{\AA}$ ) bzw. NiO ( $50\ \text{\AA}$ ) zum Einsatz. Alle Schichten werden bei Raumtemperatur aufgesputtert. Während der Herstellung der NiO/Py-Schichten wird ein Magnetfeld mit einer Stärke von 55 Oe in Schichtebene angelegt.

## IV. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

### A. Exchange-Bias

Zum besseren Verständnis des Exchange-Bias Effektes dient die Abbildung 2

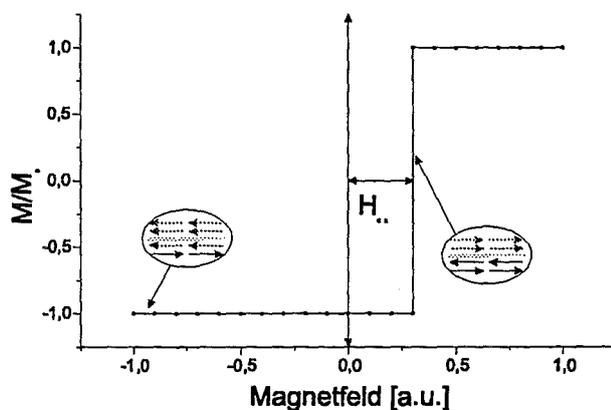


Abbildung 2. Exchange-Bias-Modell

In diesem Fall wird ein Ferromagnet (in unserem Fall Py, rote Pfeile) über einem Antiferromagnet (in unserem Fall NiO, blaue Pfeile) deponiert. Als Folge der direkten Austauschwechselwirkung zwischen dem Ferromagneten (FM) und dem Antiferromagneten (AFM) entsteht an der AFM-FM-Grenzfläche ein effektives Austauschfeld, welches dafür sorgt, dass die Hystereseschleife des FM entlang der Magnetfeldachse verschoben wird.

Bei einem starken negativen (nach links gerichteten) Magnetfeld ist der Ferromagnet parallel zum B-Feld ausgerichtet. Wird das Magnetfeld nun verkleinert, so bleibt die Ausrichtung erhalten. Es entsteht an der Grenzfläche AFM-FM ein zusätzliches Feld, das in diesem Fall (siehe Abbildung 2) nach links gerichtet ist. Bei Umkehrung der Magnetfeldrichtung sorgt dieses Exchange-Feld dafür, dass der Ferromagnet weiterhin nach links ausgerichtet ist. Erst, wenn das äussere Magnetfeld stark genug ist, um die Austauschkopplung aufzubrechen, wird der Ferromagnet ummagnetisiert, und die Magnetisierung springt zu ihrem Maximalwert.

Das Feld, welches man für die Ummagnetisierung des Ferromagneten benötigt, wird allgemein als Exchange-Bias-Feld bezeichnet. Da in diesem

Fall nur die direkte Kopplung zwischen dem Antiferromagneten und dem Ferromagneten die Verschiebung der Hysteresekurve verursacht, ist leicht zu erklären, dass der Exchange-Bias-Effekt im wesentlichen ein Grenzflächeneffekt ist. Je dicker die ferromagnetische Schicht, desto kleiner ist das Exchange-Bias Feld [5].

$$H_E = \frac{J_{int}}{M_{FM} \cdot t_{FM}}$$

Hierbei bedeutet  $J_{int}$  die Grenzflächenkopplung,  $M_{FM}$  die Magnetisierung und  $t_{FM}$  die Dicke der ferromagnetischen Schicht.

Weiterhin muss die Bedingung erfüllt sein, dass die effektive Anisotropie ( $K_{AFM} \cdot t_{AFM}$ ) des Antiferromagneten grösser als die Grenzflächenkopplung  $J_{int}$  ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, dann wird ein Teil der Spins des Antiferromagneten infolge der Grenzflächenkopplung beim Ummagnetisieren des Ferromagneten mitgedreht. Als Folge beobachtet man eine stärkere Hysterese, weil die Spins des Antiferromagneten als zusätzliche Pinningzentren dienen und das Koerzitivfeld erhöhen.

Die so erzeugte Exchange-Anisotropie hat die Eigenschaft einer unidirektionalen Anisotropie. Das heisst, wenn man die Probe um  $180^\circ$  im Magnetfeld dreht, dann verschiebt sich die Hysteresekurve in Abbildung 2 in die andere Richtung. Weiterhin existiert eine grössere Temperaturstabilität. Die unidirektionale Anisotropie bleibt im wesentlichen als Funktion der Temperatur so lange erhalten, bis der Antiferromagnet paramagnetisch wird. Das geschieht bei der Néel-Temperatur. Diese liegt beim NiO bei ca.  $250^\circ\text{C}$ . Es existiert daher eine gute Stabilität des Exchange-Bias-Systems unterhalb von  $250^\circ\text{C}$ .

## B. Ferromagnetische Resonanz

Die Ferromagnetische Resonanz bildet die Grundlage für die Messung der frequenzabhängigen Permeabilität. In einem magnetischen Material präzedieren die Spins um die Richtung eines angelegten Magnetfeldes. Ohne Dämpfung würde sich eine immerwährende Präzession einstellen. Infolge der Dämpfung gehorchen die Spins der Landau-Litschitz-Gleichung

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma \cdot M \times H_A - \frac{\gamma \cdot \alpha}{M_S} \cdot [M \times (M \times H_A)] \quad (1)$$

Hierbei bedeuten  $\gamma$  der gyromagnetische Faktor,  $\alpha$  der Dämpfungsparameter,  $M$  die Magnetisierung der Probe,  $M_S$  die Sättigungsmagnetisierung und  $H_A$  das effektive Anisotropiefeld. Dieses setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen:

- magnetokristallines Anisotropiefeld: Infolge der Gitterstruktur der Materialien ergeben sich durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung Kristallachsen mit leichter bzw. schwerer Magnetisierungsrichtung. Für Filme, die in einem äusseren Magnetfeld deponiert werden, ergibt sich eine uniaxiale Anisotropie in der Filmebene.
- Aufgrund der Grenzfläche zwischen dem Antiferromagneten und dem Ferromagneten ergibt sich die zuvor besprochene Austausch-anisotropie, die unidirektional ist.
- Induziert man in der magnetischen Schicht Spannungen, so resultiert dies in eine weitere Anisotropie die sogenannte magnetoelastische Anisotropie.

Löst man die Gleichung (1), so ergibt sich im allgemeinen eine komplexe Lösung, die man in einen Real- und Imaginärteil aufspalten kann. Der Imaginärteil der Permeabilität, der ein Mass für die Absorption ist, hat an der Stelle der Ferromagnetischen Resonanz sein Maximum, während der Realteil dort seinen Nulldurchgang hat. Die Form der Kurve hängt entscheidend vom Dämpfungsparameter  $\alpha$  ab. Bei kleiner Dämpfung ist die Linienform scharf, während sich bei grosser Dämpfung eine breite Kurve ergibt.

Zur Herleitung der Ferromagnetischen Resonanzfrequenz benutzt man im allgemeinen Fall den Ansatz für die Freie Energie [6]

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & -M \cdot H \sin \theta \cdot \cos(\beta - \phi) \\ & + (K_U - 2\pi M^2) \sin^2 \theta \\ & + \frac{M \cdot H_K}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \phi - M \cdot H_{ex} \sin \theta \cos \phi \end{aligned}$$

$\theta$  ist der Winkel zwischen der Filmnormale und der Magnetisierung,  $\phi$  gibt den Winkel zwischen der leichten Achse und der Magnetisierung an. Weiterhin bedeutet  $K_U$  die senkrechte Anisotropie,  $H_K$  gibt die in-plane Anisotropie,  $H_{ex}$  das Exchange-Feld,  $H$  das äussere Feld und  $M$  die Magnetisierung der Schicht an.

Unter Vernachlässigung der senkrechten Anisotropie  $K_U$  ergibt sich dann als Lösung die folgende Gleichung:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (H + H_{ex} + H_K) \cdot (4\pi M_S + H + H_{ex} + H_K), \quad (2)$$

wobei  $H_K$  das uniaxiale Anisotropiefeld in Schichtebene und  $H_{ex}$  das Austauschfeld bedeutet. Ohne äusseres Magnetfeld ( $H = 0$ ) reduziert sich Gleichung (2) auf die Form:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (H_{ex} + H_K) \cdot (4\pi M_S + H_{ex} + H_K) \quad (3)$$

## V. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### A. MOKE-Messungen

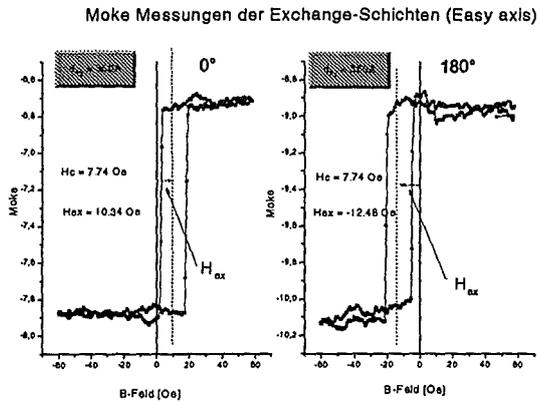


Abbildung 3. Repräsentative MOKE-Kurve

In Abbildung 3 ist eine repräsentative MOKE-Kurve eines Exchange-Bias Schichtsystems aus Permalloy/NiO zu sehen. Hier ist sowohl eine Verschiebung der Hysterese, wenn man die Probe um  $180^\circ$  dreht, als auch eine für Permalloy ungewöhnlich grosse Hysterese zu sehen. Die Verbreiterung der Hysterese deutet auf den Einfluss des NiO auf das Permalloy bezüglich der magnetischen Eigenschaften hin. Infolge der Grenzflächenkopplung zwischen dem NiO und dem Permalloy existieren auch Bereiche, die als Pinningzentren für das Permalloy dienen und daher eine Verbreiterung der Hysterese bewirken. Die Verschiebung der Hysterese-Kurve in die andere Richtung bestätigt den unidirektionalen Charakter des Exchange-Bias Effektes. Trägt man das Exchange-Bias-Feld  $H_{ex}$  über die Permalloy-Schichtdicke auf, wie in Abbildung 4, so ergibt sich der theoretisch zu erwartenden Zusammenhang, dass das Exchange-Bias-Feld mit zunehmender Permalloy-Schichtdicke abnimmt.

Allerdings gestaltet sich die Ermittlung des exakten Wertes für das Exchange-Bias-Feld als sehr schwierig. Dies ist auch an den Fehlerbalken zu sehen, die durch mehrmaliges Messen der gleichen Probe mit unterschiedlichen Werten für  $H_{ex}$  herrühren. Wie aus Gleichung (3) zu erkennen ist, erreicht man eine Erhöhung der Ferromagnetischen Resonanzfrequenz, wenn das Exchange-Bias-Feld vergrößert wird. Zu diesem Zweck wird die Herstellung von Multilagenn aus alternierenden Py- und NiO-Schichten angestrebt. Dadurch ist es möglich, grössere Austauschfelder zu erreichen, und gleichzeitig die Py-Menge, nun verteilt auf viele dünne Schichten, konstant zu halten.

Abbildung 5 illustriert diese Vermutung. Hier wurde die auf der X-Achse angegebene gesamte Py-Schichtdicke jeweils in eine Einfachschicht bzw.

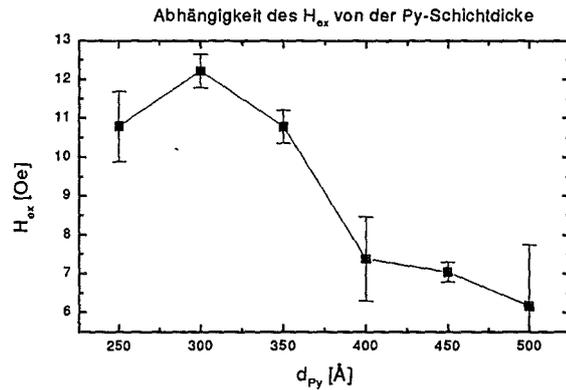


Abbildung 4. Abhängigkeit des  $H_{ex}$  von der Py-Schichtdicke

eine Doppellage und eine Vierfachlage aufgeteilt. In allen Proben beträgt die gesamte Schichtdicke des NiO einheitlich  $2500 \text{ \AA}$ . Die Abbildung beweist

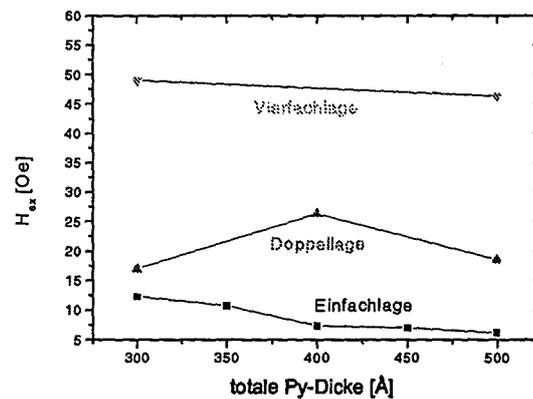


Abbildung 5. Abhängigkeit des  $H_{ex}$  von der Py-Schichtdicke für verschiedene Lagensysteme

sehr deutlich die aufgestellte Vermutung. Das Austauschfeld nimmt sukzessiv von der Einzellage über die Doppellage bis hin zur Vierfachlage zu. Bei  $300 \text{ \AA}$  ist das Austauschfeld für die Vierfachlage fast viermal so gross wie bei der Einzellage.

Die physikalische Begründung ist darin zu finden, dass das Austauschfeld im wesentlichen nur von der Anzahl der Grenzflächen zwischen AFM und FM abhängt. Die Anzahl der Grenzflächen wird sukzessiv von der Einzellage bis zu der Vierfachlage erhöht. Damit einhergehend steigt auch das Austauschfeld an.

## VI. FMR-MESSUNGEN

### A. Messungen mit dem Permeameter

Zur Darstellung der FMR-Messungen ist in Abbildung 6 ein repräsentatives Spektrum einer

Exchange-Bias-Schichtung mit einer Py-Dicke von 300 Å dargestellt.  $\mu''$  gibt den Imaginärteil der Permeabilität an, der für

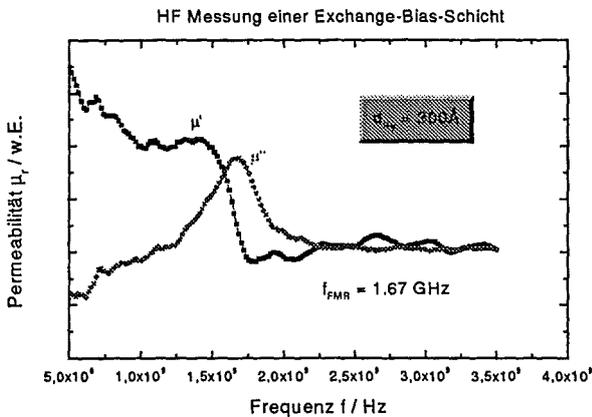


Abbildung 6. HF-Spektrum

den Absorptionsteil des Signals steht. Man erkennt deutlich eine Resonanz bei 1.67 GHz, die die Ferromagnetische Resonanzfrequenz angibt. Bei den Messungen ergab sich eine wichtige Eigenschaft der Schichtungen, die anhand der Abbildung 7 verdeutlicht werden soll: In diesem

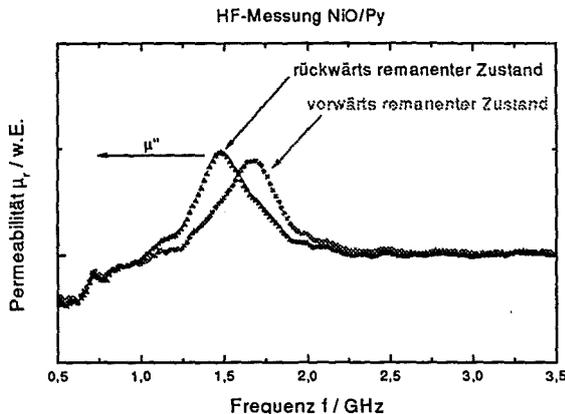


Abbildung 7. HF-Spektrum

Spektrum sind zwei Messungen dargestellt. Die erste Messung, die mit "vorwärts remanenter Zustand" bezeichnet ist, entstand, nachdem an das NiO/Py-Schichtsystem ein Magnetfeld in Richtung des Exchange-Bias-Feldes angelegt worden ist und dann wieder entfernt wurde. Die andere Kurve entstand nach der Anlegung des Magnetfeldes entgegen der Exchange-Bias-Feldrichtung. Man erkennt deutlich einen Unterschied bezüglich der Resonanzfrequenzen. Im Fall des "vorwärts remanenten" Zustandes ergibt sich eine grössere Resonanzfrequenz als im Fall des "rückwärts remanenten" Zustandes. Die Erklärung für diese Beobachtung ist folgende: Wenn das Magnetfeld in Richtung des Exchange-Bias-Feldes angelegt worden ist,

dann sind alle Domänen in Richtung dieses äusseren Magnetfeldes ausgerichtet. Dieser Zustand bleibt auch erhalten, wenn man das Magnetfeld entfernt, weil die Schicht sich in einem Eindomänenzustand befindet. Anders ist es, wenn man das äussere Magnetfeld entgegen der Exchange-Bias-Richtung anlegt und dann wieder entfernt. In diesem Fall schalten einige Domänen wieder in die Exchange-Richtung, vorzugsweise diejenigen an der Grenzfläche zwischen dem Antiferromagneten und dem Ferromagneten. Daher existieren zwei verschiedene um 180° gedrehte Domänen. Eine Richtung liegt parallel zur  $H_{ex}$ -Richtung, während die andere Domänensorte entgegen der  $H_{ex}$ -Richtung liegt. Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 7 erkennt man bei der Kurve des "rückwärts remanenten" Zustandes eine weitere Schulter, deren Maximum bei der gleichen Frequenz liegt, wie das Maximum der "vorwärts remanenten" Messung. Eine Anpassung der "rückwärts remanenten" Messung mit Hilfe von zwei Gaussfunktionen, wobei das Maximum der zweiten Gaussfunktion dem Maximum der "vorwärts remanenten" Kurve entspricht, ergibt ein Verhältnis von 3:1. Dies deutet darauf hin, dass die Anzahl der Domänen, die wieder in  $H_{ex}$ -Richtung schalten ungefähr 25% beträgt. Es stellt sich allerdings noch die Frage, warum der "rückwärts remanente" Zustand eine kleinere Frequenz besitzt, als der "vorwärts remanente" Zustand. Dies ist damit zu begründen, dass im ersten Fall das effektive Feld in Gleichung (3)  $H_{eff} = H_K + H_{ex}$  ist, während im zweiten Fall das Feld  $H_{eff} = H_K - H_{ex}$  beträgt. Daran erkennt man die Verkleinerung der Ferromagnetischen Frequenz für den "vorwärts" bzw. "rückwärts" remanenten Zustand.

Trägt man die Resonanzfrequenz über die Schichtdicke auf, so ergibt sich der in Abbildung 8 dargestellte Verlauf, der zeigt, dass die FMR-

Vergleich:  $f_{FMR}$  Theorie und Experiment

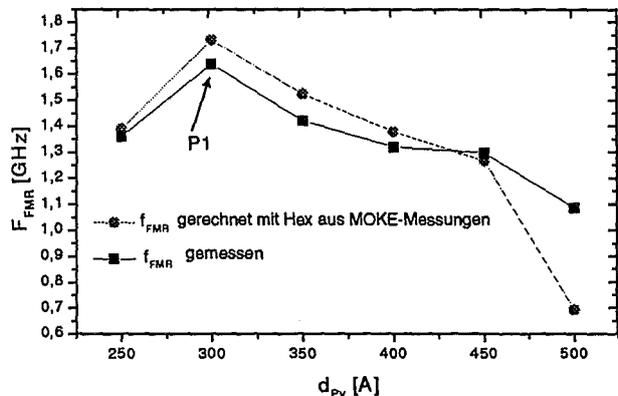


Abbildung 8. FMR gegenüber Py-Schichtdicke

Frequenz mit zunehmender Py-Schichtdicke abnimmt. Die Bezeichnung "P1" bedeutet in diesem Fall, dass die Resonanz des "vorwärts" reman-

ten Zustandes betrachtet worden ist. Weiterhin ist in diesem Bild der Vergleich mit den errechneten Werten für die FMR-Frequenz mittels der Formel (3) gezeigt. Man erkennt, dass die Werte der beiden Methoden gut übereinstimmen, obwohl MOKE eine statische Messung darstellt, während FMR eine dynamische Messung mit nur kleinen Auslenkungen der Magnetisierung ist [6].

Im weiteren Verlauf der Arbeiten sind Multilagen gemessen worden. Die FMR-Messungen dieser Multilagen lieferten keine verwertbaren Ergebnisse. Es kann sein, dass zwischen den magnetischen Schichten während des Sputterns eine leitende Verbindung aufgetreten ist, die dann den Einfluss des isolierenden NiO aufhebt. Allerdings müsste man dann noch eine Resonanz bei der Frequenz der totalen Einzellege erkennen, was nicht der Fall ist. Es sind diesbezüglich noch keine weiteren Messungen durchgeführt worden.

## B. Messungen mit der Corbino-Methode

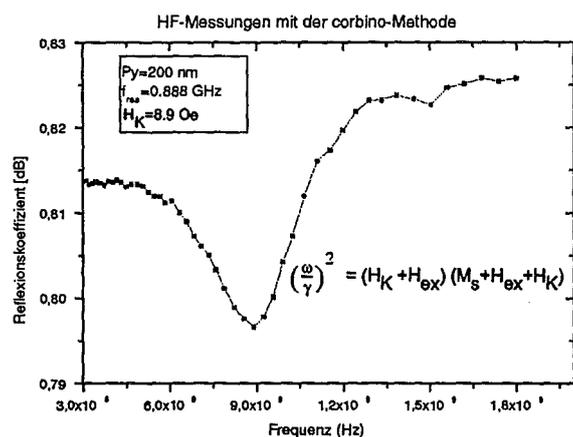


Abbildung 9. Spektrum mit der Corbino-Methode

Diese Methode hat besonders bei sehr dünnen Schichten Vorteile wegen der günstigen Ankopplung der Mikrowelle an die Probe.

Abbildung 9 zeigt das Spektrum einer Py-Schicht, das mit Hilfe der Corbino-Methode aufgenommen worden ist.

Man erkennt eine Resonanz bei 0,89 GHz. Da es sich bei dieser Schicht nur um Permalloy handelt, ist in Formel (3)  $H_{ex} = 0$  zu setzen. Es ergibt sich dann eine uniaxiale Anisotropiefeldstärke von  $H_K = 8,9$  Oe. Dieser Wert für die uniaxiale Anisotropie liegt innerhalb der Werte, die mit Hilfe der Moke-Messungen ermittelt worden sind.

Abbildung 10 zeigt eine Messung an einer Exchange-Bias-Schicht. Man erkennt an diesem Graphen, dass durch die Verwendung der Corbino-Methode eine bessere Empfindlichkeit erreicht werden kann, denn Messungen der gleichen Multilagen

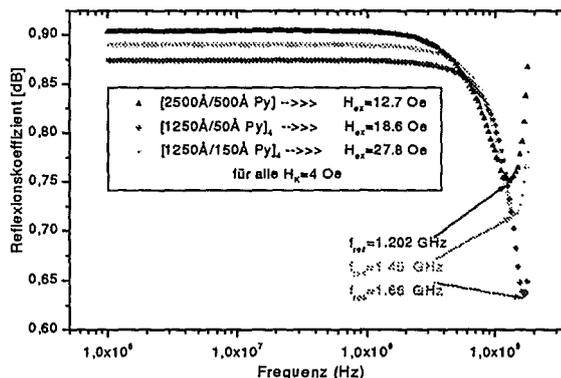


Abbildung 10. Exchange-Bias-Schicht mit der Corbino-Methode gemessen

mit dem Permeameter brachten keine auswertbaren Resultate. Zusätzlich sieht man in diesen Spektren nur eine geringe Absorption der reflektierten Intensität. Dies hat vor allem in der Polykristallinität der Proben seine Ursachen. Während man mit MBE hergestellte Schichten einkristallin aufwachsen kann, ist in der Ionenstrahl-Sputteranlage bisher nur polykristallines Wachstum festgestellt worden.

Trotz dieser Eigenschaften zeigen die untersuchten Proben eine Vergrößerung der Ferromagnetischen Resonanzfrequenz bei ansteigendem Austauschfeld. Die Werte für die Austauschfelder sind aus dem Diagramm in Abbildung 10 zu entnehmen. Bei der Berechnung der Austauschfelder mittels Formel (3) ist das äussere Feld gleich Null gesetzt worden. Zusätzlich ist die uniaxiale Anisotropiefeldstärke für alle Schichten gleich  $H_K = 4$  Oe gesetzt worden. Auch in diesem Fall stellt man Differenzen zwischen den Werten für  $H_{ex}$  fest, die man bei den FMR und MOKE-Messungen erhält. Dies ist ebenfalls auf den angesprochenen Unterschied der Messtechniken zurückzuführen [6].

## VII. ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Artikel ging es um das Materialsystem NiO/Permalloy. Mit Hilfe von MOKE-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass durch Vergrößerung des Verhältnisses NiO zu Permalloy auch das Austauschfeld vergrössert werden kann. Dieses Austauschfeld stellt einen zusätzlichen Beitrag zum effektiven Anisotropiefeld dar. Durch die Verwendung von Multilagen kann das Exchange-Feld bei gleichbleibender totaler Permalloydicke vergrössert werden.

Die Messungen der Ferromagnetischen Resonanzfrequenz wurde mit verschiedenen Messtechniken durchgeführt. Es zeigten sich Resonanzen im Bereich von 0,8 GHz bis 1,6 GHz. Im allgemeinen zeigt

te es sich, dass die FMR–Werte durch Erhöhung des Austauschfeldes vergrößert werden können. Der maximal erreichbare Wert liegt bei 1.67 GHz.

---

- [1] P. Bechthold, Magnetooptik, Ferienschulkurs Forschungszentrum Jülich, 1999
- [2] I.Fergen, Vortrag im gleichen Proceeding, Malve-Statuskollq, 2000
- [3] J.C. Booth S.M. Anlage, A broadband method for the measurement of the surface impedance of thin films at microwave frequencies, Rev.Sci.Instrum. 65(6) 2082–2090, 1994
- [4] A.Schwartz, S.M. Anlage, Determination of the magnetization scaling exponent for single  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  by broadband microwave surface impedance measurements, Phys. Rev. B, 61(2), R870–R873, 2000
- [5] J.Nogues, I.Schuller, Exchange bias JMMM 192, 203–232, 2000
- [6] R.D.McMichael, M.D.Stiles Ferromagnetic resonance studies of NiO-coupled thin films of  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , Phys. Rev. B., 58(13) 8605-8612, 1998



# Textur und Eigenspannungen in FeNi<sub>3</sub>- und FeCo - Schichten für Mikroinduktoren

S. Dieter, A. Pyzalla, W. Reimers

Hahn – Meitner – Institut, Glienicke Str. 100, D-14109 Berlin

## Zusammenfassung

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Bauteilen werden durch Textur- und Eigenspannungen wesentlich beeinflusst. Eine zerstörungsfreie Analyse der Textur und der Eigenspannungen in dünnen Schichten kann unter Verwendung von Beugungsmethoden durchgeführt werden. Hier wurden die Textur- und die Eigenspannungen in gesputterten FeCo-Einlagenschichten und FeNi<sub>3</sub>-Einlagenschichten mithilfe von Röntgenstrahlung ermittelt.

## 1. Einleitung

Der Einfluss der Textur und der Eigenspannungen auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Bauteilen ist bekannt.

Im Falle kleiner mikroelektronischer Bauteile sind die Textur und die Eigenspannungen in dünnen Schichten insbesondere hinsichtlich ihres Einflusses auf die magnetischen Eigenschaften von Interesse.

In diesem Zusammenhang sollen hier die Abhängigkeiten zwischen Textur, Eigenspannungen und den Parameter des Beschichtungsprozesses sowie des Koerzitivfeldes der Schichten untersucht werden.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Werkstoff und Sputterparameter

Die Permalloy- (FeNi<sub>3</sub>-) Einlagenschichten wurden im Forschungszentrum Jülich mit einer Leistung von ca. 110W hergestellt. Die Abscheiderate betrug dabei ca. 0,2nm/min, wodurch FeNi<sub>3</sub>-Einlagenschichtdicken von ca. 150nm auf Silizium (400)-Wafern abgeschieden wurden.

Die dünnen FeCo-Einlagenschichten wurden im Forschungszentrum Karlsruhe mithilfe der RF-Magnetronspaltertechnologie auf Silizium (400)-Wafern abgeschieden.

Die Sputterleistung wurde zwischen 100W und 300W, der Beschichtungsdruck zwischen  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar und  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar und Schichtdicken in dem Bereich von 0,53µm und 2µm variiert (siehe Tabelle 1).

Probe	RF-Leistung [W]	Beschichtungsdruck [mbar]	Schichtdicke [µm]
FC6Z7	100	$6 \cdot 10^{-3}$	0,61
FC6n4	100	$6 \cdot 10^{-3}$	1,00
FC6n5	100	$6 \cdot 10^{-3}$	2,00
FC6Z8	150	$6 \cdot 10^{-3}$	0,76
FeCo1	200	$4 \cdot 10^{-3}$	0,53
FeCo50_1a	200	$4 \cdot 10^{-3}$	0,61
FC6Z9	200	$6 \cdot 10^{-3}$	0,73
FeCo1a	200	$1 \cdot 10^{-2}$	0,71
FeCo50_2	200	$1 \cdot 10^{-2}$	0,74
FeCo50_3	200	$2 \cdot 10^{-2}$	0,74
FeCo1b	200	$2 \cdot 10^{-2}$	0,79
FC6Z10	250	$6 \cdot 10^{-3}$	0,70
FC6Z11	300	$6 \cdot 10^{-3}$	0,46

Tab. 1: Zusammenstellung der verwendeten FeCo-Schichten mit den zugehörigen Beschichtungsparametern

### 2.2 Eigenspannungs- und Texturanalysen

Die Eigenspannungs- und Texturanalysen wurden auf einem  $\Psi$ -Diffraktometer mithilfe von Cobalt-K $\alpha$ -Strahlung am HMI Berlin durchgeführt. Die Eigenspannungen wurden parallel zur Oberfläche der Schichten am FeNi<sub>3</sub> (311)- bzw. FeCo (211)-Reflex ermittelt und mit der  $\sin^2\Psi$ -Methode ausgewertet [1]. Die Textur wurde anhand der Reflexe(100), (111) und (311) des FeNi<sub>3</sub> bzw. (110), (200) und (211) des FeCo bestimmt.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Textur

Die Permalloy- (FeNi<sub>3</sub>-) Einlagenschichten weisen jeweils eine starke  $\langle 111 \rangle$ -Faser-Texturkompo-

nente auf. Die Linien in der inversen Polfigur deuten Isointensitätslinien an, wobei die durchgehende Linie die höchste Intensität repräsentiert.

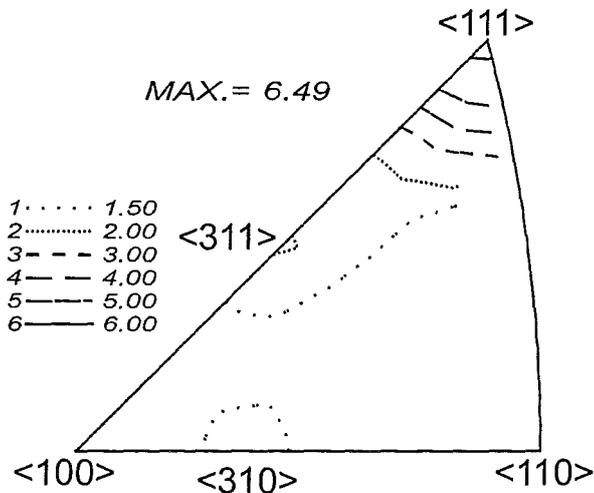


Abb. 2: Darstellung der inversen Polfigur für eine FeNi<sub>3</sub>-Einlagenschicht (Beschichtungsparameter: Leistung 110W, Abscheiderate 0,2nm/min, Schichtdicke 150nm)

In diesem Fall steht das Maximum von 6,49 für die <111> Richtung. Die anderen beiden ange deuteten Faser-Texturkomponenten weisen Intensitäten von ca. 2 auf. Auch bei anderen FeNi<sub>3</sub>-Schichten wurde eine stark ausgeprägte <111>- Fasertextur mit ange deuteten Nebenkompenten bestimmt.

Die Texturanalysen an den FeCo-Einlagenschichten zeigen eine starke <110>- , eine schwache <211>- bzw. <311>- und ebenfalls eine schwache <111>-Faser-Texturkomponente (Abb. 2).

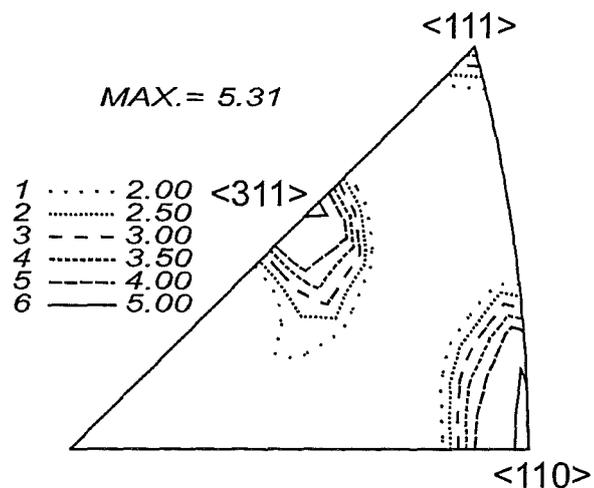


Abb. 2: Darstellung der inversen Polfigur für eine FeCo-Einlagenschicht (Beschichtungsparameter: Leistung 100W, Beschichtungsdruck 4\*10<sup>-3</sup>mbar, Schichtdicke 584nm)

Das Texturmaximum für die in Abbildung 2 gezeigte Schicht liegt bei 5,31 und es liegt für die <110>-Richtung vor. In diesem Fall ist die <311>-Faser-Texturkomponente stärker als die <111>-Faser-Texturkomponente. Diese Textur ist ähnlich der Textur gesputterter Eisen-Schichten [3]. Die Intensität der Faser-Texturkomponenten wird durch die Sputterparameter Beschichtungsdruck und RF-Sputterleistung beeinflusst. In Abbildung 3 wird die Abhängigkeit der <110>-Faser-Texturkomponente von dem Beschichtungsdruck während des Beschichtungsprozesses gezeigt.

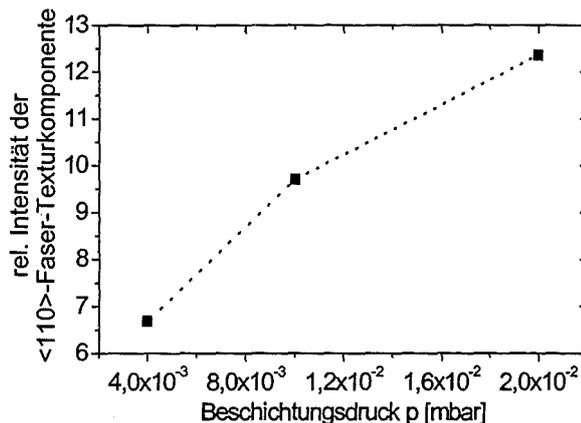


Abb. 3: Relative Intensität der <110> Faser-Texturkomponente in Abhängigkeit von dem Gasdruck während des Beschichtungsprozesses

Offensichtlich nimmt die Intensität der <110>-Faser-Texturkomponente mit zunehmendem Beschichtungsdruck zu. Das folgt aus der abnehmenden freien Weglänge der Sputterpartikel mit zunehmendem Beschichtungsdruck und der daher zunehmenden Wachstumszeit für die Schicht. Die Erhöhung der Intensität der <110>-Faser-Texturkomponente hat einen starken Einfluss auf das Koerzitivfeld der FeCo-Schichten (Abb. 4).

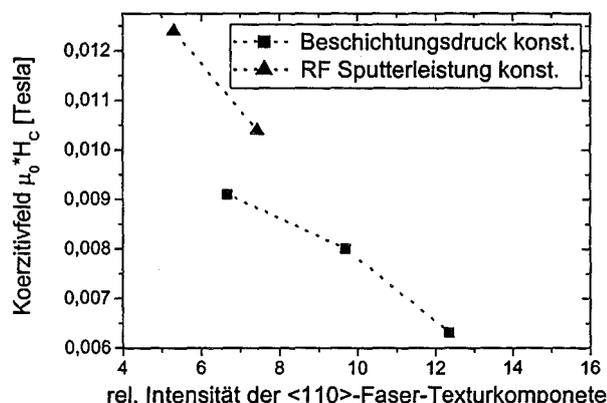


Abb. 4: Koerzitivfeld in Abhängigkeit von der rel. Intensität der <110>-Faser-Texturkomponente bei konstantem Beschichtungsdruck und konstanter RF-Sputterleistung

Eine Erhöhung der Intensität der <110>-Faser-Texturkomponente verringert das Koerzitivfeld erheblich und verbessert damit die magnetischen Eigenschaften der FeCo-Schicht. Das folgt aus den sehr guten magnetischen Eigenschaften der <110>-Richtung, im Vergleich zu den anderen kristallographischen Richtungen wie z.B. <111> oder <211>.

### 3.2 Eigenspannungen

In den Permalloy- (FeNi<sub>3</sub>-) Einlagenschichten wurden Druckeigenspannungen bestimmt. Dabei traten Eigenspannungen von -700MPa bis -890 MPa auf. Diese deutliche Abnahme der Druckeigenspannungen folgt aus einer 5nm dicken Kupfer-Einlagenschicht, die nur auf diese Permalloyeinlagenschicht aufgetragen wurde.

In allen FeCo-Schichten wurden Druckeigenspannungen in der Ebene parallel zur Oberfläche der Schichten ermittelt.

Die Höhe dieser Druckeigenspannungen hängt wesentlich vom Beschichtungsdruck (Abb. 5) und der RF-Sputterleistung (Abb. 6) während des Sputterprozesses ab.

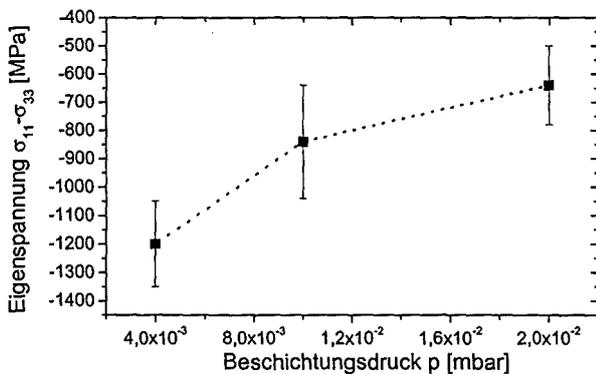


Abb. 5: Eigenspannungen in Abhängigkeit vom Beschichtungsdruck

Die zunehmenden Druckeigenspannungen mit abnehmendem Beschichtungsdruck können mithilfe der schon vorher dargestellten Erhöhung der freien Weglänge der Sputterpartikel erklärt werden. Hierbei nimmt die kinetische Energie der Sputterpartikel zu. Daraus folgt dann ein Anstieg der Eigenspannungen.

Die Druckeigenspannungen in den FeCo-Schichten steigen außerdem mit abnehmender RF-Sputterleistung (Abb. 6).

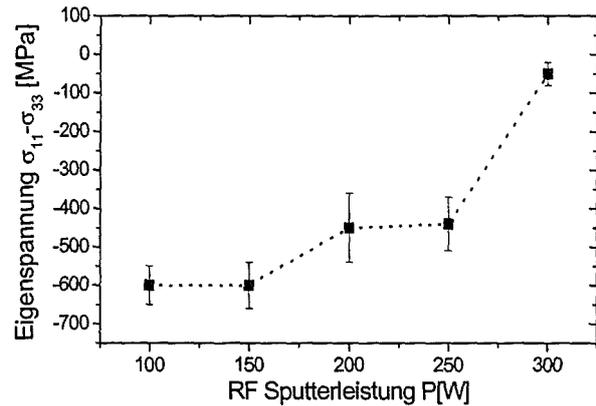


Abb. 6: Eigenspannungen in Abhängigkeit von der RF Sputterleistung

Ein weiterer Einflussfaktor neben dem Beschichtungsdruck und der RF-Sputterleistung auf die Eigenspannungen der FeCo-Einlagenschichten ist die Schichtdicke (Abb. 7).

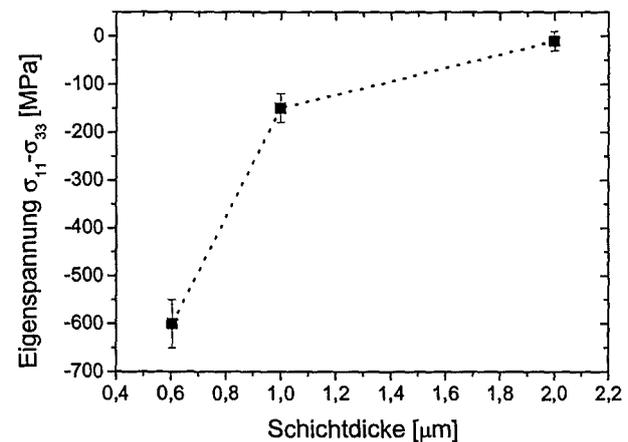


Abb. 7: Eigenspannungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Mit steigender Schichtdicke ist eine Abnahme der Druckeigenspannungen zu erkennen. Dieser Druckeigenspannungsgradient ist u. a. darauf zurückzuführen, dass die Eigenspannungsanalyse, integral über die gesamte Schichtdicke durchgeführt wurde.

Die höchsten Druckeigenspannungen sind dabei an der Kontaktstelle zwischen der FeCo-Schicht und dem Siliziumsubstrat zu beobachten.

Neben der Textur haben auch die Eigenspannungen einen Einfluss auf das Koerzitivfeld (Abb. 8).

Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, nimmt das Koerzitivfeld mit abnehmenden Druckeigenspannungen, sowohl für konstanten Beschich-

tungsdruck als auch für konstante RF-Sputterleistung, ab.

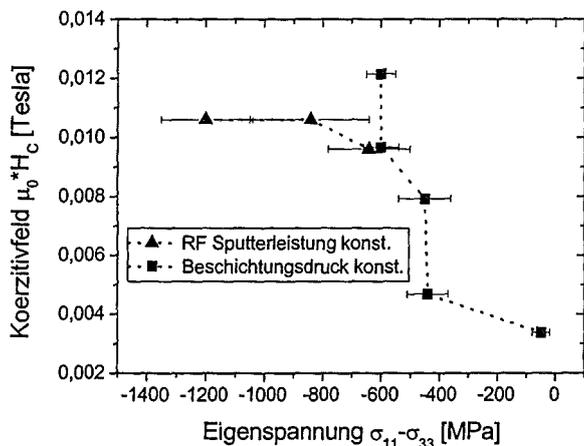


Abb.8: Koerzitivfeld in Abhängigkeit von den Druckeigenspannungen für konstanten Beschichtungsdruck und konstante RF-Sputterleistung

Diese Abhängigkeit zwischen den Eigenspannungen und dem Koerzitivfeld ist ein Effekt der Magnetostriktion. Ein ähnliches Verhalten des Koerzitivfeldes bei Veränderung des Eigenspannungszustandes ist für FeNi-Kristallite [2] bekannt.

#### 4. Zusammenfassung

Die FeNi<sub>3</sub>-Schichten zeigen jeweils eine stark ausgeprägte <111>-Faser-Textur mit sehr schwachen <310>- bzw. <311>-Nebenfaser-Texturkomponenten. Die Eigenspannungen liegen dabei mit ca. -700MPa bis ca. -900MPa immer im Druckeigenspannungsbereich.

FeCo-Einlagenschichten wurden mithilfe des RF-Magnetron-sputter-Verfahrens hergestellt. Die FeCo-Schichten zeigen alle eine starke <110>-, eine schwächere <211>- bzw. <311>- und selten eine schwache <111>-Faser-Texturkomponente. Die Intensität der <110>-Faser-Texturkomponente steigt mit zunehmendem Beschichtungsdruck und abnehmender RF-Sputterleistung.

Die Eigenspannungsanalysen zeigen, dass alle FeCo-Einlagenschichten Druckeigenspannungen beinhalten. Diese Druckeigenspannungen nehmen mit zunehmendem Gas-Druck, zunehmender RF-Sputterleistung und zunehmender Schichtdicke ab.

Das Koerzitivfeld hängt stark von Textur und Eigenspannung ab. Es nimmt mit zunehmender Intensität von <110>-Faser-Texturkomponente ab. Mit abnehmenden Druckeigenspannungen nimmt

auch das Koerzitivfeld in den FeCo-Einlagenschichten ab.

#### 5. Danksagung

Die Autoren möchten sich bei Herrn J. Wingbermhühle vom FZJ, Herrn Dr. K. Seemann und Herrn I. Fergen vom FZK für die Herstellung der Schichten und die Messung der Koerzitivfeldstärke sowie bei der Helmholtz-Gesellschaft für die Förderung dieser Untersuchung im Rahmen des Strategiefondsprojekts "Mikrosystemtechnik" bedanken.

#### 6. Literatur

- [1] Macherauch, E., Müller, P. : Z. angew. Physik 13 (1961), 55
- [2] Kneller, E., Schmelzer, G. : Die Koerzitivkraft von Nickel und Eisen-Nickel-Legierungen bei plastischer Verformung, Z. Metallkde. Bd. 51 H. 6 (1960), 342-349
- [3] Haga, Y., Nakmura, Y., Nittono, O. : Structures and Magnetic Properties of Fe/Co Multilayer Films Prepared by DC Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 29, No. 9 (1990), 1696-1700
- [4] Dieter, S., Pyzalla, A., Reimers, W. : Texture and Internal Stresses in FeCo-Layers for Microinductors, MicroMat 2000 eingereicht

# Mikrostruktur von weichmagnetischen Dünnschicht-Multilagern für Mikroinduktoren

N. Wanderka, P.-Schubert-Bischoff, M.-P. Macht

Hahn-Meitner-Institut Berlin / Abteilung. Werkstoffe

## Zusammenfassung

Mit Hilfe von Durchstrahlungs-elektronenmikroskopie und hochauflösender Elektronenmikroskopie an Querschnittsproben von  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  /  $\text{SiO}_2$ -Schichtstrukturen und  $\text{Co}_{85}\text{B}_{15}$ -Schichten auf Si-Substrat wurden Schichtaufbau und Mikrostruktur der Schichten untersucht. Dabei wurde unter anderem der Einfluß unterschiedlicher Herstellungsbedingungen auf den Schichtaufbau, die Rauigkeit der Grenzflächen und die Mikrostruktur geprüft. Die Dicke der Schichten wurde direkt gemessen und mit den aus den Präparationsbedingungen abgeleiteten Schichtdicken verglichen. Die FeCo Schichten bestehen in allen Fällen aus Säulenkristallen von 5-20 nm Dicke. Die  $\text{SiO}_2$  Zwischenschichten sind in allen Fällen amorph. Deutlichen Einflüsse der Herstellungsbedingungen auf die Gleichmäßigkeit und Morphologie der FeCo-Schichten und auf deren Oberflächenrauigkeit sind nicht erkennbar. Die CoB-Schichten bestehen je nach Herstellungsbedingungen aus Säulenkristallen oder aus Nanokristallen in amorpher Matrix oder möglicherweise vollständig aus Nanokristallen.

## 1. Einleitung

Als Kerne für Mikroinduktoren werden durch Sputterdeposition Dünnschichtstrukturen aus Multilagern von polykristallinem FeCo, NiFe, FeTaN und CoB, sowie amorphem CoB mit amorphem  $\text{SiO}_2$  Zwischenschichten hergestellt und bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften optimiert [1]. Dazu werden die Aufstäubparameter und die Dicke der Schichten und Zwischenschichten variiert. Als Substrate werden Si(100) mit und ohne Haftvermittlerschichten und oxidiertes Si verwendet. Während die Messung der magnetischen Eigenschaften, die Textur der polykristallinen Schichten und die Eigenspannungen integral für die gesamte Schicht bzw. das gesamte Schichtpaket bestimmt werden, erlaubt die elektronenmikroskopische Analyse von Querschnitten durch das Schichtpaket die direkte Abbildung der Schichtenstruktur und des Gefüges der polykristallinen Schichten. Um einzelne Schichten mit Dicken im nm-Bereich auflösen zu können muß mit Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) gearbeitet werden. Zusätzlich können bei geeigneter Probenpräparation auch Details der Mikrostruktur (z.B. Grenzflächen) in Hochauflösung abgebildet werden. Im folgenden werden die Ergebnisse der Analysen von  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{SiO}_2$  Multischichten und von CoB-Schichten vorgestellt.

## 2. Untersuchungsmethode

Für die Querschnittspräparation werden zwei Proben mit der Schichtseite gegeneinander geklebt und dieses Paket mit einer Drahtsäge genau senkrecht zur beschichteten Oberfläche in Scheiben geschnitten. Die einzelnen Scheiben werden auf einen Mo-Ring von 3 mm  $\varnothing$  aufgeklebt und dann mechanisch bis auf ca. 2  $\mu\text{m}$  Dicke abgeschliffen. Diese dünnen Plättchen werden in einer „Ionenmühle“ unter flachem Winkel mit Ar-Ionen von 3-5 kV abgesputtert und so bis auf Dicken von 30-100 nm gedünnt. Die Querschnittsproben wurden mit einem 120 kV (Phillips EM 400)- Transmissions-Elektronenmikroskop oder einem 300 kV Transmissions-Elektronenmikroskop (Phillips CM 30) analysiert. Einzelne Proben wurden auch im Hochauflösungsmodus abgebildet.

## 3. Ergebnisse

Die FeCo-Schichten sind in der Regel gleichmäßig dick (Abb. 1). Die aus den Herstellungsparametern abgeleitete Dicke stimmt bis auf ca. 10 % mit der aus TEM-Hellfeldabbildungen ermittelten wahren Dicke überein. Die  $\text{SiO}_2$  Schichten weisen teilweise größere Abweichungen auf (bei dünnen Schichten bis zu 50 %).

Bei der Präparation der Querschnittsproben kommt es vereinzelt zum Abreißen der Schichten

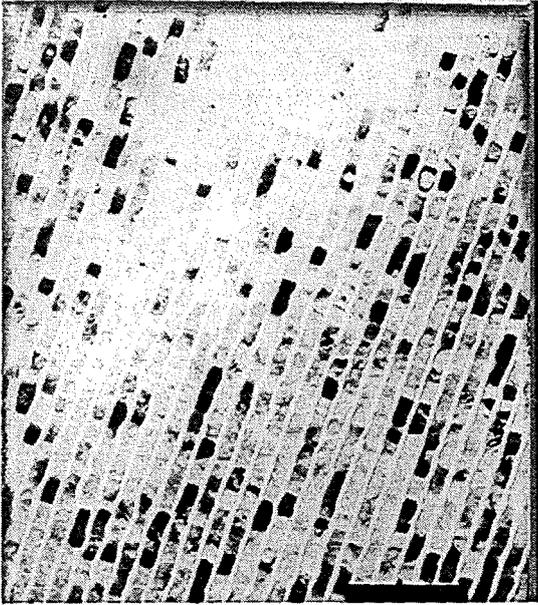


Abb. 1: Multischichtstruktur aus 48  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{SiO}_2$  Lagen auf Si Substrat mit Ti Haftvermittlerschicht. Die FeCo Schichten sind 10,3-11,3 nm dick (Soll: 10 nm), die  $\text{SiO}_2$  Schichten 2,2-3,2 nm dick. Die Unebenheit der Grenzflächen beträgt  $\pm 3$  nm.

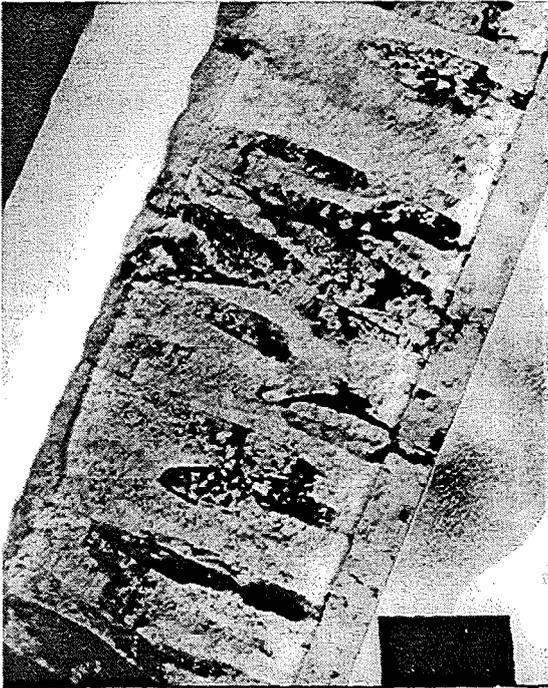


Abb. 2: Columnare Struktur der  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  Schichten. Ein Bereich aus einer 37 nm dicken FeCo Schicht ist mit TEM in Hochauflösung abgebildet. Die Säulen gehen in der Regel durch die gesamte Schicht. Sie sind zwischen 5 und 20 nm dick.

an den Grenzflächen, weil sich bei der Probenpräparation eingebrachte Spannungen mit

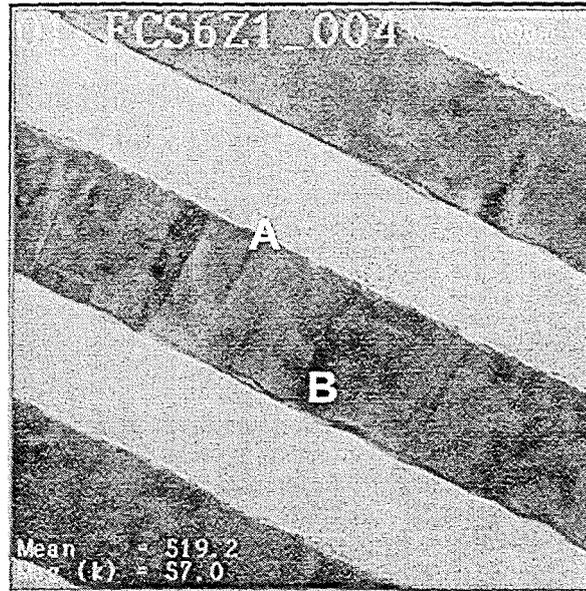


Abb.3: TEM-Hellfeldbild; Glättung der Schichtgrenzen durch die amorphe  $\text{SiO}_2$  Zwischenschicht. Die Schichtgrenze vom  $\text{SiO}_2$  zum FeCo (A) ist ebener als die Schichtgrenze vom FeCo zum  $\text{SiO}_2$  (B)

den produktionsbedingten Eigenspannungen an den Grenzflächen überlagern. Im Fall der  $\text{Co}_{85}\text{B}_{15}$  Schichten auf Si-Substrat sind die Eigenspannungen so hoch, daß sich die Schichten von alleine vom Substrat abgelöst haben, bzw. das Substrat in unmittelbarer Nachbarschaft zur Grenzschicht aufgerissen ist.

Die  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  Schichten bestehen in allen Fällen aus Säulenkristallen von 5-30 nm Dicke (Abb. 2). Die  $\text{SiO}_2$  Zwischenschichten sind in allen Fällen amorph. Aufgrund unterschiedlichen Wachstums der FeCo-Säulen ist die Oberfläche der FeCo-Schichten uneben (Abb. 1) Die Unebenheiten werden durch die  $\text{SiO}_2$  Schicht teilweise wieder ausgeglichen und zwar um so stärker, je dicker diese Schicht ist. Dementsprechend ist die Schichtgrenze FeCo/ $\text{SiO}_2$  unebener als die Schichtgrenze  $\text{SiO}_2/\text{FeCo}$  (Abb. 3) und beide Grenzen sind bei dünnen  $\text{SiO}_2$  Zwischenschichten unebener (Abb.1). Auch bei sehr dünnen  $\text{SiO}_2$  Zwischenschichten (2-3 nm) wurde nur in einem Fall ein einziger Kurzschluß zwischen zwei FeCo-Schichten durch die  $\text{SiO}_2$  Schicht hindurch beobachtet.

Deutliche Einflüsse der Herstellungsparameter auf die Gleichmäßigkeit der Schichten, auf die Morphologie der FeCo-Schichten und auf die Oberflächenrauigkeit sind nicht erkennbar. Auch hat es keinen nennenswerten Einfluß ob das Substrat aus reinem Si(100) oder oxidiertem Si besteht oder eine Ti-Haftvermittlerschicht verwendet wird. Die FeCo-Schicht haftet besonders gut auf der

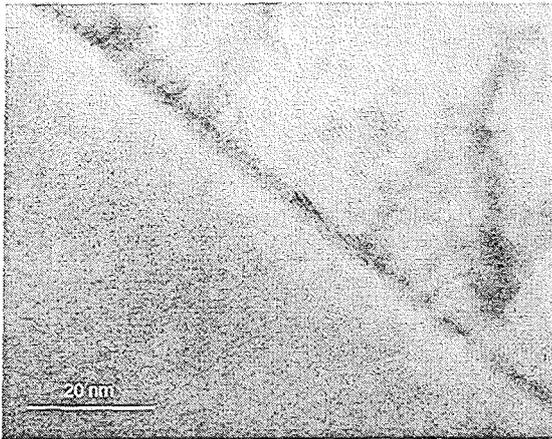


Abb. 4: TEM-Hochauflösungsbild der Grenze zwischen einer  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  Schicht und dem  $\text{Si}(100)$  Substrat. An der Grenze existiert eine ca. 2 nm dicke Zwischenschicht.

reinen  $\text{Si}(100)$ -Oberfläche. Allerdings existiert an der Grenzfläche zwischen der  $\text{FeCo}$ -Schicht und der  $\text{Si}$ -Oberfläche eine ca. 2 nm dicke Zwischenschicht (Abb. 4). Im Gegensatz hierzu wiesen Grenzflächen zwischen  $\text{FeCo}$  und  $\text{Ti}$ -Haftvermittlerschichten keine Zwischenschicht auf. Es war nicht möglich zu ermitteln ob es sich bei der Zwischenschicht um eine Oxidschicht handelt.

TEM Hellfeld-Abbildungen und Elektronen-Beugungsbilder der als „amorph“ hergestellten  $\text{Co}_{85}\text{B}_{15}$ -Schicht zeigen, daß noch  $\text{Si}$  Reste an der Schicht hängen, daß das Substrat also in unmittelbarer Nachbarschaft zur Grenzschicht aufgerissen ist. Relativ scharfe Beugungsringe

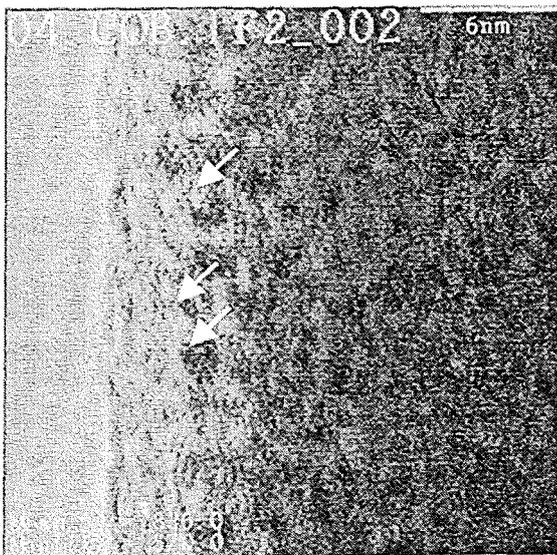


Abb. 5: Nanokristalle in einer als „amorph“ hergestellten  $\text{Co}_{85}\text{B}_{15}$ -Schicht. Im TEM-Hochauflösungsbild sind geordnete Bereiche von wenigen nm Größe erkennbar.

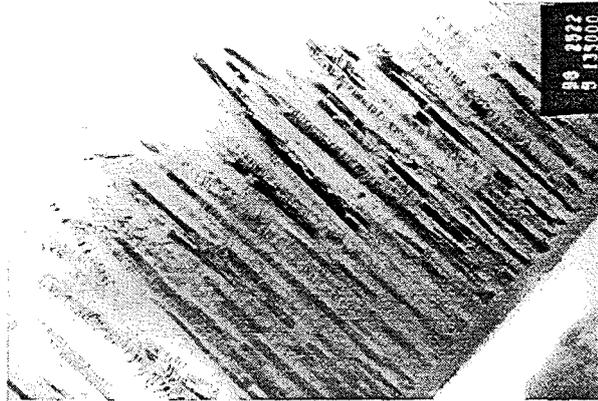


Abb. 6: TEM-Hellfeldaufnahme einer polykristallinen  $\text{Co}_{85}\text{B}_{15}$ -Schicht. Die Schicht besteht aus durchgehenden Säulenkristallen von ca. 5 nm  $\varnothing$  und  $>400$  nm Länge mit einer Mosaikstruktur quer zur Wachstumsrichtung.

deuten allerdings darauf hin, daß die  $\text{CoB}$  Schicht nicht vollständig amorph ist. Andererseits muß aus dem Fehlen von Bragg-Reflexen geschlossen werden, daß die möglichen kristallinen Phasen als Nanokristalle vorliegen. Tatsächlich sind im Hochauflösungsbild (Abb. 5) Bereiche von 1-3 nm mit einer geordneten Struktur erkennbar. Da die Probe dicker ist als der Durchmesser solcher Kristalle, werden in Durchstrahlungsrichtung mehrere Kristalle erfaßt, so daß keine Entscheidung möglich ist, ob hier nur Nanokristalle in amorpher Matrix vorliegen oder ob das Material vollständig kristallin ist. Wegen der Überlappung der Kristalle ist auch keine Strukturbestimmung durch Nanobeugung möglich. Die kristallinen  $\text{CoB}$ -Schichten bestehen aus weitgehend durchgehenden Säulenkristallen von ca. 5 nm Dicke und  $>400$  nm Länge die eine Mosaikstruktur von 1-3 nm aufweisen (Abb. 6) Eine eindeutige Phasenindizierung ist wegen der geringen Größe und der Überlappung der Kristalle nicht möglich.

#### 4. Literatur

- 1) Zum Gahr, K.-H., Knitter, R., Ruprecht, R., Seemann, K., Aktaa, J., Brocks, W., Buchkremer, H.P., Gerling, R., Grünberg, P., Peters, M., Reimers, W., in proceedings of EuroMat99, Munich, September 27.-30., 1999, Viley-Vch, Weinheim, 2000.



# Modellierung und Design von Hochfrequenz-Mikroinductoren für den GHz-Bereich

Axel von der Weth, Jarir Aktaa  
Forschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Materialforschung II

## Zusammenfassung

Der vorliegende Beitrag stellt ein neues Konzept und seine Tauglichkeit für einen Mikroinductor in Dünnschichttechnologie vor. Zur Optimierung des sogenannten I-Inductors steuern Zufallsalgorithmen (Nikolausalgorithmen) seine geometrischen Abmessungen. Mit aus FEM-Rechnungen gewonnenen Lösungen der Maxwellgleichungen werden Interpolationen gewonnen, mit Hilfe derer die Induktivität und Güte berechnet und in einem zweiten Schritt optimiert werden. Für eine gepulste Anwendung wird die Abhängigkeit der Induktivität von der Stärke des anregenden Stroms mit Hilfe eines auf Differentialgleichungen basierenden Materialmodells berechnet.

## 1. Einleitung:

Bereits die ersten 1958 von Jack Kilby realisierten integrierten Schaltkreise enthielten neben aktiven Bauelementen auch passive Bauelemente wie Widerstände, Kondensatoren und Drosseln oder Inductoren. Bisher werden in integrierten Schaltkreise nahezu ausschließlich Planarspulen verwendet. Hierbei handelt es sich um ebene Solenoide, die auf einem leitfähigen Substrat mit einer elektrischen Isolationsschicht, dem Waver, durch Abscheidung eines leitfähigen Stoffs und anschließendes Ätzen hergestellt werden. Da bei der Verwendung als Hochfrequenzbauteil in erheblichen Maße Abschirm- oder Wirbelströme im Substrat angeregt werden, erreichen Planarspulen Güten im Bereich von höchstens 15.

Der Beitrag des IMF-II soll die Frage klären, ob es möglich ist, durch Verwendung eines magnetischen Materials Inductoren zu entwickeln, die wesentlich höhere Güten für einen Frequenzbereich von 0.4 – 4 GHz erreichen.

## 2. Problemstellung und Vorgehensweise

Zur Beantwortung der Frage, ob es überhaupt möglich ist wesentlich bessere Inductoren zu realisieren, müssen die verschiedenen Inductor-konzepte geprüft werden.

Hierzu genügt es unter Verwendung eines linearen Materialmodells aus den Abmessungen und Anordnung der Leitelemente mit einer numerischen Lösung der Maxwellgleichungen die Induktivität des Bauelements zu berechnen.

Nach der Wahl eines Konzeptes muß der Inductor in seinen Abmessungen und Materialien hinsichtlich der Güte bei konstanter Induktivität optimiert werden.

Da die Inductoren auch mit sehr hohen gepulsten Strömen (300 mA) betrieben werden sollen, muß die Induktivität auch mit einem nicht linearem Materialmodell berechnet werden.

### 2.1. Konzepte für Mikroinductoren

Das Snoke'schen Limit begrenzt die relative Permeabilität  $\mu$  eines magnetisch isotropen Material oberhalb von 0.5 GHz auf etwa 10. Bereits als Bauform bekannt ist die „Ringkerndrossel“, die als toroidaler Mikroinductor realisiert werden könnte. Selbst mit einem gütenoptimierten toroidalen Mikroinductor lassen sich mit einer so geringen Permeabilität mit derzeitigen Technologieparametern, z. B. Schichtdicke des magnetischen Kerns kleiner als 2  $\mu\text{m}$ , keine höheren Güten als etwa 5 erreichen.

Daher sind nur Materialien mit einer uniaxialen Anisotropie ( $\mu_x \approx 350$ ,  $\mu_y = 1$  im genannten Frequenzbereich, x-y-Ebene parallel zum Substrat) in Erwägung zu ziehen. Wird ein solches Material für einen toroidalen Mikroinductor verwendet, so bricht dessen Induktivität ein.

Als Ausweg bittet sich ein Solenoid an, der einen Kern aus einem Material mit einer magnetischen uniaxialen Anisotropie besitzt. Da der Kern aus einem dünnen Film bestehen soll, muß wegen des hohen entmagnetisierenden Faktors und der Formanisotropie ( $\mu_z = 1$ ) solcher Schichten der magnetische Fluß möglichst parallel zum Substrat

verlaufen, d.h. die Achse des Solenoids liegt in x-Richtung. An den Enden des Kerns tritt jedoch das magnetische Feld aus und regt im Substrat Abschirmströme an, die zu einem erheblichen Einbruch in der Induktivität führen.

In der Literatur werden noch zwei weitere Konzepte diskutiert:

Eine herkömmliche Planarspule erhält an der Ober- und Unterseite eine magnetische Schicht [1]. Da das anregende Feld der Planarspule y-Komponenten enthält, wird die Effizienz in Verbindung mit einem Material mit magnetisch uniaxialer Anisotropie verringert. Da die meisten magnetischen Materialien eine gute Leitfähigkeit besitzen, muß die Schicht mehrfach geschlitzt werden. Sonst werden Abschirmströme in den magnetischen Schichten angeregt. Diese Leitfähigkeit erhöht auch die parasitären Kapazitäten.

Streifenleiter aus magnetischen Material [2]: Die Induktivität ist für eine technische Anwendung im genannten Frequenzbereich zu gering. Zusätzlich werden erhebliche Streufelder erzeugt, welche die Funktionsfähigkeit benachbarter Baugruppen stören.

## 2.2. Eigenes Konzept für einen Mikroinductor: Der I-Inductor

Aus dem in 2.1. erwähntem „Status quo“, ergibt sich die Notwendigkeit einer neuen Anordnung:

Diese sollte einen möglichst vollständigen magnetischen Flußverlauf im magnetischen uniaxial anisotropen Material besitzen:

- Das erhöht die Induktivität und damit auch die Güte.

- Ferner wird dadurch nahezu die Anregung von Abschirmströmen im Substrat verhindert und senkt das Störpotential der Anordnung zu benachbarten Baugruppen.

Diese Eigenschaften besitzt in guter Näherung der in Abb. 1 dargestellte I-Inductor [3]. Dieser besteht aus zwei rechteckförmigen Streifen (Kerne als Multilayer) aus einem Material mit magnetisch uniaxialer Anisotropie und einer neu entwickelten um die Kerne geflochtenen Anordnung der Leiterbänder. Die Leiterbänder sind derart gewunden, daß die magnetischen Kerne **antiparallel** angeregt werden. Dies erzeugt ein spezielles elektromagnetisches Feld, so daß der Fluß, welcher aus einem Kern austritt, in den anderen gelenkt wird. Dies vermindert den Feldanteil, der in das Substrat eindringt. Im Vergleich zu einer herkömmlichen Planarspule ist der Betrag des Flußes, welcher in das Substrat eindringt um einen Faktor von mehr als 1000 vermindert. Bei den derzeitigen Entwürfen verringert die uniaxiale

Anisotropie die Induktivität nur um 50 %, dem steht aber zusätzlich der Vorteil eines geringeren entmagnetisierenden Faktors gegenüber.

Abbildung 2 zeigt eine Aufsicht mit den ungefähren Maßen. Obere und untere Metallebene sind über sogenannte wire wholes miteinander verbunden und in verschiedenen Schattierungen dargestellt. Die magnetisch leichte Richtung (easy axis) liegt in y-Richtung, die z-Achse steht senkrecht auf dieser Graphik.

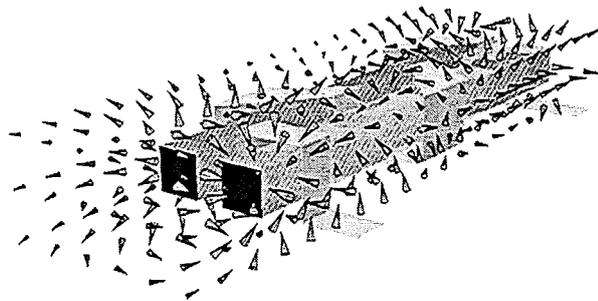


Abb. 1 : Darstellung eines I-Inductors: Die Pfeile repräsentieren die magnetische Flußdichte, aus Gründen der Darstellung wurde die Länge der Pfeile mit dem Betrag der magnetischen Flußdichte logarithmisch verknüpft. Die Darstellung ist in z-Richtung etwa zehnfach überhöht.

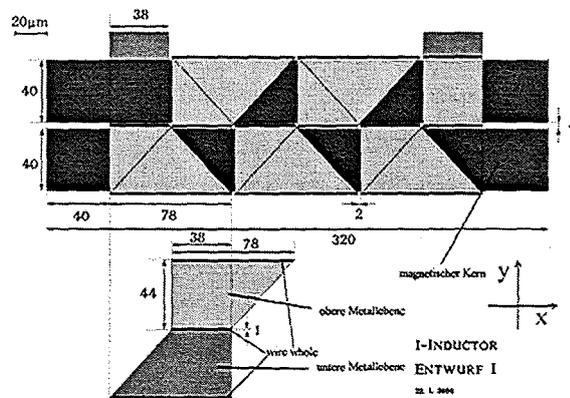


Abb. 2: Aufsicht eines I-Inductors

Durch seine Bauform schützt sich der I-Inductor vor externen Einstrahlungen: Ein aus z- oder y-Richtung einfallende Welle wechselwirkt kaum wegen der Anisotropien mit dem Kern. Zwar bilden die Leiterbahnen für aus allen Richtungen einstrahlenden elektromagnetischen Wellen empfangsfähige Leiterschleifen, deren Drehsinn jedoch alterniert, so daß sich die Induzierten Signalanteile aufheben.

## 2.3 FEM-Modellierung von Mikroinductoren

Wie bereits unter 2 erwähnt muß die Induktivität der Inductoren numerisch berechnet werden.

Kommerzielle Programmpakete zur Lösung der Maxwellgleichungen berücksichtigen bei der Berechnung des Feldes der elektrischen Leiterelemente nur infinitesimale Stromfäden. Ein breiter Leiterband, Abb. 2, erzeugt ein anderes Magnetfeld. Diese kann näherungsweise durch eine geeignete Linearkombination von Stromfäden [4] erreicht werden.

Für die Modellierung der magnetischen Kerne wäre zwar ein auf Differentialgleichungen basierendes Modell [5] wünschenswert, derzeit sind jedoch derartige Programme nicht erhältlich. Die üblichen FEM-basierten Programme können jedoch die in den vorliegenden dünnen Schichten auftretende Formanisotropie und die uniaxiale Anisotropie mit einem linearen Materialmodell darstellen.

Da der I-Inductor in den Modellrechnungen in z-Richtung eine geringe Gesamthöhe (Unterseite untere Metallebene zu Oberseite obere Metallebene, realistische Werte) von  $4\ \mu\text{m}$  aufweist, die Kerne aber  $320\ \mu\text{m}$  lang sind, erfordert dies die Erstellung speziell angepaßter Netze. Um bei den Rechnungen das Aspektverhältnis der Kantenlängen der einzelnen finiten Elementen möglichst bei eins zu halten, werden in der Praxis bei den Rechnungen über  $10^6$  Elemente verwendet. Auch darf auf Grund von numerischen Problemen (rotator-Anteile, offene Ränder, starke Änderung der anisotropen Permeabilität am Rande der Kerne) bei der Lösung der Maxwellgleichungen im Vergleich mit anderen unter FEM zu lösenden Problemen das Volumenverhältnis der verwendet Elemente nicht zu groß werden.

Abb. 3 zeigt mit den Kreisen numerische Ergebnisse für die Induktivität des mit Abb. 2 gezeigten I-Inductors. Das lineare Materialmodell berücksichtigt alle erforderlichen Anisotropien. Im Vergleich mit anderen Darstellungen muß die logarithmische Darstellung der Abszisse berücksichtigt werden. Die durchgehende Linie zeigt eine Fitkurve für die Induktivität, wie sie für das folgende Kapitel benötigt wird. Derartige Kurven werden in [6] diskutiert.

Wird der Kern in x-Richtung länger als etwa  $800\ \mu\text{m}$  gefertigt, so muß noch der sogenannte Laufzeiteffekt für elektromagnetische Wellen im GHz Bereich in den Kernen berücksichtigt werden. Dies basiert auf einer veränderten Ausbreitungsgeschwindigkeit für elektromagnetische Wellen in magnetisch permeablen Medien.

#### 2.4. Optimierung von Mikroinductoren mit den Nikolausalgorithmen

Für eine erfolgreiche Umsetzung des I-Inductors ist eine numerische Optimierung der Güte unbedingt notwendig. Die Güte eines passiven elektri-

schen Bauteil ist über seinen komplexen von der Frequenz abhängigen Widerstand als Quotient aus Imaginärteil und Realteil definiert. Eine hohe Güte bewirkt in einem Schwingkreise die geforderte geringe Halbwertsbreite für das Resonanzverhalten. In den komplexen Widerstand geht außer der mit einem quasistatischen Ansatz ermittelten Induktivität und dem Ohm'schen Widerstand im wesentlichen zwei Kapazitäten ein:

Einerseits koppelt das elektromagnetische Feld kapazitiv über die Kerne die einzelnen Windungen untereinander, andererseits befindet sich das Bauteil später isoliert durch eine Schicht aus  $\text{SiO}_2$  auf einem geerdeten leitfähigen Substrat. Diese Kapazitäten können mit analytischen Methoden angenähert werden.

Mit den bisher aufgezeigt Algorithmen kann zwar in Abhängigkeit von den geometrischen Eingaben Induktivität und Güte ausgerechnet werden, aber für eine echte Optimierung muß bei konstanter Induktivität die Güte optimiert werden.

Dies ist ein angewandtes mathematisches Problem, da die „Umkehrung“ numerisch gewonnener Ergebnisse nur bedingt möglich ist. Übliche Optimierungsalgorithmen versagen in diesem Fall, da der Lösungsraum keinesfalls stetig ist.

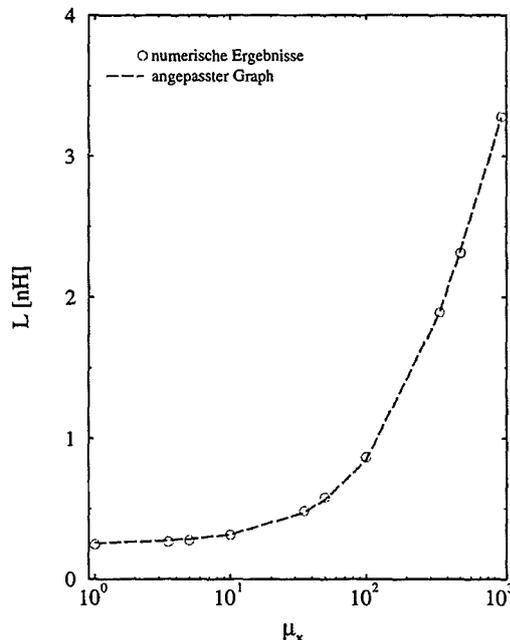


Abb. 3: Numerische Ergebnisse für die Induktivität des mit Abb. 2 gezeigten I-Inductors in Abhängigkeit von der x-Komponente der Permeabilität.

Abb. 4 zeigt einige derartige typische Gütenkurven: Für kleine Frequenz steigt die Güte linear mit der Frequenz an, da hier kapazitive Effekte keine Rolle spielen. Ab etwa 1 GHz wirken sich bei

diesen I-Inductoren der Laufzeiteffekt und die kapazitiven Effekte vermindern auf die Güte aus.

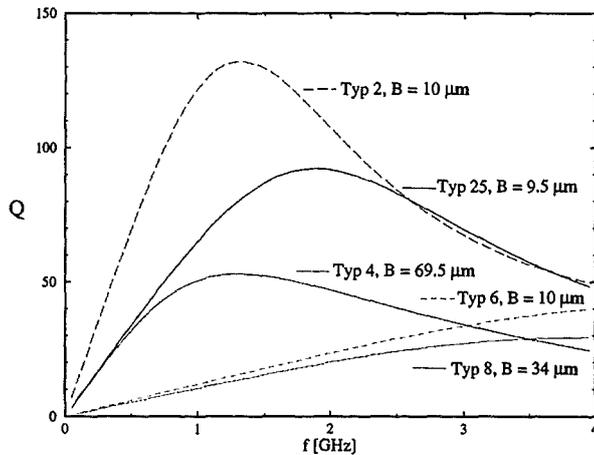


Abb. 4: Typische Gütenkurven verschiedener I-Inductoren, B bezeichnet die Breite eines Eisenkerns.

Zu diesem Zwecke werden die sogenannten „Nikolausalgorithmen“ verwendet. Diese sind artverwandt mit „Monte-Carlo“- oder „Fuzzy-Logic“-Ansätzen: Mit Hilfe eines Zufallsgenerators wird ein Ensemble von Größen (Breite und Länge der Kerne, Anzahl und Form der Windungen) bestimmt. Mit Hilfe von passenden Interpolationen der Ergebnisse aus den FEM-Feldrechnungen aus 2.3., siehe Abb. 3, werden die benötigten elektrischen oben erwähnten Größen bestimmt. Als erste Größe betrachtet der Algorithmus die Induktivität und übernimmt in eine spätere Optimierung nur die Ensembles, die der Sollinduktivität entsprechen. Aus diesen Ensembles wird dasjenige ausgewählt, welches bei gegebener Frequenz von z.B. 1.9 GHz in Abb. 4 die höchste Güte (Typ 2, Abb. 4) besitzt, oder bei gegebener Frequenz ein Gütemaximum besitzt (Typ 25, Abb. 4). Da die optimale Bauform bei einem solchen Verfahren nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bestimmt werden kann, muss eine sehr große Anzahl ( $\approx 4 \cdot 10^6$ ) von Ensembles betrachtet werden.

Bei Typ 6 und Typ 8 aus Abb. 4 wurde im Unterschied zu Abb. 2 die Breite der Zuleitungen von  $38 \mu\text{m}$  auf  $10 \mu\text{m}$  gesenkt: Dies verringert die parasitären Kapazitäten und steigert den Ohm'schen Widerstand, mit dem Vorteil eines Gütemaximums bei etwa 4 GHz.

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse einer solchen Simulation für verschiedene Sollinduktivitäten: Man erkennt zwei Lösungsgruppen:

Progressives Design: I-Inductoren mit hoher Güte aber schmalen Kern: Diese besitzen den Nachteil,

daß bei bereits relativ kleinen Strömen eine magnetische Sättigung des Kerns eintreten wird.

Konservatives Design: Diese Designlösungen konnten erst durch den Einsatz der Nikolausalgorithmen gefunden werden. I-Inductoren mit einem breitem kürzerem Kern, weniger Windungen. Deswegen sinkt die Güte, sie besitzen als Vorteil eine relativ hohe Spitzenstromstärke von etwa 340 mA (gepulst, Typ 4, Abb. 4, abgeschätzt mit einem einfachem nichtlinearen Materialmodell).

Nur durch die Optimierung mit Hilfe der Nikolausalgorithmen konnte die Güte um einen Faktor 10 gesteigert werden.

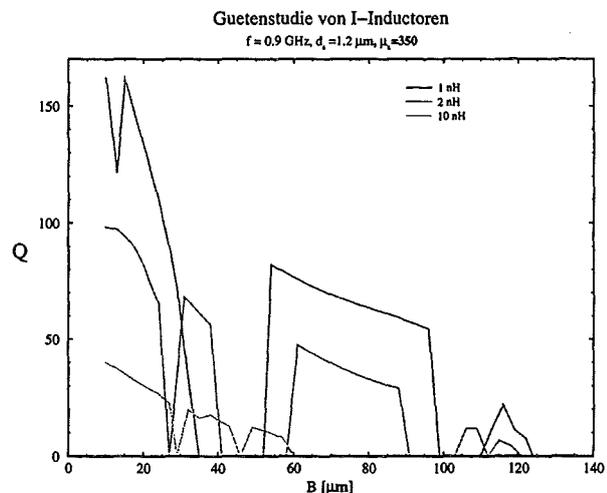


Abb. 5: Gütenstudie von I-Inductoren in Abhängigkeit von der Breite B eines Eisenkerns

Für einige Werte der Kernbreite B konnten keine Lösungen ermittelt werden: Dies erklärt sich aus der Höhe der Resonanzfrequenz der betreffenden I-Inductoren. Fällt diese unter einen bestimmten Wert, wird die Lösung verworfen. Außerdem muß aus Gründen der antiparallelen Anregung der Eisenkerne immer eine gerade Zahl der Windungen verwendet werden. Es wurden zwar ungradzahlige Windungssysteme für I-Inductoren betrachtet (I-Inductor in Abb. 10), diese sind jedoch nicht ganz so effizient wie das in Abb. 2 gezeigt gradzahlige System.

## 2.5. Berechnung der Induktivität eines I-Inductors mit einem nichtlinearen von der Vorgeschichte abhängigen Materialmodell

Im Rahmen dieses Projektes wurde auch ein auf Differentialgleichungen beruhendes Materialmodell entwickelt und erfolgreich mit gemessenen Hysteresekurven verglichen [5].

Durch die Auswertung der mit einem linear anisotropen Materialmodell gewonnen Induktivitätskurven, Abb. 3, kann unter der Voraussetzung einer homogenen Magnetisierung der entmagnetisierende Faktor des I-Inductors bestimmt werden. Durch Kopplung des Materialmodells mit einem Regelalgorithmus kann durch die numerische Lösung eines impliziten Gleichungssystems die Magnetisierung und die Feldstärke berechnet werden [6]. Abb. 6 zeigt die numerische Simulation des Phänomens der Scherung einer Hysteresekurve. Dargestellt ist die relative Magnetisierung in Abhängigkeit von der Feldstärke des externen anregenden Felds:

Der Fall  $N=0$  zeigt die originale Hysteresekurve, wie sie beispielsweise im Falle eines toroidalen Mikroinductors beobachtbar wäre. Die anderen Kurven zeigen typische Scherungen, wie sie für I-Inductoren zu erwarten sind. Die Graphik erklärt warum der entmagnetisierende Faktor so klein wie möglich sein sollte: Bei derselben Änderung des externen Felds erhält man im Fall  $N=0$  die größte Änderung in der Magnetisierung  $M$ .

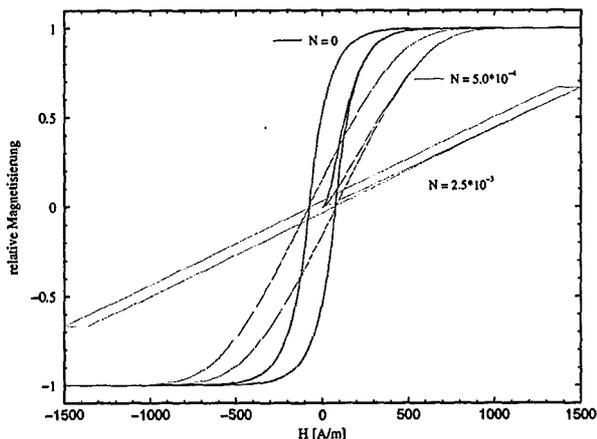


Abb. 6: Simulation der Scherung einer magnetischen Hysteresekurve für einen bekannten Entmagnetisierungsfaktor.

Mit diesen Daten kann auch in Abhängigkeit von der Materialvorgeschichte die Induktivität berechnet werden, Abb. 7 und Abb. 8.

Abb. 7 zeigt die Induktivitätskurve für den Fall, daß der betreffende I-Inductor mit einer Permalloylegierung [6] realisiert wird. Da speziell durch die Herstellungsbedingungen diese eine erhebliche Koerzitivfeldstärke besitzt, zeigen sich in der Induktivitätskurve verschiedene von der Vorgeschichte abhängige Äste.

Die gestrichelte Linie behandelt die Neukurve des Materials. Da im Fall der Neukurve die Permeabi-

lität erniedrigt ist, liefert die Modellrechnung eine geringere Induktivität.

Wegen der relativ hohen maximalen differentiellen Permeabilität (Ableitung der Flußdichte nach der Feldstärke für  $M=0$  und  $|H|=H_c$ ) von etwa 9000 für dieses Materials stellt sich eine hohe Induktivität auf Kosten einer geringeren maximalen Strompulshöhe ein.

Für Abb. 8 wurden die Modellparameter eines ideal weichmagnetischen Materials verwendet, welches eine differentielle Permeabilität von 350 besitzt, was die maximalen Strompulshöhe erhöht.

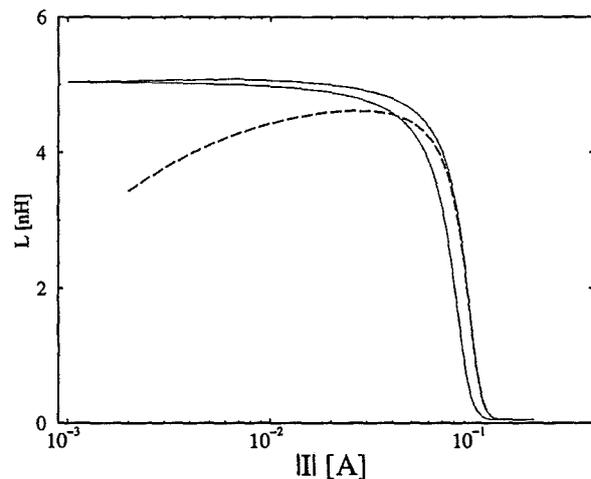


Abb.7: Simulation der Induktivität des in Abb. 2 dargestellten I-Inductors mit der in Abb. 6 benutzten Hysteresekurve in Abhängigkeit von Betrag der Stromstärke des anregenden Pulses.

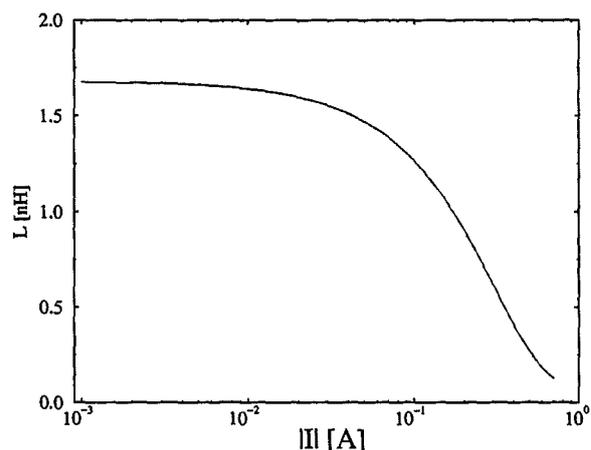


Abb. 8: Simulation der Induktivität des in Abb. 2 dargestellten I-Inductors für ein weichmagnetisches Material in Abhängigkeit vom Betrag der Stromstärke.

Abb. 9 zeigt derartige Ergebnisse für einen I-Inductor. Hierbei wurde innerhalb des Material-

modells die differentiale Permeabilität verändert und die Induktivität und die gesuchte Stromstärke berechnet. Sieht man eine Verminderung der Induktivität um 5% in Folge von magnetischer Sättigung in den Kernen als zulässig an, so kann in Abhängigkeit vom Materialmodell die maximale Pulshöhe des Stromes berechnet werden.

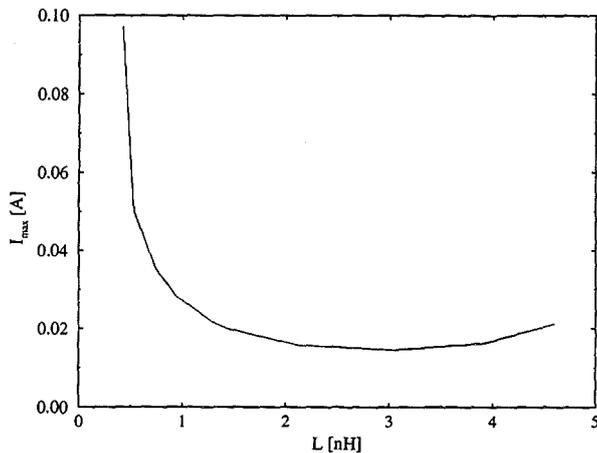


Abb. 9: Maximale Strompulshöhe in Abhängigkeit von der Induktivität

Der Verlauf des dargestellten Graphen erklärt sich aus dem Materialmodell: Eine kleine differentiale Permeabilität bewirkt auch eine kleine Induktivität. Gleichzeitig wird eine höhere anregende Feldstärke benötigt um das Material in die Sättigung zu treiben. Bei diesen Rechnungen wurde die Sättigungsmagnetisierung konstant gehalten.

Eine Erhöhung der differentiellen Permeabilität (etwas über 500) bewirkt im verwendeten Materialmodell in den Hysteresekurven eine Vergrößerung des Bereichs mit konstanter Permeabilität, was den Anstieg der maximalen Stromstärke für Induktivitäten oberhalb von 3 nH in Abb. 9 erklärt.

### 3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Frage nach der Existenz von leistungsfähigeren Induktoren für hochintegrierte Schaltkreise muß mit den am IMF-II durchgeführten Simulationen positiv beantwortet werden. Das im Rahmen des MALVE-A Projekts entstandene Konzept des I-Inductors empfiehlt sich als ein sehr erfolgversprechender Bauplan für Mikroinduktoren im Bereich 1 bis 10 nH mit hoher Güte in Dünnschichttechnologie. I-Induktoren mit einer höheren Induktivität sind denkbar bei fallender Güte. Dieser Effekt kann durch eine Verbesserung der Technologie-Parameter, beispielsweise eine Erhöhung der Schichtdicke der magnetischen Kerne, vermindert werden.

Für zukünftige Feldberechnungen wurde ein Materialmodell entwickelt und für die Simulation nichtlinearer vorgeschichtabhängiger Materialeigenschaften eingesetzt.

Die numerischen und mathematischen Grundlagen für eine allgemeine Optimierung von Induktoren auf Basis der Nikolausalgorithmen wurden erarbeitet und erfolgreich eingesetzt.

### 4. Ausblick

Auf Basis der bestehenden Entwürfe für I-Induktoren könnten Hochfrequenzüberträger entwickelt werden. Diese würden eine erhebliche Miniaturisierung von Netzwerkkomponenten ermöglichen.

Zur Steigerung der Grenzfrequenz des Materials oder einer extern veränderbaren Induktivität kann ein externes statisches Magnetfeld in leichter Richtung eingesetzt werden (y-Richtung). Diese statische Feld erhöht in den Kernen des I-Inductors die Anisotropie und damit auch die Grenzfrequenz auf Kosten einer fallenden Permeabilität. Es ist auch denkbar, diesen Effekt zur Magnetfeldmessung zu benutzen.

Das statische Magnetfeld kann mit einem C-Magnet erzeugt werden, dessen Kern mit demselben magnetischen Material mit uniaxialer Anisotropie. Im statischen Fall wächst die Permeabilität solcher Materialien in y Richtung an, typischer Wert  $\mu_y \approx 1000$ . Abb. 10 zeigt eine solche Anordnung.

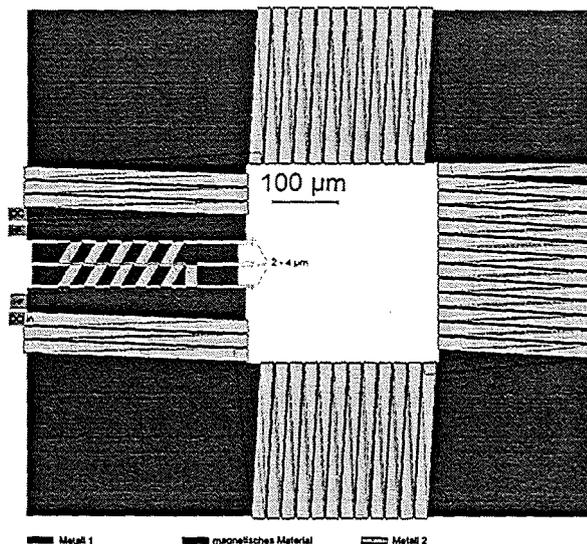


Abb. 10: I-Inductor mit C-Magnet zur Erhöhung der Grenzfrequenz des Materials

## 5. Danksagung

An dieser Stelle danken die Verfasser dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung des Projektes im Rahmen des HGF-Strategiefonds und allen am Projekt beteiligten Personen für die hilfreichen Diskussionen.

## Literatur

- [1] Sato Toshiro, Tomata Hiroshi, Sawabe Atsuto, Tetsuo Inoue, Mizoguchi Tetsuhiko, Sahashi Masahashi: "A Magnetic Thin Film Inductor and its Application to a MHz Switching dc-dc Converter", veröffentlicht in IEEE Transactions on Magnetics, Vol.30, No 2 March 1994, Seite 217 f.
- [2] A. Gromov, V. Korenivskim, K. V. Rao R. B. van Dover, P. M. Mankiewich: „A Model for Impedance of Planar RF Inductors Based on Magnetic Films“, veröffentlicht in IEEE Transactions on Magnetics, 1998
- [3] Fergen I., Seemann K., von der Weth A.: Patentanmeldung 10034413.5
- [4] von der Weth Axel: Berechnung statischer axialsymmetrischer Magnetfelder mit der Methode der Randelemente (BEM) unter Berücksichtigung nichtlinearer Materialeigenschaften, Dissertation, Kapitel 2.2.3., Frankfurt 1997
- [5] Aktaa J., von der Weth Axel: A new differential equations-based model for nonlinear history-dependent magnetic behavior, erschienen in Journal of Magnetism and Magnetic Materials 212 (200) 267 –272
- [6] von der Weth Axel, Aktaa J.: Application of a Model for nonlinear history-dependent magnetic Behavior on magnetic Field Problems with Demagnetization Effects, in Veröffentlichung bei Journal of Magnetism and Magnetic Materials



# **Verschleißbeanspruchte Mikroteile**



# Mikrozahnringpumpen – Produkt und Fertigungstechnologie

Thomas Weisener <sup>1)</sup>, Gerald Vögele <sup>1)</sup>, Helmut Christmann <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> HNP Mikrosysteme GmbH

<sup>2)</sup> Helmut Christmann GmbH

## Zusammenfassung

Mikrozahnringpumpen gehören zu der Gruppe von Produkten, bei denen eine bisher nicht mögliche Stufe der Miniaturisierung durch neue Fertigungstechnologien erreicht werden konnte. Die Anforderungen an die Produktions- und Werkstofftechnik sind erheblich, ermöglichen aber zugleich völlig neue Funktionalitäten.

## 1. Einleitung

Die Entwicklung der Mikrosystemtechnik führte in der vergangenen Dekade in vielen Produktbereichen zu einem absoluten Quantensprung der Produktabmessungen. Gleichzeitig entstand ein neues Produktsegment zwischen »neuen« Mikroprodukten und »klassischen« Produkten. Zu dem Produktsegment, das die Leistungslücke zwischen »Mikro« und »Makro« schließt, gehören neben den Mikromotoren auch die vorgestellten Mikrozahnringpumpen. In der mechanischen wie auch der fluidischen Aktorik haben diese Produkte bedingt durch die fortschreitenden Miniaturisierungsanforderungen, die sowohl im Consumer-Produktbereich, in der Chemie- und Verfahrenstechnik als auch im Maschinenbau und vielen weiteren Branchen zu beobachten sind, interessante Wachstumsraten.

## 2. Mikrozahnringpumpen – Technologie zwischen „Mikro“ und „Makro“

Der Schlüssel für die wirtschaftliche Herstellung dieser »miniaturisierten« Produkte liegt in der Werkstofftechnik, den Fertigungsverfahren und der Montage. Da die batchorientierten Fertigungsverfahren, wie LIGA-Technik oder Schichttechnologien für die Herstellung von Mikrozahnringpumpen aufgrund der Bauteilhöhe nicht anwendbar sind, kommen feinwerktechnische Verfahren zum Einsatz, die für die Grossserienfertigung adaptiert und weiterentwickelt werden müssen.

## 3. Mikrozahnringpumpen

Mikrozahnringpumpen werden in Anwendungen eingesetzt, bei denen eine geringe Fördermenge (0,3 – 72 ml/min) mit hoher Präzision gefordert ist und werden für die Dosierung diskreter Volumina ab einem Fördervolumen von 0,5 µl eingesetzt.

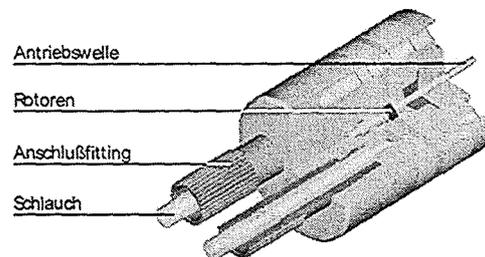


Abb. 1: Schnitt Mikrozahnringpumpe.

## 4. Produktvorteile durch Mikrotechnik

Mikrozahnringpumpen sind Verdrängerpumpen und besitzen einen außenverzahnten Innenrotor sowie einen innenverzahnten Außenrotor, die leicht exzentrisch zueinander gelagert sind. Beide Rotoren befinden sich mit ihrer zyklidenförmigen Verzahnung in kämmendem Eingriff und bilden während der Rotation zu jedem Zeitpunkt ein System von mehreren abgedichteten Förderkammern.

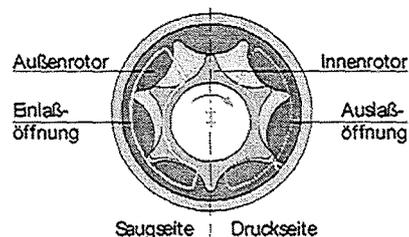


Abb. 2: Schema und Funktionsprinzip.

Einsatzgebiete der Mikrozahnringpumpen liegen im Maschinen- und Anlagenbau, der Verfahrens- und Analysetechnik sowie in der Medizin- [1] und Umwelttechnik und zwar überall dort, wo kleine Flüssigkeitsmengen präzise gefördert oder dosiert werden müssen. Beispielhafte Anwendungen sind

die Schmierstoff-, Farb- bzw. Klebstoffdosierung oder Systeme zur Medikamentendosierung.

Mikrozahnringpumpen schränken aufgrund ihrer Abmessungen und Funktionalität die Zahl der in Frage kommenden Fertigungsverfahren stark ein. Aufgrund ihrer Präzision und Werkstoffunabhängigkeit wurde die Funkenerosion als das geeignetste Fertigungsverfahren ausgewählt. Sie garantiert die für die Senkrechtigkeit und Oberfläche der Flächen notwendige Präzision.

#### 4. Feinsterodieren als Fertigungsverfahren

Alle Einzelteile der rotatorischen Mikrozahnringpumpe mit hohen Präzisionsanforderungen wurden mit Hilfe von Draht- und Senkerosionsverfahren hergestellt. Bei der Erodieretechnik führen Entladungen in Form von Funkenübergängen zum Materialabtrag durch Aufschmelzen und Verdampfen.

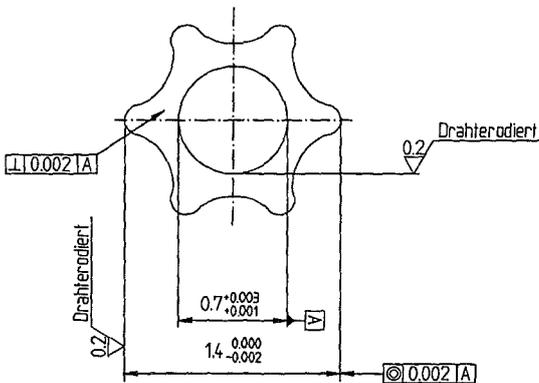


Abb. 3: Drahterodieren als Fertigungsverfahren für höchste Präzision und Toleranzanforderungen.

Die Erodierverfahren stellen eine wichtige Technologie im Grenzbereich zwischen klassischer und mikrotechnischer Fertigungstechnik dar, deren Bedeutung in den vergangenen Jahren stark gewachsen ist. Die Vorteile des berührungslosen Bearbeitens durch die Funkenerosion liegen in den minimalen Bearbeitungskräften, einer lokal beschränkten Erwärmung des Werkstücks sowie in der hohen Präzision der Bearbeitung. Nahezu alle leitfähigen Materialien wie Edelstahllegierungen, Aluminium, Titan oder leitfähige Keramiken und Silizium können bearbeitet werden.

Die ersten Schneidversuche mit Dünn Draht erfolgten im Jahr 1980. Seitdem ist eine zunehmende Nachfrage für dieses Präzisionsfertigungsverfahren zu beobachten. Die Voraussetzungen für das Feinsterodieren sind klimatisierte Arbeitsräume, Vibrationsfreiheit und Sauberkeit. Der Aufwand für das Feinsterodieren erhöht sich aufgrund von Personal-, Material- und Investitionskosten um 50 %.

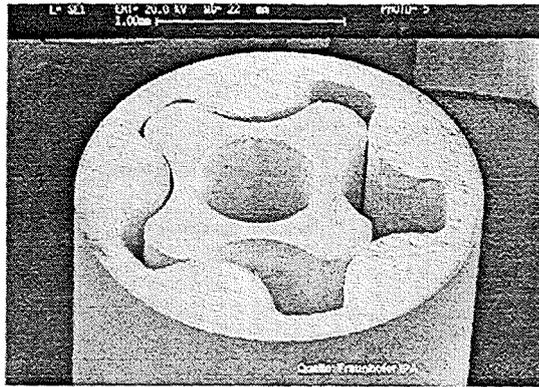


Abb. 4: Rotorensatz für eine Herzkatheterpumpe (Außendurchmesser Außenrotor 2,2 mm).

Die heute erreichbaren Fertigungsparameter ergeben beim Drahterodieren mit feinen Drähten (30 - 70  $\mu\text{m}$ ) eine Oberflächenrauigkeit  $R_a$  von 0,1  $\mu\text{m}$  sowie eine Formtoleranz von 0,003 mm. Senkerodieren führt auf eine Oberflächenrauigkeit  $R_a$  von 0,15  $\mu\text{m}$  und kleinste Bohrungsdurchmesser von 0,05 mm bei einem Aspektverhältnis von 1:10. Das Feinsterodieren von Miniaturteilen gewinnt im Rahmen der Miniaturisierung in den Bereichen Mikroelektronik, Mikromechanik, Mikrosensorik und der Mikrosystemtechnik rasch an Bedeutung.

#### 5. Fazit

Miniaturisierte Produkte werden in Zukunft einen hohen Anteil an der Zahl aller produzierten Produkte im Consumer- oder Investitionsgüterbereich einnehmen. Verfahren zur spanlosen Fertigung, wie die Erodier- und Lasertechnik werden dabei eine wichtige Rolle einnehmen.

#### Literatur

[1] Widmann M.; Hiller A., Erbel R.; Weisener T.; Vögele G.: „Perspectives of PTCA“, High Care 2000, Bochum (2000).

# Werkstoff- und Prozessentwicklung für verschleißbeanspruchte Mikroteile

Robert Ruprecht, Thomas Gietzelt, J. Haußelt

Forschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Materialforschung III

## Zusammenfassung

Im Teilprojekt MALVE-B des HGF-Strategiefondsprojektes „Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile (MALVE)“ entwickeln die drei Helmholtz-Zentren Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), GKSS-Forschungszentrum Geesthacht (GKSS) und Hahn-Meitner-Institut Berlin (HMI) Materialien und Fertigungsverfahren für „Verschleißbeanspruchte Mikroteile“.

Ziel des Teilprojektes B ist die Entwicklung der Werkstoff- und Prozesstechnik und der Einsatz von Simulationstools zur Realisierung von dreidimensionalen, verschleißbeanspruchten Mikroteilen aus Keramik oder Metall mit und ohne Beschichtung [20]. Beispiele von Labormustern, die den Erfolg der Material- und Verfahrensentwicklung belegen sollen, sind Komponenten einer Mikro-Zahnringpumpe sowie mikrostrukturierte Formeinsätze für das Spritzgießen. Die Materialprüfung und -auswahl sowie Simulationsarbeiten erfolgen hinsichtlich den Wechselbeanspruchungen und Einsatzbedingungen mit Unterstützung von Charakterisierungsmethoden, die auf Mikrodimensionen angepasst sind [21].

Die Industrie beteiligt sich durch umfangreiche Eigenleistungen für die Designs der Demonstratoren „Mikrozahnringpumpe“ (HNP Mikrosysteme, Parchim) und „mikrostrukturierter Formeinsatz (Rolla AG, Grenchen), der termingerechten Fertigung von komplexen Werkzeugkomponenten für das Mikro-Pulverspritzgießen (Männer, Balingen) sowie im Bereich der Material- und Prozesstechnik für das Pulverspritzgießen (Metallico, Thale; Schunk Sintermetalltechnik, Gießen; FRIATEC, Mannheim). Nach Herstellung von Demonstratorkomponenten sind in Kooperation mit den beteiligten Industriepartnern Funktionstests der Labormuster vorgesehen. Die Entwicklung der metallischen Gläser und des Fließpressens erfolgt im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der TH Berlin und der Universität Bremen (IMSAS).

## 1. Einleitung

Die Miniaturisierung von Baugruppen und Produkten ist ein herausragender Trend der letzten Jahrzehnte. Aktuelle Studien prognostizieren den Produkten, die Komponenten der Mikrosystemtechnik beinhalten, bereits für das aktuelle Jahr 2000 ein Marktpotential von über 25 Mrd Euro mit Zuwachsraten von ca. 20 % pro Jahr [16,17]. Mit zunehmender Verkleinerung ist auch ein steigender Bedarf an schleißbeständigen Mikroteilen festzustellen.

Mit den bisher etablierten Fertigungsverfahren der Mikrotechnik, nämlich der Siliziummikromechanik [12], den Lithographieverfahren [1,6,10], der Galvanoformung [1], der Mikrozerspanung [14] und dem Mikrospritzgießen [12] sind Mikroteile aus Silizium, meist ungefüllten Kunststoffen sowie wenigen galvanisch abscheidbaren oder zerspanbaren Metallen und Legierungen herstellbar. Mikroteile aus diesen Materialien weisen jedoch Standzeiten bezüglich Verschleiß von maximal einigen Wochen auf. Es fehlt nicht nur

am Wissen und Verständnis um den Verschleiß in Mikrodimensionen, sondern primär an den für Mikroteile verfügbaren Materialien, die in Makrodimensionen als verschleißbeständig gelten, und den daran gekoppelten Verfahren zu deren Herstellung und Verarbeitung bis in den Mikrometerbereich [12, 21].

## 2. Stand der Technik

Mikrotechnische Hochleistungsbauteile weisen ein großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis auf. Deshalb wirken sich verschleißende Bedingungen mit mechanischer und/oder korrosiver Beanspruchung gravierend auf die Funktionsfähigkeit und Lebensdauer der Mikroteile aus. Die Materialien, die heute für die Herstellung von dreidimensionalen Mikrostrukturen verwendet werden, sind auf ungefüllte Kunststoffe, wenige galvanisch abscheidbare Metalle und einfache Legierungen beschränkt. Labormuster von verschleißbeanspruchten Mikroteilen aus diesen

Werkstoffen weisen eine geringe Lebensdauer trotz vergleichbar kleinen Beanspruchungen auf.

Für Spritzgießwerkzeuge für Präzisionsteile ist heute der Einsatz von gehärteten Stählen Stand der Technik. Mikrostrukturierte Formeinsätze werden hingegen aus galvanisch abgeschiedenem Nickel oder aus mit Diamant bearbeitetem Messing gefertigt. Die Forschungsarbeiten zu Formeinsätzen aus Silizium oder durch Laserbearbeitung zeigen deutlich den Entwicklungsbedarf. Für die Herstellung von dreidimensionalen Metallmikrostrukturen stehen Galvanikelektrolyte auf Basis von Ni, NiCo, NiFe, Cu und Au zur Verfügung [1]. Die Abscheidung von NiP [1] als auch der Mikroguss von Edelmetalllegierungen [19] ist in der Entwicklung.

Die Rotoren der heute kleinsten Zahnringpumpen aus härtbaren Stählen können noch durch Erodieren hergestellt werden [18].

Der kleinste Motor der aktuell am Markt erhältliche ist, hat einen Außendurchmesser von 1,9 mm [2]. Das angekoppelte dreistufige Getriebe mit spritzgegossenen Kunststoffzahnradern ist in der Übertragung des maximalen Drehmomentes durch die mechanischen Eigenschaften des verwendeten Thermoplasten begrenzt.

Deshalb wurden für die Entwicklung von verschleißbeanspruchten Mikroteilen im Teilprojekt MALVE-B härtbare Stähle, metallische Gläser und Keramik sowie Hartschichten ausgewählt.

### 3. Zielsetzung

Ziel des Teilprojektes MALVE-B ist es deshalb, in Kooperation der drei HGF-Zentren FZK, GKSS und HMI und unterstützt durch Eigenleistungen der Industrie für verschleißbeanspruchte Mikroteile die geeigneten Materialien, die zugehörige Verfahrenstechnik und beanspruchungsgerechte Prüfverfahren weiterzuentwickeln sowie Simulationstools einzusetzen und falls möglich zu adaptieren.

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurden und werden für verschleißbeanspruchte Mikroteile längerfristig entwickelt:

- Materialien, geeignet für die Fertigungsverfahren und Labormuster
- Pulverspritzgießen (MicroMIM, MicroCIM)
- Fließpressen von Metallgläsern
- PVD-Technologien für Schutz- und Funktionsbeschichtung
- mechanische, tribologische und thermische Prüfmethode für Mikroteile (Tribometer im REM, Thermographie, Mikrobiege- und

-wechselprüfung, Eigenspannungsanalysen am Synchrotron)

- Simulation der mechanischen Bauteilbeanspruchung, des Verschleißes und der Formfüllung beim Pulverspritzgießen.

Die Entwicklungen werden durch Herstellung von Labormustern von Komponenten für Mikrozahlringpumpen [17] und mikrostrukturierten Formeinsätzen [4] aus verschleißbeständigen Metalllegierungen oder Keramik verifiziert. Die bisherigen und künftigen Kenntnisse sollen dazu beitragen, am Projektende beurteilen zu können, für welche Anwendungen diese Komponenten langfristig wirtschaftlich hergestellt und ökonomisch eingesetzt werden können.

### 4. Arbeitsprogramm und Meilensteine

Für die Erzeugung von verschleißbeanspruchten Mikroteilen werden die Werkstoffprozesstechniken für die Materialien härtbarer Stahl, metallische Gläser oder Keramik entwickelt. Mit den Fertigungsverfahren werden diese Materialien, die im Makroskopischen zu den verschleißbeständigen gehören, für Mikroteile verfügbar gemacht.

Als Prozesstechniken für Demonstrator und Probekörper werden das Pulverspritzgießen (FZK: Metal Injection Molding=MIM und Ceramic Injection Molding=CIM) [11], das Fließpressen von Metallgläsern (HMI) [8] und die PVD-Beschichtungstechnik (FZK) speziell für Mikroteile [15] entwickelt.

Für die Herstellung der Metallgläser werden spezielle Legierungen mit geringer Kristallisationsneigung erschmolzen (HMI) [8]. Im Gegensatz zu Keramiken sind feinskalige Metallpulver mit geringen mittleren Partikelgrößen kommerziell nicht erhältlich. Deshalb wird die Inertgasverdüsung von Metallschmelzen weiterentwickelt und Sichtverfahren zur Gewinnung von Fraktionen mit mittleren Partikelgrößen unter 5 µm getestet (GKSS) [13].

Zur Charakterisierung der für die verschleißbeanspruchten Demonstratorkomponenten ausgewählten Werkstoffe und deren fertigungstechnischen Zustand werden anhand von Probekörpern beanspruchungsrelevante Eigenschaften ermittelt. Diese Eigenschaften sind Biege- und Biegegewechselfestigkeit (FZK), Eigenspannungsverteilung (HMI), tribologische Messungen in Mikrodimensionen (FZK) und thermophysikalische Untersuchungen (FZK) [15]. Zusätzlich dienen Lichtmikroskop, REM, Oberflächenanalyse mittels interferenzoptischer Topographieerfassung und metallographische Schlißanalyse der Begutachtung der Qualität von Probekörpern und Demonstratorkomponenten (FZK, HMI). Weitere Analyse- und

Prüfmethode werden in den folgenden Berichten der HGF-Kollegen aufgeführt [4, 8, 11, 13, 15].

Parallel dazu sind Simulationen zur mechanischen Beanspruchung einiger Demonstratorkomponenten (FZK) [7], die Modellierung von Reibung und Verschleißprozessen an einem Demonstrator (GKSS) [5] sowie die Simulation zum Pulverspritzgießen von Probekörpern [11] und Demonstratorkomponenten in Arbeit.

Nach der Umsetzung der Designs der Industriepartner [18] zu den Demonstratorkomponenten in Layouts für mikrostrukturierte Formeinsätze [4] wurden/werden diese beschafft. Die Formeinsätze werden auf Abformbarkeit hin untersucht [4, 8] und Demonstratoren hergestellt [4].

Folgende Meilensteine wurden bereits erreicht:

- Feinskalige Pulverchargen aus verschleißbeständigen Legierungen (z.B. Stahl 17-4PH) erzeugt [13],
- Feedstock für das Metall-Pulverspritzgießen (MIM) von Mikroteilen entwickelt [4],
- Versuche zum PIM von Mikroteilen zur Herstellung von Probekörpern durchgeführt [11],
- Werkzeuge und Gläser zum Fließpressen von Mikroteilen entwickelt [8],
- Fließpressen von Mikrostrukturen durchgeführt [8],
- Schichtsysteme für verschleißbeanspruchte Mikroteile gefunden [15],
- Verschleißmessungen in Mikrodimensionen durchgeführt [15],
- Simulationsrechnungen und Charakterisierungen von Probekörpern zur Auslegung der Demonstratoren bezüglich Geometrie und Materialauswahl ist erfolgt [4, 7, 11, 15].

An den Aufgaben zu der Erfüllung der künftig anstehenden Meilensteinen wird intensiv gearbeitet:

- Realisierung der Demonstratoren [4]
- Analyse von Labormustern und Test der Demonstratoren

Damit ist das Teilprojekt MALVE-B hinsichtlich der im Projektantrag formulierten Ziele und Meilensteine im Plan. Es ist jedoch mit dem Erreichen der Meilensteine deutlich geworden, dass weiterer Entwicklungsbedarf für das Erreichen einer reproduzierbaren Qualität besteht und neue Aufgaben entstanden, deren Lösung erfolgte bzw. in Arbeit ist. Deshalb werden die Arbeiten zur Charakterisierung der Werkstoffe und Demonstratorkomponenten wie auch die Simulationsarbeiten fortgeführt.

Zum Stand der Entwicklungen gehen detailliert die nachfolgenden Beiträge der Projektpartner ein. Im folgenden Kapitel 5 wird ein Überblick über die den Autoren wichtigsten Ergebnisse des Teilprojektes MALVE-B gegeben.

## 5. Stand des Teilprojektes MALVE-B

### 5.1 Materialien

Beim Pulverspritzgießen werden als Ausgangswerkstoffe Formmassen verwendet. Dabei handelt es sich um sogenannte Feedstocks aus polymeren Bindern und Metall- oder Keramikpulver.

National und international werden Legierungspulver verschleißfester Stähle von mehreren Firmen kommerziell hergestellt [3, 9]. Die Pulverqualitäten für Stähle reichen jedoch häufig hinsichtlich ihrer Reinheit nicht aus, zudem ist die mittlere Partikelgröße der Pulver zur Abformung der Bauteildetails und den gewünschten Oberflächenqualitäten deutlich zu groß. Die minimalen Wandstärken an den kleinsten Demonstratorkomponenten betragen ca. 100 µm, die Details unter 20 µm. Deshalb war das Ziel, Stahlpulver mit einer mittleren Partikelgröße unter 5 µm herzustellen.

Mit der Pulverherstellung in Inertgasanlagen, wie der PIGA/EIGA-Pilotverdüsungsanlage des GKSS, wurden sphärische Pulver mit besonders reinen Oberflächen erzeugt. Es wurden härtbare Stähle verdüst, wobei sich für den korrosionsbeständigsten und deshalb favorisierten Stahl 1.4542 (entspricht 17-4PH) leider die größte mittlere Partikelgröße einstellte. Durch die nachträgliche Installation einer Vorwärmung des Verdüsungsgases konnte eine Erhöhung der Feinpulverausbeute um ca. 10 % erreicht werden. Jedoch konnte auch damit noch keine mittlere Partikelgröße unter 5 µm erzielt werden. Dies wurde bisher jedoch durch zweimaliges Sichten von verschiedenen Pulvern erreicht [13].

Beim Mikro-Pulverspritzgießen müssen während der Formfüllung die Formmassen (Feedstocks) eine geringe Viskosität und beim Entformen insbesondere von dünnwandigen Bauteilen mit hohem Fließlängen-zu-Wand-dicken-(=Aspekt) Verhältnis eine hinreichend hohe Festigkeit aufweisen. Kommerzielle Feedstocks mit der geforderten niedrigen Pulverpartikelgröße sind nur für Keramiken erhältlich. Diese Feedstocks auf Polyacetalbasis mit den Keramikpulvern Aluminiumoxid (mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  ca. 0,5 µm), Zirkonoxid ( $d_{50}$  ca. 0,35 µm) und Aluminiumoxid-Zirkonoxid (19 %)-Mischkeramik wurden zur Prozessentwicklung, Herstellung der Probekörper und Demonstratorkomponenten verwendet. Feedstocks mit geeigneten feinskaligen Pulvern für härtbare Stähle mußten selbst entwickelt werden.

Da der Polyacetalbinder alleine jedoch nicht verfügbar ist, wurden nach Tests verschiedene Bindersysteme die Binder auf Polyamidbasis für die eigene Feedstockherstellung favourisiert. Die minimalen Strukturbreiten für Keramik liegen bei 20 µm, für Metall bei 50 µm bei einem Aspektverhältnis (AR=Höhe zu Breite) von über 10 [11].

Auch metallische Massivgläser sind aufgrund ihrer Festigkeit, Verschleißbeständigkeit, guten Korrosionsbeständigkeit und Kavitationswiderstand attraktive Werkstoffe. Oberhalb der Glasübergangstemperaturen werden sie im superplastischen Zustand verformt. Es wurden Legierungen entwickelt, die während der Verarbeitungszeit nicht zur Kristallisation neigen. Durch Optimierung der Legierungszusammensetzung wurde ein ZrTiCuNiBe-Glas und ein PdCuNiP-Glas für die Mikrostrukturierung entwickelt und geeignete Umformparameter ermittelt [8].

## 5.2 Fertigungsverfahren

Neben der Materialentwicklung für das Mikro-Pulverspritzgießen [13] wurden die Spritzparameter für eine vollständige Formfüllung und deformationsfreie Entformung ermittelt [11]. Ein Spritzgießwerkzeug wurde gefertigt, um deformations- und weitgehend rißfreie Probekörper herzustellen. Es wurden verschiedene Anspritzvarianten für Probekörper untersucht: Anspritzen über einen zentralen Angusspunkt oder ganzflächig von der Rückseite eine Substratplatte. Im letzten Fall erfolgt die Vereinzelung der Grünlinge nach dem Spritzgießen durch Stirnplanfräsen zur Entfernung der Substratplatte.

Anhand der Entbinderungsversuche mit Probekörpern und durch thermoanalytische Analyse der Bindersysteme wurden die Entbinderungsparameter an die Geometrie der Probekörper und mikrostrukturierten Bauteile angepasst [4,11].

Probekörper, Teststrukturen und erste Mikrokomponenten für die Demonstratoren „Mikrozahnringpumpe“ und „Mikrozahnrad“ wurden aus kommerziell erhältlichen Feedstocks auf Polyacetalbasis mit Keramikpulvern spritzgegossen und gesintert [4, 11]. Die erreichten Dichten lagen zwischen 97,5 und 99,5 % der theoretischen Dichte [11]. Das Sintern der Stahlteile aus 17-4PH erfordert eine weitere Verbesserung [4].

Untersuchungen an und mit verschiedenen Formeinsätzen für Demonstratoranteile zeigen, dass die durch LIGA und UV-LIGA hergestellten Nickelformeinsätze durch Mikro-Pulverspritzgießen abgeformt werden können.

Für das Fließpressen wurden zunächst die Metallgläser durch Temperprozesse über einige Stunden ähnlichen thermischen Prozessparametern unterzogen, wie sie beim eigentlichen Fließ-

pressen erwartet wurden. Es wurden zunächst Stäbe und Platten im Millimetermaßstab aus der Legierung „V4“  $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$  und aus PUCINAP ( $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ ) hergestellt. Erfolgreich abgeformte minimale Teststrukturen aus V4 waren u.a. Zylinderstrukturen mit minimal 80 µm Durchmesser und 100 µm Höhe. Ebenfalls wurden Probekörper in Form von Stiften mit einem Durchmesser von 1 mm sowie Zahnrädern aus V4 mit Zahnkopfbreiten von 50 µm mit einem 100 µm tief geätzten Siliziumformeinsatz erzeugt [8]. Derzeit erhältliche Siliziumformen mit größerer Strukturtiefe weisen einen Hinterschnitt von mindestens 1° auf, weshalb sich Entformungsprobleme ergeben.

Zur Vorbehandlung von Mikrostrukturen für eine PVD-Beschichtung wurde ein Plasma-Reinigungsätzschritt entwickelt, um die Temperaturbeanspruchung der Mikrostrukturen möglichst gering zu halten (< 500 °C). Zur Beschichtung von Stahlteilen aus 17-4PH wurden diamantähnliche C-Schichten sowie TiN- und TiN/TiC-Schichten auf Haftfestigkeit und Härte untersucht. Nach Plasmapehandlung zur Reinigung und Aufräumen der Oberfläche (50 nm) erwiesen sich 3-4 µm dicke TiN- oder Multilayer-TiN/TiC-Schichten als haftfest und hart [15].

## 5.3 Charakterisierung

Die Festigkeit keramischer Werkstoffe hängt in erster Näherung ausschließlich von der Oberflächenqualität ab. Für Probekörper aus  $Al_2O_3$ - und  $ZrO_2$ - und Mischkeramik wurden im Vier-Punkt-Biegeversuch Festigkeitswerte ermittelt, die den Herstellerangaben für standardisierte makroskopische Prüfkörper entsprechen. Der erreichte relativ hohe Weibull-Wert von 9 bis 13 für  $Al_2O_3$ - bzw. Mischkeramik ist für dynamische Festigkeitsuntersuchungen voraussichtlich ausreichend [15].

Für die tribologische Charakterisierung mit dem System Stift-Scheibe wurden spritzgegossene und kommerzielle Keramikscheiben verwendet. Bei einem Gleitweg von 200 m kommt es bei Gleitgeschwindigkeiten von 50 mm/sec in deionisiertem Wasser zum Übertrag des Stiftmaterials (Stahl 1.4542) auf die Keramikscheiben. Unbeschichtete Stahlstifte zeigen einen sehr hohen Verschleiß, so dass vermutlich Keramikkomponenten im Demonstrator Zahnringpumpe nur mit einer beschichteten Stahlwelle kombiniert werden können [15].

Im Rahmen der Eigenspannungsanalyse wurde für die TiN-Schichten eine (111)-Fasertextur senkrecht zur Oberfläche und Druckeigenspannungen nachgewiesen. An den Keramikprobekörpern wurden auf Vorder- und Rückseite Eigenspannungsverhältnisse mit unter 100 MPa Druck-

oder Zugeigenspannungen ermittelt [15]. Weitere Untersuchungen sollen klären, ob diese Eigenspannungen auf das Vereinzeln der Probekörper oder auf den Sinterprozess zurückzuführen sind.

Im Rahmen der thermophysikalischen Untersuchungen wurde die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur zwischen 20 und 150 °C ermittelt. Die Wärmeleitfähigkeitswerte gemessen an Wellen der Zahnringpumpe (1.4542) nehmen mit steigender Temperatur von 0,16 W/cmK zu und steigen auf 0,23 W/cmK analog den Herstellerangaben. Wärmeleitfähigkeitswerte von beschichteten Stahlproben werden durch das Beschichtungsmaterial (Dicke 3 µm) bestimmt: TiN = 0,2 W/cmK; TiN/TiC = 0,16 W/cmK; C = 0,07 W/cmK. Die an den Keramikprobekörpern gemessenen Werte fallen für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit zunehmender Temperatur von 0,255 auf ca. 0,2 W/cmK, steigen für ZrO<sub>2</sub> von 0,023 auf 0,025 W/cmK [15].

#### 5.4 Simulation

Mit Hilfe des FEM-Tools ABAQUS wurde eine Bauteilsimulation zur mechanischen Belastung von Komponenten des Demonstrators Mikrozahnringpumpe durchgeführt. Damit wurden das mittlere Drehmoment sowie die maximalen Hauptspannungen  $\sigma_1$  bei guter Drehbarkeit der verzahnten Komponenten ermittelt. Gleichzeitig wurden verschiedene Geometriedaten variiert, womit unterschiedliches Spiel zwischen den verzahnten Komponenten simuliert (0 bis 3 µm) wurde, um vorauszusagen, ob die Zahnringpumpe leicht läuft ( $\sigma_1 \cong 50$  MPa) oder klemmt ( $\sigma_1 > 200$  MPa). Dadurch wurde deutlich, dass die Realisierung einer funktionierenden Zahnringpumpe neben der notwendigen Material- und Verfahrensentwicklung auch durch die Umsetzung des Designs mit Mikrometergenauigkeit außerordentlich anspruchsvoll ist [7].

Es wurde ein mechanisches Modell zur Simulation Reibung und Verschleißprozesse entwickelt und zunächst an Literaturwerten über Verschleißverhalten verifiziert. Die Einflußumgebung innerhalb der Kontaktzone setzt sich primär zusammen aus Mikrokontaktzonen unterschiedlicher Ausdehnung und den lasttragenden Bereichen, bestehend aus elastischen und viskosen Komponenten. Alle Annahmen wurden auf Mikro-Ebene getroffen [5].

Zum Pulverspritzgießen von Probekörpern wurden mit den kommerziellen Softwaretools ABAQUS und MOLDFLOW das Füllverhalten von mikrostrukturierten Formeinsätzen sowie Druck- und Temperaturverteilung in den Kavitäten ermittelt. Dadurch wurde deutlich, dass die Probekörper abhängig von der Kavität (Ort im Formeinsatz) mit etwas unterschiedlichen Parametern

spritzgegossen und deshalb einzeln dokumentiert und charakterisiert werden. Damit soll geklärt werden, ob geringe Unterschiede z.B. in der Füllzeit einen Einfluss auf die Bauteileigenschaften besitzen. Das kommerzielle Softwaretool MOLDFLOW erlaubt nur eine qualitative Berechnung des Mikro-Pulverspritzgießprozesses [11].

#### 6. Ausblick

Die wichtigsten Aufgaben für die verbleibende Projektlaufzeit sind die Lieferung von spezifikationsgerechten Formeinsätzen für die Demonstratorkomponenten, die Material- und Verfahrensentwicklung hinsichtlich spezifikationsgerechte Demonstratorherstellung voranzutreiben und die Reproduzierbarkeit zu erhöhen. Die Charakterisierung weiterer Probekörper vor allem in Dauerversuchen komplettiert die Kenntnisse, die Charakterisierung von Demonstratorkomponenten folgt. Die Simulationsarbeiten werden fortgeführt und die Ergebnisse verifiziert. Abschließend sollen gemeinsam mit den Industriepartnern die Demonstratorbauteile hinsichtlich Marktfähigkeit beurteilt werden.

#### Danksagung

Alle Projektpartner des Teilprojektes MALVE-B bedanken sich beim HGF-Senat und den Gutachtern für die Genehmigung und beim BMBF, vertreten durch den Projektträger „Projektmanagement“, DLR Bonn, für die Finanzierung des Projektes. Insbesondere den Industriepartnern HNP Mikrosysteme Parchim, Rolla AG Grenchen, Männer Bahlingen, Metallico Thale, Schunk Sintermetalltechnik Gießen und Friatec AG Mannheim danken wir für ihre Eigenleistungen und die Unterstützung im Projekt. Zudem bedanken wir uns recht herzlich bei allen beteiligten Kollegen in den HGF-Zentren, Forschungszentrum Karlsruhe, GKSS Geesthacht und Hahn-Meitner-Institut Berlin, auch denen, die aus anderen Instituten als den geförderten wertvolle Beiträge geleistet haben. Weiterhin möchten wir hervorheben die enge Verknüpfung und den gewinnbringenden Austausch mit den Teilprojekten A (Dr. Seemann) und C (Dr. Knitter), das engagierte Projektmanagement für das Gesamtprojekt MALVE durch Prof. Zum Gahr sowie die hilfreiche Unterstützung durch Frau Howell und Frau Seitz. Schließlich danken wir für die fruchtbare Zusammenarbeit mit den Universitäten/Technische Hochschulen Berlin, Freiburg und Karlsruhe.

## Literatur

- [1] Bacher, W.; Bade, K.; Guber, A.; Guttmann, M., Pfleging, W.; Schaller, T.; Schloßmacher, P.: „Fertigung von mikrostrukturierten Komponenten und Formeinsätzen aus Metall“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).
- [2] Beckord, U.: „Permanentmagnet-Mikroantriebe“; 5. Zwickauer Automatisierungsforum, Zwickau (1997).
- [3] Capus, J.M.; German, R.M. (Editors): *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* APMI; New Jersey/USA (1992).
- [4] Gietzelt, T.; Müller, K.; Piotter, V.; Plewa, K.; Ruprecht, R.: „Herstellung von Zahnringpumpen und verschleißbeständigen Formeinsätzen durch Mikropulverspritzgießen“; dieser Tagungsband.
- [5] Goedert, G.; Puff, M.; Brocks, W.: „Zur Simulation von Reibung und Verschleiß an keramischen Mikrosystembauteilen“; dieser Tagungsband.
- [6] Hein, H.; Chung, S.-J.: „Herstellung von Formeinsätzen aus Nickel bis 120 mm Durchmesser mit Hilfe konventioneller optischer Lithographie“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).
- [7] Huber, N.; Aktaa, J.: „Strukturanalyse einer Zahnringpumpe“; dieser Tagungsband.
- [8] Macht, M.-P.; Seidel, M.; Suzuki, S.; Mechler, S.: „Near net shaping of metallic bulk glasses by superplastic micro forging“; dieser Tagungsband.
- [9] *Metals Handbook, Volume 7, Powder Metallurgy*, Am. Soc. for Metals, Ohio/USA (1984).
- [10] Pantenburg, F.J.; Mohr, J.; Moser, H.O.; Häfele, K.-H.: „Fertigung von Mikrostrukturen durch Röntgentiefenlithographie an der Karlsruher Synchrotronstrahlungsquelle ANKA“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).
- [11] Piotter, V.; Gietzelt, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.: „Pulverspritzgießen für Probekörper und Mikroteile aus Metall und Keramik“; dieser Tagungsband.
- [12] Ruprecht, R.; Gietzelt, T.; Guttmann, M.; Hanemann, T.; Hecke, M.; Müller, K.; Piotter, V.: „Abformverfahren für mikrostrukturierte Bauteile aus Kunststoff und Metall“; FZKA-Bericht 6423 (2000) Forschungszentrum Karlsruhe.
- [13] Gerling R.; Schimansky, F.P.: „Herstellung von Stahlpulvern und Abtrennung feiner Pulverteilchenfraktionen“; dieser Tagungsband.
- [14] Schaller, T.: „Mikrostrukturierung von Stahl mit Hartmetallfräsern“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).
- [15] Schneider, J.; Dieter, S.; Fett, T.; Leiste, H.; Pyzalla, A.; Reimers, W.; Rohde, M.: „Materialprüfung an verschleißbeanspruchten Mikroteilen“; dieser Tagungsband.
- [16] Wechsung, R.; Eloy, J.C.: „Market Analysis for Microsystems“; Interim Report from the NEXUS TASK FORCE, Enviroensors X, Warsaw, Poland, September 21-24, 1997.
- [17] Wechsung, R.: „Wachstumsmarkt Mikrosystemtechnik am Beispiel des LIGA-Mikrospektrometers“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).
- [18] Weisener, T.; Vögele, G.; Christmann, H.: „Mikrozahnringpumpen-Produkt und Fertigungstechnologie“; dieser Tagungsband.
- [19] Wöllmer, H.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Präzisionsguß von Mikroteilen aus Metall“; *Galvanotechnik*, 90, Nr. 6 (1999) S. 1692-1697 .
- [20] Zum Gahr, K.-H.; Knitter, R.; Ruprecht, R.; Seemann, K.: „Development of Materials and Processes for High-Performance Microtechnology Components“; Editors: Grassie, K., et al.: *Functional Materials*, EUROMAT 99, Vol 13, Wiley-VCH, Weinheim (2000) pp. 467-472.
- [21] Zum Gahr, K.-H.; Knitter, R.; Ruprecht, R.; Seemann, K.; Aktaa, J.; Braun, M.; Brocks, W.; Gerling, R.; Göhring, D.; Gietzelt, T.; Mechnich, P.; Macht, M.-P.; Reimers, W.: „Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile“; FZKA-Bericht 6423 (2000) Forschungszentrum Karlsruhe.

# Herstellung von Stahlpulvern und Abtrennung feiner Pulverteilchenfraktionen

Rainer Gerling, Frank-Peter Schimansky

GKSS Forschungszentrum Geesthacht  
Institut für Werkstofforschung

## Zusammenfassung

Die EIGA-Technologie (Electrode Induction Melting Gas Atomization) ist ein tiegelfreies Verfahren zur Herstellung von gasverdüsterten Legierungspulvern. Die Technologie wird erläutert und die Vor- und Nachteile des Verfahrens dargestellt. Mit der EIGA-Technik wurden verschiedene Stahllegierungspulver hergestellt. Der Feinpulveranteil kleiner 20 Mikrometer lag zwischen 8,8 und 13,8 Gew.%. In Rahmen von Testreihen unter Verwendung zweier verschiedener Sichter-typen wurde versucht, Pulverfraktionen der Spezifikation 100% kleiner 5 Mikrometer abzutrennen. Für die stark zur Agglomeration neigenden Pulverteilchen der ferromagnetischen Legierung 1.4542 konnte dies nicht erreicht werden. Für nichtmagnetische Edelstahlpulver erscheint das Ziel erreichbar.

## 1. Einleitung

Zur Herstellung von verschleißbeanspruchten Mikroteilen, die im Rahmen des HGF-Strategie-fonds-Projektes „MALVE-Teilprojekt B“ durch Pulverspritzgießen erzeugt werden sollen, werden äußerst feine Edelstahlpulver benötigt. Um die feinen Konturen der Mikrokomponenten gut abbilden zu können, besteht die Forderung, daß alle für das Mikro-Pulverspritzgießen verwendeten Pulverteilchen einen Durchmesser kleiner als 5 µm [5, 6] haben. Dieses ist eine sehr schwierig zu erfüllende Forderung, wenn man bedenkt, daß für herkömmliches Metallpulver-Spritzgießen Pulver kleiner 45 µm und in Einzelfällen < 20 µm benötigt wird, was für viele Pulverherstellungstechniken nur schwer zu erreichen ist. Zur Erzielung optimaler Bedingungen während des Spritzgießens und des anschließenden Sinterns sollen die Pulverteilchen darüber hinaus möglichst kugelförmig sein.

Feine, kugelförmige Metallpulver lassen sich am besten mit Hilfe einer Gaszerstäubung herstellen. Dabei ist es bislang aber nicht möglich, daß die gesamte durch die Gasverdüstung erzeugte Pulvercharge eine Obergrenze in der Teilchengröße von 5 µm aufweist [1]. Neben der Herstellung von sphärischem Pulver mit einem hohen Anteil an feinem Pulver gehört zur Bereitstellung dieses Pulvers im zweiten Schritt also immer auch die Abtrennung des Feinpulveranteils kleiner 5 µm aus dem verdüsten Pulver dazu. In diesem Beitrag werden die Versuche beschrieben, Pulver der Edelstahllegierung 1.4542, die voraussichtlich die beste Eigenschaftskombination für den vorgesehenen Verwendungszweck aufweist, durch

Verdüstung herzustellen und daraus den Feinpulveranteil kleiner 5 µm abzutrennen.

## 2. Pulververdüstung mit der EIGA-Technik

Die Herstellung des 1.4542-Edelstahlpulvers wurde zunächst mit Hilfe der EIGA-Technik [2] (Electrode Induction Melting Gas Atomization) in der GKSS Pulververdüstungsanlage PIGA durchgeführt. Eine schematische Darstellung der Verdüstungsanlage ist in Abb. 1 wiedergegeben. Bei Verdüstungen mit der EIGA-Technik befindet sich in der Ofenkammer der Pulververdüstungsanlage anstelle des Plasmabrenners und des Kupfertiegels ein Gestell, das eine stabförmige Edelstahlelektrode von etwa 40 mm Durchmesser aufnehmen kann. Die Elektrode taucht mit ihrem unteren Ende in eine Induktionsspule ein (Abb. 2), wo sie induktiv aufgeschmolzen wird. Zum gleichmäßigen Abschmelzen wird die Edelstahlstange in Rotation versetzt. Die Geschwindigkeit der Elektroden-Zuführung wird so gewählt, daß der durch das Abschmelzen auftretende Massenverlust ausgeglichen wird. Die von der Elektrode abtropfende Schmelze fällt durch die Mitte einer Ringschlitzdüse, in der sie von unter hohem Druck aus dem Schlitz der Düse austretendem Argongas in feine Schmelztröpfchen in den Verdüstungsturm hinein zerstäubt wird.

Der unter der Ofenkammer angeordnete Verdüstungsturm ist in seinem geometrischen Abmessungen so ausgelegt, daß die durch die Zerstäubung erzeugten Schmelztröpfchen erstarren, bevor sie die Wandungen des Verdüstungsturmes berühren, wodurch die erstarrten Pulverteilchen sehr kugelförmig werden. Über ein Förderrohr, das vom unteren Teil des Verdüstungsturmes ab-

## Pulververdüsungsanlage PIGA 1/300

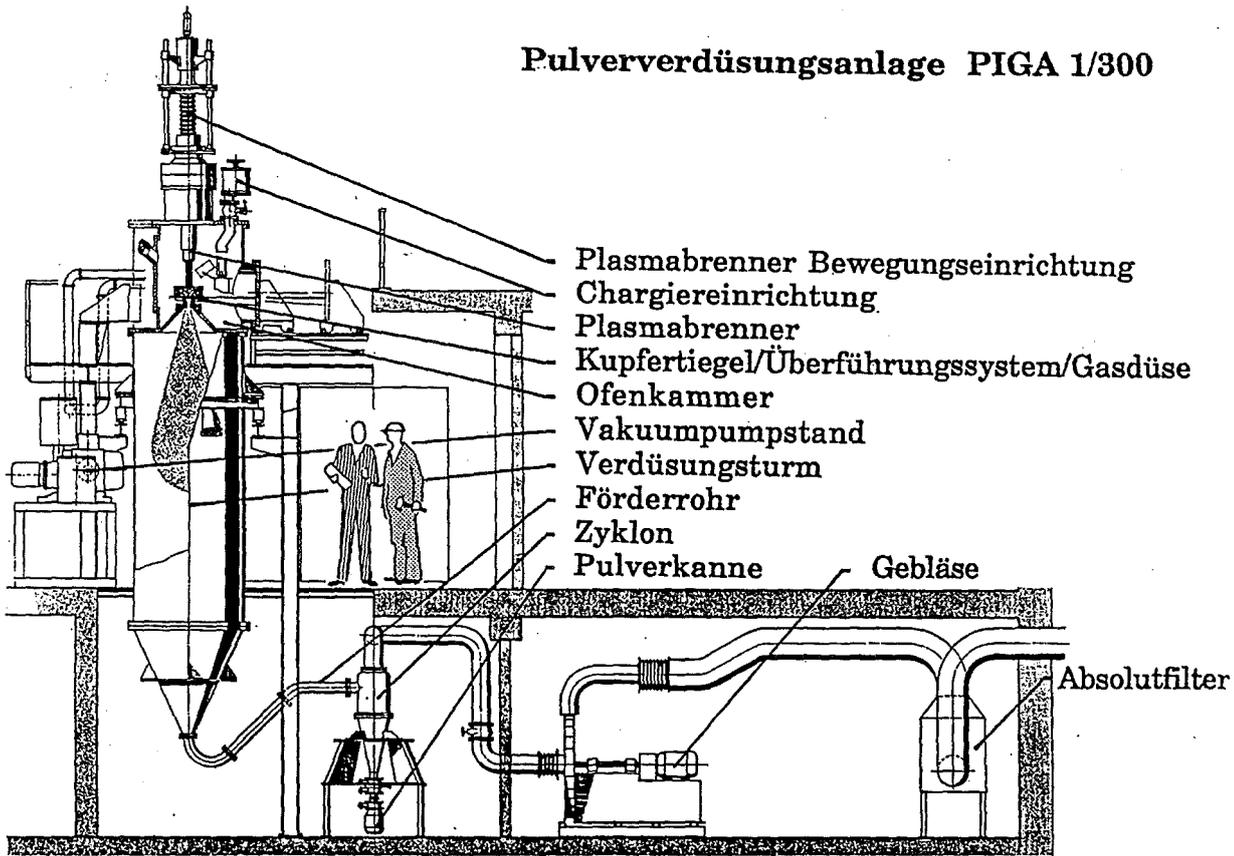
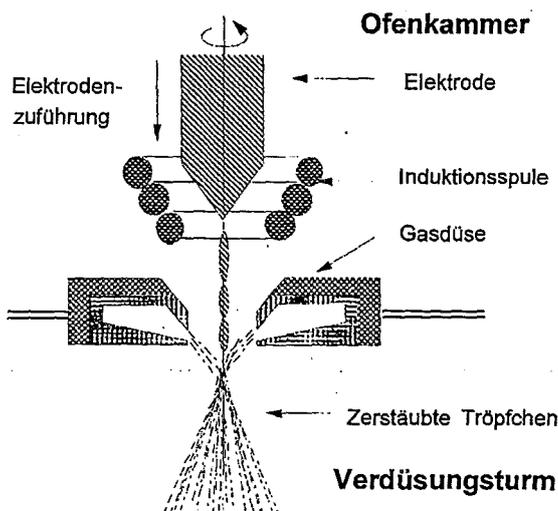


Abb. 1: Schematische Darstellung der Verdüsungsanlage, in der die EIGA-Technik betrieben wird.

geht, wird das Argon/Metallpulvergemisch einem Zyklon zugeführt, der das Stahlpulver weitestgehend vom Argongas trennt. Das Metallpulver wird in einer unter dem Zyklon angebrachten und mit ihm gasdicht verbundenen Pulverkanne aufgefangen.

Alle Anlagenteile sind vakuumdicht miteinander verbunden. Durch mehrfaches Evakuieren und Spülen mit Argon kann eine sehr reine Inertgasatmosphäre in der Anlage geschaffen werden. Demzufolge ist die Kontamination des Pulvers während der Verdüsung, die unter Argon-Normaldruck stattfindet, durch  $O_2$ ,  $N_2$  und  $H_2O$  sehr niedrig. Da das zu verdüsende Material während des Schmelzens und VerdüSENS mit keinem Strukturmaterial in Berührung kommt, kann es auch zu keinen weiteren Verunreinigungen von anderer Seite her kommen.



Bei der EIGA-Technik handelt es sich um eine tiegelfreie Technik, die auch für reaktive Metalle geeignet ist. Insbesondere Titan und Titanlegierungen lassen sich mit der EIGA zerstäuben. Ein weiterer Vorteil der EIGA-Technik besteht darin, daß mit relativ kleinen Leistungen große Mengen Pulver erzeugt werden können, da an der Elektroden spitze immer nur verhältnismäßig kleine Volumina aufgeschmolzen werden. Der Schmelzstrahl hat bei der EIGA einen verhältnismäßig kleinen Durchmesser, was für die Feinpulverausbeute vorteilhaft ist. Andererseits ist eine für die Feinpulverausbeute ebenfalls vorteilhafte Überhitzung der Schmelze kaum möglich, da die Schmelze durch ihr Eigengewicht sofort abtropft.

Abb. 2: Schematische Darstellung der Pulververdüsung mit der EIGA-Technik.

Ebenfalls nachteilig für die Feinpulverausbeute ist die Tatsache, daß für diese Technik nur „frei fallende Düsen“ zur Zerstäubung verwendet werden können. Dennoch hat bei frei fallenden Düsen das Gasdüsendesign große Bedeutung für die Feinpulverausbeute. Wichtige Faktoren sind hierbei die Größe der zentralen Gasdüsenöffnung, d.h. der Durchmesser des Gasaustrittsschlitzes sowie der Winkel, unter dem das Gas aus der Düse austritt und auf den Schmelzstrahl auftrifft (Abb. 2).

Nach der Festlegung auf eine bestimmte Gasdüse mit weiteren optimierten Parametern, wie z. B. der Breite des Gasaustrittsschlitzes und des Druckes des Verdüsungsgases wurden 4 verschiedene Edelstahllegierungen (1.4104, 1.4112, 1.4404, 1.4542) zum Test verdüst. Dabei zeigte sich leider, daß die Legierung 1.4542 von allen 4 Stahlsorten die geringste Feinpulverausbeute hat. Trotz gleicher Verdüungsbedingungen resultierte bei der 1.4542-Legierung ein Feinpulveranteil von nur 8,8 Gew.% < 20 µm im Gegensatz zu 13,8 Gew.% < 20 µm bei der Edelstahlsorte 1.4404.

In Abbildung 3 ist die Pulverteilchengrößenverteilung des Stahlpulvers 1.4542 dargestellt. Aus Abbildung 3 wird deutlich, daß nur 3,6 Gew.% der Pulverteilchen einen Durchmesser < 10 µm besitzen. Dieser Feinpulveranteil ist zwar recht hoch im Vergleich zur Feinpulverausbeute, die mit anderen Anlagen durch Gasverdüsung erzielt werden; um hieraus jedoch eine nennenswerte Menge Pulver kleiner als 5 µm abzutrennen, ist er aber viel zu niedrig.

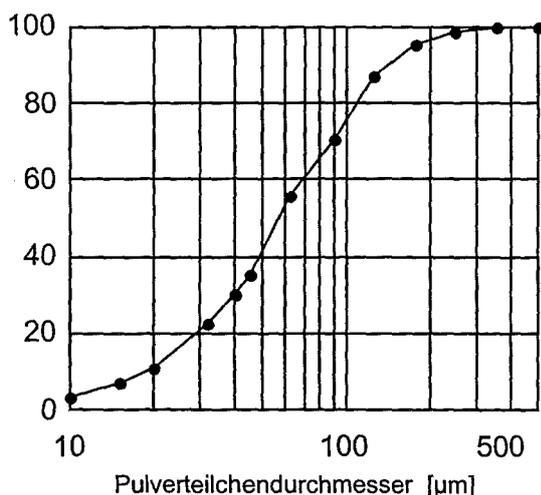


Abb. 3: Pulverteilchengrößenverteilung von Stahlpulver der Legierung 1.4542 hergestellt mit der EIGA-Technik.

Nachdem andere Maßnahmen zur Erhöhung der Feinpulverausbeute, wie z. B. der Einsatz einer neu ausgelegten Induktionsspule, mit der durch eine Temperaturerhöhung der Schmelze die Viskosität und die Oberflächenspannung der zu ver-

düsenden Schmelze verringert werden sollte, nicht erfolgreich verlaufen waren, wurde noch eine Beheizungsanlage für das Verdüsungsgas konzipiert, gebaut und in Betrieb genommen. Die Erhöhung der Verdüsungsgastemperatur führte zwar zu einer Steigerung der Feinpulverausbeute, jedoch nicht in einem Maße, daß sich das Abtrennen von Pulverteilchen kleiner 5 µm gelohnt hätte. Um den Projektpartnern Forschungszentrum Karlsruhe und den Industriepartnern für erste Versuche jedoch 1.4542-Pulver zur Verfügung stellen zu können, wurde eine größere Menge von 1.4542-Stangenmaterial mit der EIGA-Technik verdüst und anschließend wurden daraus 5 kg 1.4542-Pulver < 25 µm mittels einer Ultraschall-Siebmaschine abgetrennt.

Wie oben bereits beschrieben, ist die EIGA-Technik auch für die Herstellung von Titanlegierungspulver geeignet. Aus diesem Grunde wurde unter den für Stahl optimierten Verdüungsbedingungen auch eine Ti 6Al 7Nb-Legierung mit Argon zerstäubt. Dabei wurde eine Feinpulverausbeute von 35 Gew.% < 45 µm und immer noch 8,5 % < 20 µm erzielt, was für diese Legierungs-kategorie eine ausgezeichnete Feinpulverausbeute darstellt.

### 3. Kommerziell verfügbares 1.4542-Edelstahlpulver

Im Verlauf dieses Projektes kam die Firma Osprey, England, in die Lage, aufgrund einer neuartigen, bis jetzt nicht veröffentlichten Verdüsungstechnik Edelstahlpulver mit einem sehr hohen Feinpulveranteil herzustellen [3]. Im Verlaufe des Sommers 2000 wird voraussichtlich auch die Firma Wideflow in der Lage sein, sehr feines Stahlpulver – mit einer bislang allerdings noch nicht bekannten Teilchengrößenverteilung – herzustellen [4]. Osprey bietet diese ebenfalls durch Argongas verdüste Pulver in verschiedenen Feinheitsgraden an. Es wurde Edelstahlpulver der englischen Norm 17-4PH in zwei unterschiedlichen Pulverfeinheitsgraden bestellt, und zwar wurde Pulver der Spezifikation 80 % < 22 µm und 90 % < 5 µm gekauft. Die englische Norm 17-4PH entspricht weitestgehend der deutschen Werkstoffnummer 1.4542. Aus der chemischen Analyse der Pulver kann entnommen werden, daß lediglich der Mangengehalt mit 0,7 Gew.% außerhalb der 1.4542-Norm (Mn-Gehalt 1,5 Gew.%) liegt. Von den beiden unterschiedlich feinen 17-4PH-Pulvern wurde die Pulverteilchengrößenverteilung mit Hilfe eines Laser-Granulometers bestimmt. Während für das gröbere Pulver die so ermittelte Teilchengrößenverteilung gut mit der von der Firma Osprey analysierten Verteilung übereinstimmt, ist dieses für die feinere Spezifikation leider nicht der Fall. Die mit dem Laser-

Granulometer analysierte Teilchengrößenverteilung dieses feineren Pulvers ist in Abb. 4 wiedergegeben.

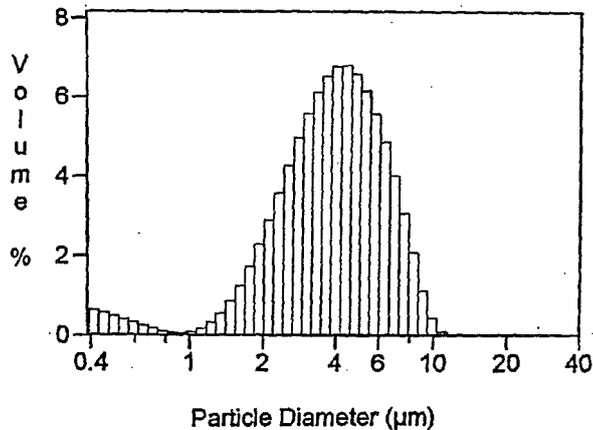


Abb. 4: Pulverteilchengrößenverteilung des 17-4PH Ausgangspulvers 90 % < 5 µm.

Es zeigt sich, daß nur 72,5 Gew.% der Pulverteilchen einen Durchmesser kleiner als 5 µm haben und daß damit die spezifizierten 90 Gew.% < 5 µm bei weitem nicht erreicht werden. Daß die in Abbildung 4 dargestellte Größenverteilung die tatsächliche Verteilung eher wiedergibt als die der Osprey-Analyse, belegen weitere mit einem Laser Meßsystem anderen Typs erzielten Pulverteilchengrößenverteilungen, denen zufolge sogar nur etwas weniger als 70 Gew.% aller Pulverteilchen einen Durchmesser kleiner 5 µm besitzen.

Wie man aus der in Abbildung 4 gezeigten Teilchengrößenverteilung weiterhin entnehmen kann, kommen im feineren 17-4PH-Ausgangspulver Teilchen mit einem Durchmesser größer als 10 µm vor.

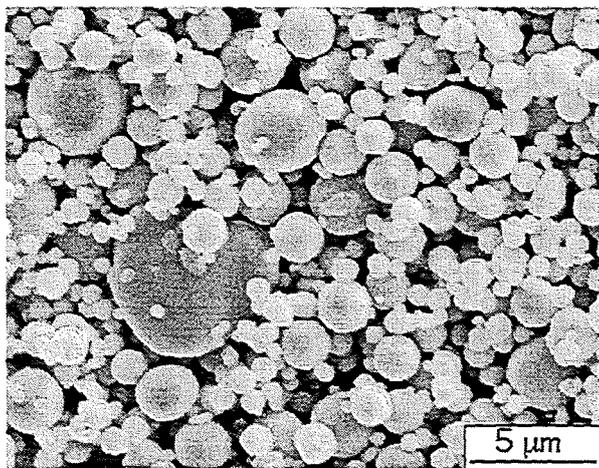


Abb. 5: Rasterelektronische Aufnahme des 17-4PH-Pulvers der Spezifikation 90 % < 5 µm.

Dieses wurde durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt. Das größte dabei gefundene Pulverteilchen hatte einen Durchmes-

ser von etwa 14 µm. In Abbildung 5 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des 17-4PH-Pulvers der Spezifikation 90 % < 5 µm gezeigt. Mit Ausnahme der zu hohen Teilchenobergrenze sind diese Pulver aufgrund seiner sphärischen Form aber gut für das Mikro-Pulverspritzgießen geeignet [5, 6]. Im nächsten Kapitel werden die Versuche beschrieben, aus dem 17-4PH-Pulver die groben Pulverteilchen abzutrennen, mit dem Ziel, ein Pulver zu erhalten, dessen Teilchen alle kleiner als 5 µm sind.

#### 4. Abtrennung des Feinpulveranteils < 5 µm

Eine vorhandene Pulvercharge bei einem Trennschnitt von ca. 5 µm in einen Fein- und einen Grobpulveranteil aufzuteilen, stellt für die Trenntechnik eine sehr große Herausforderung dar. Die schärfsten Trennschnitte werden normalerweise beim Einsatz der Siebtechnik erzielt. Für größere Pulvermengen eignet sich die Siebtechnik jedoch nur hinunter bis zu Trennschnitten von ca. 20 µm. Zwar gibt es auch Siebe bis hinunter zu Maschenweiten von 5 µm, diese Siebe haben jedoch einen kleinen Durchmesser und darüber hinaus beträgt die für die Pulverteilchen offene Fläche nur wenige Prozent der gesamten Siebfläche, so daß diese Siebe nur für Testsiebungen von einigen Gramm Pulver geeignet sind.

Um größere Pulvermengen bei Trennschnitten kleiner als 20 µm aufzuteilen, werden normalerweise Sichter eingesetzt, bei denen allerdings die Schärfe des Trennschnittes nicht so gut wie bei einer Siebung ist, was durch das Prinzip der Trennung begründet ist. Bei einer Sichtung wird das zu sichtende Pulver von einem Gasstrom erfaßt und es trifft dann auf ein mit Öffnungen versehenes rotierendes Rad, wobei nur die kleineren und damit schnelleren Teilchen dieses Rad passieren können. Je höher die Drehzahl dieses Rades ist, umso niedriger liegt der Trennschnitt, d. h. umso feineres Pulver wird abgetrennt.

Zur Abtrennung der Pulverteilchen kleiner 5 µm wurde zunächst ein Turbo-Sichter der Firma Nishin verwendet. Die Drehzahl des Sicherterrades wurde so eingestellt, daß laut Angabe des Herstellers ein Trennschnitt bei 5 µm erfolgen sollte. Als Aufgabegut wurde das 17-4PH Pulver der Spezifikation 80 % < 22 µm eingesetzt. Das aus dieser Sichtung hervorgegangene Feinpulver wurde mit Hilfe eines Laser-Granulometers analysiert: Während nur ca. 60 % der Pulverteilchen einen Durchmesser kleiner als 5 µm aufwiesen, waren aber deutlich Pulverteilchen größer 10 µm vorhanden, d. h. das aus dieser Spezifikation abgetrennte Feinpulver war nicht feiner als die gekaufte 17-4PH Spezifikation 90 % < 5 µm. Darüber hinaus waren durch diesen Trennschnitt nur

etwa 40 % des Pulvers < 5 µm aus der Aufgabemenge in den Feinanteil gelangt, während etwa 60 % im Grobanteil verblieben sind.

Nach diesem ersten wenig erfolgversprechenden Trennversuch wurde als nächstes die Drehzahl des Sicherterrades deutlich erhöht, so daß gemäß Hersteller ein Trennschnitt bei 1,5 µm resultieren sollte. Aufgegeben wurde jetzt Pulver der Spezifikation 90 % < 5 µm. In Abbildung 6 ist die Pulverteilchengrößenverteilung des Feinpulveranteils nach diesem Trennschnitt wiedergegeben. Ein Vergleich mit der in Abbildung 4 dargestellten Teilchengrößenverteilung des Aufgabematerials zeigt, daß sich die beiden Größenverteilungen kaum unterscheiden, d. h. es hat kaum eine Trennung in feines und grobes Pulver stattgefunden. Besonders nachteilig ist es dabei, daß auch nach diesem sehr fein eingestellten Trennschnitt immer noch Pulverteilchen mit einem Durchmesser > 10 µm im Feinanteil enthalten sind (Abb. 6). Ein weiteres negatives Resultat dieses Sichtversuches besteht darin, daß überhaupt nur 5,4 % der aufgegebenen Pulvermenge in den in Abbildung 6 dargestellten Feinpulveranteil gelangt sind, während aber andererseits 17,5 % der aufgegebenen Pulvermenge als Verlust in der Anlage zurückgeblieben sind. Der Pulververlust besteht hauptsächlich darin, daß sich Pulver an der mit Polyurethan beschichteten Innenwandung des Abscheidezyklons abgesetzt hatte, d. h. das 17-4PH Pulver neigt relativ stark zum Kleben.

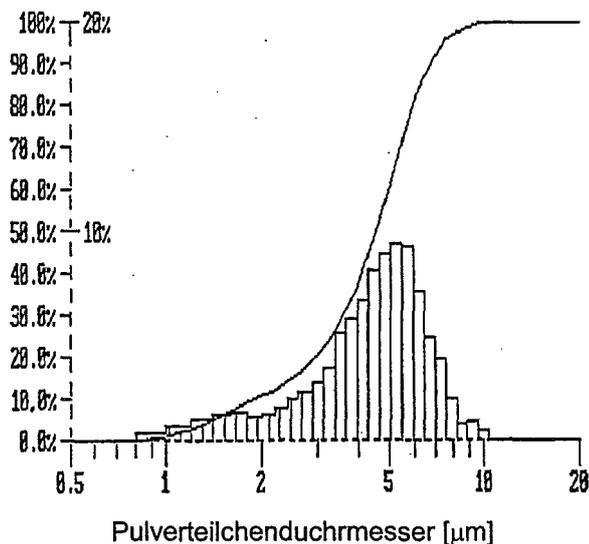


Abb. 6: Pulverteilchengrößenverteilung des Feinpulveranteils nach dem Trennschnitt bei 1,5 µm (Sichter: Nishin Turbo-Sichter).

Da sich der Nishin Turbo-Sichter als nicht tauglich zum Sichten dieses Edelstahlpulvers erwiesen hatte, wurden weitere Versuche mit dem Turboplex-Feinstsichter 50 ATP bei der Herstellerfir-

ma Alpine gefahren. Als Aufgabegut wurde diesmal jeweils 2 kg 17-4PH Pulver der Spezifikation 90 % < 5 µm verwendet. In einem Versuch wurde für das Sicherterrad eine mittlere Drehzahl eingestellt, ein weiterer Versuch wurde mit der maximal möglichen Drehzahl des Sicherterrades durchgeführt. Abb. 7 zeigt die Pulverteilchengrößenverteilung des Feinpulveranteils nach der Sichtung mit der maximalen Drehzahl. Man erkennt, daß dieses Pulver deutlich feiner als das Ausgangspulver der Spezifikation 90 % < 5 µm ist, denn alle Pulverteilchen des Feinanteils haben einen Durchmesser kleiner als 9 µm und immerhin 99,2 % aller Teilchen sind kleiner als 7 µm. Trotz dieses ganz ermutigenden Resultates ist die Sichtung einer größeren Pulvermenge unter diesen Bedingungen nicht möglich, denn der Feinpulveranteil machte nicht einmal 1 % der aufgegebenen Pulvermenge aus. Außerdem bleiben ca. 35 % des aufgegebenen Pulvers als Verlust im Sichter zurück. Das Pulver setzte sich nach der Zuführung mit Hilfe einer Dosierschnecke oberhalb des Sicherterrades sofort am Sichtergehäuse ab und bildete in kurzer Zeit eine regelrechte Brücke, so daß die Zuführungsöffnung fast ganz verstopft war.

Der Versuch, bei dem das Sicherterrad mit einer mittleren Drehzahl betrieben worden war, zeigte ein ähnliches Ergebnis. Aufgrund der niedrigeren Drehzahl war das feine Pulver etwas gröber (100 % < 10 µm, 97,1 % < 7 µm) und der Feinpulveranteil mit 3,4 % etwas höher als beim Versuch mit der maximalen Drehzahl. Die durch Anklebungen in der Sichteranlage verursachten Pulververluste waren aber mit 42 % sogar noch etwas höher.

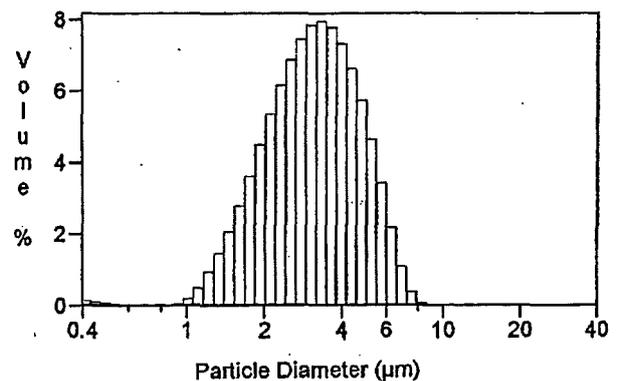


Abb. 7: Pulverteilchengrößenverteilung des Feinpulveranteils nach einer Sichtung mit maximaler Sicherterraddrehzahl (Sichter: Alpine Turboplex-Feinstsichter ATP 50).

Wie die Versuche mit den beiden unterschiedlichen Sichertertypen gezeigt haben, treten an den Innenwandungen beider Anlagen so starke Pulverablagerungen auf, daß ein vernünftiger Betrieb zur Herstellung größerer Feinpulvermengen nicht möglich ist. Bei der Teilchengrößenbestimmung

mit Hilfe des Lasergranulometers wurde auch deutlich, wie stark die Pulverteilchen untereinander Agglomerate bilden. Beim normalen Betrieb des Granulometers, in welchem die Pulverteilchen im Gerät für 1 – 2 Minuten durch Ultraschall dispergiert werden, wurden bei der Teilchengrößenbestimmung der Feinpulver noch Agglomerate mit einem Durchmesser von 20 – 100 µm gemessen. Erst durch eine mehrere Minuten andauernde externe Ultraschallbehandlung konnten diese Agglomerate aufgelöst werden. Da diese Agglomerate durch den Gasstrom innerhalb des Sichters offensichtlich nicht aufgelöst werden, können die in den Agglomeraten vorhandenen feinen Pulverteilchen das Sicherterrad nicht passieren, was zu den beschriebenen sehr geringen Feinpulverausbeuten führte.

Diese starke Neigung zur Bildung von Agglomeraten ist aber nicht typisch für alle feinen Edelpulver. Ein ebenfalls bei der Firma Osprey gekauftes Edelpulver anderer Zusammensetzung der Spezifikation 95 % < 16 µm wurde im Rahmen dieses Projektes mit einem Alpine-Sichter gleichen Typs aber älterer Bauart gesichtet. Obwohl die Drehzahl des Sicherterrades niedriger war als bei den Versuchen mit dem 17-4PH Pulver resultierte ein Feinpulver mit einer Größenverteilung vergleichbar der in Abbildung 7 gezeigten. Außerdem kam es zu deutlich weniger Anhaftungen im Innern des Sichters und der erzielte Feinpulveranteil war noch akzeptabel, denn ca. 50 % des Pulvers kleiner 5 µm aus dem Ausgangsmaterial gelangten ins Feinpulver. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Pulversorten wird auf ihr magnetisches Verhalten zurückgeführt. Während das 17-4PH Pulver von einem

Permanentmagneten sehr stark angezogen wird, zeigte das andere Pulver beim gleichen Magneten nur geringe Anziehungstendenzen. Würden Mikroteile also aus unmagnetischem Edelpulver gewünscht werden, so würde vielleicht die Möglichkeit bestehen, Feinpulver der Spezifikation 100 % < 5 µm abzutrennen und beizustellen.

#### Literatur

- [1] Gerking, L.: „Powder from Metal and Ceramic Melts by Laminar Gas Streams at Supersonic Speeds“; pmi Vol. 25, No. 2 (1993) pp. 59-65.
- [2] Stenzel, O.: „Verfahren und Vorrichtung zum Abschmelzen von stangenförmigem Material mittels einer Induktionsspule“; Deutsches Patent DE 343 3458 A1.
- [3] Howells, B.: „Osprey finds the fine line to powder success“; Metal Powder Report Vol. 53, No. 11 (1998) pp. 18-21.
- [4] Schulz, G.: „WIDEFLOW promises cheaper MIM powders“; Metal Powder Report Vol. 54, No. 10 (1999) pp. 30-32.
- [5] Piötter, V.; Gietzelt, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.: „Pulverspritzgießen von Probekörpern und Mikrobauteilen aus Metall und Keramik“; dieser Tagungsband.
- [6] Gietzelt, T.; Piötter, V.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Herstellung einer Zahnringpumpe und eines verschleißbeständigen keramischen Formeinsatzes durch Mikropulverspritzgießen“; dieser Tagungsband.

# Pulverspritzgießen von Probekörpern und Mikrobauteilen aus Metall und Keramik

Volker Plotter, Thomas Gietzelt, Klaus Müller, Robert Ruprecht

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Institut für Materialforschung III

## Zusammenfassung

Ein Ziel des Teilprojektes B des HGF-Strategiefondsprojektes MALVE ist die Material- und Verfahrensentwicklung zum Mikrospritzgießen mit Metall- oder Keramikfeedstocks zur kostengünstigen Herstellung von Mikrokomponenten aus verschleißbeständigen Werkstoffen. Im Rahmen der bisherigen Experimente standen Probekörper für werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen sowie Bauteile für miniaturisierte Zahnringpumpen und mikrostrukturierte Keramikformeinsätze im Vordergrund. Zum Mikro-Pulverspritzgießen wurden entwickelte Feedstocks mit hochlegiertem Stahlpulver (17-4PH) sowie kommerzielle Feedstocks mit Aluminium- und Zirkonoxidfraktionen verwendet. Ferner wurde untersucht, inwieweit der Mikrospritzgießprozess mit Hilfe kommerziell erhältlicher Softwaretools simuliert werden kann. Die Abformversuche ergaben über die hergestellten Spritzgussteile hinaus einen weiteren Entwicklungsbedarf insbesondere hinsichtlich der Verwendung feinerer Metallpulver sowie der Optimierung der Simulationsprogramme.

## 1. Einleitung

Die erwarteten innovations- und arbeitsmarktstimulierenden Impulse der Mikrosystemtechnik lassen sich nur realisieren, wenn mikrotechnische Produkte einem breiten Konsumentenkreis zugänglich gemacht werden können. Hierzu ist eine Fertigung in Großserien mit den entsprechenden Herstellungstechnologien erforderlich. Als ebenso vielseitiges wie vielversprechendes Fertigungsverfahren bietet sich dafür das Spritzgießen an. Im Folgenden wird daher über die Entwicklung einer Sondervariante, dem Mikro-Pulverspritzgießen, berichtet. Diese Arbeiten wurden in enger Kooperation mit den begleitenden Industriefirmen Männer Bahlingen, Metallico Thale, Schunk Sintermetalltechnik Gießen und Friatec Mannheim durchgeführt.

## 2. Besonderheiten beim Mikrospritzgießen

Für Mikrobauteile aus polymeren Werkstoffen stellt die Abformung durch Spritzgießen eine adäquate Prozesstechnik dar [1]. Zur Adaption der industriell etablierten Spritzgießtechnologie für die Herstellung von Mikrokomponenten bedurfte es allerdings der Implementierung von Zusatzeinrichtungen: der gegenüber dem konventionellen Spritzgießen entscheidende Unterschied liegt in dem Einsatz eines temperierten Werkzeuges, welches vor dem Einspritzen der Formmasse häufig über den Schmelzpunkt der Formmasse

erwärmt wird. Da Mikroteile wegen ihres begrenzten Volumens eine geringe Wärmekapazität aufweisen, findet ein schneller Temperaturausgleich zwischen der Formmasse und der Werkzeugwand statt. Um eine vollständige Formfüllung zu erreichen müssen deshalb die mikrostrukturierten Formeinsätze vor und während des Einspritzens erwärmt werden. Für eine deformationsfreie Entformung ist andererseits eine ausreichende mechanische Festigkeit der Grünlinge erforderlich, wozu niedrige Werkzeugtemperaturen eingestellt werden müssen. Dieser Temperaturzyklus im Spritzgießwerkzeug bestimmt im wesentlichen die Gesamtzykluszeit.

Eine weitere Besonderheit der Mikrospritzgießtechnologie liegt im Evakuieren der Spritzgießwerkzeuge. Dies ist notwendig, um Kompressions- und Deseleffekte in den sacklochartigen Formeinsätzen und damit thermische Schäden an Formmasse und Formeinsätzen zu verhindern.

Unter Einsatz dieser als Mikrospritzgießen bekannten Variante der industriell weit verbreiteten Spritzgießtechnologie können bereits heute Kunststoffstrukturen mit minimalen Lateralmaßen von 20 µm bei Aspektverhältnissen über 20 realisiert werden. Die minimal replizierbaren Strukturdetails liegen derzeit bei ca. 200 nm. Als Werkstoffe kommen vorwiegend Thermoplaste zum Einsatz, die auch in der konventionellen Spritzgießtechnik Verwendung finden und somit kostengünstig zur Verfügung stehen. Als Beispiele

seien technische Thermoplaste wie PC, PMMA oder PA, aber auch Hochleistungspolymere wie PEEK, PSU oder LCP genannt [2]. Die Verarbeitung leitrußgefüllter Kunststoffe wie PA 12-C oder POM-C ermöglicht elektrisch leitfähige Mikrostrukturen, die in einem nachfolgenden Galvanikschritt zu Metall-Mikrokomponenten umkopiert werden können [3].

Die Entwicklung der Mikrospritzgießtechnologie ist damit aber noch nicht an ihrem Ende angelangt. Vielmehr befinden sich neue Varianten, im Erprobungsstadium. Beispielsweise lässt das Micro Insert Injection Molding, welches durch Einsatz von Einlegeteilen die umfangreiche Aufbau- und Verbindungstechnik vereinfacht, eine deutliche Reduzierung der Gesamtfertigungskosten erwarten [2,3,4]. Eine ähnliche Zielsetzung wird mit dem Mikro-2K-Spritzgießen verfolgt, wobei diese Prozesstechnik zudem die Herstellung mehrkomponentiger und damit multifunktionaler Mikrokomponenten ermöglicht [5].

### 3. Entwicklung des Mikro-Pulverspritzgießprozesses

#### 3.1 Motivation

Die Materialpalette der Mikroabformung liegt heute schwerpunktmäßig bei thermoplastischen Kunststoffen. Hinzu kommen einige wenige Metalle wie Nickel bzw. Nickellegierungen, die für eine galvanische Abscheidung geeignet sind. Verschleißbeständige Werkstoffe, wie insbesondere die große Bandbreite der härtbaren Stahlsorten, ist dagegen in der Mikrotechnik praktisch nicht anzutreffen. Andererseits erfordern viele Anwendungsgebiete Materialeigenschaften, die von polymeren Materialien nicht oder nur unzureichend erfüllt werden. Es besteht somit der Bedarf an einem Fertigungsverfahren, mit dem metallische oder keramische Mikrokomponenten in großen Serien hergestellt werden können. Eine Lösungsmöglichkeit liegt in der Adaption des Pulverspritzgießens für die Mikroabformung.

#### 3.2 Die Prozessführung

Die Prozesstechnik beruht auf der Sinterung eines spritzgegossenen Pulverformteiles zu einem weitgehend porenfreien Festkörper. Um das Metall- oder Keramikpulver überhaupt spritzgießtechnisch verarbeiten zu können, wird es mit einem organischen Binder zu einer thermoplastischen Formmasse, dem Feedstock, versetzt. Der Binder muss vor dem Sintern wieder entfernt werden, was meist durch Ausschmelzen (oft unterstützt durch Auflösungsprozesse) oder katalytische Degradation geschieht.

Erste orientierende Versuche zur Entwicklung des Micro-PIM (Micro Powder Injection Molding) wur-

den sowohl mit diversen Keramik- als auch mit drei verschiedenen Metallpulvern durchgeführt: reinem Carbonyl-Eisen, einem korrosionsbeständigen Edelstahl (316L) und einem ausscheidungshärtbaren und korrosionsbeständigen Stahl (17-4PH). Als Teststrukturen kamen sowohl mikro-mechanisch gefertigte als auch durch das LIGA-Verfahren hergestellte Formeinsätze zum Einsatz. Ein Beispiel für letztere zeigt Abb. 1 mit einem gestuften Zahnrad aus Edelstahl 316L. Die kleinsten Strukturabmessungen nach dem Sintern betragen am Zahnkopf ca. 50 µm.

Ziel der oben beschriebenen Experimente war zunächst die Untersuchung der generellen Eignung des Pulverspritzgießens für die Mikrotechnik anhand von Testobjekten aus verschiedenen Werkstoffen. Daraufhin wurden im Rahmen des HGF-Projektes MALVE nach Materialauswahl und Vorliegen entsprechender Formeinsätze auch Probekörper und Komponenten für verschleißbeanspruchte Mikroteile hergestellt.

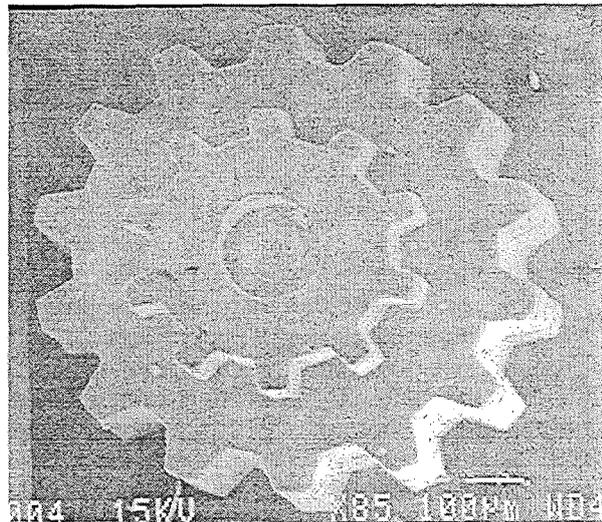


Abb. 1: Gestuftes LIGA-Zahnrad aus Edelstahl 316L.

### 4. Herstellung von Probekörpern und verschleißbeanspruchten Mikrobauteilen

Zur Herstellung der im Projektantrag vorgesehenen Probekörper und Mikrobauteile wurde auf eine am IMF III vorhandene Spritzgießmaschine vom Typ Ferromatik K50 S2F zurückgegriffen (Abb. 2). Diese ist mit allen zum Mikrospritzgießen notwendigen Zusatzeinrichtungen ausgestattet. Darüber hinaus ist die Maschine mit einer speziellen Hartmetall-Spritzeinheit ausgerüstet, welche auch die Verarbeitung hochabrasiver Materialien zulässt.

Das verwendete Werkzeug stammte ebenfalls aus dem Inventar des IMF III und wurde für die Versuche entsprechend den Bauteilanforderungen modifiziert. Eine Besonderheit des Werkzeuges besteht darin, dass die Mikrobauteile nicht

einzeln angespritzt werden, sondern zunächst eine Substratplatte und nach dieser die Mikrostrukturen gefüllt werden, so dass alle aus einem Material miteinander fest verbunden sind. Diese Ausführung des Anguss- und Verteilersystems ist von der speziellen Geometrie der Formteile weitgehend unabhängig und daher durch Austausch der Mikrokavitäten sehr flexibel einsetzbar, bedingt aber andererseits für eine Vereinzelung der Mikroteile die nachträgliche Abtrennung der Substratplatte vom eigentlichen Mikroteil.

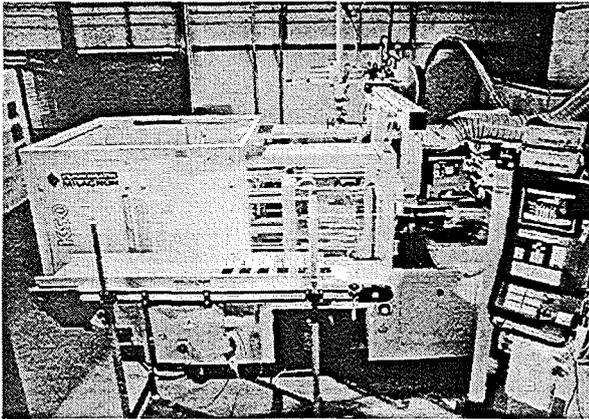


Abb. 2: Hydraulische Mikro-Spritzgießmaschine Ferromatik K50 S2F mit Sonderausstattung für das Pulverspritzgießen.

In dieses Werkzeug können maximal zwei Formeinsätze mit einer Stirnfläche von  $66 \times 26 \text{ mm}^2$  implementiert werden. Diese Formeinsätze tragen die eigentlichen Mikrokavitäten und können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden (LIGA, UV-LIGA, mikromechanische Bearbeitung, Silikon-Ätzen etc.).

Um Mikrostrukturen mit Wanddicken unter  $100 \mu\text{m}$  detailgetreu mit guter Oberflächenqualität abzuformen, wurde angestrebt, sphärische Pulver mit mittleren Partikelgrößen deutlich unter  $5 \mu\text{m}$  einzusetzen. Feedstocks mit Keramikpulver, deren mittlere Partikelgrößen unter einem Mikrometer liegen, sind kommerziell erhältlich (siehe Tab. 1) und werden von der BASF als fertig konfektionierte Systeme (Catamold) angeboten. Somit konnte unmittelbar mit dem Projektstart bereits mit der Verfahrensentwicklung begonnen werden. Die feinsten Metallpulver, die in kommerziell erhältlichen, fertig konfektionierten Feedstocks enthalten sind, weisen eine mittlere Partikelgröße von ca.  $5 \mu\text{m}$  auf. Bei den Feedstocks der Firma BASF besteht der Binder überwiegend aus POM, welches mit diversen Additiven versehen ist. Um Feedstocks mit feineren Metallpulvern zu entwickeln, muss sowohl ein Bindersystem als auch feinskalige Pulverfraktionen verfügbar sein. Das ungefüllte Bindersystem der BASF ist jedoch kommerziell nicht erhältlich, um eigen Feedstocks herzustellen. Deshalb erfolgten Versuche mit

Feedstocks, die von der Firma Metallico, Thale, angesetzt und zur Verfügung gestellt wurden. Hierbei handelt es sich um ein System auf Polyamid-Basis und verschiedenen Zusätzen, bei dem der Entbinderungsschritt mit Hilfe eines organischen Lösungsmittel durchgeführt wird. Als Pulver kamen Carbonyl-Eisen sowie auslagerungshärtbarer Stahl 17-4PH zum Einsatz.

Binder	Pulver	$D_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]
POM	Carbonyl-Fe	4,5
POM	316L	5
POM	17-4PH	ca. 5
POM	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,6
POM	$\text{ZrO}_2$	0,35
POM	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$	0,35-0,6
mod. PA	Carbonyl-Fe	4,5
mod. PA	17-4PH	2,5

Tab. 1: Zusammenstellung der verwendeten Feedstocks.

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, liegen die Partikeldurchmesser der Metallpulver deutlich über denjenigen der Keramiken und nähern sich schon dem Bereich der kleinsten Bauteildimensionen an. Dies führt nicht nur zu spritzgießtechnischen Schwierigkeiten, sondern auch zu Korngrößen in den gesinterten Teilen, die nur wenig kleiner sind als die Mikrostrukturen selbst. Durch Ankauf relativ teurer Pulver und durch mehrfaches Sichten konnten zwar die mittleren Partikeldurchmesser auf unter  $5 \mu\text{m}$  reduziert werden [6], im Vergleich zu den keramischen Materialien handelt es sich aber immer noch um grobe Pulver. Für die Zukunft ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, noch feinere Metallpulver zu gewinnen und in entsprechend optimierte Bindersysteme einzuarbeiten.

Die abzuformenden Spritzgussteile lassen sich in zwei Kategorien, nämlich die Probekörper für werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen und die eigentlichen Mikroteile, einteilen. Da letztere in [7] ausführlich erläutert sind, sollen an dieser Stelle nur die Probekörper kurz beschrieben werden. Es handelt sich hierbei zum einen um Rundscheiben mit einem Solldurchmesser von  $10,5 \text{ mm}$  und einer Dicke von  $1 \text{ mm}$ , die zu Verschleißkörpern weiterverarbeitet wurden.

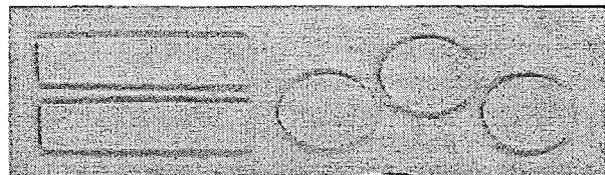


Abb. 3: Spritzgegossener Grünling (Aluminiumoxid-Feedstock) mit Probekörpern auf Substratplatte.

Zum anderen wurden rechteckförmige Probekörper mit den Sollmaßen spritzgegossen, die für die mechanische und thermische Charakterisierung zur Verfügung gestellt wurden [8]. In der Regel geschah das Spritzgießen unter Anwendung der bereits erwähnten Substratplatten-Technik (Abb. 3). Es wurden aber auch Versuche durchgeführt, bei denen mittels eines Einlegeteiles die Einspritzung durch einen zentralen Punktanguss an der Probenrückseite möglich war. Leider gab es bei diesen Experimenten Probleme mit der Formfüllung und Einfallstellen, die weiterführende Untersuchungen erforderlich machen.

Die durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse wurden bereits auf verschiedenen Tagungen und Messen dem Fachpublikum vorgestellt und stießen dabei auf ein breites Interesse [2,3,9,10].

### 5. Untersuchungen zur Simulation des Mikro-Pulverspritzgießprozesses

Obwohl das Spritzgießen eine kostengünstige Verfahrenstechnik mit besonderer Eignung für große Serien darstellt, bedarf es eines relativ hohen Aufwandes in der Phase der Fertigungsvorbereitung. Dies gilt insbesondere für die Auslegung des Werkzeuges mit dem Anguss- und Verteilersystem als auch für die produktionsgerechte Gestaltung des Bauteiles selbst. Nachträgliche Änderungen verursachen demgegenüber hohe Kosten und häufig langwierige Produktionsausfälle. In der makroskopischen Spritzgießtechnik hat sich daher der Einsatz von Simulationsprogrammen, mit denen die Formfüllung, Schwindung, Lage etwaiger Bindenähte etc. berechnet werden können, durchgesetzt.

Für Simulationsrechnungen stehen am IMF III die Softwarepakete ABAQUS und MOLDFLOW zur Verfügung, wobei ersteres zur Generierung eines FEM-Netzwerkes und die thermische Werkzeugauslegung eingesetzt wird, während das zweite den rheologischen und thermomechanischen Berechnungen dient. Da es sich um kommerziell erhältliche Software handelt, sind die Rechenroutinen auf das Spritzgießen makroskopischer Formteile mit einphasigen, thermoplastischen Kunststoffen ausgelegt. Es ist daher zu klären, mit welcher Zuverlässigkeit Vorhersagen für mikrostrukturierte Formteile, die mit Pulver/Binder gemischten abgeformt werden, zu treffen sind.

Für diese grundlegenden Untersuchungen wurde ein Testformeinsatz entworfen, der 18 Arrays mit grabenförmigen Vertiefungen aufweist. Die Aspektverhältnisse der Gräben im Formeinsatz bzw. Stege im abgeformten Bauteil liegen zwischen 2,5 und maximal 10. Zunächst wurden Füllstudien vorgenommen, d.h. es wurde bewusst mit unter-

dosierten Schussgewichten eingespritzt, um den qualitativen Verlauf der Formfüllung zu ermitteln (Abb. 4). Die Versuche wurden mit Carbonyleisen-Feestock (Catamold F) bzw. Aluminiumoxid-Feedstock (Catamold AO-F) durchgeführt [11].

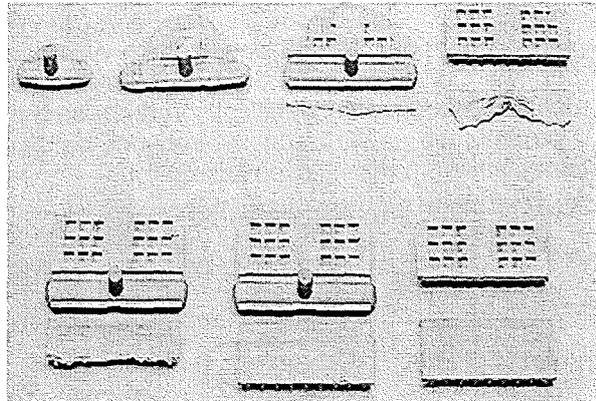


Abb. 4: Füllstudie an einem Testformeinsatz; verwendetes Material: Carbonyleisen-Feedstock.

Im zweiten Schritt wurde der Formfüllvorgang mit den erwähnten Softwaretools komplett simuliert und bestimmte Prozessparameter in verschiedenen Stadien des Abformvorganges betrachtet.

Beispielhaft zeigt Abbildung 5 den Verlauf der Fließfronttemperatur während der Formfüllung, wobei zu erkennen ist, dass die Formmasse beim Eindringen in die Mikrostrukturen bereits deutlich an Temperatur verloren hat. Dementsprechend werden diese Bereiche des Formeinsatzes als letzte befüllt, was durch die Simulation des Fließfrontverlaufes bestätigt wird (Abb. 6).

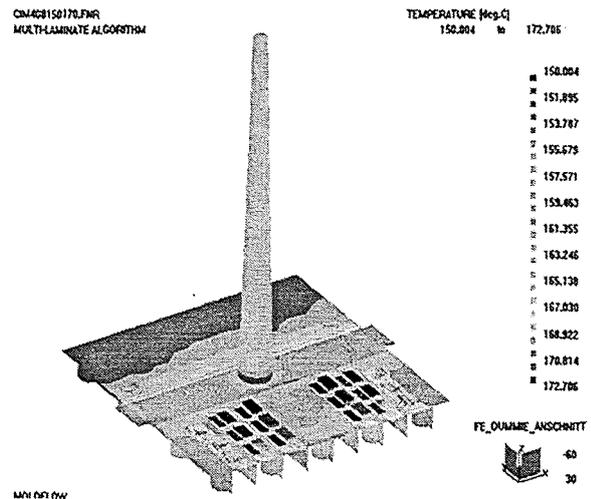


Abb. 5: Simulation der Fließfronttemperatur in Abhängigkeit der Einspritzzeit.

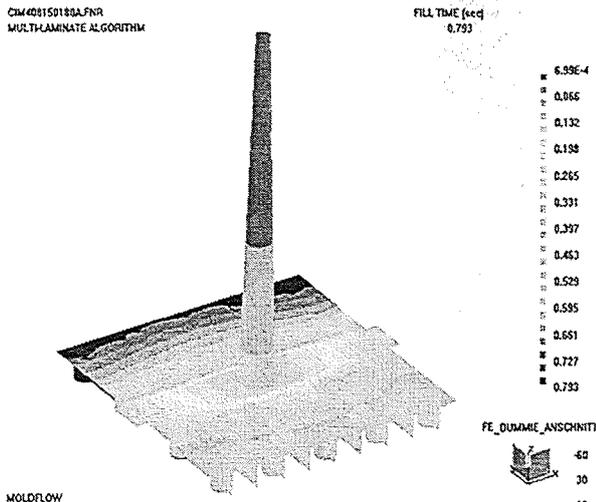


Abb. 6: Simulation des Fließfrontverlaufes in Abhängigkeit der Einspritzzeit.

Nachdem die qualitative Beschreibung des Formfüllvorganges als ausreichend präzise erkannt worden war, interessierte nun der quantitative Vergleich der simulierten Parameter mit denjenigen, die real für die Abformung in genügender Qualität eingestellt werden mussten. Dabei ergab beispielsweise für den Einspritzdruck ein deutlich höherer Wert als die Simulationsergebnisse erwarten ließen. So wurde im Falle von Aluminiumoxid-Feedstock eine Abweichung von 88% gegenüber dem errechneten Wert festgestellt, während bei Carbonyleisen-Feedstock der tatsächlich benötigte Einspritzdruck sogar um 153% höher lag.

Nachdem die qualitative Beschreibung des Formfüllvorganges als ausreichend präzise erkannt worden war, interessierte nun der quantitative Vergleich der simulierten Parameter mit denjenigen, die real für die Abformung in genügender Qualität eingestellt werden mussten. Dabei ergab beispielsweise für den Einspritzdruck ein deutlich höherer Wert als die Simulationsergebnisse erwarten ließen. So wurde im Falle von Aluminiumoxid-Feedstock eine Abweichung von 88% gegenüber dem errechneten Wert festgestellt, während bei Carbonyleisen-Feedstock der tatsächlich benötigte Einspritzdruck sogar um 153% höher lag. Gemessen am finanziellen und zeitlichen Aufwand einer Simulationsrechnung sind die letztgenannten Ergebnisse als nicht zufriedenstellend einzustufen und wären unter Rückgriff auf Erfahrungswissen einfacher zu erhalten gewesen. Die Ursachen für dieses Resultat können einmal im Fehlen ausreichender Werkstoffdaten, zum anderen in der kommerziellen Software, die mikrospezifische und pulvertechnologische Gesichtspunkte kaum berücksichtigt, vermutet werden. Aus der qualitativen Beschreibung des Formfüllvorgangs lassen sich jedoch brauchbare Ergebnisse beispielsweise zur Lage eines geeig-

neten Anspitzpunktes oder zur Minimierung von Bindenähten gewinnen.

## 6. Ausblick

Die durchgeführten Versuche belegen die prinzipielle Möglichkeit, mittels Pulverspritzgießen verschleißbeständige Bauteile für Mikrosysteme herstellen zu können. Dies gilt insbesondere hinsichtlich der erzielten Ausformungsqualität, der Prozessführung und der verfügbaren Materialpalette auch für Verschleißteile. Entwicklungsbedarf wurde für die folgenden Punkte identifiziert:

- Herstellung nachbearbeitungsarmer Mikrobau- teile,
- Applikation sehr feiner Metallpulver,
- Erstellung optimierter Simulationstools für das Mikro-Pulverspritzgießen.

Die Entwicklungsrichtungen für künftige Forschungsarbeiten sind damit in groben Zügen vorgegeben.

## Danksagung

Wir danken den Firmen Männer GmbH, Metallico GmbH, Schunk GmbH und Friatec GmbH für ihre wertvolle Unterstützung, den Mitarbeitern von HVT und BTI/F für die Fertigung der Formeinsätze zur Herstellung der Probekörper sowie allen beteiligten Kollegen, insbesondere den Herren P. Holzer und K. Plewa, für ihr kollegiales Engagement.

## Literatur

- [1] Nöker, F.: „Bauteile mit Mikrostrukturen für die Medizintechnik“, FAKUMA Fachsymposium, Friedrichshafen (1999).
- [2] Ruprecht, R.; Piötter, V.; Benzler, T.; Gietzelt, T.; Hanemann, T.; Haußelt, J.: „Fertigungstechnologien für Mikrokomponenten aus Kunststoff, Metall und Keramik“, FAKUMA Fachsymposium, Friedrichshafen (1999).
- [3] Piötter, V.; Benzler, T.; Hanemann, T.; Müller, K.; Norajitra, P.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Innovative molding technologies for the fabrication of components for microsystems“, Proceedings of SPIE Conference on Design, Test and Microfabrication of MEMS and MOEMS; SPIE Volume 3680, Part 2, Paris (1999) S. 456-463.
- [4] Michaeli, W.; Ziegmann, C.: „Mikrosysteme aus dem Spritzgießwerkzeug“, F&M Feinwerktechnik, Jahrg. 107, 9, Carl Hanser Verlag, München (1999) S. 51-54.

- [5] Seifert, H.; Münch, M.: „Mehrkomponenten-Spritzgießen in der Mikrosystemtechnik“; IZFM/HSG-IFZ Ergebnisse und Leistungen 1999, Universität Stuttgart/Hahn-Schickard-Gesellschaft (1999) S. 17-19.
- [6] Gerling, R.; Schimansky, F.-P.: „Herstellung von Stahlpulvern und Abtrennung feiner Pulverteilchenfraktionen“; dieser Tagungsband
- [7] Gietzelt, T.; Piotter, V.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Herstellung einer Zahnringpumpe und eines verschleißbeständigen keramischen Formeinsatzes durch Mikropulverspritzgießen“; dieser Tagungsband.
- [8] Schneider, J.; Dieter, S.; Fett, T.; Leiste, H.; Pyzalla, A.; Reimers, W.; Rohde, M.: „Materialprüfung für verschleißbeanspruchte Mikroteile“; dieser Tagungsband.
- [9] Piotter, V.; Benzler, T.; Gietzelt, T.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Development of Micro Powder Injection Molding“, Proceedings of PIM 2000 International Conference, Penn State College (2000).
- [10] Piotter, V.; Benzler, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Micro injection molding of components für microsystems“, Proceedings of PIM 2000 International Conference, Copenhagen (2000), S. 182-189.
- [11] Eck, J.; Piotter, V.; Benzler, T.; Schlüter: „Simulation und experimentelle Versuche beim Pulverspritzgießen von Mikrostrukturen“; Interner Bericht Nr. 41.02.01, Diplomarbeit Fachhochschule Darmstadt (1999).

# Superplastische Umformung metallischer Massivgläser zur Herstellung endformnaher Mikrobauteile

Michael-Peter Macht, Michael Seidel, Shinsuke Suzuki, Stefan Mechler

Hahn-Meitner-Institut Berlin  
Abteilung Werkstoffe

## Zusammenfassung

Metallische Massivgläser eignen sich für die endformnahe Herstellung von Mikrobauteilen durch superplastische Formgebung unter geringen Drücken bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs. Diese Anwendung wird allerdings durch die erhöhte Kristallisationsneigung der Gläser bei diesen Temperaturen begrenzt. Im Rahmen des HGF-Strategiefondsprojektes MALVE-B wurde die thermische Stabilität des Massivglases  $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$  (V4) mittels kalorimetrischer Messungen (DSC), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Mikrohärtmessungen untersucht und das superplastische Verhalten mit Hilfe thermisch-mechanischer Analyse (TMA) bestimmt. Daraus wurde das Temperatur-Zeit-Gebiet, in dem die Umformung möglich ist, abgeleitet. Bei 643 K und 653 K bleibt das V4 Glas bis zu etwa 5 h bzw. bis zu etwa 3h ausreichend stabil und die Verformung erfolgt durch Newtonsches Fließen. Durch Pressen des V4 Glases mit einem Druck von 5 MPa bei 643 K können 50% Verformung erreicht werden. Mit dem gleichen Druck können bei 653 K tiefgeätzte Si-Strukturen bis herunter zu 80  $\mu m$   $\varnothing$  und 100  $\mu m$  Tiefe mit dem V4 Glas präzise abgeformt werden. Erste Versuche zeigen, daß auch das Massivglas  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  die gleichen guten Umformeigenschaften aufweist.

## 1. Einleitung

Metallische Massivgläser sind eine neue Klasse von Werkstoffen mit interessanten physikalischen und mechanischen Eigenschaften [1-3]. Die Gläser sind isotrop, haben keine Körner und Korngrenzen und glatte Oberflächen. Man erwartet deshalb günstige mikrotribologische Eigenschaften. Da Gläser „eingefrorene Schmelzen“ sind, also keinen Dichtesprung beim Übergang flüssigfest aufweisen und wie Oxidgläser bei höheren Temperaturen erweichen, eignen sie sich besonders für die endformnahe Fertigung von Bauteilen mittels spezieller Spritzgießverfahren oder durch superplastisches Umformen im niederviskosen Zustand oberhalb des Glasübergangs [1,2,4]. Bei diesen Temperaturen haben die Gläser allerdings die Tendenz, vom metastabilen Glaszustand in den stabilen kristallinen Zustand überzugehen und dabei ihre vorteilhaften Eigenschaften zu verlieren. Bei manchen Massivgläsern ist dieser Übergang allerdings so stark verzögert, daß genügend Zeit für den Umformprozess bleibt. Die Größe des Temperaturbereichs  $\Delta T = T_g - T_x$  zwischen dem Glasübergang bei  $T_g$  und dem Beginn der Kristallisation bei der höheren Temperatur  $T_x$  gilt als ein Maß für die thermische Stabilität eines Glases. Das größte  $\Delta T$  unter den zahlreichen metallischen Massivgläsern haben ZrCuNiAl-, LaAlNi-, PdCuNiP- and ZrTiCuNiBe-Gläser [2, 3]. Diese Gläser

können durch Rascherstarrung der Legierungsschmelze bereits bei relativ geringen kritischen Abkühlraten bis herunter zu 0,1 K/s [5] als massive Körper hergestellt werden.

Die Eignung der ZrCuNiAl-, LaAlNi-, PdCuNiP-Gläser zum superplastischen Umformen ist bereits nachgewiesen und es wurden auch bereits Prototypen von Bauteilen daraus hergestellt [6, 7, 8]. Für ZrTiCuNiBe-Gläser liegen zwar schon umfangreiche Erkenntnisse über mechanische Eigenschaften [9-12], Glasbildungsfähigkeit und Kristallisationsverhalten [2, 13-15], Diffusionsverhalten [16] und Viskosität [17] vor, die Formgebung durch superplastisches Umformen ist aber bisher noch nicht untersucht worden.

Im vorliegenden Beitrag werden Untersuchungen zur thermischen Stabilität und zum superplastischen Umformen des Massivglases  $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$  (im folgenden V4 genannt) vorgestellt. Das Temperatur-Zeit-Gebiet in dem die Umformung möglich ist wird aus kalorimetrischen Messungen (DSC), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Mikrohärtmessungen abgeleitet und das superplastische Verhalten mit Hilfe thermisch-mechanischer Analyse (TMA) bestimmt. Die Eignung potentieller Preßformmaterialien wird geprüft. Anhand abgeformter Mikrostrukturen wird gezeigt welche Abbildungsgenau-

igkeit mit V4-Massivglas erreicht werden kann und wodurch diese begrenzt ist.

## 2. Experimente

Die für die jeweiligen Untersuchungen geeigneten Glasproben wurden mittels Diamanttrennscheiben aus gegossenen Stäben von 5 mm  $\varnothing$  bzw. 3 mm dicken gegossenen Platten geschnitten. Die Materialherstellung ist bereits anderweitig veröffentlicht [13, 15]. Die Probenoberflächen wurden entsprechend den jeweiligen experimentellen Anforderungen mechanisch geschliffen und poliert, durch mechanisches Partikelstrahlen mit  $\text{CO}_2$ -Kristallen oder auch durch Ionenzerstäubung gereinigt.

Das Material wurde im Ausgangszustand und nach den Wärmebehandlungen und Umformversuchen mit Hilfe von XRD, DSC, Mikrohärtemessungen, Licht- und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die meisten Wärmebehandlungen und Umformversuche wurden bei 643 K und 653 K durchgeführt. Details von Wärmebehandlungen und Analysen werden anderweitig beschrieben [15].

Die Verformungsversuche wurden an zylindrischen Proben von 2,5 mm  $\varnothing$  und 5 mm Länge mit parallelen, polierten Stirnflächen in einem „Perkin Elmer DMA 7 thermal mechanical analyzer“ im Argonstrom durchgeführt. Die Verformungsrate wurde aus Aufheizexperimenten mit konstanter Heizrate von 4 K/min und 20 K/min unter praktisch konstantem Druck bestimmt. Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit wurden derartige Experimente bis zu Drücken von 1,6 MPa unternommen. Die Zeitabhängigkeit der Verformung wurde mit Hilfe isothermer Kompressionsversuche mit einem Druck von 4.1 kPa in der DMA 7 untersucht.

Die Experimente zur Reaktion zwischen Glas und Formwerkstoff und zum Umformen des Glases wurden unter einem Druck von 5 MPa unter Vakuum von  $10^{-4}$  Pa durchgeführt. In der Pressapparatur werden Probe und Pressform von unten mittels einer geregelten 200 W Widerstandsheizung auf Prozesstemperatur gebracht. Der Pressvorgang beginnt nach Erreichen dieser Temperatur. Die Temperatur wird mit NiCr/Ni-Thermoelementen auf etwa  $\pm 4$  K genau gemessen. Für Bauteile im 1-10 mm Bereich werden teilbare Kupfer- und Stahlformen verwendet. Für Strukturen im  $\mu\text{m}$  Bereich dienen Si-Waferplättchen mit tiefgeätzten Test-Objekten als Preßform, die von A. Menz, IMSAS, Universität Bremen zur Verfügung gestellt worden waren.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Ergebnisse der Charakterisierung

Abb.1 zeigt eine Reihe von DSC-Spektren von V4-Glas aufgenommen nach unterschiedlich langen Wärmebehandlungen bei 643 K. Im Ausgangszustand bleibt das Glas in einem weiten Temperaturbereich von  $\Delta T=125$  K zwischen  $T_g=601$  K und  $T_x=726$  K stabil gegen Kristallisation.

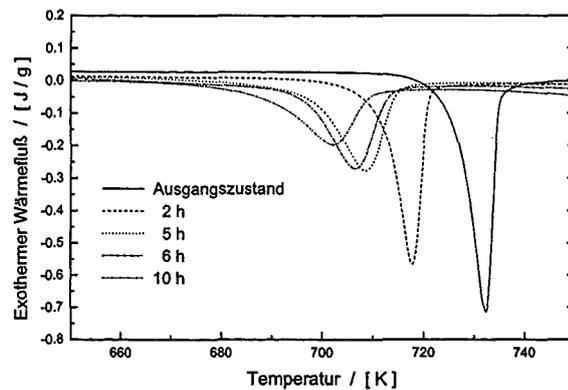


Abb. 1: Massivglas  $\text{Zr}_{46.8}\text{Ti}_{8.2}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$  (V4): Differentialkalorimetrische Analysen (DSC) nach unterschiedlich langen Wärmebehandlungen bei 643 K. Die Flächen unter den Wärmeflussmaxima entsprechen der Wärme, die bei der Kristallisation des Glases frei wird. Durch strukturelle Umwandlung des Glases während der Wärmebehandlungen wird bei den nachfolgenden DSC-Analysen nur noch ein Teil der gesamten ursprünglichen Kristallisationswärme freigesetzt.

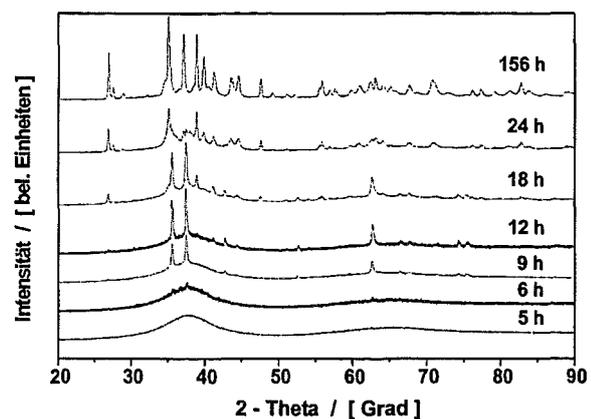


Abb. 2: Kristallisation vom Massivglas V4 nach unterschiedlich langen Wärmebehandlungen bei 643 K. Die Röntgendiffraktionsspektren wurden mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Das Spektrum nach 5h Wärmebehandlung gleicht noch vollständig dem des Ausgangszustands des Glases. Nach längerer Glühdauer erscheinen Bragg-Reflexe, die dem Glasspektrum überlagert sind. Entstehung und Wachstum der Bragg-Reflexe kennzeichnen die Entwicklung verschiedener kristalliner Phasen mit der Zeit.

Nach vorangegangener Wärmebehandlung beginnt die Kristallisation bereits bei niedrigeren Temperaturen (s. Abb. 1). Gleichzeitig nimmt die während der DSC-Analyse freigesetzte Kristallisationswärme mit steigender Dauer der Wärmebehandlung ab, d.h. ein Teil der exothermen Phasenumwandlung ist bereits während der Wärmebehandlung abgelaufen. Allerdings liefert die Röntgenanalyse auch nach 5 h Wärmebehandlung bei 643 K noch keinen Hinweis auf die Bildung von Kristallen im Glas, obwohl die während der DSC Analyse freigesetzte Kristallisationswärme bereits um etwa 15 % abgenommen hat. Das entsprechende XRD-Spektrum in Abb. 2 zeigt keine Bragg-Reflexe, es gleicht vollständig einem XRD-Spektrum des Ausgangszustands des Glases. Nach 6 h Wärmebehandlung bei 643 K erscheinen die ersten kleinen Bragg-Reflexe, die zu einer quasikristallinen Phase gehören [15]. Nach 12 h Wärmebehandlung bei dieser Temperatur erscheinen Reflexe einer weiteren Phase ( $\text{Be}_2\text{Zr}$ ) im XRD-Spektrum. Mit zunehmender Kristallisation dieser und weiterer intermetallischer Phasen steigt die Mikrohärtigkeit des Glases deutlich an (Abb. 3). Nach etwa 24 h Wärmebehandlung bei 643 K ist das Glas vollständig kristallisiert.

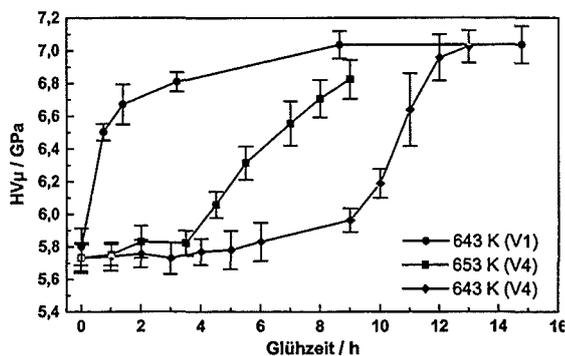


Abb. 3: Veränderung der mechanischen Eigenschaften vom Massivglas  $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$  (V4) durch Wärmebehandlung anhand von Mikrohärtemessungen nach unterschiedlich langen Temperzeiten bei 643 K und 653 K. Während die zum Vergleich gezeigte Härte des Massivglases  $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$  (V1) sehr schnell zunimmt und dieses Glas gleichzeitig versprödet, bleibt der Zustand des V4-Glases über mehrere Stunden unverändert.

Aufgrund der verzögerten Kristallisation steht für die Umformung des V4-Glases ein Zeitraum zur Verfügung, der bei 643 K bis zu etwa 5 h, bzw. bei 653 K bis zu etwa 3 h beträgt. Allerdings verlangsamt sich die Verformung innerhalb dieser Zeiten unter konstantem Druck erheblich. Abb.4 zeigt die Abnahme der Verformungsrate mit der Umformzeit und die Zunahme der zugehörigen Verformung von V4 Glas bei 653 K unter einem

Druck von 4.1 kPa. Während der ersten zwei Stunden nimmt die Verformungsgeschwindigkeit um annähernd 80 % ab. Trotzdem konnte das Material während dieser Zeit um 0,5 % verformt werden. Mit dem viel höheren Druck von 5 MPa, allerdings bei der niedrigeren Temperatur 643 K, wurden 50 % Höhenreduktion der Proben erreicht.

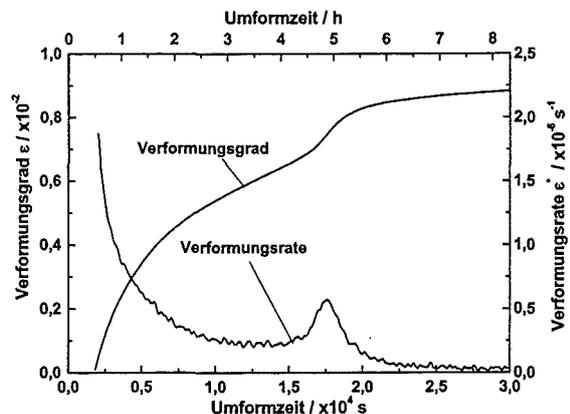


Abb. 4: Veränderung der Verformungsrate  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$  und des zugehörigen Verformungsgrades  $\epsilon$  während der superplastischen Druckumformung von  $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ -Massivglas mit 4.1 kPa bei 653 K. Die Verformung wurde nach den ersten 30 min gestartet, nachdem die Probe stufenweise bis auf 653 K aufgeheizt worden war und sich eine homogene Temperaturverteilung eingestellt hatte. Mit zunehmender Umformzeit läuft die Verformung immer langsamer ab.

Bei superplastischer Verformung über thermisch aktiviertes viskoses Fließen mit der Viskosität  $\eta$  hängt die Verformungsrate  $d\epsilon/dt$  linear vom Druck  $\sigma$  ab (Newtonsches Fließen) [18]:

$$d\epsilon/dt = \sigma / 3\eta \quad (1)$$

Abb. 5 zeigt die Spannungsabhängigkeit der Verformungsrate, ermittelt aus TMA Druckversuchen bei 703 K. Der über die Streuung der Meßpunkte annähernd lineare Anstieg der Meßkurve mit der Steigung 1 kennzeichnet entsprechend Gl. 1 das Newtonsche Fließen des Glases. Aus den Meßwerten in Abb.5 wurde die Viskosität bei 703 K zu  $\approx 8 \times 10^7$  Pas bestimmt. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeiten gut mit Literaturwerten für die Viskosität [17] überein, wenn die hier benutzte Probengeometrie berücksichtigt wird [19].

Allerdings führen mikrostrukturelle Veränderungen im Glas mit der Zeit zu deutlichen Viskositätssteigerungen [17]. Die in Abb. 4 sichtbare Verringerung der Verformungsrate wird auf eine

derartige Zunahme der Viskosität zurückgeführt. Im kristallisierten Material ist praktisch so gut wie kein viskoses Fließen mehr möglich, die Kriechrate geht gegenüber dem Glas auf sehr geringe Werte zurück. Die in Abb. 4 sichtbare Zunahme der Verformungsgeschwindigkeit im Zeitbereich zwischen 5 h und 6 h wird vermutlich durch die Volumenschrumpfung beim Übergang vom Glaszustand in den kristallinen Zustand vorgetäuscht.

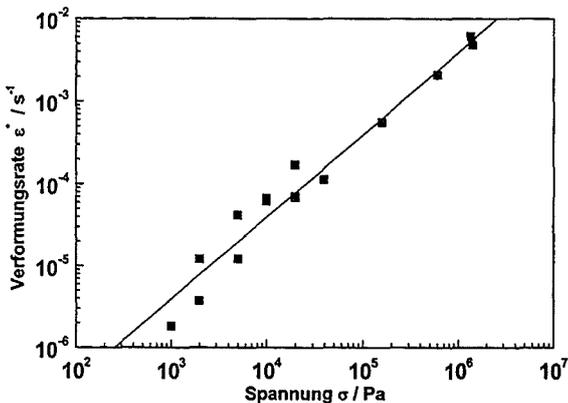


Abb 5: Spannungsabhängigkeit der Verformungsrate ermittelt aus Druckversuchen an  $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ -Massivglas bei 703 K. Der lineare Anstieg der Meßkurve mit der Steigung 1 kennzeichnet das Newtonsche Fließen des Glases.

### 3.2 Ergebnisse der Fließpress-Versuche

Der Bereich der Prozesstemperaturen für das Mikro-Umformen wird dadurch eingeschränkt, daß einerseits das Glas innerhalb der Prozesszeit noch nicht kristallisieren darf, daß aber andererseits auch die Viskosität gering genug sein muß, um die notwendige Verformung des Glases zu erreichen. Die Prozesszeit inklusive Aufheiz- und Abkühlzeit liegt im Stundenbereich. Wie bereits gezeigt wurde, sind die Voraussetzungen für das Mikro-Umformen bei Temperaturen zwischen 643 K und 653 K erfüllt. Die Verformungsgeschwindigkeit kann durch Druckerhöhung nicht beliebig gesteigert werden, da sonst die feinen Strukturen der Preßformen zerstört werden. Dabei werden Drücke von 5 MPa von Siliziumformen mit Strukturen im 10  $\mu m$  Bereich noch ertragen. Mit Hilfe von Viskositätsdaten [17] kann abgeschätzt werden, daß mit diesem Pressdruck nach 1 h bei 653 K Verformungsgrade von  $\epsilon \approx 10$  erreicht werden könnten. Praktisch ergibt sich für diese Zeit und 5 MPa Pressdruck - aus Abb. 4 (abnehmende Verformungsgeschwindigkeit mit zunehmender Presszeit) und entsprechend Gleichung 1 - allerdings nur ein Verformungsgrad von  $\epsilon \approx 5$ . Zudem führt die Reibung zwischen dem fließenden Glas und der Form und der Druckver-

lust in der Form zu einer weiteren Verlangsamung des Abformprozesses, in ungünstigen Fällen auch zu dessen Stillstand. In der Regel reichen die zwischen 643 K und 653 K erreichbaren Verformungsgrade aber aus, um sehr feine Strukturen im Mikrometerbereich abzubilden oder Formteile im 1-10 mm Bereich herzustellen.

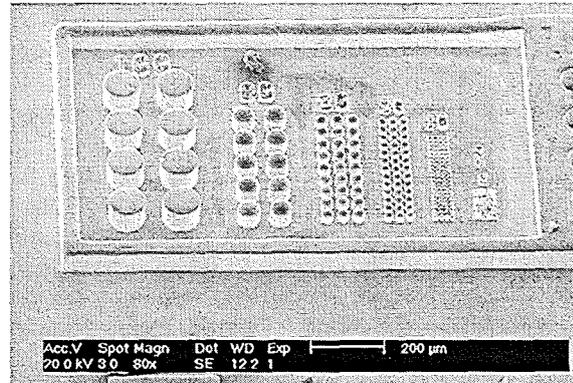


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Strukturen, die durch Pressen von  $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ -Massivglas in eine tiefgeätzte Test-Form aus Si mit zylindrischen Vertiefungen von zwischen 2 und 100  $\mu m$   $\varnothing$  und von 100  $\mu m$  Tiefe hergestellt wurden.

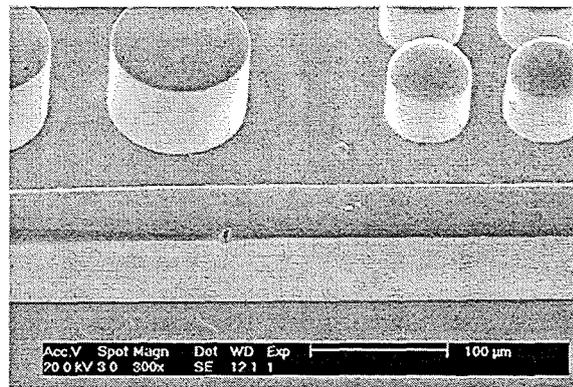


Abb. 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Details der Strukturen aus Abb. 6. Während die Massivglaszylinder von 100  $\mu m$   $\varnothing$  die Pressform mit scharfen Kanten exakt abbilden, hat das Glas die Löcher von 60  $\mu m$   $\varnothing$  in der Form nicht bis zur vollen Tiefe gefüllt.

Wegen der hohen Reaktivität der V4-Legierung besteht die Gefahr, daß Glas und Pressform miteinander verschweißen. Bei höheren Temperaturen, längeren Zeiten, höheren Preßdrücken und ungünstiger Geometrie wird diese Gefahr immer größer. Hochschmelzende Formwerkstoffe und Oberflächenschichten behindern dagegen das Verschweißen. Das V4-Glas konnte über mehrere Stunden bei 653 K mit Werkzeugen aus Si, Cu, Ni, Ta, Mo, SiC, Stahl 1.4301 und Stahl 1.4057 gepreßt werden, ohne daß Verschweißungen

bemerkt wurden. Selbst mit Werkzeugen aus Ni, deren Oberfläche zuvor blankgeglüht worden war, verschweißte das Glas nicht. Dagegen trat zwischen Quarzglas und einer sorgfältig gereinigten V4-Glas-Oberfläche eine Reaktion auf, die zum Absplittern von fest mit dem V4-Glas verbundenen Quarzglasscherben führte. Si, das sich z.B. mit Methoden der Plasmaätztechnik besonders gut strukturieren läßt, ist unter dem Gesichtspunkt des Verschweißens von Werkzeug und Glas ein geeigneter Formwerkstoff.

Mit Hilfe von Si-Waferplättchen mit verschiedenen tiefgeätzten Test-Objekten zwischen 2 und 300 µm Größe und 100 µm Tiefe (siehe z.B. Abb. 6) wurde untersucht, mit welcher Genauigkeit Strukturen im µm Bereich mit V4-Glas abgebildet werden können. Dazu wurden V4-Proben mit polierten Oberflächen ca. 30 min lang mit 5 MPa bei 653 K gegen die strukturierte Oberfläche der Waferplättchen gepresst. Es zeigte sich, daß Strukturen (z.B. die zylindrischen Löcher in Abb. 6) mit lateralen Abmessungen > 80 µm und 100 µm Tiefe präzise abgeformt werden, während feinere Strukturen, wie z.B. die zylindrischen Löcher von 60 µm Ø in Abb. 7, nicht mehr vollkommen gefüllt werden. Dagegen werden noch feine Details von größeren Strukturen gut abgeformt, wie z.B. an dem 50 µm breiten Zahnkopf eines Zahnrads von 100 µm Dicke in Abb. 8 zu erkennen ist. Auch feinere Strukturen geringerer Tiefe werden exakt abgebildet und sogar Oberflächenunebenheiten der Form von < 1 µm Ausdehnung werden auf die Oberflächen der V4-Gläser kopiert. Bei Verwendung entsprechend glatter Formen werden am abgeformten Teil Oberflächenrauheiten von  $R_a \approx 10$  nm erreicht.

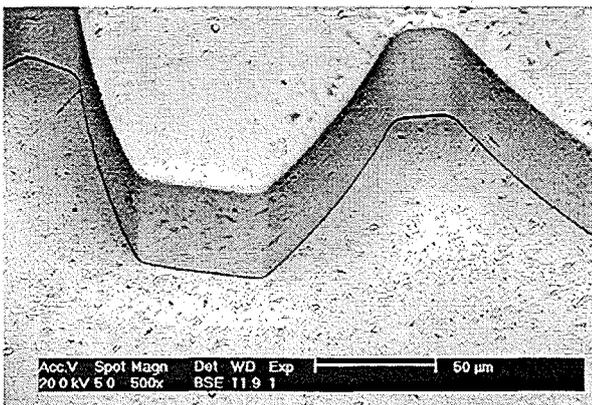


Abb. 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme vom Zahn eines 100 µm dicken Zahnrades aus  $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ -Massivglas. Der 50 µm breite Zahnkopf ist sauber abgeformt. Die leichte Abrundung der Oberfläche bildet die Abrundung des Bodens der Pressform ab. Das sehr feine senkrechte Streifenmuster an Zahnstirn und Zahnflanken ist die Abbildung des gleichen Musters in der Form.

Das  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Massivglas ist noch stabiler als das V4-Glas [3, 5] und läßt sich leichter homogen und kristallitfrei herstellen. Aufgrund bisher noch nicht geklärter Ursachen ist das Glas aus unserem Labor jedoch spröde und weist eine große Zahl sehr feiner, unerwünschter Poren auf, die sich auch in gepressten Teilen wiederfinden. Zwar konnten deshalb die Ergebnisse von Nishiyama, et al. [7] über die superplastischen Verformungseigenschaften dieses Glases bisher noch nicht reproduziert werden, bezüglich der Abbildungseigenschaften verhält sich  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glas aber genauso wie V4.

Da das Massivglas die Form exakt abbildet, muß diese besonders hohen Ansprüchen genügen. Sie muß im Rahmen der zulässigen Fehlertoleranzen exakt das Negativ des herzustellenden Bauteils sein, Formabweichungen, wie z.B. bedingt durch die Abrundung des Bodens bei der Form für das Zahnrad, wie sie in Abb. 8 am Zahnkopf zu sehen sind, sind nicht akzeptabel. Unterschneidungen, wie sie heute in der Regel bei tiefgeätzten Si-Strukturen auftreten, verursachen Probleme beim Herauslösen des fertigen Bauteils aus der Form. Selbst bei einer Unterschneidung von < 4 µm (entsprechend ca. 2°) bei den Formen für die Test-Strukturen in Abb. 6 und 7 ließ sich das Bauteil nicht mehr anstandslos aus der Form lösen. Die Form muß auch bei den Prozesstemperaturen ihre Festigkeit behalten und darf sich nicht verziehen (z.B. aufgrund von Eigenspannungen). Auch die feinsten Strukturen der Form müssen die beim Pressen auftretenden Kräfte aushalten. Bei den Formen für die Test-Strukturen in Abb. 6 und 7 wurden z.B. die eng stehende 5 µm Ø- und 2 µm Ø-Lochstrukturen beim Pressen zerstört. Da auch sehr feine Oberflächenunebenheiten der Form abgebildet werden, darf die Oberflächenrauigkeit der Form die geforderte Oberflächenrauigkeit des Bauteils nicht überschreiten. Während für das superplastische Umformen von Bauteilen im mm-Bereich erfolgreich teilbare Metallformen verwendet werden konnten, sind geeignete Pressformen für Bauteile im µm-Bereich, die alle geforderten Bedingungen erfüllen, zur Zeit noch nicht verfügbar. Es soll aber geprüft werden, ob galvanisch hergestellte Ni-Formen für die superplastische Formgebung von Mikrobauteilen aus Massivglas geeignet sind.

## Danksagung

Die Autoren danken Herrn A. Menz, IMSAS, Universität Bremen dafür, daß er die tiefgeätzten Si-Formen zur Verfügung gestellt hat. Herrn W. Rönfeld sei für die Legierungsherstellung, Frau A. Riedel für die metallographische Probenpräparation gedankt. Bei Herrn Dr. G. Schumacher und bei Herrn Dr. M. Müller bedanken wir uns für die

Unterstützung bei den Rasterelektronenmikroskop- bzw. Röntgenanalysen.

#### Literatur

- [1] Masumoto, T.: Sci. Rep. RITU A39 (1994) pp. 91-102.
- [2] Johnson, W. L.: MRS Bulletin, 24 (1999) pp. 2-56.
- [3] Inoue, A.: „Bulk Amorphous Alloys“; Materials Science Foundations, Vol. 4, Trans Tech Publications, Zürich (1998).
- [4] Inoue A., Saotome, Y.: Metals (1993) 63, 51.
- [5] Nishiyama, N.; Inoue, A.: Mater. Trans. JIM. 37 (1996) pp. 1531-1539, .
- [6] Inoue, A.; Zhang, T.; Takeuchi, A.: „Proceedings of the International Conference and Exhibition Micro Materials“ (MicroMat 97), ed. Michel, B.; Winkler, T.: ddp Goldenbogen, Dresden, Germany (1997) pp. 103- 108, ISBN 3-932434-05-6.
- [7] Nishiyama, N.; Inoue, A.: Mater. Trans. JIM. 40 (1999) pp. 64-71.
- [8] T. Masumoto, T.; Inoue A.; Niskiyama, N.; Shibata, T.: Forming Process of Amorphous Alloy Material; US-Patent 5 324 368 (1994).
- [9] Bruck, H. A.; Christman, T.; Rosakis, A. J.; Johnson, W. L.: Scripta Metal. Materialia, 30 (1994) pp. 429-434.
- [10] Conner, R. D.; Rosakis, A. J.; Johnson, W. L.; Owen, D. M.: Scripta Materialia 37 (1997) pp. 1373-1378.
- [11] Gilbert, C.J.; Ritchie, R.O.; Johnson, W. L.: Appl.Phys.Lett. 71 (1997) pp. 476-478.
- [12] Schroeder, V.; Gilbert, C. J.; Ritchie, R. O.: Scripta Materialia, 40 (1999) pp. 1057-1061.
- [13] Macht, M.-P.; Wanderka, N.; Sieber, I.; Wei, Q.: in Wood, J. V.; Schultz, L.; Herlach, D. M. (eds.): „Materials Development and Processing-Bulk Amorphous Materials, Undercooling and Powder Metallurgy“; Euromat 1999, Vol.8, Wiley-Vch, Weinheim (2000) pp. 10-15.
- [14] Macht, M.-P.; Wei, Q.; Wanderka, N.; Sieber, I.; Deyneka, N.: Mater. Sci. Forum, 343-346 (2000) pp. 173-178.
- [15] Wanderka, N.; Macht, M.-P.; Seidel, M.; Mechler, S.; Ståhl, K.; Jiang, J. Z.: erscheint in Appl. Phys.Lett.
- [16] Zumkley, T.; Naundorf, V.; Macht, M.-P.: erscheint in Zeitschrift Metallkunde.
- [17] Busch, R.; Bakke, E.; Johnson, W. L.: Acta Mater. 46 (1998) p 4725.
- [18] McClintock, F. A.; Argon, A. S.: „Mechanical Behavior of Materials“; Addison-Wesley Reading, MA (1966) p 290.
- [19] Bakke, E.; Busch, R.; Johnson, W. L.: Appl. Phys. Lett. 67 (1995) pp. 3260-3262.

# Materialprüfung für verschleißbeanspruchte Mikrobauteile

J. Schneider <sup>1)</sup>, S. Dieter <sup>3)</sup>, T. Fett <sup>2)</sup>, H. Leiste <sup>1)</sup>, A. Pyszalla <sup>3)</sup>, W. Reimers <sup>3)</sup>, M. Rohde <sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I

<sup>2)</sup> Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung II

<sup>3)</sup> Hahn-Meitner-Institut Berlin, Abteilung Werkstoffe

## Zusammenfassung

Die mechanischen, thermischen und tribologischen Eigenschaften sowie die Eigenspannung und die Textur von Werkstoffen, die für die Entwicklung und den Aufbau von verschleißbeanspruchten Mikrobauteilen benötigt werden, wurden im Rahmen des Teilprojekts B des HGF-Strategiefondsprojektes MALVE untersucht. Darüber hinaus wurden Schichtsysteme ausgewählt, die den Verschleiß und die Reibung an besonders belasteten Zonen des Systems Mikrozahnringpumpe reduzieren sollen.

## 1. Einleitung

Im Vergleich zu makroskopischen Komponenten weisen Mikrobauteile ein erheblich größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf. Die Wechselwirkung von Oberflächen unter mechanischer Beanspruchung, die zu Verschleißerscheinungen führt, kann sich daher gravierend auf die Funktionsfähigkeit und die Lebensdauer eines Systems mit beweglichen Mikrokomponenten wie Mikromotoren, Mikroturbinen und Mikrozahnpumpen auswirken. Für die Materialauswahl und das Design solcher Komponenten sind neben den tribologischen Eigenschaften auch thermische und mechanische Kenngrößen von Bedeutung. Herstellungsbedingte Eigenspannungen und Texturen können ebenfalls die Zuverlässigkeit der Mikrokomponenten beeinflussen.

Zielsetzung dieser Forschungsarbeiten innerhalb des Teilprojekts MALVE-B war die Herstellung und Charakterisierung von dünnen Schichten, die das Reibungs- und Verschleißverhalten an hochbeanspruchten Tribokontakten optimieren sollen. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der Untersuchung von spritzgegossenen keramischen Probekörpern, die hinsichtlich ihrer mechanischen, tribologischen und thermophysikalischen Eigenschaften sowie Eigenspannungen und Textur untersucht wurden.

## 2. Werkstoffe und Versuchseinrichtungen

Zur Erhöhung der Lebensdauer und zur Reduktion des Verschleiß bei Verbesserung der Reibeigenschaften wurden auf Stahlsubstrate (1.4542) mittels PVD Technologie harte und verschleißfeste Schutzschichten aufgebracht. Hierzu wurde eine kommerzielle Beschichtungsanlage (Hauzer HTC 625) verwendet (Abbildung 1) und unterschiedli-

che Schichten und Schichtkonzepte realisiert [1,2]. Mittels reaktivem und nichtreaktivem Magnetronspütern wurden Einlagenschichten aus C, TiN, TiCN, TiAlN sowie den Viellagensystemen TiC/TiN und TiN/TiAlN abgeschieden.

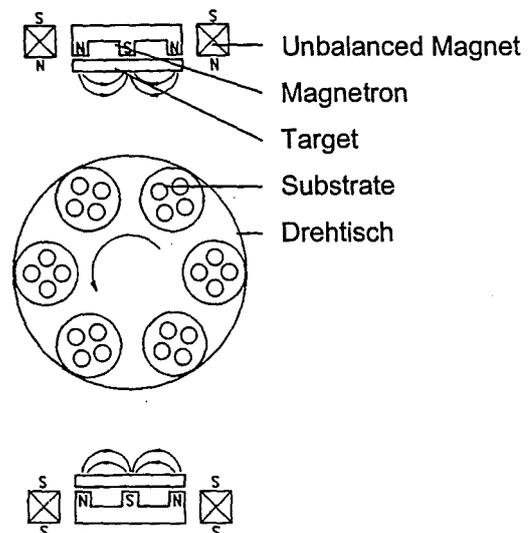


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Beschichtungsanlage Hauzer HTC625.

Keramische Probekörper aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( Catamold AOF ),  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19\% \text{ZrO}_2$  ( Catamold ZTA ) und  $\text{ZrO}_2$  ( TZP ) wurde mittels Pulverspritzgießen hergestellt (Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung III) [16, 17]. Für die einzelnen Untersuchungen standen neben gesintertem Material auch Grünlinge sowie entbinderte Proben (Braunlinge) zur Verfügung.

### 3. PVD-Schichtsysteme

#### 3.1 Dünnschichtherstellung

Zur Erzielung einer guten Schichthftung ist es erforderlich, die Substrate vor der Beschichtung in zwei Schritten zu reinigen. Der erste Reinigungsschritt ist eine externe Vorreinigung im Ultraschallbad mit Lösungsmittel, der zweite erfolgt in der Kammer der Sputteranlage mittels Plasmaätzen zu Beginn der Beschichtung. Restliche Verunreinigungen werden hierbei durch Ionenbeschuß abgetragen und die Oberfläche aktiviert. Ein minimaler Abtrag von 10nm ist unbedingt erforderlich. Der Beschuß mit  $Ar^+$ -Ionen führt zu einer Temperaturerhöhung, die zu einer thermischen Überlastung von Mikrostrukturen führen kann. Daher wurde die Temperatur eines Thermoelementes  $\varnothing 1,5mm$  während des Ätzprozesses gemessen. Als Ätzverfahren wurde sowohl das Arc-Ätzen, wie auch die Glimmentladung auf ihre Eignung als Probenvorbehandlung untersucht. Es zeigte sich, daß beim Arc-Ätzen innerhalb von Sekunden eine Temperatur  $>500^{\circ}C$  erreicht wird, obwohl der Arc-Strom mit 70A an der Untergrenze eines stabilen Prozesses lag und nur eine elektrische Substratvorspannung (Biasspannung) von 100V eingestellt wurde, bei der nahezu kein Ätzabtrag stattfindet. Die für einen Ätzabtrag erforderliche Biasspannung  $>500V$  resultiert in einem weiteren Temperaturanstieg, da Mikrostrukturen aufgrund ihres hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses die zugeführte Energie nicht durch Wärmeleitung ins Volumen abführen können.

Im Gegensatz zum Arc-Ätzverfahren ist bei der Glimmentladung aufgrund der geringeren Ionenstromdichte der Energieeintrag in das Substrat wesentlich geringer. Durch Variation der Biasspannung und der magnetischen Feldstärke während des Ätzvorgangs wurde ein Prozessfenster gefunden, das es ermöglicht, die Temperaturbelastung der Substrate unter  $400^{\circ}C$  bei einer Ätzrate von 2,5 nm/min für Cr als Vergleichsmaterial einzustellen (Abb.2).

Mit dieser Vorbehandlung wurden Schichten in einer Dicke von ca.  $3\mu m$  abgeschieden. Bis auf C-Schichten wurde dabei im reaktiven Modus unter Verwendung von  $CH_4$ - oder  $N_2$ -Gas gearbeitet. Zur Gewährleistung einer möglichst gleichmäßigen Beschichtung wurden die Proben während des gesamten Prozesses vor einem der beiden Targets ( $400 \times 120mm^2$ ) um zwei Achsen gedreht. Die Abscheidung von Viellagenschichten erfolgte entweder durch den Wechsel der Gaszusammensetzung wie im Falle von TiC/TiN-Schichten oder durch Verfahren der Substrate vom Ti-Target zum TiAl-Target bei gleichzeitiger Anpassung des

Reaktivgasflusses wie im Falle der TiN/TiAlN-Schichten.

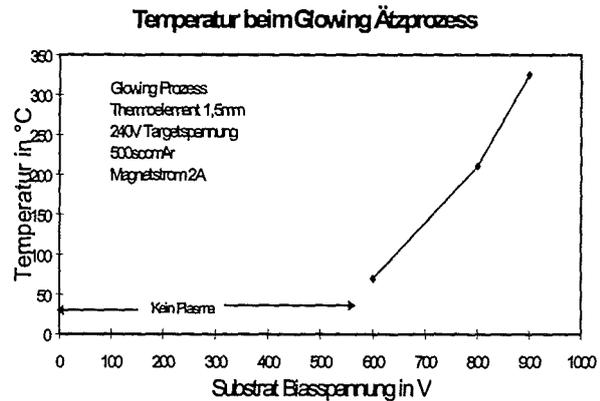


Abb. 2: Temperatur eines Thermoelements  $\varnothing 1,5mm$  als Funktion der Biasspannung während des Ätzprozesses (Glimmentladung).

#### 3.2 Aufbau und Eigenschaften von PVD-Schichten

Bei einem Gasdruck von  $0,4Pa$  wurden Schichten auf Stahl abgeschieden und bezüglich ihres Aufbaus und der Eigenschaften hin charakterisiert. Es zeigt sich, daß die C-Schicht unter den verwendeten Bedingungen amorph, die metallischen Hartstoffe im kristallinen Zustand abgeschieden werden. Im Bruchgefüge (Abb.3) ist der stengelartige Charakter des Schichtaufbaus einer TiN-Schicht gezeigt, der bei metallischen Hartstoffen sehr häufig auftritt. Die Schichten wurden bezüglich ihrer Härte mittels Vickers-Indentor und der kritischen Last des Versagens mittels Scratch-Test als Haftungsmerkmal charakterisiert. Die kritische Last des Versagens wurde zu 20-50N abhängig vom Schichtmaterial bestimmt und ist damit niedriger als bei Verwendung des Arc-Ätzverfahrens bei Makrobauteilen. Die gemessene Verbundhärte auf Stahl lag mit 800-1500 HV $0,05$  deutlich niedriger als die Schichthärte.

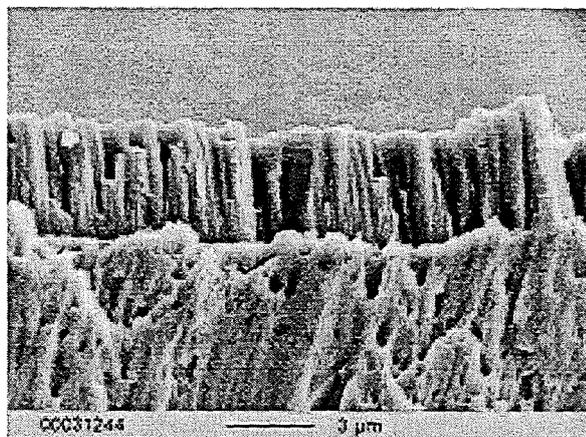


Abb. 3: Bruchgefüge einer TiN-Schicht auf Stahl.

#### 4. Mikrotribologische Untersuchungen

Die Funktionsfähigkeit und Lebensdauer der im Teilprojekt MALVE-B als ein Demonstrator zu entwickelnden Mikro-Zahnringpumpe wird insbesondere vom Reibungs- und Verschleißverhalten der beweglichen Mikrokomponenten in den hochbeanspruchten Tribokontakten (Wellenlagerung, Zahnflanken) bestimmt. Da bisher nur verhältnismäßig wenige Untersuchungsergebnisse zum tribologischen Verhalten von Mikrosystemen vorliegen und die in makroskopischen Systemen gewonnenen Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf die Mikrotechnik übertragen werden können [3 - 6], wurden im Rahmen dieses Teilprojektes umfangreiche mikrotribologische Modelluntersuchungen durchgeführt. Die Arbeiten konzentrierten sich hierbei zunächst auf die Charakterisierung des Reibungs- und Verschleißverhaltens von Metall/Keramik-Paarungen im geschmierten, einsinnigen Gleitkontakt (Wellenlagerung). Neben den am Forschungszentrum Karlsruhe, IMF III, durch Mikropulverspritzgießen hergestellten keramischen Probekörpern ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ) [16] wurde zusätzlich eine kommerzielle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik (F99.9, Fa. Friatec) in die Untersuchungen einbezogen. Als Gegenkörper wurde ein ausscheidungshärtender, austenitischer Stahl (1.4542) verwendet, der sowohl unbeschichtet als auch PVD-beschichtet (C, TiN, TiN/TiC) eingesetzt wurde und als Werkstoff für Demonstrator-komponenten vorgesehen ist.

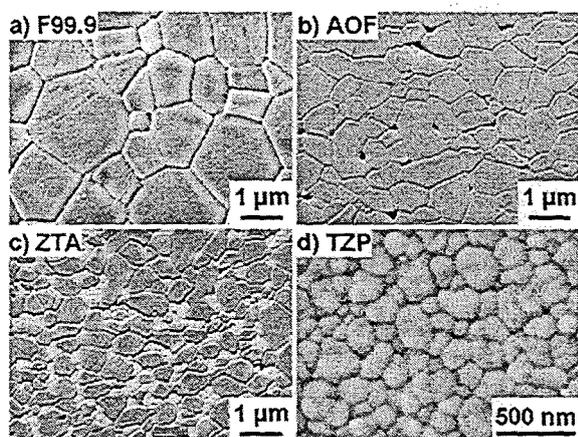


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahmen (a) der kommerziellen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Referenzkeramik F99.9 sowie der mikrospritzgegossenen Keramiken (b) AOF ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), (c) ZTA ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ) und (d) TzP ( $\text{ZrO}_2$ ).

Abb. 4 zeigt rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahmen der kommerziellen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik F99.9 sowie der am IMF III hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik (AOF),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Mischkeramik (ZTA) sowie  $\text{ZrO}_2$ -Keramik (TzP). Die mittlere Korngröße der spritzgegossenen Keramiken lag mit 1 bis 2  $\mu\text{m}$  (AOF, ZTA) bzw. < 0,5  $\mu\text{m}$  (TzP) deutlich

niedriger als die der Referenzkeramik F99.9 mit 3 bis 4  $\mu\text{m}$ . Die höchsten Werte für Härte und Elastizitätsmodul zeigte die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik F99.9 mit etwa 2550 HV<sub>0,05</sub> bzw. 434 GPa (Tab. 1). Die niedrigeren Werte der spritzgegossenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik AOF (2180 HV<sub>0,05</sub> und 383 GPa) konnten auf die nach dem Sintern verbliebene Restporosität zurückgeführt werden (Abb. 4).

	Härte HV <sub>0,05</sub>	E-Modul GPa
F99.9 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	2551±142	434±12
AOF( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	2183±92	393±17
ZTA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ )	1721±137	353±25
TzP ( $\text{ZrO}_2$ )	1707±36	273±5
1.4542	450	---
C auf 1.4542	900	---
TiN auf 1.4542	1670	---
TiN/TiC auf 1.4542	1711	---

Tab. 1: Vickershärte und Elastizitätsmodul der Versuchsmaterialien.

Für die Untersuchungen wurde zunächst ein am Forschungszentrum Karlsruhe, IMF I, entwickeltes Mikrotribometer (Modellsystem Stift/Scheibe) modifiziert, so dass Untersuchungen im einsinnigen Gleitkontakt bei hohen Gleitgeschwindigkeiten sowohl ungeschmiert als auch in flüssigen Umgebungsmedien durchgeführt werden konnten. Während der Versuchsläufe wurden die Normal- und Reibungskraft sowie die Probenannäherung (linearer Verschleißbetrag) von Stift und Scheibe rechnergestützt erfasst und kontinuierlich aufgezeichnet. Zusätzlich wurden nach Versuchsende die Verschleißbeträge getrennt für Scheiben und Stifte bestimmt. Die im folgenden dargestellten Versuchsergebnisse sind Mittelwerte aus jeweils mindestens zwei unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchsläufen.

Abb. 5 zeigt schematisch das verwendete tribologische Modellsystem sowie die wichtigsten Versuchsparameter. Bei einer Normalkraft von 50 mN und einer Gleitgeschwindigkeit von 50 mm/s wurde im einsinnigen, wassergeschmierten Gleitkontakt ein Gesamtgleitweg von 200 m zurückgelegt.

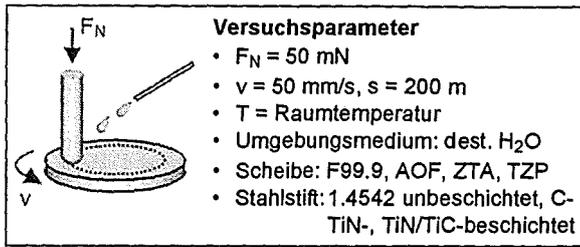


Abb. 5: Schematische Darstellung des tribologischen Modellsystems und der wichtigsten Versuchsparemeter.

In Abb. 6 sind exemplarisch (a) die Reibungszahl und (b) der lineare Verschleißbetrag der Paarungen F99.9/1.4542 und F99.9/TiN in Abhängigkeit vom Gleitweg dargestellt.

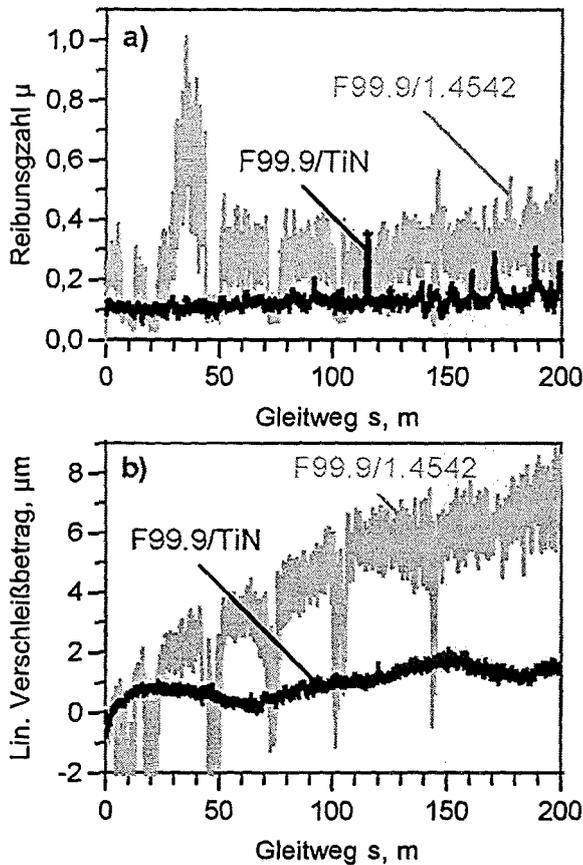


Abb. 6: (a) Reibungszahl und (b) linearer Verschleißbetrag in Abhängigkeit vom Gleitweg für die Paarungen F99.9/1.4542 und F99.9/TiN ( $F_N = 50 \text{ mN}$ ,  $v = 50 \text{ mm/s}$ , dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Bei der Paarung mit dem unbeschichteten Stahl schwankte die Reibungszahl um einen Wert von etwa  $\mu = 0,3$ . Während der gesamten Versuchsdauer kam es immer wieder zum Aufbau von Schichten im Tribokontakt (negativer Verschleiß), die zu einer Absenkung der Reibungszahl auf Werte um  $\mu = 0,1$  führten. Diese Schichten wurden jedoch stets nach kurzer Zeit wieder zerstört. Wurden TiN-beschichtete Stahlstifte eingesetzt,

so lag die Reibungszahl abgesehen von wenigen kurzzeitigen Erhöhungen bei einem Wert von etwa  $\mu = 0,1$ .

Abb. 7 zeigt die Reibungszahlen im quasistationären Zustand sowie die nach Versuchsende an den Stahlstiften bestimmten Verschleißbeträge für die Paarungen der Referenzkeramik F99.9 mit dem unbeschichteten und den PVD-beschichteten Stahlstiften. Die Reibungszahl lag für die Paarungen mit den PVD-beschichteten Stahlstiften um etwa 60 bis 70% unter der Reibungszahl für die Paarung mit dem unbeschichteten Stahlstift. Die niedrigsten Verschleißbeträge wiesen die mit TiN bzw. TiN/TiC beschichteten Stahlstifte auf. Sie lagen mit 1 bis 2  $\mu\text{m}$  um einen Faktor von 4 bis 8 unter denen des unbeschichteten Stahlstiftes. An den keramischen Scheiben konnte bei keinem Versuchslauf ein messbarer Verschleiß festgestellt werden.

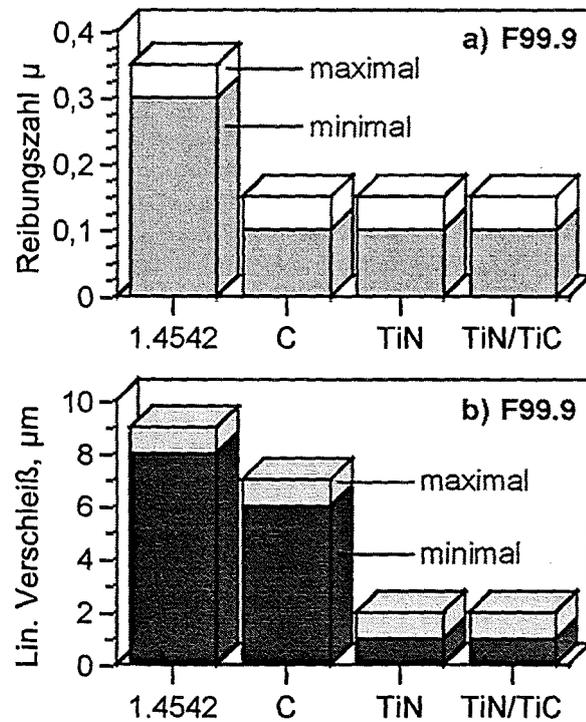


Abb. 7: (a) quasistationäre Reibungszahl und (b) linearer Verschleißbetrag der Stahlstifte für die Gleitpaarungen von F99.9 mit dem unbeschichteten bzw. PVD-beschichteten Stahl 1.4542 ( $F_N = 50 \text{ mN}$ ,  $v = 50 \text{ mm/s}$ , dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Erste tribologische Modelluntersuchungen mit mikropulverspritzgegossenen, keramischen Probestoffen (AOF, ZTA, TZP) deuten auf ein im Vergleich zur Referenzkeramik F99.9 günstigeres Reibungs- und Verschleißverhalten dieser Werkstoffe hin.

Aus den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass der unter dem Gesichtspunkt hoher Korrosionsbeständigkeit

ausgewählte Stahl 1.4542 ohne zusätzliche PVD-Beschichtung keine ausreichende Verschleißbeständigkeit in der Paarung mit Keramikkomponenten aufweist. Daher sollten weitere korrosionsbeständige oder beschichtete Stähle, die ein höheres tribologisches Potential versprechen, in die zukünftigen Untersuchungen einbezogen werden.

## 5. Eigenspannungs- und Texturanalysen

Im Falle kleiner Mikrozahnräder sind die Eigenspannungen in dem kompakten Material (Catamold AOF, Catamold ZTA und TZP-Proben) sowie die Textur und die Eigenspannungen in den dünnen Schichten insbesondere hinsichtlich ihres Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften von Interesse. Es ist unter anderem bekannt, dass Zugeigenspannungen bei Verschleißbeanspruchungen zur Reduzierung der Lebensdauer führen können [7]. In diesem Zusammenhang werden hier die Ergebnisse der Textur- und Eigenspannungsanalysen dargestellt.

Die Eigenspannungs- und Texturanalysen wurden auf einem  $\Psi$ -Diffraktometer mit Hilfe von Cobalt- $K\alpha$ -Strahlung am HMI Berlin durchgeführt. Die Eigenspannungen wurden parallel zur Oberfläche der Probekörper [16] ermittelt und mit der  $\sin^2\Psi$ -Methode ausgewertet [1]. Die Textur der TiN-Einlagen- bzw. TiN-TiC-Viellagenschichten wurde anhand der Reflexe (111), (100) und (110) des TiN bestimmt.

### 5.1 Textur

Die Texturanalysen zeigen eine einzelne starke  $\langle 111 \rangle$ -Faser-Textur (Abb. 8).

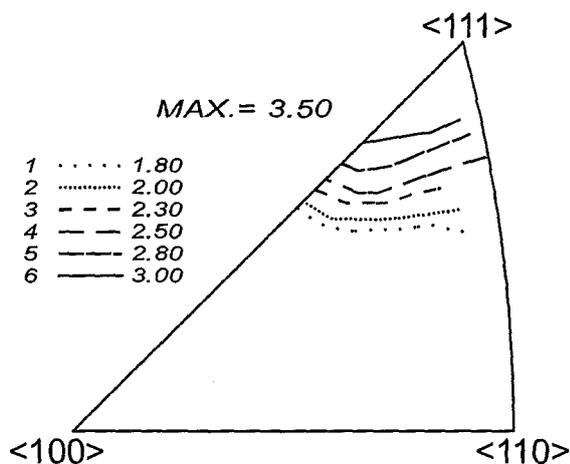


Abb. 8: Darstellung der inversen Polfigur für eine TiN-Einlagenschicht auf einem Hartmetallsubstrat.

Die Linien in Abbildung 8 sind Isointensitätslinien, wobei die durchgehende Linie die höchste Intensität repräsentiert. Das Maximum für diese inverse Polfigur liegt bei 3,50 für die  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. In diesem Fall sind keine anderen Texturkomponenten vorhanden. Aufgrund der nahezu konzentrischen Kreise in der  $\langle 111 \rangle$ -Polfigur handelt es sich hierbei um eine Fasertextur. Auch die TiN-Einlagenschicht auf einer Stahlrunde zeigt eine  $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur (Abb. 9).

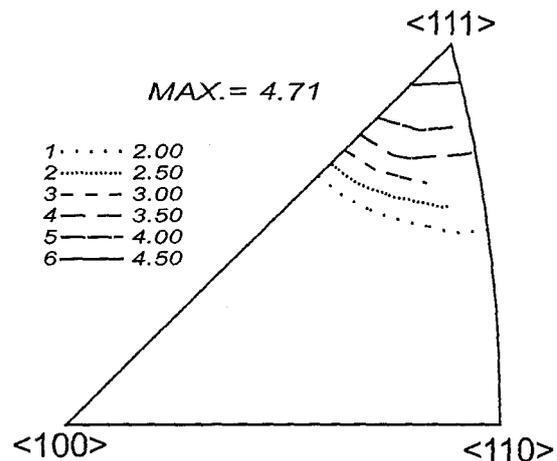


Abb. 9: Darstellung der inversen Polfigur für eine TiN-Einlagenschicht auf einem Stahlrundensubstrat.

Aus Abbildung 9 ist ersichtlich, dass wie bei dem Hartmetallsubstrat für die TiN-Schicht keine weiteren Faser-Texturkomponenten gefunden wurden.

### 5.2 Eigenspannungen

In den TiN-Schichten wurden Druckeigenspannungen in der Ebene parallel zur Oberfläche der Schichten ermittelt (Tab. 2).

Probe	Werkstoff	Eigenspannungen [MPa]	
Duplexstahl mit TiN-Monolage	$\alpha$ -Eisen (67%)	-200	Makro-ES -240 $\pm$ 40
	$\gamma$ -Eisen (33%)	-320	
Duplexstahl mit TiC-TiN-Viellagenschicht	$\alpha$ -Eisen (66%)	-210	Makro-ES -270 $\pm$ 40
	$\gamma$ -Eisen (34%)	-410	
Stahl mit TiN-Monolage	TiN	-2490	
Hartmetall mit TiN-Monolage	TiN	-280	

Tab. 2: Eigenspannungen der TiN-Einlagen- bzw. TiN-TiC-Viellagenschichten und den Duplexstahlsubstraten.

Die Höhe der Druckeigenspannungen (-2490 MPa bzw. -280 MPa) in den TiN-Einlagenschichten hängt wesentlich vom Substrat ab (siehe Tab. 2, unten). Dagegen zeigen sich keine deutlichen Makrodruckeigenspannungsunterschiede in den Duplexstahlsubstraten mit der TiN-Einlagenschicht bzw. der TiN-TiC-Viellagenschicht.

Die gesinterten Keramikprobekörper, die mit den Feedstocks Catamold AOF, Catamold ZTA und TZP spritzgegossen wurden, zeigen dagegen geringe Druck- bzw. Zugeigenspannungen (Tab. 3).

Probe	Eigenspannung [MPa]	Bemerkungen
Catamold AOF	50	Anspritzpunkt
Catamold AOF	20	Rückseite
Catamold ZTA	-10	Anspritzpunkt
Catamold ZTA	90	Rückseite
TZP1	-30	Definierte Sinter-temperatur
TZP2	-25	Undefinierte Sinter-temperatur

Tab. 3: Eigenspannungen der gesinterten Probekörper, hergestellt durch Mikropulverspritzgießen [16].

Zwischen dem Anspritzpunkt und der übrigen Rückseite der Keramik-Proben sind starke Unterschiede in den Eigenspannungen zwischen diesen Orten einer Fläche zu erkennen. Diese Unterschiede können allerdings aus der mechanischen Nachbearbeitung des Anspritzpunktes resultieren.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die TiN-Einlagenschichten Druckeigenspannungen aufweisen, die je nach Substratmaterial (Stahl oder Hartmetall) unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Dabei bildet sich auf beiden Substraten eine <111>-Faser-Textur aus.

Die Keramikprobekörper gefertigt aus Catamold AOF, Catamold ZTA und TZP zeigen nach der Sinterbehandlung geringe Druck- bzw. Zugeigenspannungen.

### 6. Festigkeitsmessungen an gesinterten Probekörpern und Grünlingen

Zur mechanischen Charakterisierung der keramischen Werkstoffe und zur Abschätzung der Lebensdauer der Demonstratoren sind Festigkeits- und Lebensdauer-messungen erforderlich. In diesem Abschnitt wird über das Festigkeitsverhalten berichtet.

An Probekörper der Abmessung  $2 \times 5 \times 18 \text{ mm}^3$  [16] wurden mit der in Abb.1 dargestellten Biegeprüfvorrichtung für Kurzbiegeproben Festigkeitsmessung an drei gesinterten Keramiken durchgeführt.

Die dabei erhaltenen Meßergebnisse sind in Abb. 2 in Weibullaustragung dargestellt.

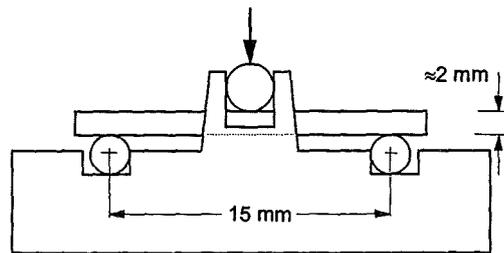


Abb. 10: Vorrichtung zur Bestimmung der Biegefestigkeit an kurzen Probekörpern.

Die zugehörigen, durch

$$F(\sigma_c) = 1 - \exp[-(\sigma_c / \sigma_0)^m] \quad (1)$$

( $F$  = Ausfallwahrscheinlichkeit) definierten Weibullparameter  $\sigma_0$  und  $m$  (siehe z.B. [10]) wurden mit der Maximum-Likelihood-Methode [11] bestimmt und sind in Tabelle 1 zusammen mit den 90%-Konfidenzintervallen angegeben. Bei dem reinen Aluminiumoxid und der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Keramik sind bereits ausreichend hohe Weibullmoduli  $m$  erzielt worden wie sie u.a. für die Bestimmung von Rißwachstumskurven aus Ermüdungsexperimenten erforderlich sind [10].

	$\sigma_0$ (MPa)	$m$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	513 [496; 531]	13.7 [9.1; 17.6]
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 19\% \text{ ZrO}_2$	646 [604; 692]	9.6 [5.3; 13.0]
$\text{ZrO}_2$	917 [846; 996]	5.2 [3.6; 6.6]

Tab. 4 Weibullparameter und 90%-Konfidenzintervalle für die in Abb. 2 angegebenen Festigkeitsverteilungen.

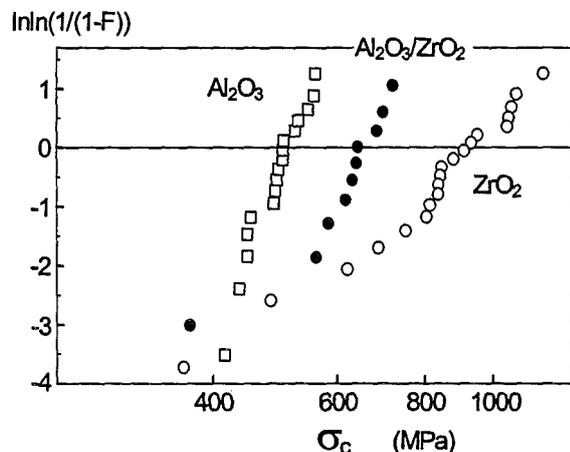


Abb. 11 Biegefestigkeitsmessungen an gesinterten Keramik-Probekörper.

Neben den Festigkeitseigenschaften der gesinteren Keramiken sind auch die Festigkeiten der Formmassen für das Pulverspritzgießen von Interesse, da zur Entformung der gespritzten Grünlinge eine hinreichende Zugfestigkeit der Feedstocks erforderlich ist. Biegefestigkeitsmessungen wurden deshalb auch an den Probekörpern aus Feedstock durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 wiedergegeben. Die Praxis zeigte, daß mit den gefundenen Festigkeiten eine deformationsfreie Entformung durchführbar war [16, 17].

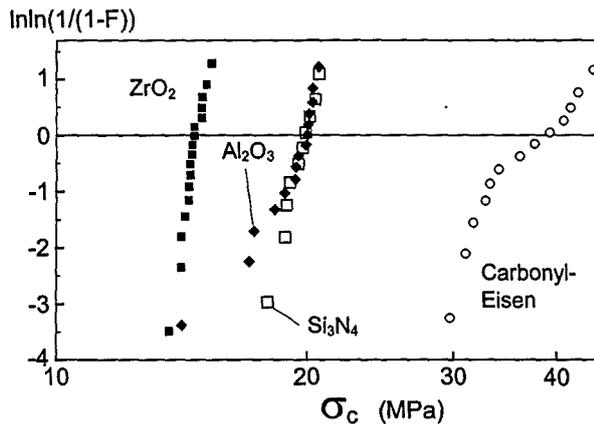


Abb. 12 Biegefestigkeitsmessungen an Probekörpern aus Feedstocks, gefüllt mit unterschiedlichen Keramikpulvern.

Ziel der derzeit anlaufenden Ermüdungsversuche unter schweller Biegebeanspruchung ist die Erstellung von  $da/dN-\Delta K$ -Kurven nach dem in [10] beschriebenen Verfahren, das auf Festigkeits- und Lebensdauerermessungen beruht.

## 7. Thermophysikalische Eigenschaften

Die thermophysikalischen Eigenschaften, insbesondere die Wärmeleitfähigkeit, bestimmen das thermische Transportverhalten in einem System, in dem Wärme entsteht und auch abgeführt werden muß. Da auch an hochbelasteten Tribokontakten, wie beispielsweise an der Wellenlagerung oder an Zahnflanken der Mikrozahlringpumpe, durch Reibung Wärme entsteht, muß diese Tatsache in der Auslegung des Systems berücksichtigt werden. Dazu ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit der Einzelkomponenten erforderlich.

Zur Bestimmung der thermophysikalischen Kennwerte wurden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt. Für die dünnen Schichten wurde die photothermische Methode angewendet [12], während zur Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften der keramischen Werkstoffe ein konventionelles Laser-Flash System [13] verwendet wurde.

Die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur von unterschiedlichen Schichtsystemen ist dargestellt

in Abb. 13. Alle untersuchten Schichten (s. Kap. 3) waren aufgebracht auf einem Stahlsubstrat (1.4542) mit polierter Oberfläche. Die TiN-Monolage zeigt den höchste Wärmeleitfähigkeit, während im Multilayer TiN/TiC dieser Wert aufgrund der zusätzlichen Grenzflächen zwischen den Einzelschichten deutlich reduziert wird. Im Gegensatz zu den kristallinen Hartstoffschichten TiN bzw. TiN/TiC ist die C-Schicht amorph. Diese Eigenschaft führt zu einer Behinderung des Wärmetransports und damit zu einer relativ geringen Wärmeleitfähigkeit.

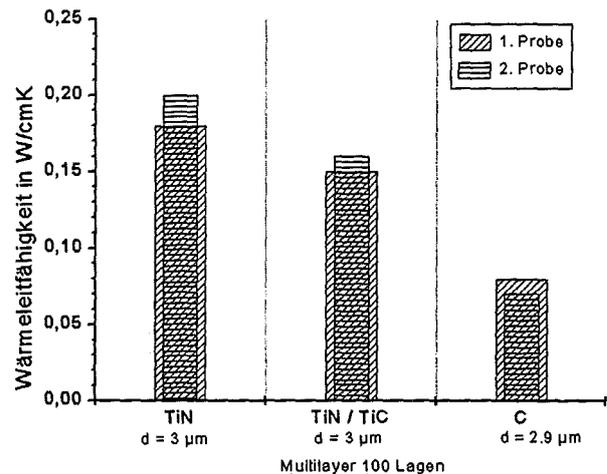


Abb. 13 Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher PVD-Schichten.

An den keramischen  $Al_2O_3$ -Probekörpern [16] wurde die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur bestimmt (Abb. 14). Zusätzlich wurden auch entsprechende Messungen an den Grünlingen und auch an entbinderten Proben durchgeführt. Die gesinterte Probe zeigt den für den keramischen Werkstoff  $Al_2O_3$  typischen Temperaturverlauf mit abfallender Wärmeleitfähigkeit bei ansteigender Temperatur [14]. Gegenüber reinem hochdichten  $Al_2O_3$  mit einem typischen Wert von  $\lambda = 0.33$  W/cm K ist jedoch der entsprechende Raumtemperaturwert geringfügig abgesenkt. Dies ist möglicherweise auf eine geringe Restporosität in der Probekörpern nach dem Sinterprozess zurückzuführen.

Die Wärmeleitfähigkeit des Grünlings und auch der entbinderten Probe (Braunling) sind im Vergleich zum gesinteren Material wie erwartet drastisch reduziert. Ursache dafür ist die Tatsache, daß in diesen Probekörpern noch keine vollständige Kompaktierung der Keramikpulver stattgefunden hat. Ebenso spielt der Binderanteil im Grünling bzw. die Hohlräume nach dem Entbindern eine Rolle für die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem gesinteren Material. Die Werte bieten eine Basis für die Prozesssimulation.

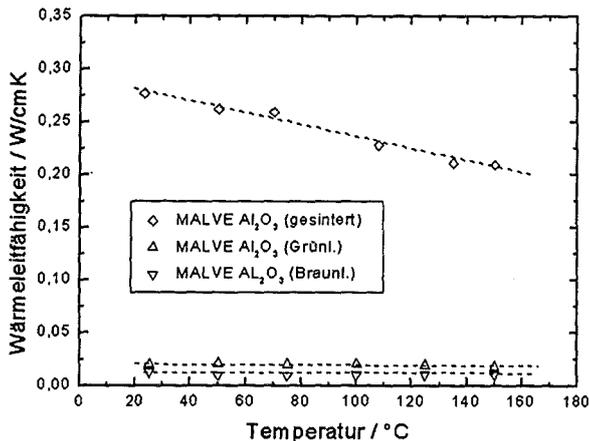


Abb. 14 Wärmeleitfähigkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probekörpern im gesinterten und ungesinterten (Grünling und Braunling) Zustand.

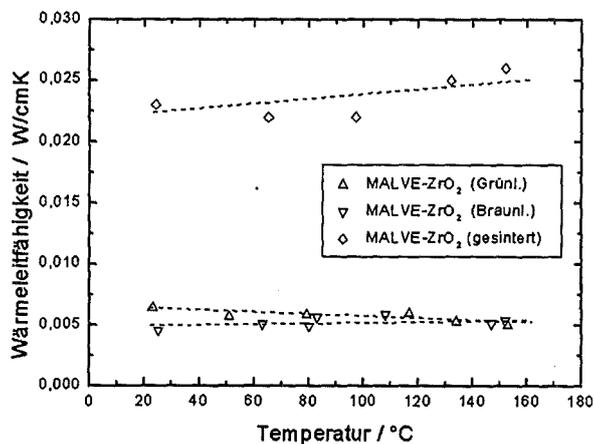


Abb. 15 Wärmeleitfähigkeit von Probekörper aus ZrO<sub>2</sub> (TZP) im gesintert Zustand, als Grünling und nach dem Entbindern.

Die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur im System ZrO<sub>2</sub> (TZP) ist dargestellt in Abb. 15. Auch hier ist erwartungsgemäß die Wärmeleitfähigkeit der gesinterten Probekörper deutlich höher als die des Grünlings oder des Braunlings. Der Raumtemperaturwert des gesinterten Materials und auch der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit entspricht den aus der Literatur bekannten Daten [15].

## 8. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeiten innerhalb des Teilprojekts MALVE- B wurden umfangreiche Untersuchungen an Werkstoffen durchgeführt, die für die Entwicklung einer Mikrozahnringpumpe oder verschleißbeständiger Formeinsätze eingesetzt werden sollen. Diese Daten fließen ein in die Ausle-

gung und Werkstoffauswahl für die einzelnen Komponenten.

Die Beschichtung der Komponenten, die tribologisch stark beansprucht werden, mit Hartstoffschichten TiN oder TiN/TiC verbessert das Reibungs- und Verschleißverhalten deutlich. Dies konnte durch mikrotribologische Untersuchungen an entsprechenden Metall/Keramik-Paarungen gezeigt werden. Die Schichten stehen nach dem Abscheidungsprozeß unter Druckeigenspannungen, was sich vorteilhaft für die Lebensdauer auswirken sollte. Die Wärmeleitfähigkeit der Hartstoffschichten erscheint groß genug, so daß keine thermischen Probleme während des Betriebs auftreten sollten.

Die spritzgegossenen keramischen Werkstoffe weisen ausreichend hohe mechanische Festigkeiten auf. Positiv für die Lebensdauer dürften sich auch hier die nur sehr geringen Eigenspannungen auswirken. Die Werte der Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien liegen in einem für diese Werkstoffklasse typischen Bereich. Diese Tatsache ist ein Anzeichen dafür, daß herstellungsbedingte Fehler wie Poren oder Mikrorisse in den Probekörpern voraussichtlich nur von untergeordneter Bedeutung sind.

## Literatur

- [1] Holleck, H.: "Basic Principles of Specific Applications of Ceramic Materials as Protective Layers"; Surface and Coatings Technology, 43/44 (1990) pp. 245-258.
- [2] Holleck, H.; Leiste, H.; Stüber, M.; Ulrich, S.: „Nanoskalige Schutzschichten für hochbeanspruchte Bauteile“; FZK-Nachrichten 31 (1999) S. 13-20.
- [3] Zum Gahr, K.-H.: "Tribological aspects of microsystems"; in: Micro Mechanical Systems - Principles and Technology, Fukuda, T., Menz, W. (eds.), Elsevier, Amsterdam (1998) pp. 83-113.
- [4] Komvopoulos, K.: "Surface engineering and microtribology of microelectromechanical systems"; Wear, 200 (1996) pp. 305-327.
- [5] Klaffke, D.: "Microtribology"; in: Proc. Microsystem Technologies 94, (1994) pp. 183-187.
- [6] Bieger, T.; Wallrabe, U.: "Tribological investigations of LIGA-microstructures"; Microsys. Techn., 2 (1996) pp. 63-70.
- [7] Kolbe, G.; Zum Gahr, K.-H.: "Tribologische Untersuchungen an NiTi-Formgedächtnislegierungen sowie an Ni und Ti unter Variation der Belastung"; Zeitschrift für Metallkunde, 89 (1998) S. 343-35.

- [8] E. Macherauch, P.; Müller: Z.: Angewandte Physik 13 (1961), 55.
- [9] Tietz, H.-D.: Grundlagen der Eigenspannungen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982.
- [10] Munz, D.; Fett, T.: „CERAMICS, Failure, Material Selection, Design“; Springer-Verlag, Heidelberg 1999.
- [11] Thoman, D.R.; Bain, L.J.; Antle, C.E.: „Inferences on the parameters of the Weibull distribution“; Technometrics 11, 445, 1969.
- [12] Rohde, M.: „Mikrostrukturen und Schichtsysteme prüfen“, Materialprüfung 38 (1996) S. 241.
- [13] Taylor, R.E.: „Heat pulse diffusivity measurements“; High Temp. – High Press. 13 (1979) p. 43.
- [14] Rohde, M.; Schulz, B.: „The effect of the exposure to different irradiation sources on the thermal conductivity of  $Al_2O_3$ “; Journal Nucl. Materials 173 (1990) p. 289.
- [15] Touloukian; Y. S. (Verf.): „Thermophysical Properties of Matter“; Vol. 2, Plenum Press, New York (1970).
- [16] Piötter, V.; Gietzelt, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.: „Pulverspritzgießen von Probekörpern und Mikrobauteilen aus Metall und Keramik“; dieser Tagungsband.
- [17] Gietzelt, T.; Piötter, V.; Ruprecht, R.; J. Hauselt: „Herstellung einer Zahnringpumpe und eines verschleißbeständigen keramischen Formeinsatzes durch Mikropulverspritzgießen“; dieser Tagungsband



# Kontinuumsmechanisches Modell zur Beschreibung von Reibung und Verschleiß an keramischen Bauteilen

Günter Gödert <sup>1)</sup>, Wolfgang Brocks <sup>2)</sup>, M. Pfuff <sup>2)</sup>

1) Universität Dortmund, Institut für Mechanik am Fachbereich Maschinenbau

2) GKSS-Forschungszentrum Geesthacht  
Institut für Werkstoffforschung

## Zusammenfassung

Im Rahmen des Teilprojektes MALVE-B des HGF-Strategiefondprojektes „Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile“ werden Werkstoffe und Verfahren zur Herstellung verschleißbeanspruchter Mikrobauteile entwickelt. Wünschenswert ist eine Simulation des Verschleißes, wozu diese Arbeit einen Beitrag leistet. Vorgestellt wird ein mechanisches Modell für ein Kontaktinterface zur Beschreibung von Reib- und Verschleißphänomenen. Ausgegangen wird hierzu von den einzelnen Mikrokontakten innerhalb einer, jeden Punkt des Interface umgebenden Einflußumgebung. Alle konstitutiven Annahmen werden auf der Mikro-Ebene getroffen. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Mikrokontakte wird als visko-elastisch angenommen. Die makroskopisch wahrnehmbare Wirkung der Mikrokontakte wird mit der Summe der Wirkungen der Mikrokontakte identifiziert (Homogenisierung). Als Zustandsvariablen des Kontaktinterface dienen die Porosität der am Kontakt beteiligten Oberflächenschicht, sowie die Verteilung der Kontaktorientierungen, zu deren Beschreibung eine Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) verwendet wird. Die ODF dient als Wichtungsfunktion bei der Homogenisierung der Mikro-Größen. Den inneren Zustandsvariablen entsprechend unterscheiden wir speziell im Modell den diffusen, die Porosität beeinflussenden, und den strukturierten, den Orientierungszustand der Kontaktzone beeinflussenden Verschleiß. Anhand eines einfachen Beispiels wird die prinzipielle Funktion des Modells gezeigt.

## 1. Einleitung

In den folgenden Kapiteln wird ein Modell zur Beschreibung von Reibungs- und Verschleißvorgängen an Mikrobauteilen aus Keramik vorgestellt. Gedacht ist hierbei an eine Entwicklung mit Hilfe der Methoden der Kontinuumsmechanik, um insbesondere die konsistente Verwendung im Rahmen einer Finite-Element-Simulation zu gewährleisten. Hierzu erscheint es zweckmäßig, vorab einige einleitende Bemerkungen bzw. Erläuterungen zur Tribologie, den in Frage kommenden Modellen und numerischen Methoden zu geben. Insbesondere zählt hierzu die Klärung der Begriffe Schädigung, Verschleiß und Reibung, wie sie im folgenden Verwendung finden.

So verstehen wir unter Schädigung alle Veränderungen im Voll-Material (bulk material) infolge einer Kontaktbeanspruchung, die zu einer Herabsetzung der Lebensdauer führen, während die Lebensdauer mindernden, Kontakt induzierten Veränderungen einer Oberfläche als Verschleiß bezeichnet werden. Reibung bezeichnet den makroskopisch beobachtbaren Bewegungswiderstand, der einer tangential zur aktuellen Kontaktfläche erfolgenden Relativbewegung der beiden

in Kontakt stehenden Körper entgegenwirkt. Dementsprechend stellt Reibung ein integrales Maß für die infolge einer Relativbewegung dissipierte Energie dar. Ein etwaig auftretender Verschleiß und/oder eine Schädigung implizieren somit eine bestimmte Reibwirkung, während umgekehrt von einer gemessenen Reibwirkung nicht unmittelbar auf die Existenz eines die Lebensdauer mindernden Verschleiß- bzw. Schädigungsprozesses zu schließen ist. D.h. Reibung impliziert nicht notwendig auch Verschleiß und/oder Schädigung. Dennoch nutzen viele makroskopische, phänomenologische Formulierungen diesen Befund, indem der Verschleiß a priori als Funktion der Dissipationsleistung angesetzt wird, im allgemeinen parametrisch ergänzt um diverse makroskopische Material- und Umgebungseigenschaften (Temperatur, Werkstoffpaarung, Oberflächenbeschaffenheit). Der lokale Verschleiß wird im allgemeinen als zur spezifischen Dissipationsleistung proportional angenommen.

### 1.1 Verschleißmechanismen

Um zu einer etwas detaillierteren Beschreibung der Phänomene zu gelangen, wird im folgenden

kurz auf die verschiedenen Verschleißmechanismen eingegangen. Entsprechend der in der Literatur [3, 7] üblichen Bezeichnungen unterscheidet man

- a) den adhäsiven Verschleiß, welcher sich abhängig von der Werkstoffpaarung mehr oder weniger stark auswirkt, jedoch immer präsent ist und dementsprechend im Gegensatz zu den übrigen Verschleißmechanismen nicht vollständig zu verhindern ist,
- b) den Abrasiv-Verschleiß, der mit einem Abrieb von Material an zumindest einer der Kontaktflächen verbunden ist und demgemäß überwiegend an relativ weichen Oberflächen auftritt, die durch harte und spitze Partikel (Asperiten, Abriebmaterial) beansprucht werden. Dieser Mechanismus erfordert im allgemeinen einen wesentlichen Anteil der dissipierten Reibleistung und kann aufgrund der sich einstellenden Rauheiten in einer verhältnismäßig großen Umgebung des makroskopischen Kontakt-Interface zu einer erheblichen Materialveränderung führen. Zur weiteren Differenzierung der dem abrasiven Verschleiß zugrunde liegenden Mechanismen werden das sog. micro-plowing, welches eine hohe plastische Deformation in der Umgebung des Mikro-Kontaktes erfordert, das micro-cutting sowie das micro-cracking unterschieden. Während micro-plowing und -cutting mit Furchen entlang des Gleitweges assoziiert werden, läßt sich das micro-cracking anhand einzelner, sich von der Oberfläche aus fortpflanzender Risse, und damit verbunden, dem Ausbrechen vergleichsweise großer Verschleißpartikel in Verbindung bringen.
- c) den weiter von den Kontaktzonen entfernt auftretenden sog. Ermüdungverschleiß, der als Folge zyklischer Belastungen zu einer Schädigung (Ermüdung) des Vollmaterials führt und im Endstadium ebenfalls das Herausbrechen großer Materialpartikel an der Oberfläche bewirkt.

## 1.2 Beschreibung des Verschleißes

Um in gewissem Maße eine Vorhersage des Verschleißverhaltens treffen zu können, werden den diversen Verschleißmechanismen charakteristische Materialparameter assoziiert, wie beispielsweise Härte, Fließspannung, Kerbschlagfestigkeit etc. [6]. Die quantitative Beschreibung des Zusammenspiels komplexer aus mehreren miteinander in Wechselwirkung tretender Konstituenten eines Gesamtsystems sowie die Evaluierung einzelner konstitutiver Annahmen sind Anwendungsfelder der sog. regelbasierten Modelle wie der Methode der Cellularen Automaten [5]. Insbesondere bei Inbetrachtung weiterer, z.B. tribo-

chemischer Effekte, scheint der Einsatz dieser Methode vorteilhaft zu sein. Der im allgemeinen erhebliche numerische Aufwand läßt die Anwendung derselben im Rahmen einer grobskaligen Finite-Element-Strukturanalyse derzeit als uneffektiv erscheinen. Wie bereits bei den feinstskaligen Modellen ersichtlich, finden selbst bei Betrachtung einer Meso-Skala die Lebensdauer mindernden adhäsiven wie abrasiven Verschleißprozesse innerhalb eines, wenn auch makroskopischen flächenhaften so doch mikroskopisch räumlichen Bereiches statt. Innerhalb dieses Bereiches befindet sich Material beider am Kontakt beteiligter Körper sowie ein Teil der etwaig angefallenen Abriebprodukte. Berücksichtigt man weiterhin, daß eine makroskopische Beschreibung der Reib- und Verschleißverhältnisse allenfalls die mittleren Eigenschaften der Mikrokontakte widerspiegeln kann, so ist die genaue Kenntnis individueller Kontaktverhältnisse nicht erforderlich.

## 1.3 Strategie zur Berechnung

Unter Zugrundelegung eines mittleren Kontaktes kann nunmehr die Berechnung der Kontaktzonen-eigenschaften im Rahmen einer Theorie der Mischungen strukturierter Materialien durchgeführt werden. Die mit diesem Ansatz mögliche Erfassung der (Pseudo-)Phasenumwandlung von festem in granulares Material und umgekehrt erlaubt die Erfassung des Materialabtrages an den Körperoberflächen und erfordert demgemäß die Definition geeigneter, den Oberflächenverschleiß beschreibende, Evolutionsgleichungen für beide Kontaktflächen. Darüberhinaus bewirken Verschleiß und Schädigung neben dem diffusen Materialverlust der Oberflächen auch eine im Verlauf der Beanspruchung erhebliche Veränderung der Oberflächenmorphologie, die ebenfalls mittels einer Evolutionsgleichung zu beschreiben wäre. Der Verschleiß setzt sich demgemäß aus einer diffusen und einer strukturierten Komponente zusammen, worin der diffuse Verschleißparameter jeglichen volumetrischen Materialabtrag erfaßt. D.h., legt man vereinfachend einen mittleren Asperiten zugrunde und die Dichte der Verteilung dieser Asperiten, während der den strukturierten Verschleiß beschreibende Parameter entsprechend die zeitliche Entwicklung der Asperitenform wiedergibt. Folglich ist die Asperitendichte im Sinne einer Porosität vermittlels einer skalaren inneren Variablen beschreibbar, während man zur Erfassung der Oberflächenstruktur eine vektorwertige bzw. wegen der Symmetrie der Kontakte tensorwertige Größe benötigt, welche die mittlere Orientierung eines makroskopischen Oberflächenelementes beschreibt.

Die Mittelung erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird die Zusammensetzung des innerhalb der Randzone befindlichen tragenden Volumens berück-

sichtigt, welches dann zusammen mit dem Hohlraumvolumen bzw. dem von Schmierstoff oder Pumpmedium eingenommenen Volumen bei der Berechnung der effektiven Materialparameter der Randzone eingeht. Die konstitutiven Annahmen für einen typischen Kontakt werden auf der Mikroebene getroffen. Auch aufgrund der Tatsache, daß es sich im Projekt MALVE-B um keramische Bauteile einer Mikrozahlringpumpe handelt, deren Kontaktflächen im allgemeinen eine Benetzung durch das Pumpmedium (z.B. deionisiertes Wasser) erfahren, wird normal zur Kontaktfläche ein rein elastisches, tangential dazu ein rein viskoses Verhalten angenommen. Die Wirkungen einzelner Kontakte werden mittels einer Homogenisierung mit geeigneten Wichtungsfunktionen zu den entsprechenden effektiven makroskopischen Wirkungen aufsummiert, wie es in vergleichbarer Form bereits für die Kombination einer rauhen mit einer vollkommen glatten und außerdem starren Oberfläche durch [1, 4] geschah.

Die Abriebprodukte finden hier keine gesonderte Berücksichtigung, sondern gehen indirekt, d.h. über ihren Einfluß auf die effektiven Materialparameter der Kontaktzone in die Betrachtung ein. Die Kontaktzone  $K$  sei dabei so definiert, daß alle kontaktinduzierten, die Lebensdauer mindernden Prozesse bzw. deren Lokalitäten innerhalb derselben stattfinden. Somit ergibt sich, den obigen Ausführungen bzgl. der Verschleißmechanismen folgend, eine natürliche Aufteilung der Kontaktzone in Richtung der makroskopischen Flächennormalen in einen kontaktnahen Bereich  $k_n$  und einen kontaktfernen  $k_f$  wobei  $K = k_n$  und  $k_f$ . Es sei  $k_n$  derart definiert, dass alle in der unmittelbaren Umgebung der Mikro-Kontakte stattfindenden Verschleißprozesse von  $dk_n$  umhüllt werden, d.h.  $k_n$  alle Umgebungen der Mikro-Kontakte enthält. Demgemäß bietet sich die Identifikation  $k_n$  mit dem durch den Abstand  $\Delta$  definierten Überdeckungsbereich der beiden rauhen Körper an, welchen man (skalenabhängig) erhält, wenn der Abstand der beiden mittleren Tangentialebenen  $\Delta$  der Summe der beiden maximalen Asperitenhöhen  $\alpha_{\max}^o$  bzw.  $\alpha_{\max}^u$  (gemessen von der Tangentialebene) gegenübergestellt wird,  $\delta = \Delta - \alpha_{\max}^u - \alpha_{\max}^o$ , siehe auch Abb.2c.

Die mittleren Tangentialebenen sind ebenfalls von der in Betracht genommenen Größenordnung abhängig und im allgemeinen über den ins jeweilige Körperäußere weisenden Normalenvektor definiert, der gleichzeitig die Richtung der makroskopischen Kontaktnormalen widerspiegelt. Die evtl. weiter entfernt von den Kontaktflächen auftretende Materialermüdung findet innerhalb von  $k_f$  statt, wird hier im Moment jedoch nicht weiter betrachtet. Der zu modellierende Bereich läßt sich somit als ein Ersatzkontinuum in Form einer dünnen (flächenhaften) Schicht auffassen, deren Punkte

die Materialeigenschaften beider am Kontakt beteiligter Materialien vereinen. Die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Punkte ergeben sich denn auch infolge einer Mittelung über einen bestimmten Bereich, die Einflußumgebung des (Konvergenz-)Punktes, deren Begrenzung in tangentialer Richtung unbestimmt ist, normal zur Kontaktfläche durch die Überdeckung  $\delta$  gegeben ist.

## 2. Modell

a) Das makroskopische Materialverhalten des Konvergenzpunktes der Einflußumgebung ergibt sich als Summe der mesoskopischen Wirkungen d.h. durch Homogenisierung über eine sog. Einflußumgebung innerhalb der Kontaktzone  $k_n$ .

b) Die Einflußumgebung setzt sich zusammen aus Mikrokontaktzonen unterschiedlicher Ausdehnung (Fläche) und Orientierungen (Lasttragender Bereich), dem hier vernachlässigten Zwischenstoff (Hohlraumgemisch) sowie unbelasteten Zonen.

c) Der lasttragende Bereich setzt sich aus elastischer und viskoser Komponente zusammen.

d) Innerhalb der Einflußumgebung seien Kontaktflächen jeglicher Orientierung vertreten, wobei die Position der einzelnen Bestandteile in Bezug auf den Konvergenzpkt. der Einflußumgebung irrelevant ist.

e) Die Verteilung der Kontaktflächenorientierungen wird als näherungsweise zur Makro-Flächennormalen symmetrisch angenommen.

### 2.1 Homogenisierung

Volumenmittelung über die mesoskopische Gesamt-, Viskose- und Hohlraum-Cauchy-Spannung liefert die entsprechenden (gemittelten) Makro-Größen. Hierbei wird der Integrationsbereich in tragende (viskos/elastische) Bereiche und nichttragende (hier als vernachlässigbar angesehener Hohl- und Totraum) aufgeteilt. Die Spannungen ergeben sich damit zu

$$\mathbf{T} = \nu \mathbf{T}^V + (1 - \nu) \mathbf{T}^H \approx \nu \mathbf{T}^V, \text{ mit } \nu = V_{\text{eff}} / V,$$

worin  $\nu$  den Volumenanteil des tragenden Materials beschreibt, der sich aus den Anteilen  $\nu^v, \nu^o$  des oberen bzw. unteren Körpers mittels einer Funktion  $\nu \propto g(\nu^o, \nu^v) < \nu^o, \nu^v$  ergibt. Die Spannungen  $\mathbf{T}^V$  stellen den mit der Verteilungsfunktion  $f(\theta, p^o, p^u)$  gewichteten Mittelwert aller Mikrokontaktspannungen der Einflußzone dar, welche als über die Mikrokontaktflächen konstant angesehen werden und somit allein von deren Orientierung abhängen. Dabei repräsentiert  $\theta$  den von der Makro- und Mikrokontaktnormalen eingeschlos-

senen Winkel, während  $p^u$ ,  $p^o$  als Verteilungsparameter die Häufigkeit einzelner Orientierungen der oberen bzw. unteren Kontaktfläche widerspiegelt.

## 2.2 Konstitutive Annahmen

Die in Kontakt tretenden Bauteile sind im vorliegenden Fall beide aus Keramik und zeigen linear elastisches Verhalten. Die von der Mikrokontaktzone übertragenen Kräfte setzen sich zusammen aus den Kontaktflächennormalkräften und den tangential dazu wirkenden (Reib-)Kräften und werden als über die Kontaktfläche uniform verteilt angenommen. Das Kraft-Verschiebungsverhalten für beide Richtungen läßt sich prinzipiell durch visko-elastische Strukturmodelle beschreiben. Während in Normalenrichtung aufgrund der im wesentlichen elastischen Spannungen einer Keramik ein elastisches Modell angenommen wird, sind in der tangentialen Richtung, einen stationären Bewegungszustand vorausgesetzt (d.h. u. a. kein Stick-Slip), die elastischen gegenüber den viskosen Verformungen zu vernachlässigen. Ein Mikrokontaktmodell bestünde somit aus einer elastischen, normal zur Mikrokontaktfläche ausgerichteten Feder und einem tangential hierzu orientierten, viskosen Dämpferelement, wobei die Parameter der Strukturelemente von der jeweiligen geometrischen wie physikalischen Oberflächenbeschaffenheit abhängig sind. Im wesentlichen können diese Vorstellungen durch die Stoffgleichungen

$$\sigma_n^{el} = \alpha \varepsilon_n^{el} + \beta e^{el}, \text{ mit } e^{el} := \text{tr}(\mathbf{E}^{el}) := \mathbf{I} \bullet \bullet \mathbf{E}^{el}$$

für die elastischen und

$$\tau_n^{vis} = \eta \dot{\gamma}$$

für die viskosen Bestandteile berücksichtigt werden, die nach Mittelung über alle Richtungen auf

$$\mathbf{T}^{el} = [\alpha \mathbf{A}^{<4>} + \beta \mathbf{A}^{<2>} \otimes \mathbf{I}] \bullet \bullet \mathbf{E}^{el} = \mathbf{K}^{<4>} \bullet \bullet \mathbf{E}^{el}, \text{ bzw.}$$

$$\mathbf{D}^{vis} = \eta^{-1} [\mathbf{I}^{<4>} \mathbf{A}^{<2>} \bullet \bullet \mathbf{I} - \mathbf{A}^{<4>}] \bullet \bullet \mathbf{T}^{vis} = \mathbf{F}^{<4>} \bullet \bullet \mathbf{T}^{vis}$$

führen, sofern für die elastischen Anteile eine innerhalb der Kontaktzone (Einflußzone) uniforme Verschiebung (n. Voigt), für die viskosen zusätzlich ein uniformer Spannungszustand (n. Reuss) unterstellt wird. Die Strukturtenoren  $\mathbf{A}^{<k>}$  repräsentieren dabei die mit  $f(\theta, p^o, p^u)$  gewichteten über die Hemisphäre gemittelten Momente  $\mathbf{N}^{<k>} = \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \otimes \dots \mathbf{n}$  der Orientierungen  $\mathbf{n} = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$ .

## 2.3 Reduktion der Stoffgleichungen

Nummehr liegen die Stoffgesetze für beide, das tragende Volumen charakterisierende Effekte vor. Um von hier zu einem auf das Wesentliche reduzierten Modell für die nahe Kontaktzone zu gelangen, wird im Folgenden ingenieurmäßig angenommen, dass sich die Kontaktzone gegenüber einer Scherbeanspruchung auf makroskopischer Ebene rein viskos verhält, während sich dieselbe gegenüber einer Normalbeanspruchung (transversale Zusammendrückung) rein elastisch verhält. Darüberhinaus bleiben alle sog. Membranbeanspruchungen, d.h. die Beanspruchungen, deren Komponenten in der Kontaktfläche liegen, unberücksichtigt. Als wesentliche konstitutive Gleichungen der Kontaktzone erhält man so

$$\sigma_{33} = (\alpha a_{3333} + \beta a_{33}) \varepsilon_{33}$$

für die elastischen und

$$\dot{\varepsilon}_{13} = \eta_0^{-1} (1 + a_{22} - 4a_{1133}) \sigma_{13} \approx \eta_0^{-1} (1 - 4a_{1133}) \sigma_{13}$$

für die viskosen Effekte. Die obige Näherung ist zulässig, wenn zusätzlich angenommen wird, dass die Gleitung in 1-Richtung erfolgt und demgemäß lediglich Kontakte, deren Normale in der (1,3)-Ebene liegen, berücksichtigt werden. Schließlich gilt wegen der angenommenen Rotationssymmetrie für den elastischen Anteil  $a_{3333} = a_{33} - 2a_{1133}$ , so dass als unabhängige Momente alleine

$$a_{33} = \frac{p^o + 1}{p^o + 3} + \frac{p^u + 1}{p^u + 3} - \frac{p^o + p^u + 2}{p^o + p^u + 4} \quad \text{und}$$

$$a_{1133} = \frac{p^o + 1}{p^o + 3} \frac{1}{p^o + 5} + \frac{p^u + 1}{p^u + 3} \frac{1}{p^u + 5} - \frac{p^o + p^u + 2}{p^o + p^u + 4} \frac{1}{p^o + p^u + 6}$$

verbleiben. Die Parameter  $p^o$ ,  $p^u$  repräsentieren die innerhalb der Einflußumgebung befindliche, potentiell für einen Kontakt in Frage kommenden Oberflächenelemente der Körper  $K^o$ ,  $K^u$ .

## 2.4 Evolutionsgleichungen

Neben den physikalischen Parametern, den Viskositäten sowie den E-Moduli werden die Kontaktflächen durch die vier geometrischen Parameter,  $v^o$ ,  $v^u$  sowie  $p^o$ ,  $p^u$  beschrieben, welche sog. innere Variable der Kontaktzone darstellen.  $v^o$ ,  $v^u$  beschreiben den von lastabtragendem Volumen erfüllten Raum der Kontaktzone, während  $p^o$  und  $p^u$  Informationen bzgl. einer sich zeitlich entwickelnden mittleren Asperitenkontur (des strukturierten Verschleisses) widerspiegeln. Die zeitliche Entwicklung von  $v^o$ ,  $v^u$  gibt Aufschluss über die Evolution der Porositäten (des diffusen Ver-

schleisses). Zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der inneren Variablen dienen Evolutionsgleichungen,  $dv^{o,u}/dt = \dots$  sowie  $dp^{o,u}/dt = \dots$ , die parametrisch von den Material- und Oberflächeneigenschaften abhängen. Um das charakteristische Verhalten der Kontaktzone detaillierter zu beschreiben, wären fortlaufende Messungen der beteiligten Oberflächen erforderlich. Jedoch existiert derzeit keine Messvorschrift, weder zur direkten noch zur indirekten Bestimmung der Orientierungsparameter  $p^o, p^u$  (die Modellparameter repräsentieren nicht observable Größen), so daß wir im folgenden auf Plausibilitätsannahmen angewiesen sind.

### 2.4.1 Porosität

Zur Entwicklung der Oberflächenporositäten wird die Existenz eines elliptischen Standardasperiten an- und eine Differenzierung von Konturbereichen vorgenommen. D.h. es wird zwischen den Prozessen an der Asperitenspitze und denen am Asperitenmantel unterschieden. Weiterhin wird unter Berücksichtigung einer unveränderlichen Grundfläche  $A$  des Kontrollvolumens  $V = A \delta$  nach der Zeit differenziert.

Man erhält

$$\dot{v} = \frac{dV_{eff}^{o,u}}{Vdt} - v \frac{d\delta}{\delta dt}$$

worin der erste der beiden Terme die Änderung des jeweiligen Komponentenvolumens bei festem Kontrollvolumen, der zweite die Änderung des Kontrollvolumens bzw. der Kontrollvolumendicke  $\delta$  bei festem Volumenanteil beschreibt und im folgenden als vernachlässigbar betrachtet wird. Die Änderung von  $V_{eff}$  sei auch hier der dissipierten Leistung  $\Phi = \Phi_{\Delta} + \Phi_M$  proportional, wobei wir die an den Asperitenspitzen  $\Phi_{\Delta}$  bzw. die am Asperitenmantel  $\Phi_M$  hinsichtlich ihrer Wirkung erbrachte Leistung unterscheiden. So führt  $\Phi_M$  zu einer Verdünnung, während  $\Phi_{\Delta}$  eine Abnahme der Porosität bewirkt, was sich in

$$\dot{V}_{eff}^{o,u} \propto \alpha_1 \Phi_{\Delta} - v^{\rho,u} \alpha_2 \Phi_M = \alpha^{o,u} (v_{\infty}^{\rho,u} - v^{\rho,u}) \Phi_M$$

ausdrückt. Beachtet man noch, daß die Änderung einer Oberfläche umso geringer ausfällt, je glatter ihr Gegenüber ist, womit man  $\alpha^{o,u} \propto v^{\mu, o-1}$  annehmen kann, so folgt unter Berücksichtigung von  $\Phi = v \Phi_M$  und einer für beide Kontaktpartner identischen Beanspruchungsgeschichte als Evolutionsgleichung für beide Porositäten, worin  $\alpha$  und  $n$  experimentell zu bestimmen sind:

$$\dot{v} = \alpha (v_{\infty} - v)^n v \Phi_M$$

### 2.4.2 Orientierung

Auch die Verteilung von Kontaktflächen spezifischer Orientierung hat einen Einfluß auf das makroskopisch zu erwartende mechanische Verhalten der Kontaktzone. Die Orientierungsverteilung ist dabei, wie weiter oben bereits dargestellt, durch den aktuellen Wert der Parameter  $p^o, p^u$  vollständig bestimmt, für die auf Grund der obigen Voraussetzungen  $p^o = p^u =: p$  gilt. Wir unterstellen wiederum intuitiv eine elliptische Asperitenform, durch deren Halbachsenverhältnis,  $\eta := a/b$  sich eine Rauheit beschreiben läßt, dergestalt, daß ein schlanker Asperit eine rauhe Oberfläche charakterisiert, so daß  $\eta$  mit  $p$  identifiziert werden kann. Für die zeitliche Änderung erhält man so  $d\eta/dt = (1/a da/dt - 1/b db/dt)p$ . Die Aufgabe, eine Entwicklungsgleichung für  $p$  zu finden, reduziert sich damit auf die Frage: Wie beeinflusst der Verschleiß die Asperitenform. Wir unterscheiden wiederum zwischen Mantel- und Spitzenverschleiß, wobei letzterer glättende Wirkung, d.h. ein Wachstum von  $p$  zur Folge hat, der an der Mantelfläche auftretende Verschleiß hingegen zu einer Abnahme von  $p$  führt. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich die Evolutionsgleichung

$$\dot{p} = \beta (p_{\infty} - p)^k p v \bar{\Phi}$$

herleiten, worin  $\bar{\Phi}$ , d.h. der Reibwert selbst gemäß

$$\bar{\Phi}^{-1} \propto (1 - 4a_{1133}) = 1 - 3 \frac{(p+1)^2}{(p+2)(p+3)(p+5)}$$

von  $p$  abhängt und lediglich die in Gleitrichtung orientierten Kontakte als relevant zu erachten sind, siehe auch Abb.(1).

### 2.4.3 Verschleißentwicklung

Die Verschleißentwicklung hängt zwar mit der Entwicklung der Oberflächen zusammen, ist jedoch prinzipiell eine unabhängige Größe. Beispielsweise ist es möglich, daß die Porosität und der Orientierungszustand stationär sind, obgleich ein Verschleiß beobachtbar ist.

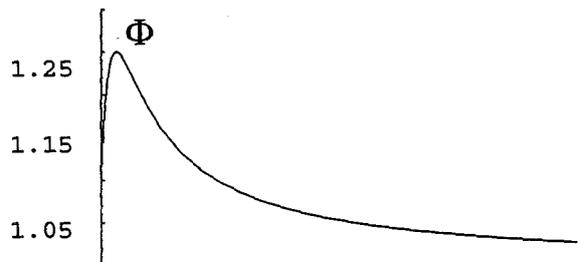


Abb.1: zeigt einen anfänglich ansteigenden und nach Abschluss einer Einlaufphase abfallenden Verlauf der Dissipationsleistung  $\Phi$  (Reibwert) über die Oberflächenelemente  $p$  bei konstantem Volumenanteil des Materials  $v$ .

Dementsprechend wird hier der einfachste Zusammenhang einer proportionalen Abhängigkeit der Verschleißrate  $w$  von der Dissipationsleistung  $\Phi$  angenommen:

$$\Phi \propto \sigma_{13} \dot{\varepsilon}_{13}$$

### 3. Beispiel zum Modell

Um die den obigen Gleichungen innewohnende Symmetrie zu wahren, werden zwei identische, mit gleichem Umlaufsinn rotierende und mit definierter Kraft gegeneinander gedrückte Walzen mit anfänglich halbkreisförmiger Lauffläche behandelt, Abb. 2a.

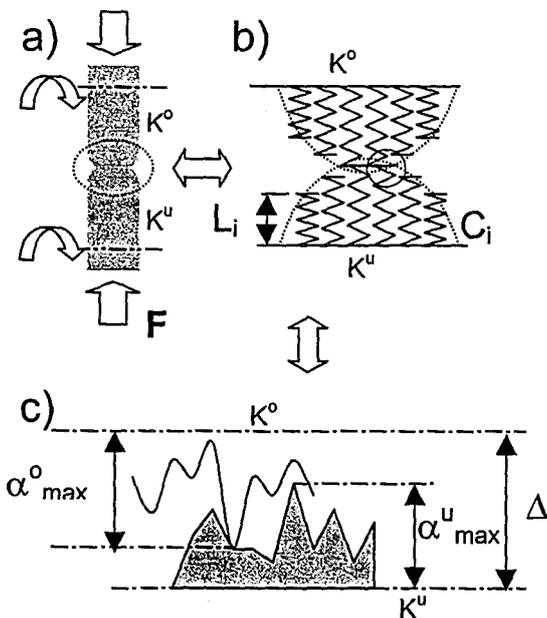


Abb. 2: Hierarchische Kontaktmodellierung. a) reale Konfiguration, b) Diskretisierung der kontaktnahen Bereiche mittels Federn, c) Modellierung der Mikrokontaktverhältnisse.

Die Kontur wird dabei durch verschieden lange Federn gleicher Steifigkeit beschrieben (Abb. 2b). Kontakt zwischen den oberen und unteren Federn besteht dann, wenn es zu einer Überdeckung der Federn kommt. Damit der Kontakt nicht rein lokal stattfindet, ist jede der Federn nochmals mit den ihr unmittelbar benachbarten Federn gekoppelt. Der Verschleiß ist hierbei einer Änderung der Federlänge äquivalent, sodass sich die zeitliche Evolution desselben mittels einer Evolutionsgleichung für die Federlänge beschreiben lässt und sich hierüber eine sich entwickelnde Oberfläche ergibt. Das in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellte Reib- bzw. Rauheitsmodell wirkt hier an jedem diskreten (durch die Federn gegebenen) Kontakt und führt so zu einem über den Querschnitt veränderlichen Reibkoeffizienten, auf

dessen Berücksichtigung bei der numerischen Betrachtung jedoch verzichtet wird.

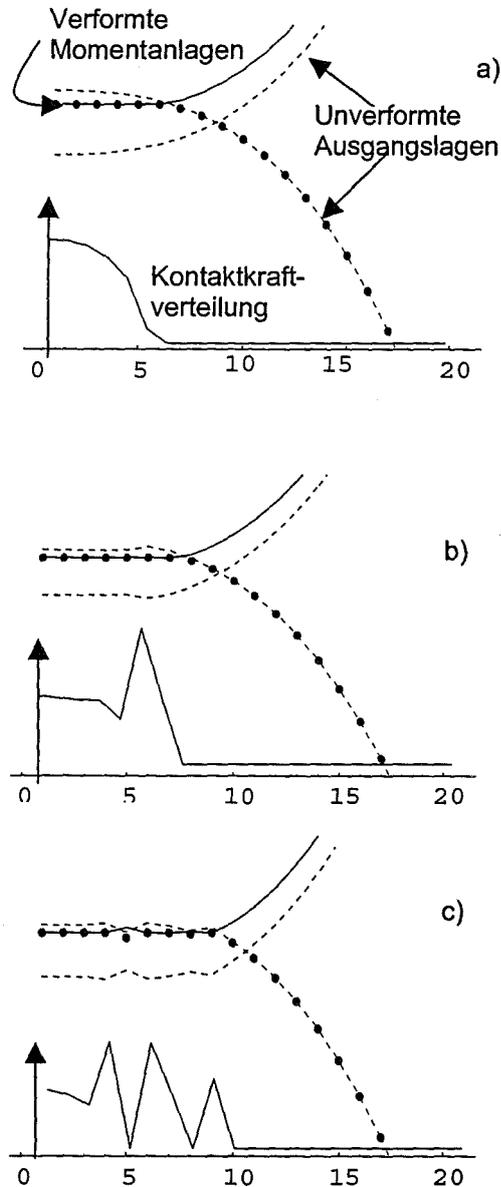


Abb. 3: Evolution der Kontaktkraftverteilung und der Oberflächenkontur. a) Anfang, b) Mitte c) Ende des betrachteten Zeitintervalls.

Einen schematischen Überblick der Verhältnisse zur Kontaktkraftverteilung und Oberflächenkontur am Anfang, der Mitte und Ende des betrachteten Zeitintervalls unter Annahme stationärer Verhältnisse liefern die Abb. 3a-c. Die Bilder zeigen (unter Berücksichtigung der Symmetrie) die qualitativen Kontaktkraftverläufe über die Querschnittskoordination (hier, indirekt über die Nummerierung der äquidistanten Federn repräsentiert), die infolge des Verschleißes zunehmend oszillieren. Die zugehörigen Graphen der Oberflächenkonturen zeigen eine den Kräften entsprechende

Riefenbildung (unterbrochene Linien). Daneben sind auch die im Kontakt befindlichen Konturen dargestellt (punktierte und durchgezogene Linie).

Anhand dieser, mit einem auf einfachsten mesoskopischen Annahmen fußenden, rein (kontinuums-) mechanischen Modell für den Kontakt, die Reibung und den Verschleiß von keramischen (elastischen) Körpern lässt sich bereits ein realitätsnahes Verhalten qualitativ wiedergeben. Die starken Oszillationen der Kontaktkräfte, siehe Abb. 3c, stellen dabei durch die zeitliche Diskretisierung bedingte Artefakte dar, womit sich jedoch andererseits gerade das realitätsnahe Herausbrechen finiter Verschleißpartikel (interne Länge) simulieren ließe. Eine Erweiterung des Modells sowie eine Anpassung der Evolutionsgleichungen und deren Diskretisierung an experimentelle Daten erscheint uns daher sinnvoll und wird Gegenstand zukünftiger Aktivitäten sein.

## Literatur

- [1] Archard, J.F.: "Contact and Rubbing of Flat Surfaces"; Journal Appl. Phys., 24 (1953) p. 981
- [2] Bazant, Z.; Prat, P.: "Microplane Model for Brittle-Plastic Material"; ASCE Journal Eng. Mech., Vol. 114, No. 10 (1988) pp. 1673-1688.
- [3] Friedrich, K.: "Friction and Wear of Polymer Composites"; VDI-Verlag Düsseldorf, VDI Fortschrittsberichte, No 18 (1987).
- [4] Greenwood J. A.; Williamson, J. B. P.: "Contact of nominally flat surfaces"; Proceeding R. Soc. Lond. A 295, 1966 300-319
- [5] Popov, V.L.; et al: "Simulation of wear in combustion engines", to be published in Computational Material Science (1999).
- [6] Hornbogen, E.: „Einfluß der Bruchzähigkeit auf den Verschleiß metallischer Werkstoffe“, Zeitschrift für Metallkunde, 9 (1975).
- [7] Rabinowicz, E.: "Friction and Wear of Materials"; John Wiley, New York (1965).



# Strukturanalyse einer Mikrozahnringpumpe

Norbert Huber, Jarir Aktaa

Forschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Materialforschung II

## Zusammenfassung

Mit Hilfe von Finite-Elemente-Simulationen wurden Kontaktkräfte, Kontaktspannungen und Zugspannungszustände während des Betriebs in den Komponenten des Demonstrators „Mikrozahnringpumpe“ für das Teilprojekt MALVE-B bestimmt. Hierbei wurde auf die Erfassung der dominanten Effekte, wie z.B. der Bremswirkung des Fluids am Außenrotor oder die Realisierung der Kontaktverhältnisse besonderes Augenmerk gelegt. Ungeachtet der noch durchzuführenden Auswertungen bezüglich Ermüdung und Verschleiss kann aufgrund der ermittelten Belastungen ein kurzzeitiges Versagen einer mit Fluid gefüllten Pumpe ausgeschlossen werden.

## 1. Einleitung

Sowohl für tribologische Untersuchungen als auch für die Lebensdauerberechnung der Mikro-zahnringpumpe, die als ein Demonstrator im HGF-Strategiefondsprojekt MALVE, Teilprojekt B gewählt wurde, müssen die mechanischen Belastungen im Betrieb bekannt sein. Für die durchzuführende Strukturanalyse wurde das Finite-Elemente-Programm ABAQUS-Explicit (5.8) verwendet. Damit können auch komplizierte Kontaktprobleme unter Berücksichtigung der Dynamischen Verhältnisse bei großen Deformationen gelöst werden. Ebenso ist es ohne weiteres möglich, nichtlineares Materialverhalten der viskoelastizität oder Plastizität zu modellieren.

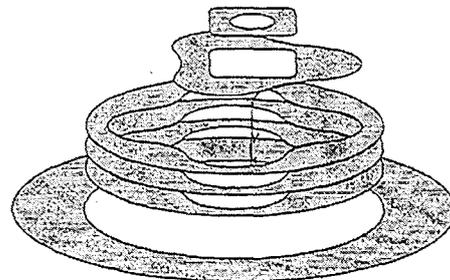


Abb. 1: Baukasten für verschiedene Spieleinstellungen einer Mikro-zahnringpumpe: von oben nach unten; Drehachse, Innenrotor (drei Zähne), Außenrotor (vier Zähne) und Gehäuse.

## 2. Modellierung

### 2.1 Geometrie

Die Geometrie des Finite Elemente Modells wurde anhand der CAD-Daten des Industriepartners HNP Mikrosysteme, Parchim, erstellt und entspricht exakt den Konstruktionszeichnungen. Zur Berücksichtigung der Steckverbindung wurden die Spiele zwischen Achse und Gehäuse  $S_{XG} = 0 \mu m$ , Achse und Innenrotor  $S_{XI} = 0 \mu m$ , Innen- und Außenrotor  $S_{IA} \in \{0,1,2\} \mu m$  sowie zwischen Außenrotor und Gehäuse  $S_{AG} = 1 \mu m$  definiert.

Das zu variierende Spiel zwischen Innen- und Außenrotor wurde mit Hilfe eines Baukastensystems von Finite Elemente Netzen realisiert (siehe Abb. 1). Die Verschiebungs-Randbedingungen sind in Abb. 2 dargestellt. Der äußere Rand des Gehäuses (Aufnahme des Außenrotors) sowie die Drehachse des Innenrotors wurden durch eine Verschiebungsrandbedingung festgehalten.

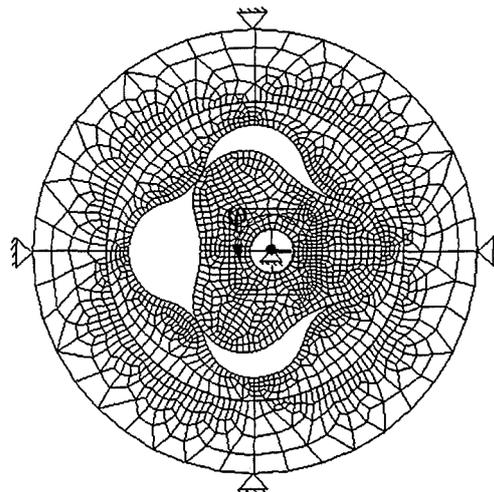


Abb. 2: Verschiebungs-Randbedingungen mit Finite-Elemente-Netz von Außen- und Innenrotor einer Mikro-zahnringpumpe nach Vorschlag von HNP Mikrosysteme, Parchim.

Zur Realisierung des Antriebes wurde die Achse mit einem zentrischen Loch versehen, in das eine Rigid Surface mit den Optionen „adjust“ und „tied“ fest eingebettet wurde. Über den Steuerknoten der Rigid Surface konnte auf diese Weise der Rotationsantrieb realisiert werden.

Für das Erreichen der Umdrehungszahl wurde die Achse mit einer konstanten Winkelbeschleunigung von  $\ddot{\varphi} = 1.0468 \cdot 10^6 \text{ s}^{-2}$  in 2 ms angetrieben, so dass die Umdrehungszahl nach genau  $\varphi_0 = 120^\circ$  erreicht wird und der Innenrotor infolge seiner Symmetrie wie in der Ausgangsposition steht. Danach wurde mit konstanter Winkelgeschwindigkeit von  $\dot{\varphi} = 2.0944 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  für 3ms weitergedreht, wodurch eine volle Umdrehung des Innenrotors erfolgt.

## 2.2 Materialverhalten

Die keramischen Rotoren und das Gehäuse sowie die Achse aus Stahl wurden elastisch modelliert. Die verwendeten Materialkonstanten sind in Tabelle 1 angegeben.

Material	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	E [GPa]	$\nu$ [-]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.99	400	0.23
Stahl	7.8	210	0.3

Tab. 1: Materialparameter

Bei Simulationsrechnungen ohne Dämpfung hat sich gezeigt, dass sich im Außenrotor eine umlaufende Schwingungswelle ausbildet. Die Frequenz des dadurch umlaufenden Zugspannungsbereichs hängt nicht mit der Drehbewegung, sondern mit der Eigenfrequenz des Rotors zusammen. Auf diese Weise entstehen Belastungen, die nicht aus der Kontaktbeanspruchung hervorgehen und eine sinnvolle Auswertung unmöglich machen. Für eine Modellierung der Dämpfungseigenschaften des zu fördernden Fluids (deionisiertes Wasser) wurde der darin schwimmende Außenrotor an den Oberflächen mit der in ABAQUS vorhandenen Option „viscous pressure“ versehen. Dabei wird nach der Beziehung

$$p = -c_v \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}$$

ein zur Normalgeschwindigkeit der Oberfläche proportionaler Gegendruck aufgeprägt. Die Konstante  $c_v$  wird sinnvollerweise zu etwa 2% von  $\rho c_d$  gewählt, wobei  $c_d$  die Schallgeschwindigkeit bezeichnet:

$$c_v = 0.02 \rho c_d = 0.02 \rho \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \approx 0.02 \frac{\text{Ns}}{\text{mm}^3}$$

Ein weiterer wichtiger Einfluss des Fluids ist die sich ausbildende Couette-Strömung in dem gerade  $1\mu\text{m}$  breiten Spalt zwischen Außenrotor und Gehäuse. Das sich ergebende Bremsmoment kann nach [1, S. B57] berechnet werden mit

$$M = 4\pi\eta\omega l \frac{r_a^2 r_i^2}{r_a^2 - r_i^2},$$

wobei  $\eta$  - kinematische Viskosität,  $\omega$  - Drehfrequenz,  $l$  - Spalthöhe,  $r_i$  - Innenradius,  $r_a$  - Außenradius. Für Wasser ist  $\eta = 1000 \cdot 10^{-12} \text{ MPas}$ , womit  $M = 4.034 \cdot 10^{-3} \text{ Nmm}$ . Dieses Moment ergibt für das kleine Bauteil eine vergleichsweise starke Wirkung. Die Aufbringung des Bremsmoments auf den Außenrotor wird mit den in Abb. 3 dargestellten Balkenelementen realisiert, die von allen Knoten der Außenfläche mit einem Knoten in der frei beweglichen Drehachse verbunden sind. Damit besteht zusätzlich die Möglichkeit, auf den Außenrotor die resultierende Kraft durch die anliegende Druckdifferenz aufzuprägen von

$$F_p = \Delta p A = 1 \text{ bar} \cdot 0.5 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm} = 0.04 \text{ N}.$$

Zwischen allen Kontaktflächen wurde ein Coulomb'sches Reibgesetz mit einem Reibkoeffizient von  $\mu = 0.15$  angenommen.

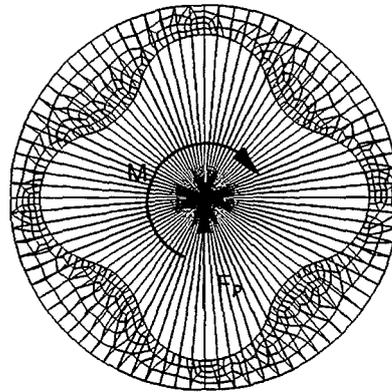


Abb. 3: Modellierung des Fluids durch Aufbringen von Last-Randbedingungen über Balkenelemente

## 3. Ergebnisse

Zur Auswertung wurde für die drei Spielvarianten - null, ein und zwei Mikrometer Spiel zwischen Innen- und Außenrotor  $S_{IA}$  - zunächst die Reaktionskraft in der Achse über der Zeit aufgetragen (siehe Abb. 4). Erwartungsgemäß stellt sich nach Erreichen der Drehzahl ein im Abstand von  $120^\circ$  periodisch wiederkehrender Kraftverlauf ein. Mit zunehmendem Spiel ergibt sich eine allmähliche Zunahme der Belastung infolge der wachsenden Imperfektion in der Kinematik.

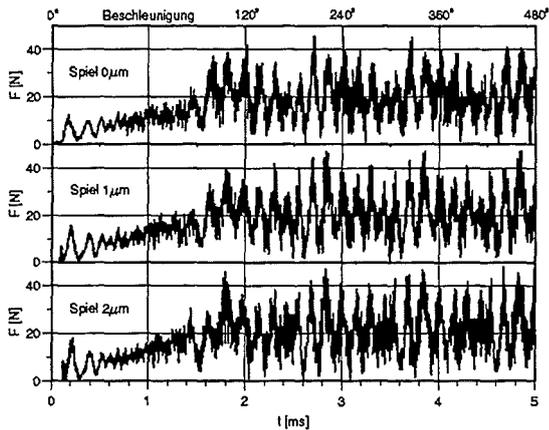


Abb. 4: Zeitlicher Verlauf der Reaktionskraft in der Achse bei unterschiedlichem Spiel zwischen Innen- und Außenrotor  $S_{IA}$ .

Eine Auswertung der Reaktionskräfte an der Oberfläche des Innenrotors ergibt die in Abb. 5 abgebildeten Kontaktbelastungen in Abhängigkeit von der Position am Rotor und des Drehwinkels. Bei dieser Auftragung wurde der Beschleunigungswinkel von  $\varphi_0 = 120^\circ$  vom Drehwinkel  $\varphi$  abgezogen. Es zeigt sich, dass zeitweise zwei Kontakte existieren. Bei Erreichen der maximalen Kontaktkraft von etwa 30 N existiert jedoch nur ein Kontakt.

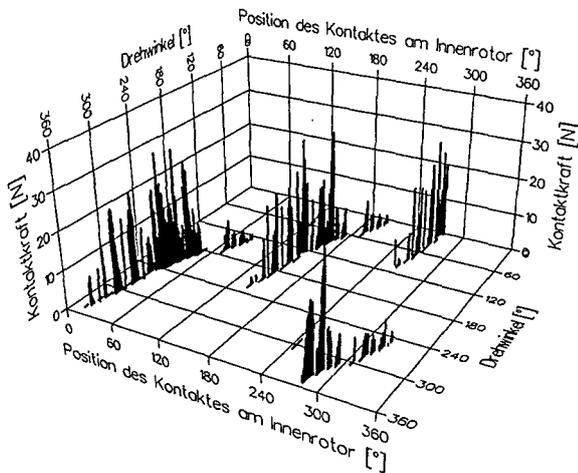


Abb. 5: Ausbildung der Kontaktkräfte an der Oberfläche des Innenrotors.

Für das Spiel  $S_{IA} = 1 \mu\text{m}$  wird die größte Kontaktbelastung nach 2.8ms bei  $\varphi - \varphi_0 = 96^\circ$  erreicht. Die resultierenden Spannungsverteilungen für die kleinste bzw. größte Hauptspannung sind in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt. Als kleinste Hauptspannung in der Kontaktstelle ergibt sich ein Wert von  $\sigma_3 = -830 \text{ MPa}$ . Die größten Hauptspannungen sind im Gehäuse und im dünnen Bereich des Außenrotors zu finden und sind betragsmäßig kleiner  $\sigma_1 = 193 \text{ MPa}$ .

Die aus Festigkeitsmessungen [2] bestimmte kritische Zugspannung von  $\sigma_c = 400 \text{ MPa}$  wird damit deutlich unterschritten. Da es für Simulationen ohne Fluid (keine Dämpfung,  $\mu = 0.8$ ) bei einigen Spielkombinationen zum Verklemmen kam, sollte die Pumpe vor Inbetriebnahme mit dem zu fördernden Fluid gefüllt werden.

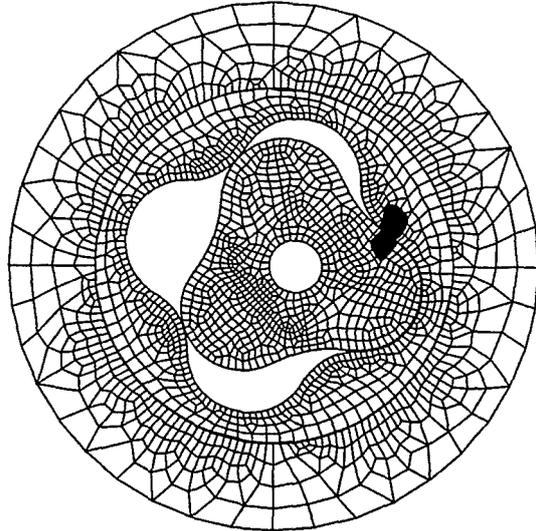


Abb. 6: Größte Druckspannungen (schwarze Bereiche:  $\sigma_3 \leq -200 \text{ MPa}$ )

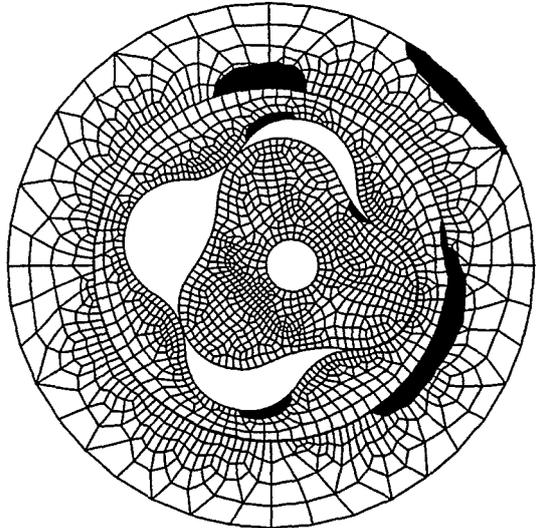


Abb. 7: Größte Zugspannungen (schwarze Bereiche:  $\sigma_1 \geq 100 \text{ MPa}$ )

#### Literatur

- [1] Beitz, W. und Küttner, K.-H.: "Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau"; Springer Verlag, Heidelberg (1987) S. B 57.
- [2] Schneider, J.; Dieter, S.; Fett, T.; Leiste, H.; Pyzalla, A.; Reimers, W.; Rohde, M.: "Materialprüfung für verschleißbeanspruchte Mikroteile"; dieser Tagungsband.





macht. Ein Designvorschlag für einen verschleißbeständigen Formeinsatz der Firma Rolla AG wird in Bild 2 dargestellt. Der Zahnkopfdurchmesser des Zahnrades beträgt ca. 0,48 mm.

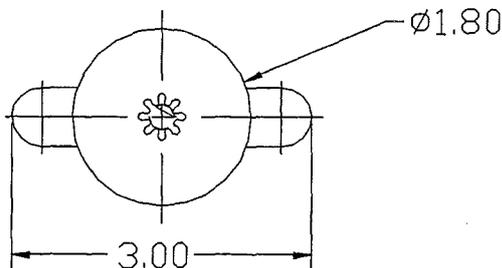


Abb. 2: Layout des Formeinsatzes der Firma Rolla, Dicke ca. 460  $\mu\text{m}$ .

Neben den Abmessungen der Bauteile bzw. Baugruppen liegt die besondere Herausforderung der Demonstratoren in der Realisierung und Einhaltung extrem enger Toleranzen im Mikrometerbereich.

Nach dem Stand der Technik werden Mikrobauteile aus Kunststoff entweder einzeln angespritzt, oder wenn dies aufgrund der Fließeigenschaften der verwendeten Materialien, Kleinheit der Bauteile oder Anforderungen an die Oberfläche der Bauteile nicht möglich ist, auf Substratplatten gefertigt [2, 3, 4]. Für die Demonstratoren sind geeignete Lösungswege aufzuzeigen.

Ein grundsätzlich ungelöstes Problem stellt zudem die Vereinzelung der Mikrobauteile dar. Besonders zur Serienfertigung wurde noch keine geeignete Technik beschrieben. Die Vereinzelung ist insbesondere für Mikrobauteile aus Metall oder Keramik ungelöst.

## 2. Umsetzung der Demonstratoren

### 2.1 Besonderheiten des Mikro-PIM-Prozesses

Aus der Prozesstechnik Pulverspritzgießen (PIM) ergeben sich einige Besonderheiten, die bei der Erstellung von Designs für die Demonstratoren beachtet werden müssen. Um Teile durch Pulverspritzgießen herstellen zu können, muß das pulverförmige Ausgangsmaterial durch Zusatz einer thermoplastischen Komponente in einen verarbeitungsfähigen Zustand überführt werden. Solche Massen werden als Feedstocks bezeichnet. Der Polymeranteil liegt zwischen 40-45 Vol.%. Dieser polymere Binder muß vor dem Sintern entfernt werden. Es ist offensichtlich, daß die Verdichtung des porösen Braunlings beim Sintern mit einem beträchtlichen Schrumpfung des Bauteils einhergehen wird. Der lineare Schrumpfung liegt je nach Material im Bereich zwischen 16 und 22 %. Daraus

ergibt sich ein beim Design zu berücksichtigender Maßvorhalt der Bauteilabmessungen von 19 bis 28 %. Die erreichbaren Toleranzen liegen bei ca. 0,5 %. Daher ist es für die Demonstratorbauteile mit Abmessungen im Mikrometerbereich nicht möglich, sehr enge Toleranzen im Bereich weniger Mikrometer zu garantieren.

### 2.2 Anforderungen an die Demonstratoren

Das Funktionsprinzip der Mikro Zahnringpumpe besteht in der Relativbewegung zweier exzentrisch zueinander gelagerten Rotoren (siehe Abb. 3). Der Außenrotor wird in einer Rotoraufnahme geführt. Der angetriebene Innenrotor weist einen Zahn weniger auf als der mitgenommene Außenrotor, so daß sich in Abhängigkeit der jeweiligen Zähnezahlen eine Drehzahldifferenz beider Rotoren zueinander ergibt. Bei dem Wälzen beider Rotoren entstehen sich ständig verändernde Kammern, in denen Flüssigkeit transportiert wird.

Aus diesem Konstruktionsprinzip ergeben sich mehrere sehr enge Toleranzen im Mikrometerbereich zwischen beiden Rotoren, Außenrotor und Rotoraufnahme sowie der Dicke der Rotoren und der Rotoraufnahme. Es wird klar, daß diese Toleranzen nicht mit einem Design mit nur einem Maßvorhalt eingehalten werden können.

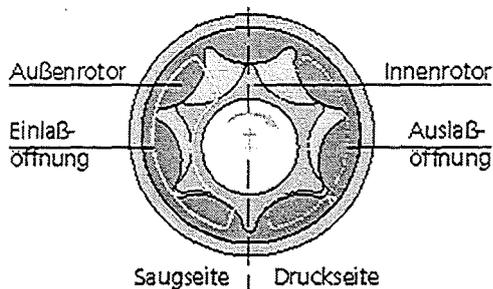


Abb. 3: Funktionsprinzip der Mikro Zahnringpumpe.

Auch die Form des Mikro Zahnrades im verschleißbeständigen Formeinsatz (siehe Abb. 2) kann nicht über die gesamte Prozeszkette hinweg mit nur einem Maßvorhalt in ausreichender Genauigkeit gefertigt werden.

### 2.3 Umsetzung der Designs in Formeinsätze

Das Design der Zahnringpumpe wurde für die Schwundmaße zweier Feedstocks ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ ) ausgelegt. Die Außenkontur des Innenrotors wurde in je sieben Schritten variiert. Damit können Schwindungsunterschiede innerhalb der Toleranz ausgeglichen und das Spiel zu dem Außenrotor eingestellt werden. Für die Außenkontur des Außenrotors wurde vier Varianten vorgesehen, um den Sitz in der Rotoraufnahme zu gewährleisten (siehe Abb. 4).



einsätze zu entwickeln. Als Lösung stellte sich das Aufkleben der Formeinsätze mit einem speziellen Hochtemperatur-Epoxidharz heraus. In den Adapter wurden Vertiefungen von 0,5 mm und den großzügig tolerierten Außenabmessungen der Formeinsätze eingebracht. Die Formeinsätze wurden auf eine Dicke von 1 mm abgedünnt und eingeklebt.

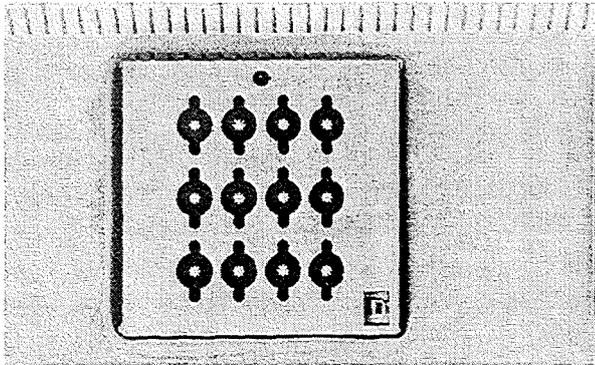


Abb. 7: Vereinfachte Integration kleiner Formeinsätze ( $16 \times 16 \times 1 \text{ mm}^3$ ) in einen Adapter durch Kleben.

Abformversuche bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  Werkzeugtemperaturen zeigten, daß sowohl die Parallelität zur beschädigungsfreien Entformung der Mikroteile als auch die Temperaturbeständigkeit der Klebestelle gewährleistet ist.

Dies stellt eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der bisher erforderlichen hoch präzisen mechanischen Bearbeitung dar und ermöglicht eine drastische Verkürzung der Abscheidezeiten bei der Galvanoformung.

Außerdem sind in Zusammenarbeit mit dem IMT innerhalb des Forschungszentrums Karlsruhe LIGA-Formeinsätze mit den üblichen Abmessungen in Fertigung. Ein LIGA-Formeinsatz des Demonstrators Mikrozahnringpumpe mit einer Strukturhöhe von  $400 \text{ }\mu\text{m}$  wurde bereits ausgeliefert.

## 2.5 Abformung, Vereinzeln und Sintern der Demonstratoren

Das Design der Mikrozahnringpumpe wurde mit dem vorhandenen LIGA-Formeinsatz mit einer Höhe von  $400 \text{ }\mu\text{m}$  in Zirkonoxid abgeformt. Erste Versuche zur Vereinzeln wurden unternommen. Ein weiterer Formeinsatz mit einer Strukturhöhe von  $640 \text{ }\mu\text{m}$  ist in Arbeit, da die gegenwärtige Höhe nicht ausreicht, um das angestrebte Maß von  $0,5 \text{ mm}$  im gesinterten Zustand zu erreichen.

UV-LIGA-Formeinsätze des Designs mit  $650 \text{ }\mu\text{m}$  Strukturhöhe wurden extern beschafft und werden gegenwärtig in einen Adapter eingepaßt.

Mikrozahnradformeinsätze wurden in den Materialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zirkonoxidverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie

dem rostfreien, auslagerungshärtbaren Edelstahl 17-4PH abgeformt.

Mehrere Grünlinge aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit je zwölf verschiedenen Maßvorhalten wurden vereinzelt. Dazu wurden sie mit den Mikrostrukturen nach unten auf einem speziellen Tisch in einer Wasserschicht festgefroren. Anschließend wurde die Substratplatte schichtweise abgefräst. Die unterschiedlichen Schwundmaßvariationen konnten geordnet entnommen und magaziniert werden, was die Maßverfolgung und Bestimmung des exakten Schwundmaßes ermöglicht. Bild 8 zeigt ein vereinzelt und gesintertes Mikroteil. Seine Gesamthöhe beträgt etwa  $495 \text{ }\mu\text{m}$ .

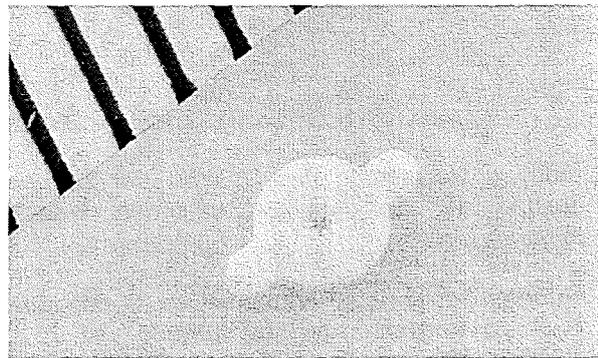


Abb. 8: Vereinzelter und gesintertes verschleißbeständiger Mikrozahnradformeinsatz aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Damit wurde erstmals ein serientaugliches Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, Mikroteile in guter Qualität zu vereinzeln.

Bedingt durch die noch nicht optimierte Zerspaltung werden jedoch Materialpartikel in die Ausformung der einzelnen Zähne gequetscht. Diese Partikel können nicht ohne weiteres entfernt werden. Bei Sinterversuchen an Mikroteilen sintern sie fest.

Unabhängig davon zeigt das Höhenprofil in Bild 9, daß noch weiterer Entwicklungsbedarf zur Herstellung spezifikationsgerechter Mikroteile besteht. Es zeigte sich, daß gesinterte Teile schüsselförmig verworfen sind. Eine Ursache wird in unterschiedlichen Temperaturgradienten an Ober- und Unterseite sowie dem partiellen Festsintern an der Unterlage gesehen. Ober- und Unterseite weisen Wölbungen von ca.  $60 \text{ }\mu\text{m}$  bzw. ca.  $40 \text{ }\mu\text{m}$  auf. Um die Summe dieser Wölbungen vermindert sich die Dicke eines durch Schleifen endbearbeiteten, völlig planen Teils. Einerseits wird damit die angestrebte Dicke von etwa  $460 \text{ }\mu\text{m}$  unterschritten. Andererseits können derart stark verzogene Teile nicht so fixiert werden, daß sichergestellt ist, daß das Zahnradloch nach der Bearbeitung senkrecht zur Oberfläche steht. Bei einem Winkelfehler ist die Entformung eines spritzgegossenen Teils nicht möglich.

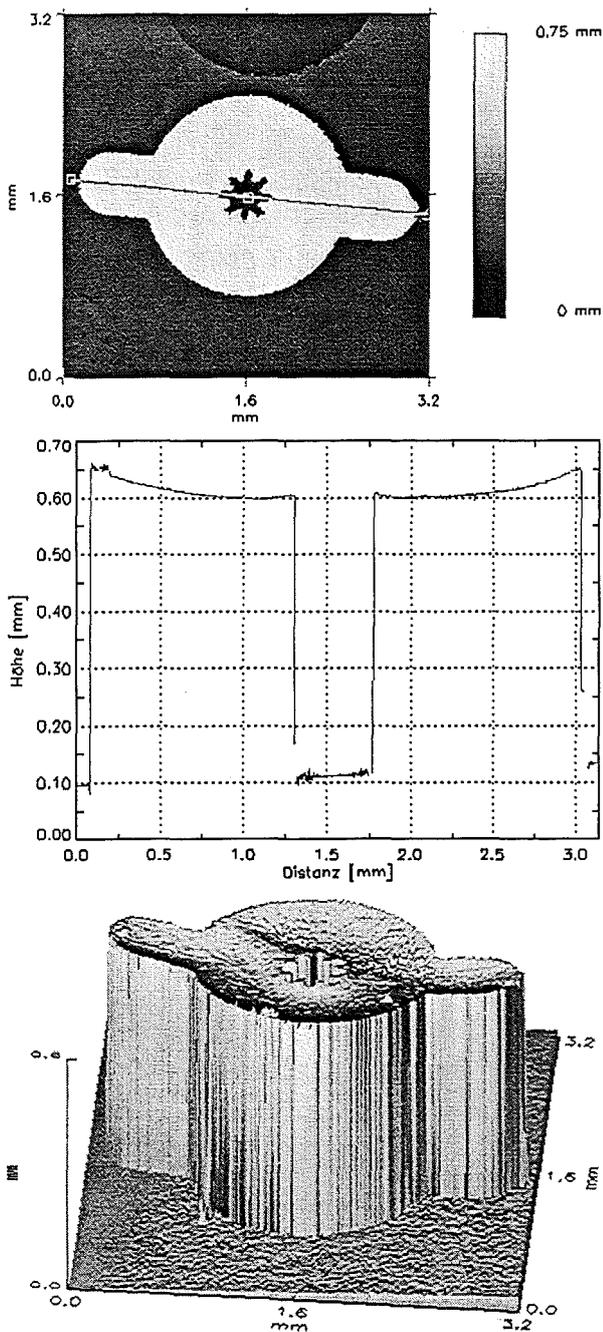


Abb. 9: Höhenprofil eines gesinterten Mikroteils.

Ziel muß künftig die Optimierung insbesondere des Sinterprozesses sein, um den Verzug zu minimieren.

Für die mechanische Nachbearbeitung wurde eine Vorrichtung entworfen, die es ermöglicht, Keramikteile auf dem Tisch einer Flachsleifmaschine zu fixieren. Bild 10 zeigt die Vorrichtung aus magnetischem Edelstahl mit einem in ein Formnest eingelegten gesinterten Mikroteil aus  $Al_2O_3$ .

Daher besteht insgesamt noch Entwicklungsbedarf hinsichtlich der Prozessschritte Pulverspritzguß, Vereinzelung und mechanischer Endbearbeitung.

Als besonders vorteilhaft wird das Material 17-4PH angesehen, da es hier möglich ist, Mikroteile erst im gesinterten und ausgelagerten Zustand zu vereinzeln.

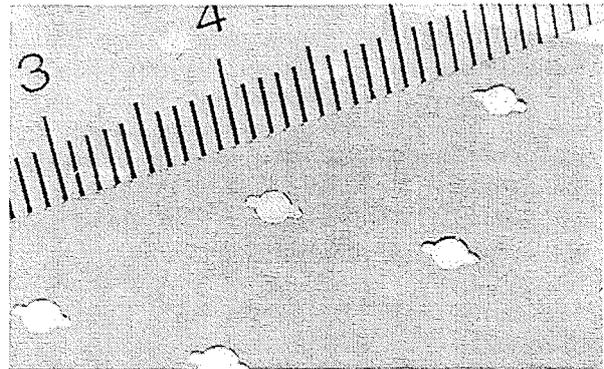


Bild 10: Haltevorrichtung zur Fixierung nicht magnetischer Mikroteile zur mechanischen Bearbeitung

### 3. Schlußfolgerungen und Ausblick

Es wurde ein Verfahren entwickelt, um sehr dünne LIGA-Formeinsätze in beliebige Stammwerkzeuge integrieren zu können. Dies führt zu erheblicher Einsparung und Vereinfachung der mechanischen Bearbeitung. Maßkritische Bearbeitungsschritte können vom LIGA-Teil entkoppelt und auf den Formeinsatzadapter übertragen werden. Der galvanische Aufbau von LIGA-Formeinsätzen in Nickel-Phosphor-Legierung kann entscheidend verkürzt werden.

Erstmals wurde ein Verfahren entwickelt und angewandt, mit dem es möglich ist, auch metallische und keramische Mikroteile als Grünlinge in größeren Stückzahlen effizient zu vereinzeln.

Erste Labormuster von Demonstratoren liegen vor. Unbefriedigend ist gegenwärtig noch die Ebenheit gesintertter Mikroteile. Zukünftig werden sich die Bemühungen darauf konzentrieren den Sinterprozeß zu optimieren. Gedacht ist hier an geeignetere Sinterunterlagen, wodurch ein Festsintern der Mikroteile verhindert wird.

Da Keramik im gesinterten Zustand nur noch schwer bearbeitet werden kann, werden große Erwartungen in die Vereinzelung fertig gesintertter und ausgelagerter Teile aus dem ausscheidungshärtenden Edelstahl 17-4PH gesetzt. Da das Schwundmaß dieses Feedstocks nahe dem von zirkonoxidverstärktem  $Al_2O_3$  liegt, könnte bei der Mikrozaehnringspumpe auch an eine Kombination

beider Materialien gedacht werden, was sich vorteilhaft auf den Verschleiß auswirken sollte [5].

Ziel ist die sehr gute Beherrschung des Schwundmaßes, die es ermöglicht, mit einem Spritzgießzyklus eine Vielzahl von Mikroteilen in den richtigen Endabmessungen zu fertigen. Inwieweit dem unterschiedliche Schwundmaße verschiedener Feedstockchargen entgegenstehen, muß untersucht werden.

Die Vereinzelung und Montageversuche der Komponenten der Mikrozahnringspumpe mit 650 µm Strukturrhöhe im Formeinsatz stehen noch aus. Die Probleme mit der Einhaltung der Toleranzen werden hier als viel gravierender als bei dem verschleißbeständigen Mikrozahnrad-Formeinsatz eingeschätzt. Gegebenenfalls wird ein Redesign des Formeinsatzes, wie im Projektantrag geplant, erforderlich sein.

### Danksagung

Unser Dank gilt den Firmen HNP Mikrosysteme Parchim sowie der Firma Rolla AG Grenchen (CH), für die Bereitstellung der Demonstratordesigns.

Außerdem ist die gute Zusammenarbeit mit der Firma Mimotec/Sion (CH) bei der Umsetzung der Demonstratordesigns in UV-LIGA-Formeinsätze zu nennen.

Dem IMT danken wir für die Lieferung von LIGA-Formeinsätzen in mit UV-LIGA nicht erreichbarer Qualität.

Des weiteren danken wir BTI/F, Hauptwerkstatt des Forschungszentrum Karlsruhe, für die Unterstützung bei den verschiedensten, mit dem Projekt in Verbindung stehenden Arbeiten. Diese hätten durch externe Vergabe nicht in der erforderlichen Qualität und Schnelligkeit erledigt werden können.

### Literatur

- [1] Weisener, T.; Vögele, G.; Christmann, H.: „Mikrozahnringspumpen – Produkt und Fertigungstechnologie“; dieser Tagungsband.
- [2] Piötter, V.; Benzler, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Micro injection molding of components für microsystems“, Proceedings of PIM 2000 International Conference, Copenhagen (2000) S. 182-189.
- [3] Kukla, C. G.; Hannenheim, W.; Loibl, H.: „Manufacturing of Micro Parts by Micro Injection Moulding“; Micro Systems Technologies 98, by Reichl, H. and Obermeier, E. (Editor); VDE-Verlag GmbH Berlin Offenbach (1998) p337-342.
- [4] Piötter, V.; Gietzelt, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.: „Pulverspritzgießen von Probekörpern und Mikrobauteilen aus Metall und Keramik“; dieser Tagungsband.
- [5] Zimmermann, D.: „Keramische Bauteile für hochbeanspruchte Kleinantriebe“; F&M Feinwerktechnik 105, Carl Hanser Verlag, München, S. 217-220.
- [6] Ruprecht, R.; Gietzelt, T.; Guttman, M.; Hanemann, T.; Hecke, M.; Müller, K.; Piötter, V.: „Abformverfahren für mikrostrukturierte Bauteile aus Kunststoff und Metall“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).

# **Keramischer Kompaktreaktor**



# Keramische Kompaktreaktoren für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik

Regina Knitter

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung III

## Zusammenfassung

Die Verwendung von keramischen Materialien für Mikrostrukturapparate kann der Mikroverfahrenstechnik weitere Einsatzbereiche eröffnen, in denen hohe Anforderungen an die thermische oder chemische Resistenz der Mikrosysteme gestellt werden. Im Bereich der Mikroreaktionstechnik sind dies insbesondere die Hoch-Temperatur-Reaktionen und die Reaktionen unter Beteiligung korrosiver Medien. Im Rahmen des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes *Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile* (MALVE) wird ein modular aufgebauter keramischer Kompaktreaktor mit inneren Strukturabmessungen im Submillimeterbereich für den Einsatz in der chemischen Mikroverfahrenstechnik entwickelt. Als Modellreaktion wurde eine heterogen katalysierte Hoch-Temperatur-Gasphasenreaktion, die oxidative Methan-Kopplung, ausgewählt. Die Entwicklung, Fertigung und die Erprobung des Reaktorsystems unter Betriebsbedingungen wird gemeinsam mit den Partnern aus dem Forschungszentrum Jülich, dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln, und der Firma Akzo Nobel Chemicals, Arnheim, durchgeführt.

## 1. Einleitung

Die Entwicklung und der Einsatz miniaturisierter Bauteile eröffnet in allen Bereichen der Technik neue Anwendungsmöglichkeiten. Auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik wurden die Vorteile von Mikrostrukturapparaten bereits Ende der achtziger Jahre erkannt [1]. Ab Anfang der neunziger Jahre begann man, dieses Potenzial zunehmend auch für die chemische Reaktionstechnik nutzbar machen zu wollen und diesem relativen neuen Gebiet der Mikroreaktionstechnik viel Aufmerksamkeit zu schenken [2-4]. Während anfangs die Entwicklung und der Einsatz einzelner Mikrokomponenten, wie Wärmetauscher, Mischer und Pumpen für verschiedene Anwendungen im Vordergrund stand [5-8], wurden zunehmend auch Reaktorsysteme vorgestellt, die mehrere Komponenten und damit auch verschiedene Funktionen in sich vereinigen (zur Übersicht s. [9]).

Mikroreaktoren sind aufgrund ihrer inneren Abmessungen im Milli- bis Mikrometerbereich dazu geeignet, Verbesserungen bei der Kernproblematik der chemischen Produktion - Steigerung des Umsatzes und der Selektivität - zu erzielen. Die Abmessungen der Mikroreaktorkanäle führen gegenüber konventionellen, makroskopischen Reaktoren zu einem hohen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und damit zu deutlich höheren Stoff- und Wärmeübergängen und können besonders bei heterogen katalysierten Reaktionen den Umsatz steigern. Durch den hohen Wärmetransport

lässt sich einerseits eine gute Temperaturkontrolle realisieren, und es können zum Beispiel auch stark exotherme Reaktionen isotherm geführt und "Hot spots" dabei vermieden werden. Die geringen Abmessungen der Strömungskanäle bieten andererseits den Vorteil, dass die Edukte schnell und vollständig gemischt werden. Beide Tatsachen liefern die Voraussetzung für kleine, definierte Verweilzeiten bzw. sehr enge Verweilzeitspektren. Insgesamt bieten Mikroreaktoren also die Möglichkeit einer sehr viel präziseren Prozessführung, und ihr Einsatz kann durch Minimierung unerwünschter Sekundärprodukte zu höheren Selektivitäten der Reaktionen führen. In einer der ersten Arbeiten, in der dies nachgewiesen werden konnte, wurde dazu ein am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelter, metallischer Mikroreaktor eingesetzt [10-12].

Der schnelle Wärmetransport und die pro Reaktor relativ kleinen, umgesetzten Volumina minimieren darüber hinaus die Sicherheitsrisiken ganz erheblich, so dass es auch möglich ist, explosive Reaktionen zu fahren oder Druck- und Temperaturbereiche zu nutzen, die für konventionelle Anlagen zu risikoreich sind [13]. Kleine, kompakte Anlagen ermöglichen prinzipiell die verteilte Produktion oder auch die Herstellung bei Bedarf und können so die Risiken durch Transport oder Lagerung minimieren. Im Bereich der Produktion ist die Bereitschaft zum Einsatz von Mikroreaktoren noch

immer sehr gering, obwohl in der Zwischenzeit nachgewiesen werden konnte, dass entweder durch Parallelisierung mehrerer Reaktoren („Numbering-up“) oder durch eine geringe Vergrößerung der Kanaldurchmesser auch mit Mikroreaktoren ein großer Durchsatz möglich ist [14, 15]. Dies liegt zum einen an der aufwendigen Steuer- und Regelungstechnik und dem komplexen Aufbau der Medienzuführungen, die zum Betrieb vieler, parallel betriebener Mikroreaktoren notwendig sind, zum anderen aber auch daran, dass potentielle Foulingprobleme durch Verstopfung zu Ausfällen der Anlagen führen können [15, 16]. Im F&E-Bereich für kinetische Untersuchungen, zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen und zum Benchmarking bei Prozessforschung und -intensivierung, aber auch im Bereich der kombinatorischen Chemie und des Katalysator-screensings hingegen hat die chemische Industrie das Potenzial dieser neuen Technik erkannt und ist zunehmend interessiert, Mikroreaktoren einzusetzen. Dies scheitert vielfach aber noch an der Verfügbarkeit günstiger, einfach handhabbarer Mikroreaktoren als Standard-Labortool.

Aktuelle Fragestellungen beschäftigen sich damit, wie klein die inneren Dimensionen eines Reaktors sein müssen, um noch die Vorteile der Mikroreaktionstechnik nutzen zu können und für welche Reaktionen der Einsatz von Mikroreaktoren erfolgversprechend ist. Antworten hofft man dabei auch durch die Entwicklung geeigneter Simulationsprogramme zu finden, die neben der Fluid-dynamik auch die zumeist sehr komplexe Reaktionskinetik berücksichtigen und damit eine Potenzialvorhersage für den Einsatz von Mikroreaktoren machen können.

## 2. Keramik in der Mikroreaktionstechnik

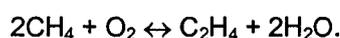
Die Anwendungsmöglichkeiten der Mikroreaktoren sind zur Zeit teilweise noch begrenzt durch die Eigenschaften der verwendeten Materialien. Die für Mikrokomponenten verwendeten Werkstoffe beschränken sich zum einen auf Silizium [7, 17, 18], Aluminium, Kupfer, Nickel, Edelstähle und Edelmetalle [5, 10-14, 19, 20] oder zum anderen auf Kunststoffe [8, 21, 22] oder Glas [23]. Keramiken sind bisher nicht zuletzt wegen der aufwendigeren Prozesstechnik nur für einzelne Teile, z. B. als Reaktorhalterung [20, 24], als Träger der Katalysatorstruktur [25], als Katalysatorträger [26] oder direkt als katalytisch wirksamer Einsatz [27] eingesetzt worden. Nur in wenigen Arbeiten wurde bisher versucht, monolithische Mikrostrukturkörper aus Keramik z. B. durch Lamination keramischer Grünfolien herzustellen [28, 29].

Die große innere Oberfläche der Mikroreaktoren stellt im Allgemeinen schon hohe Ansprüche an die verwendeten Materialien, um aber chemische Reaktionen bei hohen Temperaturen oder unter Beteiligung hoch korrosiver Medien durchzuführen, werden Materialien erforderlich, die eine hohe thermische und chemische Resistenz aufweisen. Keramiken bieten sich hier als Materialien an, um dieses Defizit zu schließen [30]. Keramiken bieten daneben aber auch noch den weiteren Vorteil, dass ihre Oberflächen ideale Katalysator-träger sein können, und damit die Anstrengungen entfallen, auf den metallischen Reaktorkanälen zunächst geeignete Katalysatorträgerschichten zu erzeugen [10-13, 31].

So vorteilhaft Keramiken aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind, so ergeben sich doch gerade daraus auch spezifische Nachteile und es müssen mit den materialspezifischen Vorteilen von Keramiken auch die größeren Schwierigkeiten bei der Formgebung und insbesondere bei der Mikrostrukturierung [32], sowie eine aufwendigere Aufbau- und Verbindungstechnik in Kauf genommen werden. Daraus resultiert aber auch, dass beispielsweise nicht das Design einer metallischen Komponente übernommen werden kann, sondern bereits beim Bauteilentwurf ein Keramik-gerechtes Design erforderlich ist.

## 3. Zielsetzung

Ziel des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes *Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile* (MALVE) ist die Entwicklung und Erprobung eines – vorzugsweise modular aufgebauten – Kompaktreaktorsystems aus Keramik mit inneren Strukturabmessungen im Submillimeterbereich für den Einsatz in der chemischen Mikroverfahrenstechnik [33, 34]. Als Modellreaktion wurde dabei die Umsetzung von Methan zu Ethylen, die oxidative Methan-Kopplung (OCM) ausgewählt:



Nach Vorheizen der beiden Eduktgase verläuft diese heterogen katalysierte Gasphasenreaktion bei Normaldruck im Temperaturbereich zwischen 700 und 1000°C stark exotherm. Da bei dieser Reaktion der Kontakt zu heißen Metalloberflächen vermieden werden muss, um die partielle bzw. die Totaloxidation, also die Bildung von CO und H<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, zu minimieren, und es sich andererseits um eine sehr schnelle Hoch-Temperatur-Reaktion handelt, ist sie als Modellreaktion für einen keramischen Kompaktreaktor ideal geeignet.

Die direkte Umsetzung des in großen Mengen im Erdgas vorkommenden Methans in wertvolle Ausgangsprodukte für die chemische Industrie ist ökonomisch von sehr großem Interesse und ist aufgrund dessen sehr intensiv untersucht worden. Nach fast 20 Jahren beträchtlicher Forschungsaktivität sind zwar die Reaktionskinetik ungeachtet der Vielzahl konkurrierender Nebenreaktionen und die Wechselwirkungsphänomene mit den Katalysatoren größtenteils gut verstanden, doch wurden trotz der Vielzahl untersuchter Katalysatoren keine Ausbeuten erzielt, die 25% überschreiten [35-37]. In der letzten Vergangenheit wurde daher eher versucht, einen Fortschritt durch neue Reaktorkonzepte, wie beispielsweise durch Membranreaktoren zu erzielen [38, 39].

#### 4. Arbeitsprogramm

Im Rahmen des Projektes werden unter den Randbedingungen der Modellreaktion einerseits und andererseits unter der Maßgabe, ein möglichst vielseitig einsetzbares Reaktorsystem zu schaffen, zwei Reaktormodelle für Einsatztemperaturen bis mindestens 1000°C entwickelt [40]. Die Auslegungsarbeiten wurden dabei durch Modellentwicklungen zum thermischen und mechanischen Verhalten des Reaktors unterstützt [41].

Das erste Reaktormodell (Modell A) wurde primär zum schnellen Katalysatorscreening entworfen. Es handelt sich dabei um ein ca. 70 mm langes Keramikgehäuse mit zwei Medieneinlässen, welches in der Mitte, zwischen Einström- und Auslassbereich, eine Vertiefung zur Aufnahme eines mikrostrukturierten Katalysatorträgers besitzt (Abb. 1). Das Gehäuse wird mit einer polierten Keramikplatte reversibel geschlossen, so dass der Katalysatorträger jederzeit auswechselbar ist. Die Austauschbarkeit des Katalysatorträgers ermöglicht einen schnellen Wechsel des Katalysatormaterials aber auch eine Änderung der Kanalgeometrie des mikrostrukturierten Einsatzes. Derzeit werden Katalysatorträger mit Kanalbreiten zwischen 250 und 500 µm hergestellt.

Das zweite Reaktormodell (Modell B) wurde speziell für die Modellreaktion entwickelt, ist aber durch den modularen Charakter darüber hinaus auch flexibel einsetzbar (Abb. 2). Bei der oxidativen Methan-Kopplung wird ein hoher Methan-Umsatz und eine hohe Ethylen-Selektivität durch eine kurze Verweilzeit in der Reaktionszone unterstützt. Um homogene Reaktionen zu minimieren, sollten in diesem Reaktormodell die Eduktgase getrennt zugeführt und separat aufgeheizt werden können. Dies wird im Modell B dadurch erreicht, dass zwei Einlassöffnungen für die Eduktgase zur Verfügung stehen, und die Gase über zwei durch

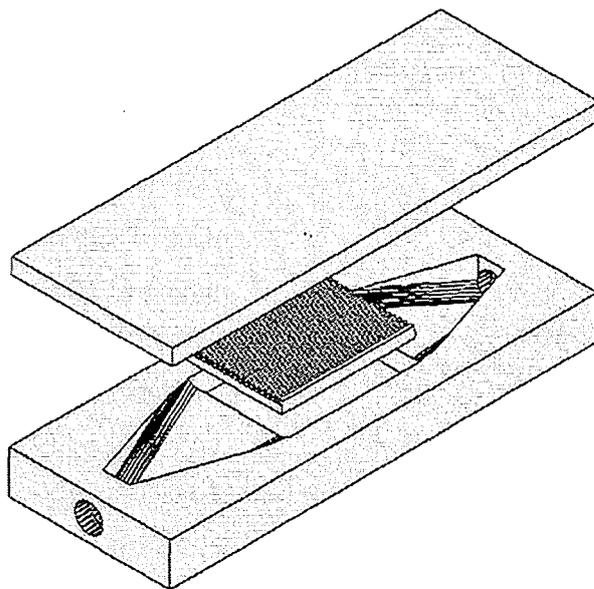


Abb. 1: Design des Reaktormodells A mit auswechselbarem, mikrostrukturierten Katalysatorträger.

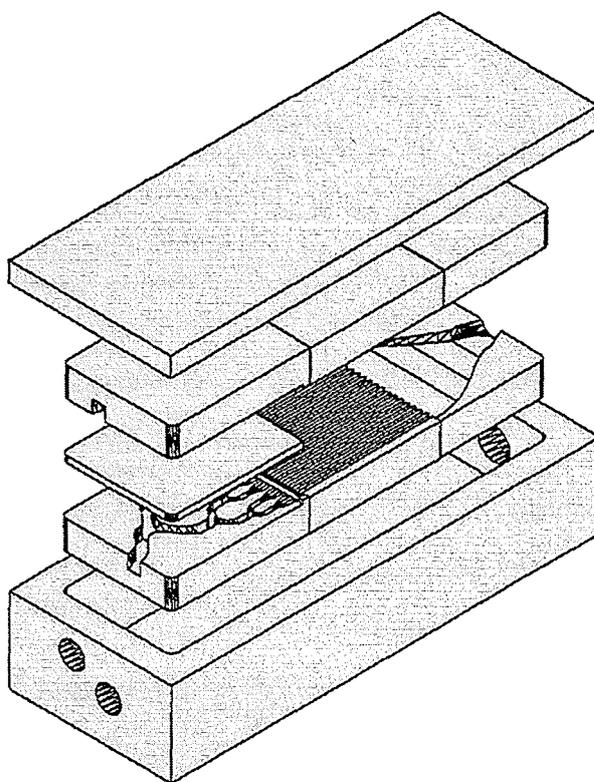


Abb. 2: Design des Reaktormodells B mit getrennter Zuführung der Eduktgase und austauschbaren inneren Komponenten.

eine Keramikplatte getrennte Verteilerstrukturen bis kurz vor die Reaktionszone geführt werden und sich erst unmittelbar davor vermischen. Die Reaktionszone besteht hier aus zwei mikrostrukturierten Katalysatorträgern, an die sich der ebenfalls aus zwei Teilen bestehende Auslassbereich anschließt. Verschlussen wird der Reaktor analog zum ersten Modell durch eine polierte Deckplatte. Da in diesem Modell neben den Katalysatorträgern auch die Einsätze des Einlass- und Auslassbereiches auswechselbar sind, ist es hier möglich, nicht nur die Geometrie zu verändern, sondern durch Austauschen der Module auch die Funktion zu ändern, und damit den Reaktor an eine andere Prozessführung anzupassen. Als weitere Option soll in diesem Modell eine direkte Beheizung über einen keramischen Heizer integriert werden [30, 42].

Als Reaktormaterial wird Aluminiumoxid wegen seiner guten thermischen und hohen chemischen Resistenz eingesetzt. Für die Herstellung der keramischen Bauteile musste ein Formgebungsverfahren ausgewählt werden, das einerseits eine hinreichende Genauigkeit und Präzision zur Fertigung der mikrostrukturierten Komponenten aufweist, andererseits aber auch bei den relativ großen und vergleichsweise dickwandigen Reaktorgehäusen anwendbar ist. Bei dieser Aufgabenstellung und der Komplexheit der Bauteile kommt nur eine Formgebung im grünen, ungesinterten Zustand durch Replikation einer Urform in Frage. Daraus resultiert jedoch aufgrund des modularen Charakters des Reaktorsystems ein Bedarf an einer Vielzahl unterschiedlicher Urformen für den Abformprozess. Zur Herstellung der Keramikkomponenten wurde deshalb eine Rapid Prototyping Prozesskette etabliert, die durch Nutzung von Rapid Tooling Methoden und dem keramischen Niederdruck-Spritzguss eine schnelle und kostengünstige Herstellung der Bauteile ermöglicht und gleichzeitig eine sehr hohe Abformpräzision gewährleistet [43, 44]. In dieser Prozesskette werden die benötigten Urformen ausgehend von einem 3D-CAD-Modell über Stereolithographieverfahren zunächst in Polymer aufgebaut. Nach Umkopieren dieser Positivformen in Silikonnegative stehen letztere direkt als Abformwerkzeuge für den keramischen Spritzguss zur Verfügung [45].

Auch die keramischen Heizelemente werden über die Rapid Prototyping Prozesskette hergestellt. Bei dieser Keramik handelt es sich um ein zweiphasiges Material auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Basis, bei dem durch Variation der Zusammensetzung der spezifische Widerstand bei konstantem Querschnitt über weite Bereiche eingestellt werden kann [46].

Während das Reaktorgehäuse durch die Deckplatte reversibel geschlossen werden sollte, musste für die Medienanschlüsse eine dauerhafte, temperaturbeständige Verbindung mit den keramischen Anschlussrohren geschaffen werden. Durch Aufbringen eines Glaslotes und anschließende thermische Behandlung konnte eine thermische Stabilität bis ca.  $1300^\circ\text{C}$  realisiert werden [47].

Für die Modellreaktion wurde als Katalysator Lithiumaluminat,  $\text{LiAlO}_2$ , ausgewählt. Für dieses Material wurden verschiedene Beschichtungstechniken für die mikrostrukturierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger untersucht, so dass dadurch ganz unterschiedliche Katalysatoroberflächen zur Verfügung stehen [48, 49]. Neben den Beschichtungsverfahren wurden aber auch massive, mikrostrukturierte Katalysatoreinsätze entwickelt [50].

Die Tests der keramischen Kompaktreaktoren unter Betriebsbedingungen erfolgen bei der Firma Akzo Nobel in einer automatisierten Katalysatortestanlage. In dieser Anlage wird im 24-Stunden-Betrieb ein zuvor vorgegebenes Parameterfeld abgefahren, in dem Durchfluss, Temperatur und Zusammensetzung der Eduktgase variiert, und die Produktgase der einzelnen Messpunkte automatisch analysiert werden. Mit der derzeit eingesetzten Analytik können so ca. 50 Analysen an einem Tag erfasst werden [51].

Von den beteiligten Partnern aus dem Forschungszentrum Karlsruhe, dem Forschungszentrum Jülich, dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln, und der Firma Akzo Nobel Chemicals, Arnheim, werden für diese Entwicklung Arbeiten auf den Gebieten der Werkstoffentwicklung und -prozesstechnik, der Bauteilentwicklung und der Verbindungstechnik, sowie der Charakterisierung der Komponenten unter Betriebsbedingungen durchgeführt, die in [41, 45-51] näher beschrieben werden.

## 5. Ausblick

In den letzten 10 Jahren wurden zunehmend die Vorteile deutlich, die der Einsatz von Mikrostrukturapparaten in der thermischen und chemischen Verfahrenstechnik bringen kann. Für die entwickelten Mikrosysteme werden dabei Materialien verwendet, bei denen ein umfangreiches Know-how an Formgebungs-, Strukturierungs- und Verbindungstechniken vorliegt. Im Rahmen des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes *Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile* (MALVE) wird ein keramisches Kompaktreaktorsystem erarbeitet, das das Potenzial hat, in der Mikroreaktions-

technik auch die Anwendungsbereiche zu eröffnen, für die die bisher verfügbaren Mikrosysteme wegen ihrer mangelnden thermischen und chemischen Resistenz nicht geeignet sind. Neben der Verwendungsmöglichkeit für Hoch-Temperatur-Reaktionen und Reaktionen unter korrosiven Bedingungen bieten die zwei hier entwickelten Reaktormodelle darüber hinaus den Vorteil, dass aufgrund ihres modularen Charakters die integrierten Komponenten jederzeit austauschbar sind. Nach erfolgreichem Einsatz und Test der Reaktormodelle unter Betriebsbedingungen, sollen zukünftige Arbeiten darauf zielen, einerseits die Palette der austauschbaren Komponenten so zu erweitern, dass Module mit verschiedenen Funktionen für unterschiedliche Prozessführungen und Einsatzanforderungen zur Verfügung gestellt werden können, und andererseits die Aufbau- und Verbindungstechnik dahingehend auszubauen, dass auch ein Einsatz unter erhöhtem Druck und für flüssige Medien ermöglicht wird. Die für die Herstellung der Keramikkomponenten gewählte Rapid Prototyping Prozesskette besitzt die zur schnellen Bereitstellung von Funktionsmustern notwendige Flexibilität und Präzision, ist aber gleichzeitig auch zur Fertigung von Vorserien geeignet.

#### Literatur

- [1] Schubert, K.; Bier, W.; Linder, G.; Seidel, D., "Herstellung und Test von kompakten Mikrowärmeüberträgern", *Chemie Ingenieur Technik* 61 (1989) 172-173.
- [2] Bier, W.; Linder, G.; Seidel, D.; Schubert, K., "Mechanische Mikrotechnik", *Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Nachrichten* 23 (1991) 2-3, 165-173.
- [3] Jäckel, K.-P., "Microtechnology: Application Opportunities in the Chemical Industry" in: "Microsystem Technology for Chemical and Biological Microreactors" (Papers of the Workshop on Microsystem Technology, Mainz, February 20-21, 1995) *DECHEMA Monographs Vol. 132, VCH, 1996, 29-52.*
- [4] Wegeng, R. S.; Call, C. J.; Drost, M. K., "Chemical System Miniaturization", *AIChE Spring National Meeting, New Orleans, February 25-29, 1996.*
- [5] Bier, W.; Keller, W.; Linder, G.; Seidel, D.; Schubert, K.; Martin, H., "Gas to gas heat transfer in micro exchangers", *Chem. Eng. Proc.* 32 (1993) 33-43.

#### Danksagung

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sei gedankt für die Förderung des Projektes im Rahmen des HGF-Strategiefonds. Dank gilt auch allen am Teilprojekt C beteiligten Partnern aus dem Forschungszentrum Karlsruhe, dem Forschungszentrum Jülich, dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln, und insbesondere der Firma Akzo Nobel Chemicals, Arnheim, für die gute Zusammenarbeit und konstruktive Mitwirkung, sowie der Hauptabteilung Versuchstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe für die technische Unterstützung.

An dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben sollte aber auch die engagierte Koordination und Vertretung auf der Ebene des Gesamtprojektes von Herrn Prof. Dr. Zum Gahr, die gute Kooperation zwischen den Teilprojekten mit den Herren Dr. Ruprecht (Teilprojekt B) und Dr. Seemann (Teilprojekt A) und die tatkräftige Unterstützung von Frau Howell bei allen gemeinsamen Projekt-Aktivitäten.

- [6] Ehrfeld, W.; Gärtner, C.; Golbig, K.; Hessel, V.; Konrad, R.; Löwe, H.; Richter, T.; Schulz, C., "Fabrication of Components and Systems for Chemical and Biological Microreactors", *IMRET 1, February 23-25, 1997, Frankfurt*, in: Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology*, Springer, Berlin, 1998, 72-90.
- [7] Woias, P.; Richter, M.; v. Schoenebeck, U.; Yacoub-George, E.; Wolf, H.; Abel, T.; Koch, S., "A silicon microreactor for immunological applications", *IMRET 1, February 23-25, 1997, Frankfurt*, in: Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology*, Springer, Berlin, 1998, 225-232.
- [8] Döpfer, J.; Clemens, M.; Ehrfeld, W.; Kämper, K.-P.; Lehr, H., "Development of low-cost injection moulded micropumps", *Proc. ACTUATOR 96, Bremen, June 26-28, 1996.*
- [9] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H., "Microreactors", *Wiley-VCH, Weinheim, 2000.*
- [10] Hönicke D.; Wießmeier, G., "Heterogeneously Catalyzed Reactions in a Microreactor", (Papers of the Workshop on Microsystem Technology, Mainz, February 20-21, 1995) *DECHEMA Monographs Vol. 132, VCH, 1996, 93-107.*

- [11] Wießmeier, G., "Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystemen für selektive, heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen", Shaker Verlag, Aachen, 1997.
- [12] Wießmeier, G.; Schubert, K.; Hönicke, D., "Monolithic Microreactors Possessing Regular Mesopore Systems for the Successful Performance of Heterogeneously Catalysed Reactions", IMRET 1, February 23-25, 1997, Frankfurt, in: Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology*, Springer, Berlin, 1998, 20-26.
- [13] Hagendorf, U.; Janicke, M.; Schüth, F.; Schubert, K.; Fichtner, M., "A Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coated Microstructured Reactor/Heat Exchanger for the Controlled H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Reaction in the Explosion Regime", IMRET 2, March 9-12, 1998, New Orleans, USA, in: *Process Miniaturization, Topical Conference Preprints*, AIChE, 1998, 81-87.
- [14] Schubert, K., "Entwicklung von Mikrostrukturapparaten in der chemischen und thermischen Verfahrenstechnik", 3. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, 2.-3. April 1998, Forschungszentrum Karlsruhe, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6080* (1998) 53-60.
- [15] Krummraht, H.; Koop, U.; Stoldt, J., "Experiences with the Use of Microreactors in Organic Synthesis", IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt, in: Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology: Industrial Prospects*, Springer, Berlin, 2000, 181-186.
- [16] Wörz, O.; Jäckel, K.-P.; Richter, T.; Wolf, A., "Mikroreaktoren - Ein neues, wirksames Werkzeug für die Reaktorentwicklung", *Chemie Ingenieur Technik* 72 (2000) 460-463.
- [17] Lerou, J. J.; Harold, M. P.; Ryley, J.; Ashmead, J.; O'Brien, T. C.; Johnson, M.; Perrotto, J.; Blaisdell, C. T.; Rensi, T. A.; Nyquist, J., "Microfabricated Mini-Chemical Systems: Technical Feasibility", (Papers of the Workshop on Microsystem Technology, Mainz, February 20-21, 1995) *DECHEMA Monographs Vol. 132, VCH*, 1996, 51-69.
- [18] Alépée, C.; Vulpescu, L.; Cousseau, P.; Renaud, P.; Maurer, R.; Renken, A., "Microsystem for High Temperature Gas Phase Reactions", IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, USA, in: *Topical Conference Proceedings*, 2000, 71-77.
- [19] Richter, T.; Ehrfeld, W.; Gebauer, K.; Golbig, K.; Hessel, V.; Löwe, H.; Wolf, A., "Metallic Microreactors: Components and integrated Systems", IMRET 2, March 9-12, 1998, New Orleans, USA, in: *Process Miniaturization, Topical Conference Preprints*, AIChE, 1998, 146-151.
- [20] Mayer, J.; Fichtner, M.; Wolf, D.; Schubert, K., "A Microstructured Reactor for the Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas", IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt, in: Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology: Industrial Prospects*, Springer, Berlin, 2000, 187-196.
- [21] Mensinger, H.; Richter, T.; Hessel, V.; Döpfer, J.; Ehrfeld, W., "Microreactor with integrated static mixer and analysis system", *Proc. Micro Total Analysis System Workshop*, Nov. 1994, Enschede.
- [22] Becker, H.; Heim, U.; Röttig, O., "Technologies for the Microfabrication of Microfluidic Devices: The Polymer Foundry Concept", IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, USA, in: *Topical Conference Proceedings*, 2000, 425-431.
- [23] Freitag, A.; Dietrich, T. R.; Scholz, R., "Glass as a Material for Microreaction Technology", IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, USA, in: *Topical Conference Proceedings*, 2000, 48-54.
- [24] Vesper, G.; Friedrich, G.; Freygang, M.; Zengerle, C., "A Modular Microreactor Design for High-Temperature Catalytic Oxidation Reactions", IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt, in: Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology: Industrial Prospects*, Springer, Berlin, 2000, 674-686.
- [25] Löwe, H.; Ehrfeld, W.; Gebauer, K.; Golbig, K.; Hausner, O.; Haverkamp, V.; Hessel, V.; Richter, T., "Microreactor Concepts for Heterogeneous Gas Phase Reactions", IMRET 2, March 9-12, 1998, New Orleans, USA, in: *Process Miniaturization, Topical Conference Preprints*, AIChE, 1998, 63-74.
- [26] Rodemerck, U.; Ignaszewski, P.; Lucas, M.; Claus, P.; Baerns, M., "Parallel Synthesis and Testing of Heterogeneous Catalysts", IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt, in: Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology: Industrial Prospects*, Springer, Berlin, 2000, 287-293.

- [27] Allen, W. L.; Irving, P. M.; Thompson, W. J., "Microreactor Systems for Hydrogen Generation and Oxidative Coupling of Methane", IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, USA, in: Topical Conference Proceedings, 2000, 351-357.
- [28] Knitter, R.; Günther, E., "Entwicklung eines keramischen Mikrowärmetauschers", Werkstoffwoche '96, 28.-31. Mai 1996, Stuttgart, in: H. Schmidt, R. F. Singer (Ed.) Proc. Symposium 9, Neue Werkstoffkonzepte, DGM-Informationsgesellschaft, Frankfurt, 1997, 221-226.
- [29] Martin, P. M.; Matson, D. W.; Bennett, W. D.; Stewart, D. C.; Bonham, C. C., "Laminated Ceramic Microfluidic Components for Microreactor Applications", IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, USA, in: Topical Conference Proceedings, 2000, 410-415.
- [30] Knitter, R.; Bauer, W.; Fechler, C.; Ritzhaupt-Kleissl, H.-J.; Haußelt, J., "Ceramics in Microreaction Technology: Materials and Processing", IMRET 2, March 9-12, 1998, New Orleans, USA, in: Process Miniaturization, Topical Conference Preprints, AIChE, 1998, 164-168.
- [31] Fichtner, M.; Benzinger, W.; Haas-Santo, K.; Wunsch, R.; Schubert, K., "Functional Coatings for Microstructure Reactors and Heat Exchangers", IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt, in: Ehrfeld, W. (Ed.) Microreaction Technology: Industrial Prospects, Springer, Berlin, 2000, 90-101.
- [32] Bauer, W.; Knitter, R., "Formgebung keramischer Mikrokomponenten", Galvanotechnik 90 (1999) 11, 3122-3130.
- [33] Zum Gahr, K.-H.; Knitter, R.; Ruprecht, R.; Seeman, K.; Aktaa, J.; Brocks, W.; Buchkremer, H. P.; Gerling, R.; Grünberg, P.; Peters, M.; Reimers, W., "Development of Materials and Processes for High-Performance Microtechnology Components", EUROMAT 99, 27.-30. Sept. 1999, München, in: K. Grassie et al. (Eds.) Functional Materials, EUROMAT - Vol 13, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 467-472.
- [34] Zum Gahr, K.-H.; Knitter, R.; Ruprecht, R.; Seeman, K., "Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile", in: 4. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik, 30./31. März 2000, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6423 (2000) 45-50.
- [35] Hutchings, G. J.; Scurrall, M. S., "Studies of the Mechanism of the Oxidative Coupling of Methane Using Oxide Catalysts" in: Methane Conversion by Oxidative Processes, E. E. Wolf (Hrsg.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, S. 200-258.
- [36] Baerns, M.; Buyevskaya, O., "Simple Chemical Processes Based on Low Molecular-Mass Alkanes as Chemical Feedstocks", Catalysis Today 45 (1998) 13-22.
- [37] Cavani, F.; Trifirò, F., "Selective Oxidation of Light Alkanes: Interaction between the Catalyst and the Gas Phase on Different Classes of Catalytic Materials", Catalysis Today 51 (1999) 561-580.
- [38] Coronas, J.; Santamaría, J., "Catalytic Reactors Based on Porous Ceramic Membranes", Catalysis Today 51 (1999) 377-389.
- [39] Zeng, Y.; Lin, Y. S., "Oxygen Permeation and Oxidative Coupling of Methane in Yttria Doped Bismuth Oxide Membrane Reactor", Journal of Catalysis 193 (2000) 58-64.
- [40] Knitter, R.; Göhring, D.; Bram, M.; Mechnich, P.; Broucek, R., "Ceramic Microreactor for High-Temperature Reactions", IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, USA, in: Topical Conference Proceedings, 2000, 455-460.
- [41] Steiner, H.; Heck, M.; Knitter, R., "Betrachtungen zur Auslegung des keramischen Kompaktreaktors", dieser Tagungsband.
- [42] Winter, V.; Knitter, R., "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN as a Material for Micro Heaters", MicroMat, April 16-18, 1997, Berlin, Proc. Micro Materials, ddp Goldenbogen, Dresden, 1997, 1015-1017.
- [43] Knitter, R.; Bauer, W.; Linner-Krcmar, B.; Hansjosten, E., "Rapid Manufacturing of Ceramic Microcomponents", EUROMAT 99, 27.-30. Sept. 1999, München, in: G. Müller (Ed.) Ceramics - Processing, Reliability, Tribology and Wear, EUROMAT - Vol 12, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 75-80.
- [44] Knitter, R.; Göhring, D.; Ritzhaupt-Kleissl, H.-J.; Haußelt, J., "Schnelle Fertigung mikrostrukturierter Keramikbauteile", Keram. Z. 51 (1999) 12, 1064-1069.
- [45] Göhring, D.; Knitter, R., "Rapid Manufacturing keramischer Kompaktreaktoren", dieser Tagungsband.
- [46] Winter, V.; Lurk, R., "Vollkeramische Heizelemente", dieser Tagungsband.



# Betrachtungen zur Auslegung des keramischen Kompaktreaktors

Helmuth Steiner, Monika Heck, Regina Knitter

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung III

## Zusammenfassung

Zur Entwicklung des keramischen Kompaktreaktors wurden begleitend einige Auslegungsrechnungen zur Abschätzung des Aufheizverhaltens und der dadurch bedingten thermomechanischen Spannungen durchgeführt. Bei hinlänglicher Isolierung des Reaktors kann dieser mit einem integrierten Heizer mit einer Heizleistung von 80 W in ca. 18 Minuten auf eine Betriebstemperatur von 1000°C gebracht werden. Die Temperaturunterschiede über den Reaktor betragen dabei nur ca. 20 K, so dass entsprechend geringe Spannungen auftreten. Während der Durchführung der Modellreaktion ist ein kontinuierliches Heizen erforderlich, da die berechnete Verlustleistung deutlich höher ist als der Leistungsgewinn durch chemische Umsetzung ( $\chi^{\text{chem}} < 1$  W) bei einem angenommenen Umsatz von 20 % des Methan. Die Berechnung der Verweilzeit der Gase in der Reaktionszone ergab bei 1000°C eine Zeit zwischen 0,1 und 0,5 Sekunden, wenn der Volumenstrom der Gase zwischen 5 und 25 ml pro Minute variiert wird. Unter diesen Bedingungen ist der Druckverlust immer kleiner als 34 Pa.

## 1. Einleitung

Im Rahmen des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes *Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbau- teile* (MALVE) wurde für die Erprobung des Kompaktreaktorsystems die oxidative Methan- Kopplung als Modellreaktion ausgewählt [1]. Nach Vorheizen der Eduktgase verläuft die Umsetzung von Methan zu Ethen im Temperaturbereich zwischen 700 und 1000°C stark exotherm und konkurriert mit einer Reihe von Nebenreaktionen. Entwicklungsbegleitend erfolgten einige numerische Abschätzungen. Diese betrafen zum einen die Aufheizung des Reaktors auf Betriebstemperaturen und die daraus resultierenden thermomechanischen Spannungen, sowie die Temperatureffekte, die durch die exotherme Reaktion hervorgerufen werden. Zum anderen wurden der Druckverlust und die Verweilzeit der Gase in der Reaktionszone berechnet.

Da einerseits zu Beginn der Arbeiten das genaue Design noch nicht endgültig feststand und andererseits die komplexe Reaktionskinetik nicht vollständig berücksichtigt werden kann, mussten bei den Berechnungen teilweise vereinfachende Annahmen gemacht werden.

## 2. Die Aufheizung des isolierten keramischen Kompaktreaktors

Der keramische Kompaktreaktor muss elektrisch vorgeheizt werden, um die für die Methan- kop-

plung optimale Betriebstemperatur zu erreichen. Um die dazu notwendige Vorheizzeit zu berechnen, wurde ein einfaches Modell entwickelt. Dieses beruht auf der Anwendung eines Wärmebilanzverfahrens für den isolierten keramischen Kompaktreaktor. Hierbei wurde das Design des Reaktormodells A mit einem integrierten Heizer zugrunde gelegt.

### 2.1 Temperaturberechnung

Angesichts der ziemlich komplizierten Geometrie des keramischen Kompaktreaktors würde eine strenge Lösung der Wärmeleistungsgleichung einen recht großen Aufwand erfordern und ließe sich nur mit Hilfe eines FE-Codes bewerkstelligen. Um dies zu vermeiden, wurde die mittlere Temperatur des Kompaktreaktors mit Hilfe einer Wärmebilanzgleichung berechnet. Wie man später sehen wird, sind die Temperaturunterschiede über den Kompaktreaktor nicht sehr groß und man hat durch dieses Verfahren keinen großen Verlust an Genauigkeit.

Die zeitliche Entwicklung der mittleren Temperatur  $T^{\text{av}}$  des Kompaktreaktors lässt sich mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnen:

$$m^K \cdot C_p(T^{\text{av}}) \cdot \frac{dT^{\text{av}}}{dt} = q^{\text{heat}} - q^{\text{loss}} \quad (1)$$

$m^K$  = Masse des Kompaktreaktors  
 $C_p(T^{\text{av}})$  = mittlere spezifische Wärme des K.R.

$q^{\text{heat}}$  = Leistung eines integrierten Heizers  
 $q^{\text{loss}}$  = Verlustleistung

Die Schwierigkeit bei der Lösung von Gleichung (1) besteht in der Berechnung der Verlustleistung  $q^{\text{loss}}$ . Folgender Ansatz wird dafür gemacht:

$$q^{\text{loss}} = F^{\text{surf}} \cdot h^{\text{loss}} \cdot (T^{\text{av}} - T^{\text{umg}}). \quad (2)$$

$F^{\text{surf}}$  = Oberfläche des Kompaktreaktors  
 $h^{\text{loss}}$  = Wärmeübergangskoeffizient  
 $T^{\text{umg}}$  = Umgebungstemperatur

In Gleichung (2) müsste eigentlich anstatt  $T^{\text{av}}$  die Oberflächentemperatur  $T^{\text{surf}}$  genommen werden. Wie man aber später noch sieht, sind die Unterschiede zwischen  $T^{\text{av}}$  und  $T^{\text{surf}}$  nicht sehr groß, so dass man keinen großen Verlust an Genauigkeit hat.

Für die Wärmedurchgangszahl  $h^{\text{loss}}$  wird der folgende Ansatz gemacht (Reihenschaltung von Wärmewiderständen):

$$\frac{1}{h^{\text{loss}}} = \frac{1}{\lambda^{\text{iso}} / d^{\text{iso}}} + \frac{1}{h^{\text{air}} \cdot \frac{F^{\text{iso}}}{F^{\text{surf}}}}. \quad (3)$$

$\lambda^{\text{iso}}$  = Wärmeleitfähigkeit des Isoliermaterials um den K. R.  
 $d^{\text{iso}}$  = Dicke der Isolierschicht  
 $F^{\text{iso}}$  = Oberfläche der Isolierung  
 $h^{\text{air}}$  = Wärmeübergangszahl von der Isolierung an die Umgebungsluft

Das Hauptproblem liegt in der Berechnung von  $h^{\text{air}}$ . Die Isolierung kann ihre Wärme an die Umgebung über Wärmestrahlung und über Konvektion abgeben, wobei der letztere Beitrag deutlich überwiegen sollte.

Bei Naturkonvektion wird die Nusselt-Zahl im wesentlichen durch die Grashof-Zahl bestimmt. Diese wird wie folgt berechnet:

$$Gr = \frac{g \ell^3 \Delta\rho}{\rho \cdot \nu^2}. \quad (4)$$

$\ell$  = charakteristische Länge  
 $g$  = Erdbeschleunigung  
 $\rho$  = spezifische Dichte  
 $\nu$  = kinematische Zähigkeit  
 $\Delta\rho$  = Dichteunterschied

Für eine Temperaturdifferenz von 50°C wurde mit Hilfe der Stoffdaten von Luft eine Grashof-Zahl von ca.  $3 \cdot 10^4$  berechnet.

In [2] ist für eine senkrechte Platte die folgende Korrelation angegeben:

$$Nu = 0,55 \cdot (Gr \cdot Pr)^{1/4}. \quad (5)$$

Für eine Prandl-Zahl von 0,7 erhält man aus (5) eine Nusselt-Zahl von ca. 6. Damit ergibt sich eine Wärmedurchgangszahl von ca.  $9 \cdot 10^{-4}$  W/cmK.

Die Isolierung hat neben senkrechten Seitenflächen auch waagrechte, und für diese Seiten dürften die Wärmeübergangszahlen deutlich kleiner sein. Es ist also im Moment nicht möglich, der Wärmeübergangszahl  $h^{\text{air}}$  einen bestimmten Wert zuzuweisen. Man kommt nicht umhin, Sensibilitätsstudien zu machen. Dazu wurde eine untere und obere Schranke für  $h^{\text{air}}$  angenommen und zwar  $1 \cdot 10^{-4}$  W/cm<sup>2</sup>K und  $10 \cdot 10^{-4}$  W/cm<sup>2</sup>K und dafür der Temperaturverlauf von  $T^{\text{av}}$  berechnet. Sobald experimentelle Werte für die Aufheizung des Kompaktreaktors vorliegen, können mit Hilfe von Modellberechnungen "experimentelle" Werte von  $h^{\text{air}}$  ermittelt werden.

Zur Abschätzung der Wärmespannungen im Kompaktreaktor braucht man die Temperaturgradienten. Dazu wird folgender Ansatz für die Temperaturverteilung gemacht:

$$T = a + bx^2 + cy^2 + dz^2. \quad (6)$$

Strenggenommen ist dies keine Lösung der Wärmeleistungsgleichung. Die Koeffizienten werden aber so bestimmt, dass zu jedem Zeitpunkt  $t$  die Wärmebilanz erfüllt ist. Dies ist ein ähnliches Verfahren wie in der FE-Technik, wo die Lösungen auch durch einfache Polynome approximiert werden.

Die Koeffizienten a, b, c und d werden nun über die folgenden Beziehungen bestimmt:

$$T^{\text{av}} = \frac{1}{V^K} \iiint T(x,y,z) dV, \quad (7)$$

$$-\lambda^K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=\pm x_m} = j^{\text{loss}}, \quad (8)$$

$$-\lambda^K \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=\pm y_m} = j^{\text{loss}}, \quad (9)$$

$$-\lambda^K \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=\pm z_m} = j^{\text{loss}}. \quad (10)$$

$V^K$  = Volumen des keramischen Kompaktreaktors ( $V^K = 8 x_m \cdot y_m \cdot z_m$ )  
 $\lambda^K$  = Wärmeleitfähigkeit

$$j^{\text{loss}} = q^{\text{loss}} / F^{\text{surf}}. \quad (11)$$

Damit ergibt sich dann:

$$a = T_{\text{max}} = T^{\text{av}} + \frac{1}{6} \frac{j^{\text{loss}}}{\lambda^K} (x_m + y_m + z_m), \quad (12)$$

$$b = \frac{-j^{\text{loss}}}{2\lambda^K \cdot x_m}, \quad (13)$$

$$c = \frac{-j^{\text{loss}}}{2\lambda^K \cdot y_m}, \quad (14)$$

$$d = \frac{-j^{\text{loss}}}{2\lambda^K \cdot z_m}. \quad (15)$$

Damit können z. B. die Temperaturen auf den oberen und unteren Seitenflächen berechnet werden:

$$T^0(x, y) = T^u(x, y) = a - \frac{j^{\text{loss}}}{2\lambda^K} \cdot \left( z_m + \frac{x^2}{x_m} + \frac{y^2}{y_m} \right) \quad (16)$$

und auch die Temperaturen in den Eckpunkten  $(x_m, y_m, z_m)$

$$T^{\text{cor}}(x_m, y_m, z_m) = a - \frac{j^{\text{loss}}}{2\lambda^K} (x_m + y_m + z_m). \quad (17)$$

## 2.2 Spannungsberechnung

In [3] ist eine Lösung für die Wärmespannungen einer ebenen Platte angegeben, für den Fall, dass die Temperaturverteilung nur von der Koordinate  $z$  senkrecht zur Plattenebene abhängt. Diese lautet wie folgt:

$$\sigma_x = \sigma_y = -\frac{\alpha^K \cdot E^K \nu T}{(1-\nu^K)} + \frac{\alpha^K \cdot E^K}{(1-\nu^K)} \int_{-z_m}^{z_m} T dz, \quad (18)$$

$$\sigma_z = 0.$$

Dabei wurden der Einfachheit halber gemittelte Werte für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha^K$  und den E-Modul  $E^K$  angenommen.

Im vorliegenden Fall hat man Temperaturgradienten in allen 3 Raumrichtungen, so dass also die Lösung (18) noch entsprechend verallgemeinert werden muss. Dazu wird das Superpositionsprinzip verwendet, also jede der 3 Raumrichtungen separat betrachtet und dann die Superposition der 3 Lösungen gebildet. Damit erhält man:

$$\sigma_z = -\frac{2\alpha^K \cdot E^K \cdot T}{1-\nu^K} + \frac{\alpha^K \cdot E^K}{2y_m(1-\nu^K)} \int_{-y_m}^{y_m} T dy + \frac{\alpha^K \cdot E^K}{(1-\nu^K) \cdot 2x_m} \int_{-x_m}^{x_m} T dx, \quad (19)$$

$$\sigma_x = -\frac{2\alpha^K \cdot E^K \cdot T}{1-\nu^K} + \frac{\alpha^K \cdot E^K}{(1-\nu^K) \cdot 2y_m} \int_{-y_m}^{y_m} T dy + \frac{\alpha^K \cdot E^K}{(1-\nu^K) \cdot 2z_m} \int_{-z_m}^{z_m} T dz, \quad (20)$$

$$\sigma_y = -\frac{2\alpha^K \cdot E^K \cdot T}{1-\nu^K} + \frac{\alpha^K \cdot E^K}{(1-\nu^K) \cdot 2x_m} \int_{-x_m}^{x_m} T dx + \frac{\alpha^K \cdot E^K}{(1-\nu^K) \cdot 2z_m} \int_{-z_m}^{z_m} T dz. \quad (21)$$

Die Lösung (18) gilt nicht in der Nähe des Plattenrandes. Entsprechendes gilt natürlich auch für die verallgemeinerte Lösung (19) bis (21). Ebenfalls sind die Normalspannungen an der Oberfläche des Quaders nicht identisch gleich Null, wohl aber die Normalkräfte:

$$\iint \sigma_N dF = 0. \quad (22)$$

Zum Beispiel gilt für  $z = \pm z_m$ :

$$\sigma_z = \frac{\alpha^K \cdot E^K}{1-\nu^K} \left[ b \left( \frac{1}{3} x_m^2 - x^2 \right) + c \left( \frac{1}{3} y_m^2 - y^2 \right) \right]. \quad (23)$$

Man kann leicht zeigen, dass

$$\int_{-x_m}^{x_m} \int_{-y_m}^{y_m} \sigma_z(x, y, z_m) dx dy = 0. \quad (24)$$

Durch Auswerten der Integrale in (19) bis (21) lassen sich die Spannungen leicht berechnen, z.B. für  $x = 0, y = 0, z = \pm z_m$ :

$$\sigma_x^{\text{o,u}} = \frac{\alpha^K \cdot E^K}{1-\nu^K} \left[ -\frac{5}{3} dz_m^2 + \frac{1}{3} c y_m^2 \right], \quad (25)$$

$$\sigma_y^{\text{o,u}} = \frac{\alpha^K \cdot E^K}{1-\nu^K} \left[ -\frac{5}{3} dz_m^2 + \frac{1}{3} b x_m^2 \right] \quad (26)$$

oder für  $x = 0, y = 0, z = 0$ :

$$\sigma_x^c = \frac{\alpha^K \cdot E^K}{1-\nu^K} \left[ \frac{1}{3} dz_m^2 + \frac{1}{3} c y_m^2 \right], \quad (27)$$

$$\sigma_y^c = \frac{\alpha^K \cdot E^K}{1-\nu^K} \left[ \frac{1}{3} dz_m^2 + \frac{1}{3} b x_m^2 \right], \quad (28)$$

$$\sigma_z^c = \frac{\alpha^K \cdot E^K}{1-\nu^K} \left[ \frac{1}{3} b x_m^2 + \frac{1}{3} c y_m^2 \right]. \quad (29)$$

Wie zu erwarten war, hängen die Spannungen im wesentlichen nur von den Temperaturgradienten ab und nicht von der absoluten Höhe der Temperatur. Ebenfalls kann man aus (27) bis (29) ersehen, dass im Innern des Körpers Druckspannungen vorliegen und aus (25) und (26) im äußeren Teil im wesentlichen Zugspannungen.

### 2.3 Rechenergebnisse

Die für die Rechnungen verwendeten Eingabe- und Materialdaten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Abbildungen 1-4 zu finden.

Für  $h^{air} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2\text{K}$  wird die  $1000^\circ\text{C}$ -Grenze nach knapp 1100 Sekunden Aufheizzeit erreicht (s. Abb. 1). Die Verlustleistung nimmt mit steigender Temperatur stetig zu und erreicht bei 1100 s einen Wert von ca. 14 W. Nachdem also die Betriebstemperatur des Reaktors erreicht ist, kann die Heizung nicht völlig ausgeschaltet werden, sondern die Verluste müssen laufend ausgeglichen werden. Durch Messung der Leistung, die zur Aufrechterhaltung des stationären Temperaturgleichgewichts erforderlich ist, kann das Modell überprüft werden. Bei Annäherung an die Betriebstemperatur muss die Heizleistung reduziert werden, um ein Überspringen der Temperatur zu vermeiden.

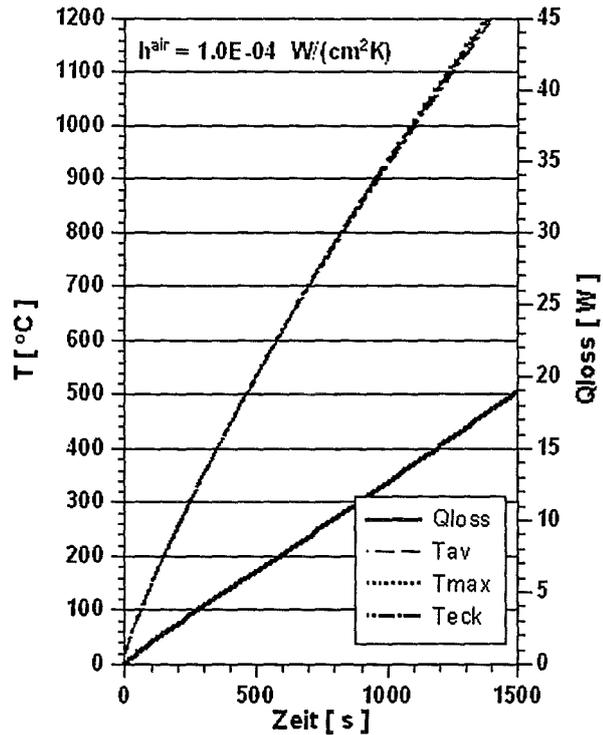


Tabelle 1: Eingabedaten für Rechnungen

Symbol	Einheit	Wert
$m^K$	g	73
$q^{heat}$	W	80
$T^{umg}$	$^\circ\text{C}$	20
$F^{surf}$	$\text{cm}^2$	58,6
$F^{iso}$	$\text{cm}^2$	205
$d^{iso}$	cm	1
$x_m$	cm	3,4
$y_m$	cm	1,28
$z_m$	cm	0,64
$h^{air}$	$\text{W/cm}^2\text{K}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-4}$
$v^K$	-	0,22

Tabelle 2: Verwendete Materialkorrelationen

$C_p^{Al_2O_3}$	$= 0,65 + 0,028 \sqrt{T} - 0,28 \cdot 10^{-3} T$
$\lambda^{Al_2O_3}$	$= 1 / (2,778 + 1,389 \cdot 10^{-2} \cdot T)$
$\alpha^{Al_2O_3}$	$= 5,24 \cdot 10^{-6} + 0,69 \cdot 10^{-8} \cdot T$
$E^{Al_2O_3}$	$= 3,92 \cdot 10^5 - 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot T$
$\lambda^{isol}$	$= 5 \cdot 10^{-4} - 0,283 \cdot 10^{-6} \cdot T + 0,158 \cdot 10^{-8} T^2$
$C_p$	in $\text{J/g} \cdot \text{K}$
$\lambda$	in $\text{W/cmK}$
$\alpha$	in $1/\text{K}$
$E$	in $\text{MPa}$
$T$	in $^\circ\text{C}$

Abb. 1: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen und der Verlustleistung für  $h^{air} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2\text{K}$ .

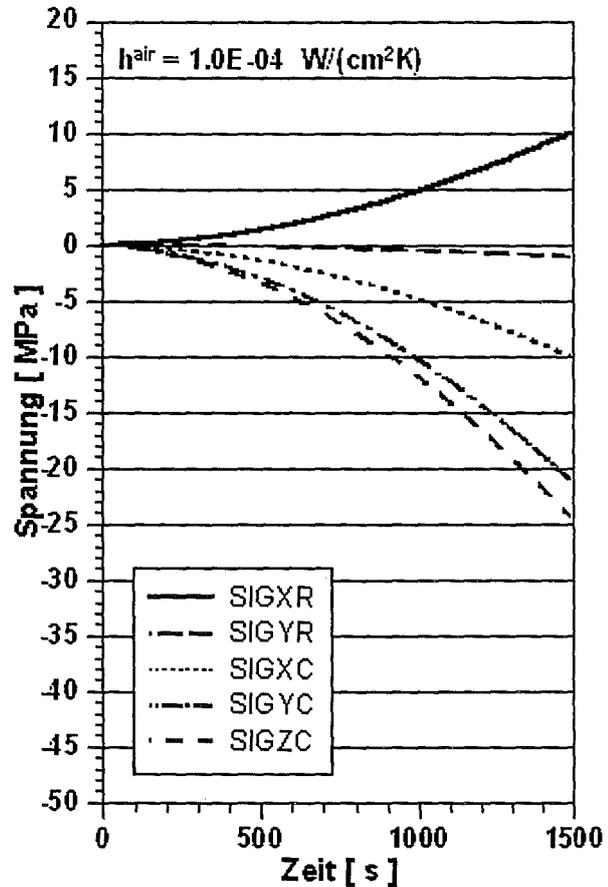


Abb. 2: Zeitlicher Verlauf der Spannungen für  $h^{air} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2\text{K}$ .

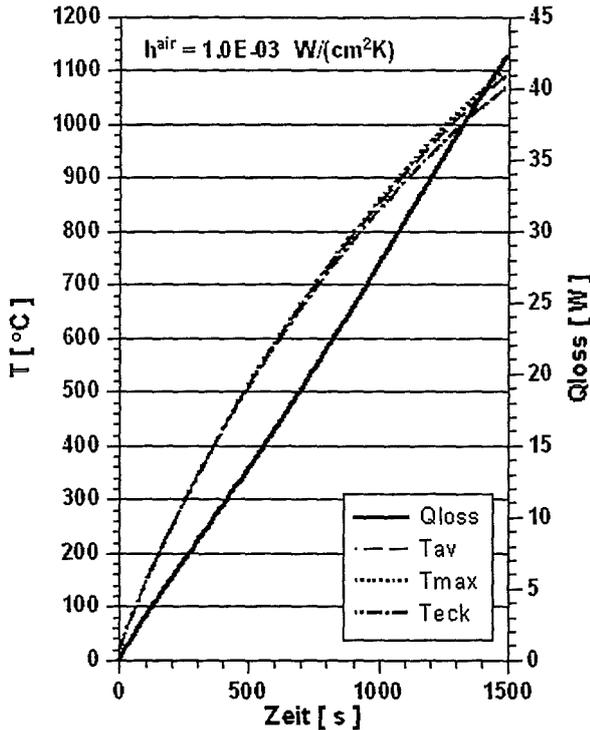


Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen und der Verlustleistung für  $h^{\text{air}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2\text{K}$ .

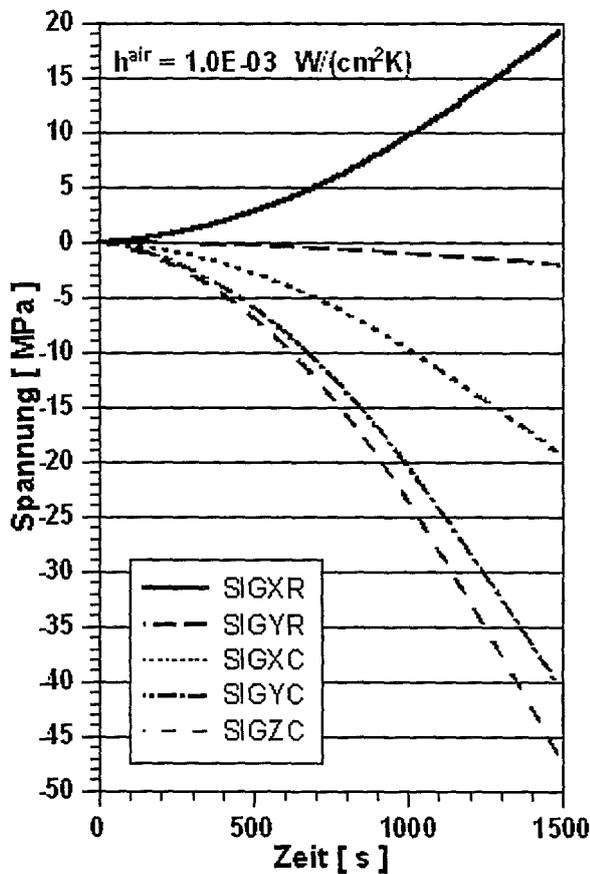


Abb. 4: Zeitlicher Verlauf der Spannungen für  $h^{\text{air}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2\text{K}$ .

Die Temperaturunterschiede über den Kompaktreaktor sind gering, sie liegen in der Größenordnung von 20 K. Entsprechend gering sind die Spannungen und zwar treten Druckspannungen von ca. 5-15 MPa im Zentrum des Reaktors und Zugspannungen von ca. 5 MPa in der Mitte der Ober- und Unterseite auf. In den Ecken und Kanten hat man aber beträchtliche Spannungsüberhöhungen, die von dem einfachen Modell nicht berechnet werden können. Andererseits sind im Modell keine Kriechverformungen berücksichtigt. Bei höheren Temperaturen können diese aber schon zu einem Spannungsabbau führen.

Für  $h^{\text{air}} = 10 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2\text{K}$  wird die Verlustleistung schon recht beachtlich (knapp 40 W). Entsprechend größer sind die Temperaturunterschiede und die Wärmespannungen.

Aus der gemessenen Aufheizkurve und der gemessenen Verlustleistung sollte sich ein experimenteller Wert von  $h^{\text{air}}$  ermitteln lassen. Sollte dieser tatsächlich im Bereich von  $10^{-3} \text{ W/cm}^2\text{K}$  liegen, dann müsste man überlegen, ob man nicht die Isolierschicht verstärkt.

### 3. Die Aufheizung des Fluids in der Reaktionszone des keramischen Kompaktreaktors

Im Zuge der Arbeiten zur Auslegung des keramischen Kompaktreaktors wurde das Problem der Aufheizung des Fluids in der Reaktionszone am Beispiel des Reaktormodells A behandelt. Die Aufheizung des Fluids hängt hier unter anderem von der Höhe des Methanumsatzes ab, eine Größe, die durch die Experimente erst ermittelt und optimiert werden muss.

Falls chemische Prozesse im Fluid stattfinden, wie wir sie für den Katalysatorbereich erwarten, dann berechnet sich die Aufheizung unter stationären Bedingungen gemäß der folgenden Gleichung:

$$\dot{m}_p^f \frac{\partial T^f}{\partial z} - F \lambda^f \frac{\partial^2 T^f}{\partial z^2} = P^{\text{Kat}} + H^{\text{chem}} \frac{d\dot{m}_{\text{CH}_4}}{dz} \quad (30)$$

- $\dot{m}$  = tot. Massendurchsatz
- $c_p^f$  = spezifische Wärme des Fluids
- $F$  = Strömungsquerschnitt
- $T^f$  = Temperatur des Fluids
- $z$  = axiale Koordinate
- $P^{\text{Kat}}$  = an den Katalysator übertragene Wärmeleistung
- $\lambda^f$  = Wärmeleitfähigkeit des Fluids
- $H^{\text{chem}}$  = Reaktionsenthalpie pro g umgesetztes  $\text{CH}_4$
- $\dot{m}_{\text{CH}_4}$  = Methandurchsatz

Das 2. Glied auf der linken Seite von Gleichung (30) berücksichtigt axiale Wärmeleitung im Fluid. Wegen der teilweise sehr hohen axialen Temperaturgradienten, die in einem keramischen Kompaktreaktor auftreten können, kann diese i.a. nicht vernachlässigt werden.

Die an den Katalysator übertragene Wärmeleistung  $P^{Kat}$  berechnet sich wie folgt:

$$P^{Kat} = u h (T^{Kat} - T^f). \quad (31)$$

$u$  = Umfang aller Strömungskanäle im Katalysator

$h$  = Wärmeübergangszahl vom Fluid zum Katalysator

$T^{Kat}$  = Katalysatortemperatur

Die Wärmedurchgangszahl  $h$  lässt sich über die Nusselt-Zahl ermitteln:

$$h = \frac{Nu^f \cdot \lambda^f}{D_h}. \quad (32)$$

$Nu^f$  = Nusselt-Zahl des Fluids

$D_h$  = hydraulischer Durchmesser der Strömungskanäle

In [4] ist für laminare Strömung die folgende Korrelation für die Nusselt-Zahl in Mikrokanälen angegeben:

$$Nu = 0,1165 \left( \frac{D_h}{Wc} \right)^{0,81} \left( \frac{H}{W} \right)^{-0,79} Re^{0,62} Pr^{1/3}. \quad (33)$$

$Re$  = Reynolds-Zahl

$Pr$  = Prandl-Zahl

$H$  = Kanalhöhe

$W$  = Kanalbreite

$Wc$  = Abstände der Kanalmittelpunkte

$$z = \frac{\min(H, W)}{\max(H, W)} \quad (34)$$

Die Größen  $Re$  und  $Pr$  berechnen sich wie folgt:

$$Re = \frac{\rho^f \cdot v^f \cdot D_h}{\eta^f}, \quad (35)$$

$$Pr = \frac{\eta^f \cdot c_p^f}{\lambda^f}. \quad (36)$$

$\rho^f$  = Spez. Dichte des Fluids

$v^f$  = Strömungsgeschwindigkeit

$\eta^f$  = Zähigkeit des Fluids

Wegen der großen Unkenntnis über den Ablauf und Umfang der chemischen Reaktionen im Katalysator scheint es im Moment wenig sinnvoll, eine umfassende Lösung von Gleichung (30) anzustreben. Fürs erste scheint es deshalb besser, Abschätzungen über die Temperaturerhö-

hung des Fluids zu gewinnen. Dazu müssen einige Annahmen gemacht werden. Als erstes wird angenommen, dass sich die Temperatur des Katalysators nicht erhöht. Da die Enthalpie des Fluids sehr klein ist im Vergleich zu der des Keramikkörpers, scheint dies gerechtfertigt. Weiterhin wird angenommen, dass

$$\frac{d\dot{m}_{CH_4}}{dz}$$

über die ganze Katalysatorlänge konstant ist. Für die Abschätzungen wird der gesamte Methanumsatz als Parameter vorgegeben:

$$\frac{d\dot{m}_{CH_4}}{dz} = \dot{m}_{CH_4} \cdot \frac{X_u}{L}. \quad (37)$$

$X_u$  = Anteil des umgesetzten Methans  
 $0 \leq X_u \leq 1$

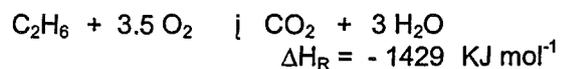
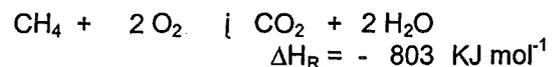
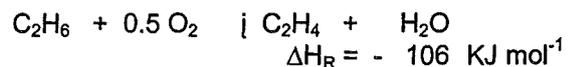
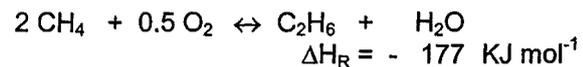
$L$  = Katalysatorlänge

Desweiteren wird der Beitrag der axialen Wärmeleitung im Fluid vernachlässigt. Dann ergibt sich aus Gleichung (30) die folgende Abschätzung für die Aufheizung des Fluids  $\Delta T$ :

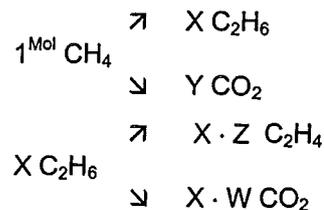
$$\dot{m}_{CH_4} \frac{\Delta T}{L} + \frac{1}{2} \Delta T \cdot h \cdot u = H^{chem} \dot{m}_{CH_4} \cdot \frac{X_u}{L}. \quad (38)$$

Der Faktor  $1/2$  im 2. Term auf der linken Seite ergibt sich aus der Mittelung der Wärmeübertragung an den Katalysator.

Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie wird auf das in [5] angegebene Reaktionsschema beschränkt:



Die Produkte sollen sich wie folgt aufteilen:



Damit gilt:

$$H^{\text{chem}} = \frac{2 \cdot 177}{32} X + \frac{803}{16} Y + \frac{106}{32} X \cdot Z + \frac{1429}{32} X \cdot W \quad (39)$$

Nach den in [5] angegebenen Ergebnissen sind die folgenden Werte vernünftig:

$$\begin{aligned} X &= 0,9 & Y &= 0,2 \\ Z &= 0,35 & W &= 0,1 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich dann

$$H^{\text{chem}} = 20,3 \frac{\text{kJ}}{\text{g}_{\text{CH}_4}} \quad (40)$$

Zur Berechnung der Wärmedurchgangszahlen wurden die Stoffwerte für eine Temperatur von 1273 K genommen. Mit Hilfe der Korrelation (33) ergibt sich damit eine Nusselt-Zahl von 0,045 für laminare Strömung. Alle für die Berechnung verwendeten Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Daten für die Berechnung der Wärmeübergangszahlen

Symbol	Einheit	Wert
$\dot{m}$	g/s	$0,22 \cdot 10^{-3}$
$\dot{m}_{\text{CH}_4}$	g/s	$0,05 \cdot 10^{-3}$
$W_C$	cm	0,1000
$W$	cm	0,0500
$H$	cm	0,0500
$D_h$	cm	0,0500
$v$	cm/s	22,3
$\lambda^f$	W/cm K	$0,11 \cdot 10^{-2}$
$C_p^f$	J/g · K	2,155
$\eta^f$	Poise	$0,359 \cdot 10^{-3}$
$\rho^f$	g/cm <sup>3</sup>	$2,54 \cdot 10^{-4}$
Re	-	0,68
Pr	-	0,69
$Nu^{\text{lam}}$	-	0,045
$h^{\text{lam}}$	W/cm <sup>2</sup> K	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Mit den so ermittelten Werten für die Wärmedurchgangszahl ergibt sich dann gemäß (38) für die laminare Strömung eine Aufheizung von:

$$\Delta T^{\text{lam}} = 226 \cdot X_u \quad (41)$$

Falls 20 % des Methans umgesetzt wird, muss mit einer Aufheizung von 45 K in der Reaktionszone gerechnet werden.

Die Wärmedurchgangszahlen sind übrigens um mehr als einen Faktor 10 kleiner als die Werte aus den Formeln für Makrokanäle.

#### 4. Druckverlust und Verweilzeit in der Reaktionszone des keramischen Kompaktreaktors

Für das Reaktormodell B wurde die Verweilzeit der Gase und der Druckverlust in der Reaktionszone für den vorgesehenen Betriebstemperaturbereich abgeschätzt. Die Berechnungen folgen dabei denen in [6]. Die 21 mm lange Reaktionszone besteht im Modell B aus 2x16 quadratischen Mikrokanälen mit einer Kantenlänge von 500 µm. Der Druckverlust  $\Delta p$  in einem Mikrokanal ist definiert als

$$\Delta p_M = \frac{\lambda_M \cdot \rho_{\text{RTP}} \cdot u_M^2 \cdot l_M}{2 \cdot d_h} \quad (42)$$

- $\lambda_M$  = Verlustfaktor für einen Mikrokanal
- $\rho_{\text{RTP}}$  = Dichte des Fluids bei RTP (Reaktionsbedingungen)
- $u_M$  = mittlere Geschwindigkeit im Mikrokanal
- $l_M$  = Länge des Mikrokanals
- $d_h$  = hydraulischer Kanaldurchmesser der Mikrokanäle

Weiterhin gilt

$$\lambda_M = \frac{56,92}{Re_M} \quad (43)$$

$$\text{mit } Re_M = \frac{u_M \cdot d_h}{\nu_{\text{RTP}}} \quad (44)$$

- $\nu_{\text{RTP}}$  = kinematische Viskosität bei RTP
- $u_M$  = mittlere Geschwindigkeit im Mikrokanal

Für  $u_M$  gilt

$$u_M = \frac{\dot{V}_{\text{RTP}}}{A_F} = \frac{\dot{V}_{\text{RTP}}}{N_M \cdot d_h^2} \quad (45)$$

- $\dot{V}_{\text{RTP}}$  = Volumenstrom bei RTP
- $A_F$  = freie Querschnittsfläche
- $N_M$  = Kanalanzahl

Der Volumenstrom bei RTP ergibt sich aus dem Volumenstrom bei Standardbedingungen (STP) über:

$$\dot{V}_{\text{RTP}} = \dot{V}_{\text{STP}} \frac{p_{\text{STP}} T_R}{p_{\text{ges}} T_{\text{STP}}} \quad (46)$$

Durch Einsetzen von (43) - (45) ergibt sich mit

$$\eta_{\text{RTP}} = \nu_{\text{RTP}} \cdot \rho_{\text{RTP}} \quad (47)$$

$\eta_{\text{RTP}}$  = dynamische Viskosität bei RTP

letztlich aus (42) für den Druckverlust:

$$\Delta p_M = \frac{\dot{V}_{RTP} \cdot 56,92 \cdot \eta_{RTP} \cdot l_M}{2 \cdot N_M \cdot d_h^4} \quad (48)$$

Die Verweilzeit der Gase in der Reaktionszone  $t_R$  errechnet sich aus  $t_R = l_M/u_M$ . In Abbildung 5 ist die Verweilzeit des Gases und der Druckverlust für die Eduktgase Sauerstoff und Methan für 700 und 1000°C in Abhängigkeit vom Volumenstrom bei Standardbedingungen aufgetragen. Die dafür verwendeten Parameter sind Tabelle 4 zu entnehmen. Wird der Volumenstrom zwischen 0,3 und 1,5 l/h (entspr. 5 und 25 ml/min) variiert, so liegt die Verweilzeit zwischen 0,5 und 0,1 Sekunden, und der zu erwartende Druckverlust beträgt selbst bei reinem Sauerstoff bei 1000°C weniger als 34 Pa.

Tabelle 4: Daten für die Berechnung des Druckverlustes und der Verweilzeit.

Symbol	Einheit	Wert	
T	K	973	1273
$N_M$	-	32	
$d_h$	m	5 E-6	
$l_M$	m	21 E-3	
$\eta_{RTP} (O_2)$	Ns/m <sup>2</sup>	46,5·10 <sup>-6</sup>	55,9·10 <sup>-6</sup>
$\eta_{RTP} (CH_4)$		24,9·10 <sup>-6</sup>	25,6·10 <sup>-6</sup>

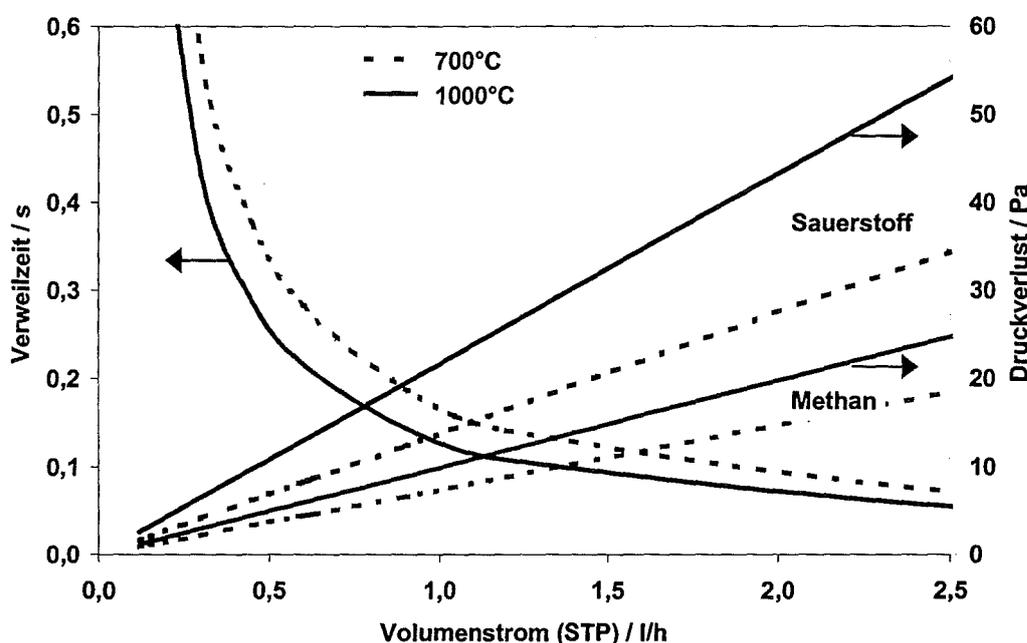


Abb. 5: Verweilzeit der Gase und Druckverlust für die Eduktgase in der Reaktionszone bei Betriebstemperaturen von 700 und 1000°C in Abhängigkeit vom Volumenstrom bei Standardbedingungen für das Reaktormodell B.

#### Literatur

- [1] Knitter, R., "Keramische Kompaktreaktoren für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik", dieser Tagungsband.
- [2] U. Grigull et al., "Die Grundgesetze der Wärmeübertragung", Springer Verlag, Berlin, 1965.
- [3] Timoshenko, S.P.; Goodier, J.M., "Theory of Elasticity", Mc Graw Hill, Tokyo, 1970.
- [4] Peng, X.F.; Petterson, G.P., "Convective heat transfer and flow friction for water flow in microchannel structures", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol 39 (1996) 2599-2608.
- [5] Behrenbeck, K., "Untersuchungen zu Kinetik der oxidativen Methankopplung an Li-dotiertem MgO", Dissertation Uni-Karlsruhe, 1990.
- [6] Wießmeier, G., "Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystemen für selektive, heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen", Shaker Verlag, Aachen, 1997.

# Rapid Manufacturing keramischer Kompaktreaktoren

Dieter Göhring, Regina Knitter

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung III

## Zusammenfassung

Keramische Mikroreaktoren sind aufgrund ihrer besonderen Materialeigenschaften, wie der hohen Temperaturbeständigkeit und der Resistenz gegenüber korrosiven Medien, in der Lage, Aufgaben zu übernehmen, die von metallischen oder polymeren Systemen nicht abgedeckt werden können. Allgemein scheidet jedoch der Einsatz keramischer Komponenten häufig an der kosten- und zeitaufwendigen Fertigung von Bauteilen mit Strukturdetails im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Eine vielversprechende Möglichkeit bietet ein Rapid Prototyping Verfahren, das durch Kombination von Stereolithographie und Niederdruckspritzgießen eine schnelle und präzise Herstellung keramischer Bauteile bis in den Mikrometerbereich erlaubt. Aufgrund seiner schnellen und flexiblen Formenfertigung bietet das Verfahren insbesondere in der Produktentwicklung Vorteile, ermöglicht aber auch die schnelle Herstellung keramischer Bauteile entweder als Funktionsmuster oder bis hin zur Vorserie.

## 1. Einleitung

Die Miniaturisierung technischer Produkte machte in den letzten Jahren große Fortschritte. Angestoßen von der rasanten Entwicklung auf dem Gebiet der Chiptechnologie weitet sich dieser Trend auf andere Gebiete aus. So haben, wenn man die Zahl der Veröffentlichungen betrachtet, die Arbeiten auf dem Gebiet der thermischen und chemischen Verfahrenstechnik unter Einsatz von Mikrostrukturkomponenten in den letzten Jahren stark zugenommen. Die Miniaturisierung von Reaktoren verspricht eine genauere und schnellere Temperaturregelung, kurze, definierte Verweilzeiten der Reaktanden sowie eine enorme Wärmeübertragungsleistung aufgrund des günstigen Oberflächen zu Volumenverhältnisses. Materialien, die in der Mikrotechnik Verwendung finden sind bis heute fast ausschließlich Silicium, Glas, Polymere und einige Metalle. Diese Materialien besitzen den Vorteil, dass hier bereits ein umfangreiches Know-how an Strukturierungstechniken vorliegt oder deren Mikroformgebung aus den makroskopischen Verfahren abgeleitet werden kann. Nicht oder nur wenig geeignet sind diese Materialien jedoch bei chemischen Reaktionen, die bei hohen Temperaturen oder unter Beteiligung korrosiver Reaktanden durchgeführt werden.

Neben den angesprochenen materialspezifischen Vorteilen besitzen Keramiken aber auch den Nachteil, dass bekannte Formgebungsverfahren, wie sie für andere Materialien zur Verfügung ste-

hen, aufgrund ihrer Materialeigenschaften, wie beispielsweise der hohen Härte oder des hohen Schmelzpunktes, nicht oder nicht wirtschaftlich auf Keramiken übertragen werden können. In den letzten Jahren wurden deshalb eine Reihe von Verfahren entwickelt oder bereits vorhandene Techniken den besonderen Anforderungen der  $\mu$ -Formgebung angepasst, um eine Strukturierung der Keramik bis in den Mikrometerbereich zu realisieren. Während einige Formgebungsverfahren, wie die Laserbearbeitung, das Erodierverfahren oder spezielle mikromechanische Verfahren, die Keramiken im gesinterten Zustand bearbeiten, erfolgt bei anderen Verfahren die Formgebung im grünen, ungesinterten Zustand durch Abformung einer Negativform. Zu diesen Verfahren gehören das Schlickerpressen [1, 2], das Foliengießen & Prägen [3], das Zentrifugalgießen [4], das Sol-Gel-Gießen [5] sowie das Hoch- [6] und Niederdruckspritzgießen [7].

Das Niederdruckspritzgießen, auch Heißgießen genannt, beruht darauf, dass ein keramisches Pulver durch Zugabe von thermoplastischen Bindemitteln in einen fließfähigen Zustand gebracht wird. Im Gegensatz zum Hochdruckspritzgießen, wo bei Verarbeitungstemperaturen von über  $120^\circ\text{C}$  und Einspritzdrücken oberhalb von 35 MPa [6, 8] hochschmelzende thermoplastische Kunststoffe eingesetzt werden müssen, können beim Niederdruckspritzgießen, niedrigschmelzende Wachse und Paraffine [7, 9] als Binder eingesetzt

werden, die eine Abformung bereits bei Temperaturen von 70°C und Drücken von 0,2 MPa ermöglichen. Aufgrund der geringeren mechanischen und thermischen Anforderungen an die Abformwerkzeuge können beim Niederdruckspritzgießen Formen aus Silikon verwendet werden, während beim Hochdruckspritzgießen Abformwerkzeuge aus Metall nötig sind, die über kostenintensive Verfahren, wie dem LIGA-Verfahren [10] oder über mechanische Mikrofertigung hergestellt werden müssen. Die geringen Werkzeugkosten lassen das Niederdruckspritzgießen auch für kleinere bis mittlere Stückzahlen interessant werden.

Um in der Entwicklungsphase des Mikroreaktors schnell und flexibel auf Designänderungen reagieren zu können, wurde im Rahmen des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes *Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile (MALVE)* [11] für den Herstellungsprozess der Mikroreaktor-komponenten eine Kombination aus Stereolithographie und dem Niederdruckspritzgießen gewählt. Die Stereolithographie ist ein Verfahren, bei dem ausgehend von einem 3D-CAD-Modell über einen Laser ein flüssiges Monomer schichtweise belichtet und dadurch polymerisiert wird. Nach Belichtung einer Schicht wird die polymerisierte Struktur um ein bestimmtes Maß im flüssigen Monomer abgesenkt und nachfolgend erneut belichtet. Durch mehrmaliges Durchlaufen dieses Prozesses lassen sich so dreidimensionale Strukturen aufbauen, die als Ausgangsformen für den Prozess des Rapid Manufacturing eingesetzt werden. Die einzelnen Stufen des Rapid Manufacturing sind in Abbildung 1 dargestellt.

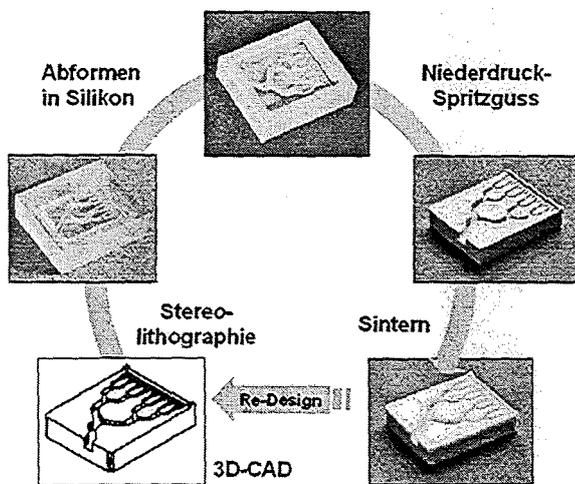


Abb. 1: Prozessstufen des Rapid Manufacturing keramischer Bauteile.

## 2. Formenherstellung

In einem ersten Schritt des Rapid Manufacturing wurden von den Mikroreaktorkomponenten 3D-CAD-Modelle angefertigt, bei denen die zu erwartende Schwindung der Keramik berücksichtigt wurde. Mit diesen Daten wurden dann mittels Stereolithographie die polymeren Urformen erstellt. Der Aufbau der polymeren Urformen erfolgte an einer kommerziellen Stereolithographie-Anlage (FS-REALIZER, Fa. Fockele & Schwarz). Die Anlage verfügt über einen Festkörperlaser mit einem Spotdurchmesser von 200 µm und erreicht eine Positioniergenauigkeit von 10 µm. Die Herstellung der Epoxid-Urformen erfolgte in 100 µm Schritten. Urformen, die einen höheren Detaillierungsgrad verlangen, können über die RMPD-Technik bei der Fa. MicroTEC aus Acrylaten hergestellt werden. Mit dieser Technik können Strukturen mit einer Präzision von ca. 5 µm, bei einer Schichtdicke von nur ca. 1 µm aufgebaut werden [12].

Die über die Stereolithographie hergestellten Formen wurden mit Silikon (Elastosil M4670, Wacker) ausgegossen. Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen wurde die Silikonmasse sowohl vor, als auch nach dem Befüllen evakuiert. Nach dem Aushärten des Silikons bei 40°C im Trockenschrank konnten die Silikonnegative direkt als Werkzeuge für den Niederdruckspritzguss eingesetzt werden. Mit den Silikonformen sind, wie bisherige Erfahrungen zeigen, mehr als 100 Abformungen möglich, ohne dass Abnutzungerscheinungen festzustellen wären. Ein weiterer Vorteil des verwendeten Silikons ist die gute Entfernbarekeit aus der Polymerurform, so dass auch diese mehrmals für Silikonabformungen verwendet werden kann.

## 3. Niederdruckspritzguss

Die Plastifizierung des keramischen Pulvers erfolgte in einem mantelbeheizten und evakuierbaren diskontinuierlichen Schaufelknetzer (Doppel-Z-Knetzer) oder bei kleineren Ansätzen durch Verwendung eines Laborrührers. Im ersten Schritt wurden 11 Masse-% Paraffin und 1 Masse-% eines Dispergierungsmittels, das die Benetzbarkeit des Pulvers durch das Paraffin verbessert, bei 80°C aufgeschmolzen. Anschließend wurden 88 Masse-% Aluminiumoxid-Pulver (MR52, Fa. Martinswerk) mit einer mittleren Teilchengröße von 1,2 µm untergemischt und nachfolgend der Feedstock für 4 h geknetet bzw. gerührt.

Das Befüllen der Silikonformen mit Keramikschlicker erfolgte bei kleineren Ansätzen manuell bei einer Temperatur von 100°C, wobei Luftein-

schlüsse durch mehrmaliges Evakuieren in einem beheizbaren vibrierenden Werkzeug minimiert wurden, oder in einem evakuierbaren Werkzeug auf einer Heißgießanlage der Firma Peltzman (Minneapolis, USA). Nach dem Abkühlen des Keramikschlickers wurden die Komponenten entformt.

Bevor die so erhaltenen Teile gesintert werden können, müssen in einem vorangestellten Schritt zuerst die organischen Bestandteile entfernt werden. Dazu wurden die Grünkörper auf poröse, saugfähige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platten gesetzt und in einem Kammerofen mit Luftumwälzung in mehreren Stufen langsam bis auf eine Endtemperatur von  $500^\circ\text{C}$  geheizt. Die Aufheizraten und Haltezeiten sind dabei stark abhängig von der Geometrie und dem Design der Bauteile. Während große und dickwandige Bauteile langsam entwachst werden müssen, um Risse zu vermeiden, sind kleine und dünnwandige Bauteile diesbezüglich unempfindlich. Wie praktische Erfahrungen zeigen, sollten Bauteile mit Wandstärken über 10 mm unbedingt vermieden werden, da diese nur schwer rissfrei entbindert werden können. Ebenfalls vermieden werden sollten Ecken und Kanten an Bauteilen, da an diesen Stellen besonders gerne die Rissbildung einsetzt. Nach dem Entbindern werden die jetzt sehr zerbrechlichen Bauteile auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platten belassen und bei Temperaturen bis  $1700^\circ\text{C}$  gesintert. Abbildung 2 gibt schematisch den Temperaturverlauf des Entbinderungs- und des Sinterprogrammes wieder.

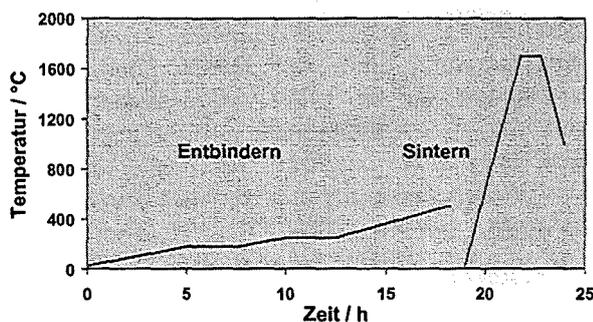


Abb. 2: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs beim Entbindern und Sintern.

#### 4. Design der Mikroreaktoren

Es wurden zwei Modelle von Mikroreaktoren für Anwendungen im Bereich von bis zu  $1000^\circ\text{C}$  entwickelt. Ein einfaches Modell, das im Bereich des Katalysatorscreenings Anwendung finden soll (Modell A) und ein Modell, das speziell für Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen, wie die gewählte Modellreaktion, die oxidative Kopplung von Methan, ausgelegt wurde (Modell B).

#### 4.1 Mikroreaktor Modell A

Für das Screening von Katalysatoren wurde ein einfach aufgebautes Reaktormodell entworfen. Das symmetrisch aufgebaute Reaktorgehäuse, mit einer Länge von ca. 70 mm, besitzt an beiden Enden Bohrungen, an die mittels eines Glaslots keramische Rohre mit einem inneren Durchmesser von 2 mm und einem äußeren Durchmesser von 4 mm befestigt werden [13]. Im mittleren Bereich des Reaktorgehäuses befindet sich eine Vertiefung, in die Katalysatorträger unterschiedlicher Beschichtung integriert werden können. Zwischen den Bohrungen und dem Katalysatorbereich befinden sich ansteigende, keilförmige Zonen, die einen konstanten Gasfluss im Reaktor ermöglichen.

Als Katalysatorträger stehen derzeit vier Modelle mit unterschiedlich strukturierten Oberflächen zur Verfügung. Die Kanaldurchmesser der vier Typen variieren dabei zwischen  $250\ \mu\text{m}$  und  $500\ \mu\text{m}$  bei einer Länge von 21 mm. Da die Katalysatorträger nach dem Einsatz austauschbar sein müssen, wird das Reaktorgehäuse nicht fest, sondern durch Anpressen einer 3 mm starken Platte verschlossen. Eine Abdichtung des Reaktors, der bei Normaldruck betrieben werden soll, wird durch Schleifen und Polieren der Oberflächen von Reaktorgehäuse und Platte erreicht. Ein Beispiel des keramischen Reaktors Modell A zeigt Abbildung 3.

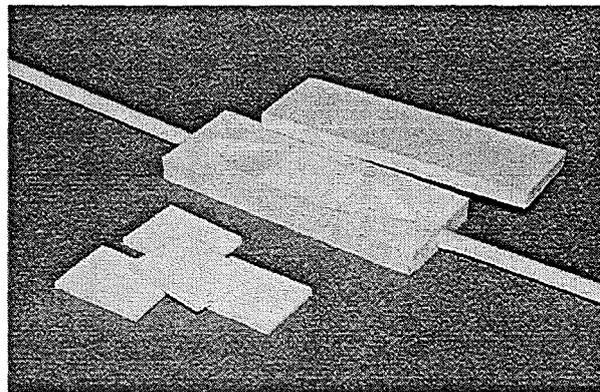


Abb. 3: Keramischer Mikroreaktor Modell A mit mikrostrukturierten Katalysatorträgern.

#### 4.2 Mikroreaktor Modell B

Das Reaktormodell B wurde speziell für die Modellreaktion, die oxidative Kopplung von Methan zu Ethylen konzipiert. Bei dieser Reaktion ist es vorteilhaft wenn die beiden Reaktanden erst kurz vor dem Katalysator vermischt werden, damit die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zurückgedrängt werden kann. Das Modell B verfügt deshalb über eine getrennte Zuführung der Edukt-

gase. Durch zwei Keramikrohre mit einem Innendurchmesser von 2 mm können die beiden Edukte in den Reaktor gelangen. Über Verteilerstrukturen und eine dazwischen liegende Trennplatte können die beiden Gase getrennt vorgeheizt werden, ohne dass diese miteinander reagieren können. Erst kurz vor dem Reaktionsbereich, der aus zwei Katalysatorträgern besteht, werden die beiden Gase zusammengeführt und vermischt.

Der Reaktionsbereich hat in der Grundfläche die gleichen Abmessungen wie beim Reaktormodell A, so dass hier ebenfalls Katalysatorträger mit unterschiedlich strukturierten Oberflächen zur Verfügung stehen. Anders als bei Modell A werden bei diesem Reaktortyp aber zwei Katalysatorträger verwendet, die so angeordnet werden, dass immer der Steg des einen Trägers auf den Kanal des anderen Trägers trifft.

Nach der Reaktion werden die Produkte durch den Reaktorauslass in ein Keramikrohr mit einem inneren Durchmesser von 3 mm geleitet. Um einen laminaren Gasfluss zu begünstigen und Druckschwankungen innerhalb des Reaktors möglichst gering zu halten, wurde Modell B, das über ein effektives Volumen von 650 mm<sup>3</sup> verfügt, über die gesamte Reaktorlänge mit einem konstanten Querschnitt versehen. Ein Beispiel des keramischen Reaktors Modell B ist in Abbildung 4 gezeigt.

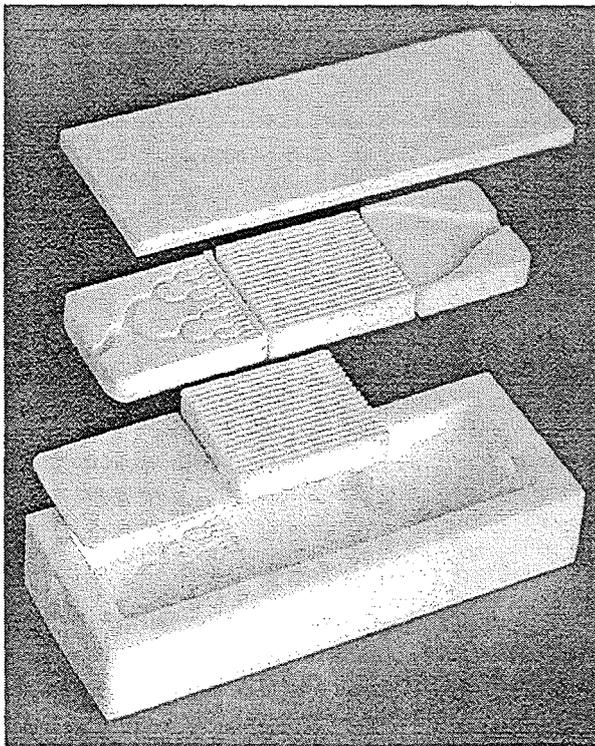


Abb. 4: Keramischer Mikroreaktor Modell B mit mikrostrukturierten Einlegeteilen.

Im Gegensatz zu Modell A, das nur über einen austauschbaren Reaktionsbereich verfügt, besteht bei Modell B die Möglichkeit zusätzlich auch die Komponenten des Einlass- und Auslassbereiches auszutauschen und zu variieren. Das modular aufgebaute Reaktormodell B kann somit durch geringfügige Modifikationen neben der oxidativen Methankopplung auch für andere Reaktionen eingesetzt werden.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Ein sehr wichtiger und oft auch über Erfolg oder Misserfolg entscheidender Vorgang bei der Abformung keramischer Komponenten ist das Entfernen der organischen Bestandteile beim Entwachsungsprozess. Um möglichst genaue Kenntnisse über die thermischen Eigenschaften des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Heißgießschlickers zu erhalten, wurde die Heißgießmasse thermoanalytisch mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten untersucht. Wie in Abbildung 5 zu sehen ist, tritt bei einer Aufheizrate von 10 K/min im DSC-Signal bei ca. 65°C ein endothermer Peak auf, der dem Aufschmelzen des Paraffins zugeordnet werden kann. In einer mehrstufigen Reaktion, bei der sich Zersetzungs- und Oxidationsprozesse überlagern, werden ab ca. 200°C die organischen Bestandteile freigesetzt. Abgeschlossen ist dieser Vorgang bei ca. 500°C, wie dem TG-Signal zu entnehmen ist. Der Gewichtsverlust entspricht mit 12 % genau der Einwaage an organischen Bestandteilen. Dieselbe Messung mit einer Aufheizrate von 0,5 K/min verschiebt die Zersetzung der organischen Bestandteile zu tieferen Temperaturen. Das Entwachsungsprogramm der Reaktorkomponenten wurde dem bei 0,5 K/min beobachteten Zersetzungsprogramm angepasst. Zur Optimierung der Sinterparameter wurden an quaderförmigen Teststrukturen Aufheizrate, Sintertemperatur und Haltezeit variiert. Dichten von 94 % der theoretischen Dichte wurden durch Sintern bei 1700°C bei einer Aufheizrate von 10 K/min erreicht. Vor dem Sintern beträgt die Dichte der

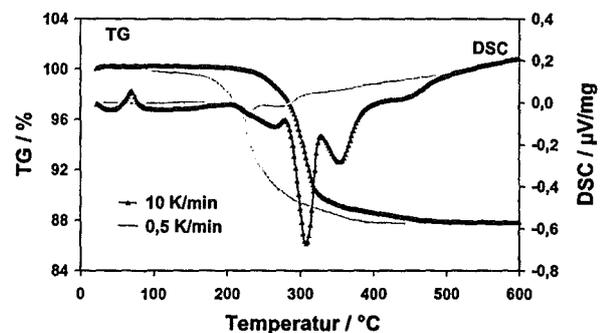


Abb. 5: Thermoanalyse der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Heißgießmasse für Aufheizraten von 10 und 0,5 K/min.

Bauteile 62 % der theoretischen Dichte. Die lineare Schwindung der Reaktorteile liegt damit bei 13 %. Messungen zur Reproduzierbarkeit der Abmessungen der Strukturierungsdetails an 20 Proben lieferten eine Standardabweichung von 0,2 %.

Strukturdetails lassen sich über den Prozess des Rapid Manufacturing in Keramik mit sehr hoher Präzision abformen. In Abbildung 6 ist ein Ausschnitt aus einer gesinterten Verteilerstruktur abgebildet, in der der präzise abgeformte Schichtaufbau an den senkrechten Wänden zu erkennen ist, der beim Aufbau der Polymerform durch die Stereolithographie entsteht. Dieser schichtweise Aufbau der Polymerform bereitet bei Formen mit Strukturdetails über 100 µm keine Schwierigkeiten. Unterhalb dieses Bereichs kann es jedoch besonders bei freiliegenden Strukturen, wie Säulen oder dünnen Wänden dazu kommen, dass diese feinen Strukturen beim Abziehen der Silikonform herausbrechen.

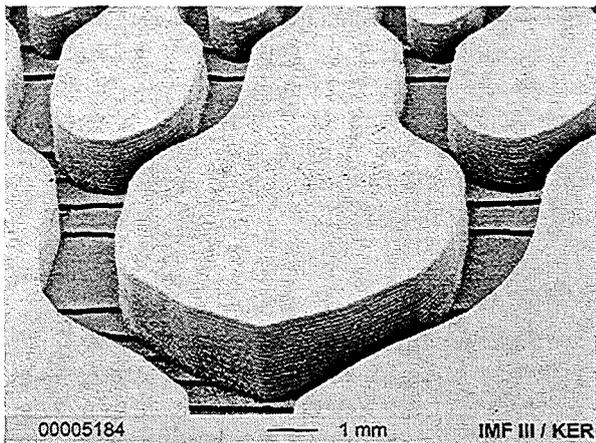


Abb. 6: Detail aus der Verteilerstruktur.

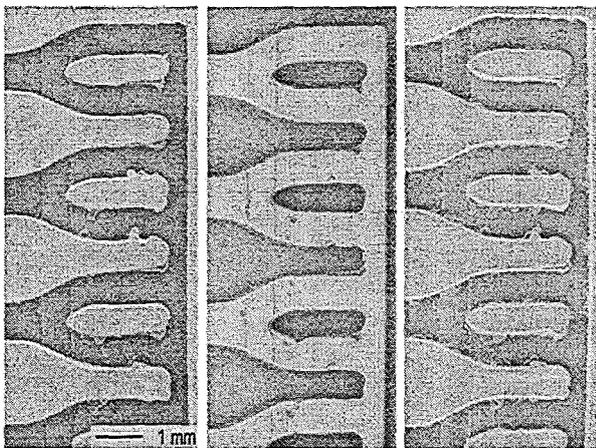


Abb. 7: Vergleich der drei Replikationsstufen in Polymer (links), Silikon (gespiegelt, Mitte) und Keramik (rechts).

Besonders deutlich wird die hohe Abformqualität beim Vergleich von polymerer Urform, Silikonform und gesintertem Keramikbauteil, wie anhand einer Verteilerstruktur mit 500 µm breiten Kanälen in Abbildung 7 gezeigt ist. Zum besseren Vergleich wurde das mittlere Bild der Silikonform gespiegelt. Im vorderen Bereich der keramischen Gasverteilerstruktur sind kleine Defekte zu beobachten, die aber bereits in der Polymerform vorhanden sind. Diese sind auf Fehler in der Lasersteuerung und eine unzureichende Reinigung der Polymerform zurückzuführen.

Die erreichbare Auflösung und die Oberflächenqualität der keramischen Bauteile werden vorwiegend durch die Vorgaben der Stereolithographie bestimmt. Um die Grenzen der Abformgenauigkeit auszuloten, wurden über die RMPD-Technik verschiedene Strukturen hergestellt, in der Strukturdetails bis zu 50 µm realisiert wurden. Abbildung 8 zeigt einen Ausschnitt aus einer Teststruktur. Wie in Abbildung 9 deutlich wird, macht sich erst in Bereichen unterhalb von 50 µm der Einfluss der Korngröße in der gesinterten Keramik bemerkbar.

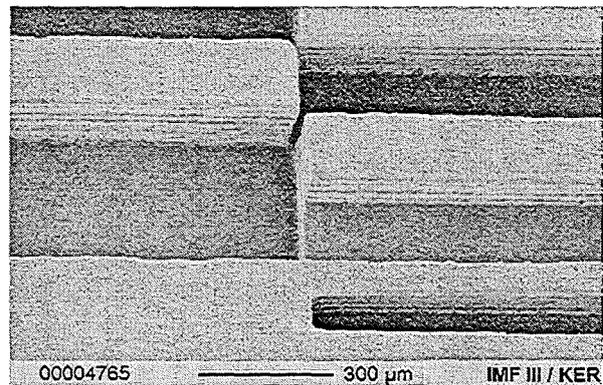


Abb. 8: Detail einer Teststruktur abgeformt über RMPD-Urform.

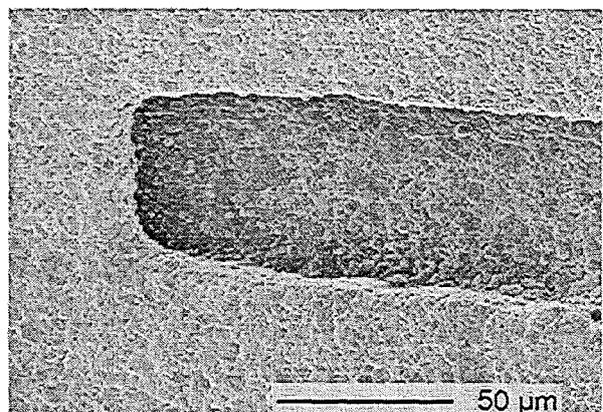


Abb. 9: Detail einer Teststruktur abgeformt über RMPD-Urform.

Schräge Flächen können durch die Stereolithographie immer nur durch Stufen angenähert werden. Abbildung 10 zeigt die 100 µm Stufen im schrägen Einlassbereich des Reaktorgehäuses von Modell A. Angenähert werden auch immer runde Strukturen. Dies ist jedoch nicht auf eine unzureichende Präzision der Stereolithographie zurückzuführen, sondern auf die Datentransformation vom CAD-System zur Stereolithographie. Bei dieser Transformation wird das 3D-Modell durch eine aus Dreiecken bestehende Form angenähert. Durch Variation der Anzahl dieser Dreiecke wird neben der Datenmenge auch die Auflösung des polymeren Bauteils beeinflusst.

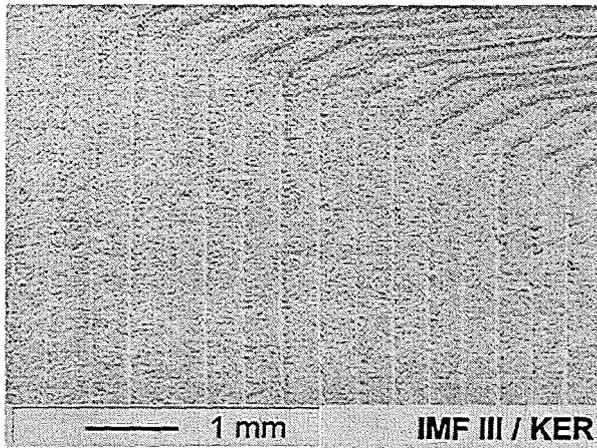


Abb. 10: Detail aus dem Innenbereich eines keramischen Reaktorgehäuses.

## 6. Ausblick

Über die hier vorgestellte Kombination aus Stereolithographie und Niederdruckspritzgießen lassen sich keramische Mikrobauerteile mit hoher Präzision schnell und kostengünstig herstellen und Designänderungen innerhalb weniger Tage realisieren. Die Vorteile dieser Rapid Prototyping Prozesskette, die in der schnellen und flexiblen Herstellung der Urformen liegen, werden bei der Entwicklung des keramischen Kompaktreaktors besonders deutlich, da hier sowohl in der Designentwicklungsphase als auch bedingt durch den angestrebten modularen Charakter des Reaktors ein Bedarf an einer Vielzahl unterschiedlicher Urformen resultierte. Da die endgültige Überprüfung des Designs aber nicht an Designmustern, sondern nur beim Einsatz unter Betriebsbedingungen erfolgen kann, war die Bereitstellung von Funktionsmustern unerlässlich. Ohne die Nutzung der Rapid Prototyping Prozesskette wäre diese Entwicklung nicht in einem vertretbaren Zeit- und Kostenrahmen zu realisieren gewesen. Auch im Hinblick auf zukünftige Arbeiten zur Erweiterung der Palette der modularen Komponenten des Reaktorsystems und der Anpassung des Reaktors an andere Einsatzbedingungen ist dieses Verfahren zu favorisieren. Erst bei sehr hohen Stückzahlen, wenn die Werkzeugkosten nur noch eine untergeordnete Rolle spielen, ist der Übergang zum Hochdruckspritzguss sinnvoll.

## Danksagung

Die Autoren danken den Herren Dr. Anurjew, Dörzapf und Laub für ihre engagierte Unterstützung der Arbeiten. Besonderer Dank gilt Herrn Hansjosten für die stereolithographische Herstellung der Polymerurformen.

## Literatur

- [1] Nöcker, F., Beyer, E., "Herstellung von Mikrostrukturkörpern aus Keramik", *Keramische Zeitung*, 44 [10] (1992), 677-681.
- [2] Bauer, W., Ritzhaupt-Kleissl, H.-J., Haußelt, J., "Micropatterning of Ceramics by Slip Pressing", *Ceramics International*, 25 (1999), 201-205.
- [3] Knitter, R., Günther, E., Maciejewski, U., Odemer, C., "Herstellung keramischer Mikrostrukturen/Preparation of Ceramic Microstructures", *cfi/Ber. DKG 71* [9] (1994), 549-556.
- [4] Bauer, W., Ritzhaupt-Kleissl, H.-J., Haußelt, J., "Mikrostrukturierung von keramischen Bauteilen im Wachszentrifugalgußverfahren", *Keramische Zeitung*, 50 [6] (1998), 411-415.
- [5] Chan, C.M., Cao, G.Z., Stoebe, T.G., "Net shape ceramic microcomponents by modified sol-gel casting", *Microsystem Technologies*, 6 (2000), 200-204.
- [6] Mutsuddy, B. C., Ford, R. G., "Ceramic Injection Molding", *Materials Technology Series*, Chapman & Hall, 1995.
- [7] Lenk, R., "Hot Moulding – An Interesting Forming Process / Heißgießen – ein interessantes Formgebungsverfahren", *cfi/Ber. DKG 72* [10] (1995), 636-642.

- [8] Rak, Z. S., "New Trends in Powder Injection Moulding – Neue Trends im Pulverspritzgießen", *cfi/Ber. DKG* 75 [13] (1998), 19-26.
- [9] Güther, M., Liebich, R., "Spritzgießen keramischer Werkstoffe", *Silikatechnik*, 40 (1989), 62-65.
- [10] Becker, E. W., Ehrfeld, W., "Das Ligaverfahren – Mikrofertigung durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung", *Phys. Bl.*, 44 [6] (1988), 166-170.
- [11] Knitter, R., "Keramische Kompaktreaktoren für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik", dieser Tagungsband.
- [12] Götz, R., "3D-Strukturen schnell umgesetzt", *F&M*, 106 [3] (1998), 134-136.
- [13] Bram, M., Menzler, N.H., Buchkremer, H.P., Stöver, D., "Fügen von Komponenten des Mikroreaktors durch Glaslote", dieser Tagungsband.



# Vollkeramische Heizelemente

Volker Winter, Ralf Lurk

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung III

## Zusammenfassung

Elektrische Heizelemente sind meist Verbundwerkstoffe, die aus einem metallischen Heizleiter und einem keramischen Mantel oder einer keramischen Zwischenschicht bestehen. Wegen der unterschiedlichen Eigenschaften von Metallen und Keramiken sind der Herstellung solcher Verbunde hinsichtlich der Designfreiheit enge Grenzen gesetzt. In dieser Arbeit wird ein Verbund aus einer elektrisch leitenden und einer isolierenden Keramik vorgestellt. Als geeignetes Formgebungsverfahren wird auf die sehr flexible Kombination aus Stereolithographie und Heißgießen zurückgegriffen. Es werden erste Erfolge zur Herstellung von Verbunden und zu Heizversuchen vorgestellt. Ziel soll die platzminimierte Integration eines derartigen Heizers in einen keramischen Kompaktreaktor sein.

## 1. Einleitung

Üblicherweise werden in elektrischen Heizelementen Metalle oder Legierungen eingesetzt. Typische Vertreter sind z.B. Pt, NiCr, Mo oder W. Sie lassen sich einfach und wirtschaftlich zu Drähten verarbeiten oder auch im Siebdruckverfahren auf Substrate als Leiterbahnen aufbringen. Die spezifischen elektrischen Widerstände der Metalle sind sehr gering und steigen mit der Temperatur linear an, was eine Regelung sehr einfach macht.

Beim Einsatz von Heizelementen ist es in vielen Fällen erforderlich, den Heizleiter gegenüber dem zu heizenden Medium elektrisch zu isolieren oder ihn vor äußeren Einwirkungen unterschiedlicher Art zu schützen. Als chemisch resistente, elektrisch isolierende und temperaturbeständige Materialien kommen fast nur Keramiken in Frage. Die unterschiedlichen Eigenschaften von Metallen und Keramiken schränken die Zahl möglicher Kombinationen zu einem Verbundwerkstoff erheblich ein. Probleme entstehen bei der Formgebung, beim Sintern oder erst im Betrieb. So lassen sich z. B. metallische Drähte beim Pulverpressen oder Schlickergießen von Keramiken nicht auf einfache Weise einbringen. Beim Sintern behindert das Metall die Schwindung der Keramik oder die erforderlichen hohen Sintertemperaturen schaden dem Metall. Im Betrieb schließlich rufen unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten große mechanischen Spannungen hervor, die zur Zerstörung des Bauteils führen können. Die bestehenden Lösungen sind meist aufwendig und teuer. Alternativ können Heizleiter auch mit

einem bereits gesinterten Keramikteil assembliert werden (z.B. indem der Heizdraht in ein Keramikrohr geschoben wird). Ein anderes verbreitetes Verfahren besteht darin, ein Schutzrohr aus einer geeigneten Legierung zu verwenden, in das der Heizdraht coaxial eingeführt wird. Zur elektrischen Isolation befindet sich zwischen Draht und Schutzrohr Magnesiumoxid (MgO) Pulver. Doch auch hier sind der Gestaltungsfreiheit Grenzen gesetzt und auch die Wärmeübertragung vom Heizdraht auf das zu erhitzende Medium ist nicht optimal.

Viele der genannten Probleme entfallen, wenn sowohl der Heizleiter als auch der ihn umgebende Schutzmantel aus Keramik gefertigt werden.

## 2. Leitfähige Keramiken

Unter den Keramiken sind alle elektrischen Leiter vom Supraleiter bis zum Isolator vertreten. Kommerziell eingesetzt in Heizelementen werden halbleitende Materialien wie z.B. Siliziumcarbid (SiC) oder auch metallisch leitende Keramiken wie Wolframcarbid (WC) oder Molybdändisilicid (MoSi<sub>2</sub>) [1]. Metallisch leitende Verbindungen bieten den Vorteil niedriger spezifischer elektrischer Widerstände und eines positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Keramiken, die diese Eigenschaften aufweisen, sind alle Boride, Nitride, Carbide und Silicide der Übergangsmetalle. Diese Verbindungen zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte und eine hohe Härte aus [2-4]. Aus physikalischen, chemischen und

wirtschaftlichen Gründen, die in [5] näher erläutert werden, wird Titanitrid (TiN) von diesen Vertretern als geeigneter Werkstoff angesehen. Die Verarbeitung von reinem TiN zu einem keramischen Bauteil ist jedoch wirtschaftlich nicht realisierbar, weil wegen des hohen Schmelzpunktes von TiN Sintertemperaturen von über 2000 °C und der Einsatz einer Heißisostatischen Presse erforderlich würde. Es wird das Konzept verfolgt, das leitfähige TiN einem Matrixmaterial unterzumischen, das eine gute Sinterfähigkeit aufweist. Dabei behält die Mischung eine ausreichende Leitfähigkeit und Bauteile daraus können dennoch mit Standardverfahren hergestellt werden. Als Matrixmaterial eignet sich Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), da es auch unter den Sinterbedingungen stabil neben TiN vorliegt [6] und der thermische Ausdehnungskoeffizient dem von TiN sehr ähnlich ist [7].

Welchen spezifischen elektrischen Widerstand die Mischung besitzt, hängt vom Volumenanteil des Titanitrids ab. Mindestens 18 vol.-% sind erforderlich, um überhaupt einen Stromfluss zu garantieren. Mit höheren Gehalten sinkt der spezifische elektrische Widerstand um mehrere Größenordnungen (s. Abbildung 1), allerdings nimmt die Sinterfähigkeit der Mischung ab. Massen mit bis zu 50 vol.-% TiN können noch drucklos verdichtet werden. Die Möglichkeit den spezifischen elektrischen Widerstand zwischen ca. 50 mΩcm und 200 μΩcm einstellen zu können bietet gegenüber Metallen einen weiteren Freiheitsgrad in der Gestaltung von Heizelementen.

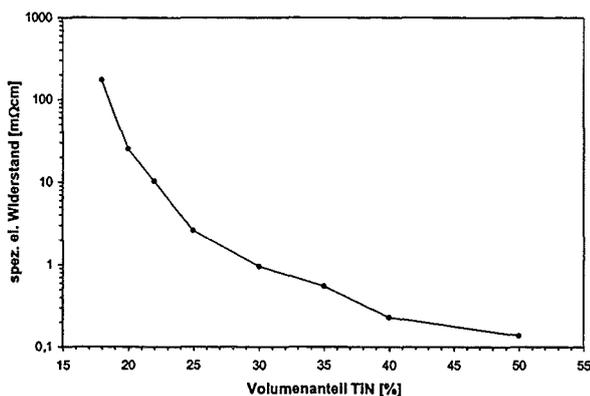


Abb. 1: Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes vom TiN-Gehalt [5].

Titanitrid ist wie alle Boride, Nitride und Carbide der Übergangsmetalle nicht beständig gegenüber Sauerstoff bei Temperaturen über 400 °C [8]. Im Gegensatz zu SiC, das oberflächlich zu SiO<sub>2</sub> oxidiert wird, wodurch eine weitere Oxidation verhindert wird, wirkt das sich bildende TiO<sub>2</sub> auf TiN nicht passivierend. Die TiO<sub>2</sub> Schicht zeigt

Risse, durch die Sauerstoff das darunterliegende TiN angreifen kann. Heizelemente aus TiN, die oberhalb von 400 °C an Luft betrieben werden sollen, müssen von einer Schutzschicht umgeben sein. Auch die Mischungen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen dieses Verhalten. Als Schutzschicht eignet sich z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da es bereits als Matrixmaterial eingesetzt wird.

### 3. Heizelemente

Elektrische Heizelemente sind aus drei Bereichen aufgebaut. Sie bestehen aus einem Heizleiter, der in eine Heizzone und die Anschlüsse ("Kalte Enden") eingeteilt werden kann und meist aus einer Art Mantel, der die Aufgabe der elektrischen Isolierung oder der Formgestaltung übernehmen kann oder auch dem Schutz des Heizleiters z.B. vor Oxidation oder Korrosion dient.

Heizelemente aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN müssen so ausgelegt sein, dass sich ihre Kontaktstellen auch im Betrieb nicht über 400 °C erhitzen, da sie dort an Luft exponiert sind. Die Heizzone kann höheren Temperaturen ausgesetzt werden, wenn ein entsprechender Schutz vor Oxidation vorgesehen wird.

Zur Realisierung der sog. „kalten Enden“ gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten (s. Abbildung 2). Die erste Möglichkeit besteht darin, den Leitungsquerschnitt an den Enden zu vergrößern. Dies stellt die einzige Möglichkeit für Metalle dar, einen Temperaturgradienten in einem Heizleiter zu erzeugen. Die zweite Möglichkeit ist es, den spezifischen elektrischen Widerstand zu variieren. Im Falle der hier vorgestellten Keramik müsste für die kalten Enden eine Mischung mit vergleichsweise viel TiN verwendet werden (40 vol.-%), wohingegen die Heizzone einen höheren spezifi-

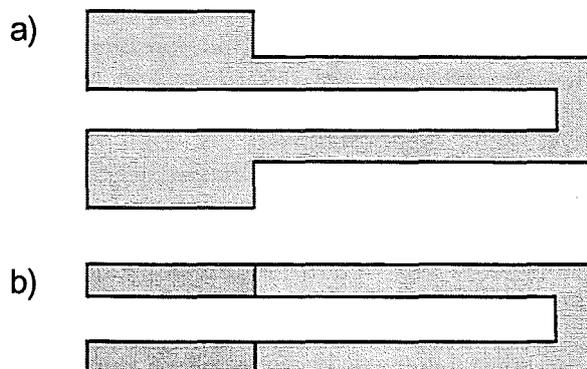


Abb. 2: Heizelemente mit unterschiedlich ausgebildeten Kontaktenden:

- a) Verbreiterung des Leitungsquerschnittes,
- b) lokale Erhöhung der Leitfähigkeit durch höheren Titanitrid-Gehalt (40 vol.-% an den kalten Enden, 20 vol.-% im Heizbereich).

schen Widerstand haben soll. Hierfür eignet sich eine Mischung mit 20 vol.-% TiN. Der Unterschied in den spezifischen elektrischen Widerständen beträgt für diese Zusammensetzungen ungefähr Faktor 100. Es hat sich gezeigt, dass die erste Lösung für die  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramik sogar ungeeignet ist. Wird der Anschluss einer Zuleitung nicht auf der ganzen Kontaktfläche ausgeführt, so kann es zu unerwünschten lokalen Überhitzungen im Kontaktbereich kommen. Die Lösung zwei Mischungen mit unterschiedlichen spezifischen elektrischen Widerständen einzusetzen, verkompliziert zwar einerseits den Formgebungsprozess, andererseits wird aber die Designfreiheit erhöht und der Zwang kalte Enden und Heizzone geometrisch unterschiedlich zu gestalten entfällt [9].

Der im Rahmen des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes *Material- und Verfahrensentwicklung für mikro-technische Hochleistungsbauteile* (MALVE) zu entwickelnde Kompaktreaktor soll anhand einer exothermen Reaktion getestet werden, bei der die Eduktgase auf Betriebstemperatur vorgeheizt werden müssen [10]. Die Heizung muss hierbei folgenden Anforderungen genügen: Sie soll den Reaktionsraum auf  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzen können und die Gesamtabmessungen des Reaktors nicht oder nur unwesentlich vergrößern.

Da der Reaktor mit einem in [11] beschriebenen Heißgießverfahren abgeformt wird, erscheint es sinnvoll, dasselbe Verfahren auch für die Herstellung der  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramik einzusetzen. Hierzu müssen zum einen heißgießfähige Massen entwickelt werden und es muss eine Möglichkeit geschaffen werden, den Werkstoffverbund aus elektrisch leitenden und isolierenden Bereichen zu realisieren. Dies ist die Voraussetzung dafür, einen Heizleiter direkt in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckel zu integrieren, der das Reaktorgehäuse nach oben abschließt [10]. Auch eine Integration in den Boden des Reaktorgehäuses würde somit möglich.

#### 4. Herstellung von Heizelementen

Wie bereits in [11] beschrieben, bietet sich die Kombination von Stereolithographie und Heißgießen wegen seiner Flexibilität als Formgebungsverfahren für Entwicklungszwecke an. Die Herstellung der Heißgießmassen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  und die Abformung erfolgt im wesentlichen analog zur Fertigung der Reaktorteile aus reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Besonderheit liegt in der Herstellung des Werkstoffverbundes, der aus der Heizzone, zwei Anschlüssen und einem Gehäuse besteht. Hierbei kommt es darauf an, dass die Massen die

gleiche Sinterschwindung haben, damit sich der Körper beim Sintern nicht verformt. Die Verbindung der Bereiche im gesinterten Verbund muss gasdicht sein und den Stromfluss zwischen kalten Enden und Heizzone zulassen.

Zur Herstellung der Massen wurde ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Martoxid MR 52) der Firma Martinswerk eingesetzt und TiN (grade C) von H.C.Starck. Beide Pulver wurden in Ethanol in einer Planetenmühle für 24 h mischgemahlen. Es wurden verschiedene Massen hergestellt, die sich im TiN-Gehalt unterschieden und für die Verarbeitung zu den kalten Enden und den Heizbereich geeignet sind. Die zum Heißgießen erforderliche Plastifizierung wurde wie beim reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Paraffin und einem Dispergator erreicht. Wie aus Versuchen mit trockengepressten Formkörpern bekannt ist [5], wird das Sinterverhalten der  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischungen in erster Linie durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestimmt. Es ist daher erforderlich, den gleichen Feststoffgehalt für die  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischungen einzustellen wie für die reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Heißgießmasse. Tatsächlich ließen sich Feststoffgehalte zwischen 60 vol.-% und 64 vol.-% einstellen. Die Verarbeitung ist den reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Heißgießmassen sehr ähnlich.

Zunächst wurde versucht, ungeschützte Heizleiter herzustellen, die lediglich aus der Heizzone und zwei kalten Enden bestehen. Zur Realisierung wurden zwei Wege verfolgt. Im ersten Weg wurde eine Silikonform hergestellt, in die zwei verschiedene Massen von Hand nebeneinander eingefüllt wurden. Dabei verbinden sich die Massen und nach dem Erkalten wird das Teil als ein zusammenhängender Grünkörper entformt. Nachteilig ist bei dieser Methode, dass die unterschiedlichen Bereiche gegeneinander nicht definiert abgegrenzt werden können. Dies wird im zweiten Herstellungsweg vermieden. Hierbei wurden die Bereiche, die aus einer Masse bestehen einzeln hergestellt. In diesem Falle wurden die Heizzone und die zwei kalten Enden separat abgeformt. Anschließend wurden diese drei Teile in die Silikonform eingelegt, die auch für den ersten Abformweg verwendet wurde, um den Heizleiter in einem Füllvorgang herzustellen. Durch erneutes Erwärmen und durch Einbringen von mechanischer Energie - z. B. durch Einsatz eines Vibrators - ließen sich die Teile zu einem Grünkörper mit definierten Materialgrenzen verbinden. Auf gleiche Weise lassen sich die Heizleiter in Grünkörper aus reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einpassen und mit ihnen verbinden. Ein Heizleiter, der zwischen zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckel eingelegt wird, so dass die Anschlüsse frei bleiben, die Heizzone jedoch vollständig geschützt wird, stellt das gewünschte Heizelement mit isolierendem Schutzmantel dar.

Die Empfindlichkeit des Titanitrids gegenüber Sauerstoff macht es erforderlich, die Grünkörper in einer Inertatmosphäre zu entwachsen und zu sintern. Es ist zwar möglich, den Entwachsungsschritt bis zu ca. 300 °C an Luft durchzuführen, allerdings gelingt es auch in einer Stickstoffatmosphäre die Entwachsung vollständig ablaufen zu lassen. Die Braunlinge werden dann in einen anderen Ofen überführt und in Stickstoffatmosphäre 2 h bei 1750 °C gesintert. Dabei wurden Dichten von bis zu 94 % th. D. erreicht.

Die Verbindung zwischen den verschiedenen Bereichen des Hezelements und dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körper besteht im Grünzustand zunächst nur über das Paraffin als Bindemittel. Wie im Querschnitt eines Hezelementes in Abbildung 3 zu sehen ist, bilden sich an allen Grenzflächen Sinterbindungen aus. In der Mitte links befindet sich der Heizleiter, der umgeben ist von zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckeln. Der untere Deckel ist gegenüber dem Heizleiter leicht versetzt, weshalb ein Spalt zu erkennen ist. Auch zwischen den Deckeln ist die Sinterbindung ideal. Es sind keine Risse oder Poren zu erkennen.

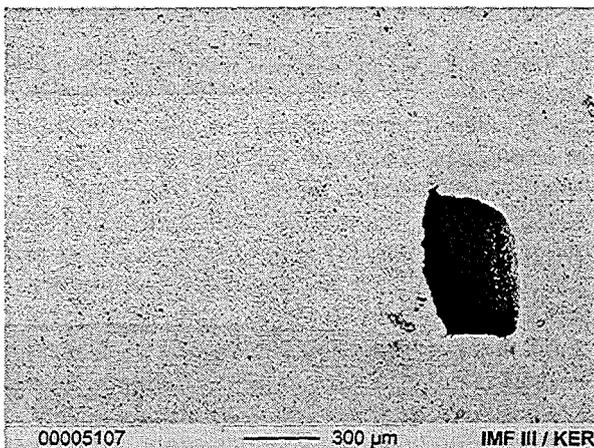


Abb. 3: Verbund aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Heizleiter (Mitte) mit zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckeln.

## 5. Heizversuche

Die Heizversuche wurden zunächst an ungeschützten Heizleitern durchgeführt. Die Heizer wurden hierzu mit zwei Kupferklemmen kontaktiert und an eine Gleichstromspannungsquelle angeschlossen. Die Spannung konnte stufenlos zwischen 0 V und 64 V variiert werden. Es stellte sich heraus, dass die Geometrie maßgeblichen Einfluss auf die Beheizbarkeit der verschiedenen Heizer hat. Mäanderförmige Heizleiter mit Leiterbahnen von mehr als 2 mm Breite zeigten beim Erhitzen meist Temperaturüberhöhungen in den Krümmungen. Bei Erreichen einer kritischen

Temperatur versagten die Heizer an diesen Stellen. Als Versagensursache stellten sich kleine Luftblasen heraus, die bei unzureichender Formfüllung bevorzugt an Ecken und Kanten in der Silikonform auftreten. Da die Luftblasen den effektiven Leitungsquerschnitt verringern, führt dies in ihrer Umgebung generell zu Temperaturüberhöhungen. Bei Leitern mit großen Leitungsquerschnitten treten Blasen nur selten auf, aber auch dort führen sie zum Versagen des Heizers im Betrieb. Der größte Heizer hatte eine Breite von 20 mm und eine Dicke von 2 mm. Die Länge betrug ca. 60 mm. Diese Geometrie entspricht ungefähr den Grundmaßen des Reaktorgehäuses [11]. Auch diese Heizer versagten beim langsamen Erhitzen, allerdings ohne erkennbare Defekte im Gefüge. Problemlos konnte hingegen ein Heizer betrieben werden, dessen Heizbereich in drei parallele Stege aufgeteilt war, der aber ansonsten die gleichen Abmessungen hatte (s. Abbildung 4). Um eine Temperatur von 1100 °C zu erreichen wurde eine elektrische Leistung von ca. 250 W eingebracht.

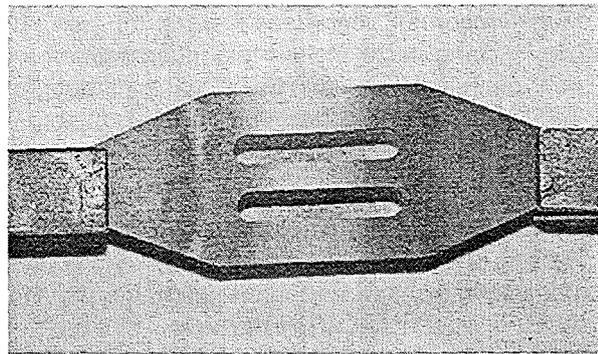


Abb. 4: Heißgegossener Heizleiter ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzmantel im Betrieb bei ca. 1100 °C. Die elektrische Leistung betrug ca. 250 W.

Zum jetzigen Entwicklungsstand wird angenommen, dass die maximale durchgehende Breite eines Heizleiters wegen zu großer mechanischer Spannungen auf ca. 1 cm begrenzt ist. Dünnere Leiter lassen sich problemlos betreiben, allerdings ist eine blasenfreie Formfüllung unbedingt erforderlich, die derzeit für mäanderförmige Heizleiter mit weniger als 2 mm Breite nicht gewährleistet werden kann.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Mit einem Heißgießverfahren ist es gelungen, Hezelemente aus einer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Keramik herzustellen. Dabei ließen sich Massen mit unterschiedlichen TiN-Gehalten zu einem Bauteil verarbeiten. Auf diese Weise wurden Heizer mit kalten Enden realisiert und betrieben. Die Integra-

tion in einen reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körper erfolgte mit dem gleichen Verfahren.

Nächstes Ziel ist die Auslegung und Anpassung eines Heizelementes, das als Deckel und im Gehäuse des keramischen Kompaktreaktors eingesetzt werden kann.

#### Literatur

- [1] Schaumburg H. (Hrsg.), "Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik: Keramik", Teubner Verlag, Stuttgart (1994).
- [2] Toth L. E., „Transition Metal Carbides and Nitrides“, Academic Press, New York (1971)
- [3] Pierson H. O. (Hrsg.), "Handbook of refractory carbides and nitrides", Noyes Publications, New Jersey, USA (1996).
- [4] Wang, C. C., Akbar S. A., Chen W. & Patton V. D., "Electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides", J. Mater. Sci. [30] (1995), 1627-1641.
- [5] Winter V., "Elektrische Heizbarkeit und Mikrostrukturierbarkeit einer Mischkeramik aus Aluminiumoxid und Titanitrid", Dissertation an der Universität Karlsruhe (1998), ISSN 0947-8620.
- [6] Perera D. S., "Phase Relationships in the Ti – Al – O – N System", Br. Ceram. Trans. [89] (1990), 57-60.
- [7] Touloukian Y. S. (Hrsg.), "Thermophysical Properties of Matter: Vol. 13, Thermal Expansion – nonmetallic solids", IFI Plenum Verlag (1977).
- [8] Bellosi A., Tampieri A. & Yu-Zhen L., "Oxidation Behaviour of Electroconductive  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN Composites", Mater. Sci. Eng. [A127] (1990), 115-122.
- [9] Winter V., Knitter R., "Heizbares keramisches Element", (1997), Gebrauchsmuster am Deutschen Patentamt, Nr. 29623184.3.
- [10] Knitter, R., "Keramische Kompaktreaktoren für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik", dieser Tagungsband.
- [11] Göhring D., Knitter R., "Rapid Manufacturing keramischer Kompaktreaktoren", dieser Tagungsband.

#### Danksagung

Die Autoren möchten sich an dieser Stelle bei Herrn Dr. Anurjew für die Konstruktionszeichnungen bedanken und bei Herrn Hansjosten für die stets prompte Lieferung der stereolithographischen Urformen.



# Fügen von Komponenten des Mikroreaktors durch Glaslote

M. Bram, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver

Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 1  
(Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren)

## Zusammenfassung

Im Rahmen des MALVE-Projekts „Keramischer Kompaktreaktor“ wird am Forschungszentrum Jülich die Fügetechnik zur hochtemperaturstabilen Verbindung von Reaktorkomponenten entwickelt. Zum Einsatz kommt ein kommerzielles Glaslot, dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angepasst ist. Das im Ausgangszustand pulverförmige Glas wird zu einer streichfähigen Glaslotpaste verarbeitet, die zum Fügen der Reaktorkomponenten verwendet wird. Bei der anschließenden Sinterung tritt eine partielle Auskristallisation des Glases auf, die im späteren Betrieb die Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten und die Temperaturstabilität der Fügestelle gewährleistet.

## 1. Einleitung

Vorversuche haben gezeigt, dass ein direktes Abformen der Gaszuleitungsrohre an das Reaktorgehäuse mit Hilfe des Niederdruckspritzgießens sehr aufwendig und nur schwer zu realisieren ist. Aus diesem Grund ist das gasdichte Fügen von kommerziellen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohren (Länge ca. 120 mm) an das Reaktorgehäuse vorzuziehen. Die Verwendung metallischer Lote, wie z.B. das Aktivlot  $\text{AgCu35Ti2}$ , ist in der heißen Zone nicht zu empfehlen, da eine katalytische Wirkung des Metalls nicht ausgeschlossen werden kann. Diese kann zu einer unerwünschten Beeinflussung des Reaktionsverlaufs führen.

Zum Einsatz kommt ein kommerzielles Glaslot, das in seinem thermischen Ausdehnungskoeffizienten an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angepasst ist. Das im Ausgangszustand pulverförmige Glaslot wird durch Zugabe eines Anpastmittels, das sich aus einem Binder und einem Lösungsmittel zusammensetzt, zu einer streichfähigen Siebdruckpaste verarbeitet. Diese kann direkt zum Fügen der Reaktorkomponenten verwendet werden. Bei der anschließenden Sinterung kommt es nach dem Erweichen des Glaslots zu einer partiellen Auskristallisation. Die gebildeten Kristallite sind für die Hochtemperaturstabilität und die Festigkeit der Fügestelle bei Betriebstemperatur und für die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten verantwortlich.

## 2. Experimentalteil

Die Verarbeitung des kommerziellen Glaspulvers (Fa. SCHOTT, Glas G018-105) erfolgt in Pas-

tentechnik, wobei sich die Zusammensetzung der Pasten an langsam trocknenden Siebdruckpasten orientiert. Das verwendete Glas setzt sich aus Bestandteilen des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  zusammen, denen zusätzlich Netzwerkandleroxide zugefügt wurden. Zur besseren Beurteilung der Eigenschaften des Glases wurde die Zusammensetzung mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt.

Vorversuche zeigten, dass bei der Verarbeitung der Glaslotpulver der Partikelgrößenverteilung eine entscheidende Rolle zukommt. Um den Einfluss der Korngrößenverteilung des Glaspulvers auf die Eigenschaften der Paste zu untersuchen, wurde das Pulver zur Erhöhung des Feinanteils 20 h auf einem Walzenstuhl mit  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln in Aceton aufgemahlen. Um den anderen Extremfall zu untersuchen, wurde der Feinanteil des Ausgangspulvers ( $< 5 \mu\text{m}$ ) durch Sedimentation verringert. Die Partikelgrößenverteilungen des Ausgangspulvers sowie der modifizierten Pulver wurde mit der Lasergranulometer-Methode gemessen.

Zur Herstellung der Glaslotpasten wurde das Glaspulver mit dem Anpastmittel (Ethylcellulose in Terpeneol) gemäß den Herstellerangaben im Verhältnis 75:25 gemischt. Da das Anpastmittel sehr zähflüssig ist, musste zur Homogenisierung ein Überschuss an Ethanol bzw. Aceton (75 Gew.% der Gesamtmenge Glaspulver/Anpast/Lösungsmittel) zugegeben werden. Die Homogenisierung erfolgte mit einem Magnetrührer und dauerte 1 h. Im Anschluss wurde das überschüssige Lösungsmittel auf einer Heizplatte bei  $70^\circ\text{C}$

bis auf einen Rest von 56 Gew.% eingedampft, so dass eine streichfähige Paste zurückblieb. Bei Bedarf können die Pasten durch erneute Zugabe von Ethanol bzw. Aceton erneut gezielt verdünnt werden. Zum Schutz gegen rasches Austrocknen und zur einfacheren Handhabung wurde die Paste in einer Spritze gelagert. Das Auftragen der Paste erfolgte mit einer handelsüblichen Kanüle.

Die Reaktorkomponenten wurden gefügt und 24 h bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Nach dem Trocknen besitzen die Fügestellen eine ausreichende Festigkeit, um den kompletten Reaktor waagrecht im Sinterofen zu positionieren. Zum Austreiben des Binders wurde am Anfang mit 1 K/min bis 350°C aufgeheizt und dann 30 min bei 350°C gehalten. Danach wurde mit 2 K/min bis 1300°C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 1 h liegt gemäß Herstellerangaben ein ausreichender Kristallisationsgrad vor, um die Hochtemperaturstabilität des Glases zu gewährleisten. Um Spannungsrisse zu vermeiden, wurde mit einer moderaten Rate von 3 K/min abgekühlt. Die gebildeten Kristallite wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert.

Zum Test der Gasdichtigkeit wurden an die Gaszuleitungsrohre Kunststoffschläuche angeklemt sowie das Reaktorgehäuse durch einen Kautschukdeckel geeigneter Größe abgedeckt. Die Anordnung wurde in ein mit Wasser gefülltes Gefäß getaucht und im Durchfluss bzw. unter Aufbringung eines geringen Überdrucks auf die Gasdichtigkeit untersucht.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der chemischen Analyse des Glaslotpulvers. Das Glas setzt sich hauptsächlich aus Bestandteilen des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  zusammen. Weitere Bestandteile sind die Netzwerkwandleroxide  $\text{CaO}$  und  $\text{BaO}$ , während bei den restlichen Oxiden nicht eindeutig geklärt werden kann, ob es sich um Legierungselemente oder Verunreinigungen handelt. Die Netzwerkwandleroxide führen dazu, dass die Glaslote einen sehr großen Temperaturbereich mit Flüssigphasenbildung aufweisen. Unter dem Heitmikroskop wurde bereits bei Temperaturen von ca. 750°C die Bildung erster Flüssigphasen nachgewiesen. Laut dem Hersteller ist die Zusammensetzung so gewählt, dass die Netzwerkbildneroxide bei Temperaturen oberhalb 750°C langsam in Lösung gehen und die eigentliche Auskristallisation bei Temperaturen oberhalb 1200°C einsetzt. Sinterversuche im Temperaturbereich von 1250 bis 1350°C zeigten, dass erst bei einer Temperatur von 1300°C eine gleichmä-

ige Glasphasenbildung mit anschließender Auskristallisation auftrat. Erst bei Einstellung dieser Verarbeitungstemperatur konnten dichte Lötstellen erzeugt werden.

Tab. 1: Zusammensetzung des SCHOTT-Glaslots G018-105. Bestimmung der Zusammensetzung mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

Oxid	Gehalt [Gew.%]
MgO	38,1 ± 0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,9 ± 0,05
SiO <sub>2</sub>	35,2 ± 0,1
CaO	8,06 ± 0,03
BaO	0,50 ± 0,02
K <sub>2</sub> O	0,008 ± 0,003
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,033 ± 0,002
NiO	0,004 ± 0,001
CuO	0,008 ± 0,001
ZnO	0,0082 ± 0,0005
SrO	0,0055 ± 0,0003
ZrO <sub>2</sub>	0,001 ± 0,0006
TiO <sub>2</sub>	0,019 ± 0,004
PbO	0,009 ± 0,001

Wie bereits dargestellt existieren bei der Herstellung der Glaslotpasten als wesentliche Einflussfaktoren die Anteile der verwendeten Lösungsmittel sowie die Korngrößenverteilung. Bei dem Versuch, die Pasten gemäß den Herstellerangaben in einem Mischungsverhältnis Glaspulver zu Anpastmittel von 75:25 herzustellen, zeigte sich, dass eine Homogenisierung aufgrund der hohen Viskosität des Anpastmittels und des nicht geeigneten Mischungsverhältnisses nicht erreicht werden konnte. Noch höhere Anteile des Anpastmittels sollten vermieden werden, da hohe Bindergehalte zu großen Porositäten im Grünkörper führen. Diese bewirken im Bereich der Fügestelle so starke Schrumpfungen des Glaslots, dass eine Abdichtung nicht mehr möglich ist. Weiterhin führt auch eine Erhöhung des im Anpastmittels enthaltenen Lösungsmittels Terpeneol zu einer Verschlechterung der Pasteneigenschaften, da dadurch die Trocknungszeit zu lang wird. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Glaslotpaste zur Homogenisierung mit einem berschuss an Ethanol bzw. Aceton verdünnt wurde, der anschließend wieder bis auf einen Restgehalt von ca. 56 Gew.% abgedampft wurde. In beiden Fällen konnten die Reaktorkomponenten ohne Bildung von Trocknungsrissen gefügt

werden. Ein Einfluss des im Überschuss zugeetzten Lösungsmittels zeigte sich erst nach der Glasbildung und Auskristallisation. Aus den Abbildungen 1 und 2 geht hervor, dass bei Verwendung von Ethanol eine deutlich geringere Neigung zur Porenbildung in der Glaskeramik beobachtet wird. Die Ursache für dieses Verhalten ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt. Für weitere Versuche wird Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt.

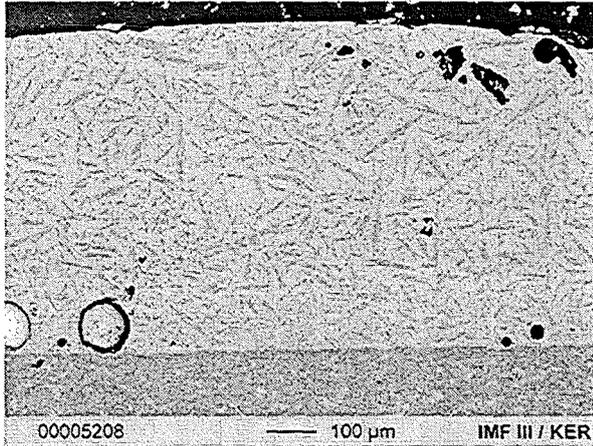


Abb. 1: Mikrostruktur der auskristallisierten Glaskeramik nach einer Sinterung bei 1300°C. Bei Verwendung von Ethanol zur Homogenisierung der Glaslotpasten ergaben sich die besten Ergebnisse.

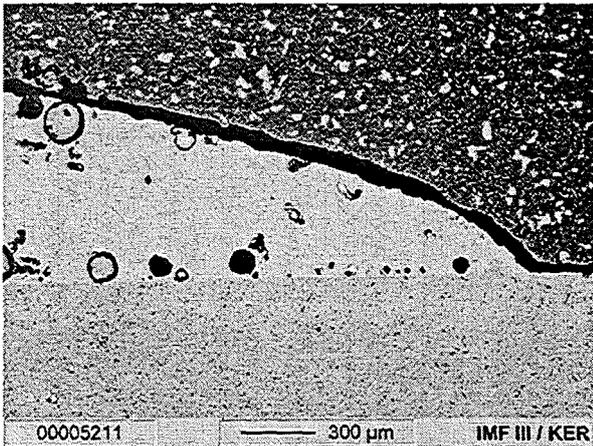


Abb. 2: Mikrostruktur der Glaskeramik mit deutlich erhöhter Porosität bei Verwendung von Aceton zur Homogenisierung der Glaslotpasten.

Die Modifikation der Korngrößenverteilung durch gezieltes Aufmahlen der Glaspulver bzw. durch Absedimentation ist in der Abb. 3 dokumentiert. Die Verringerung der Korngröße führte zu einer drastischen Verschlechterung des Lötverhaltens. Zwar konnte auch in diesem Fall die Bildung von Trocknungsrissen vermieden werden, jedoch trat

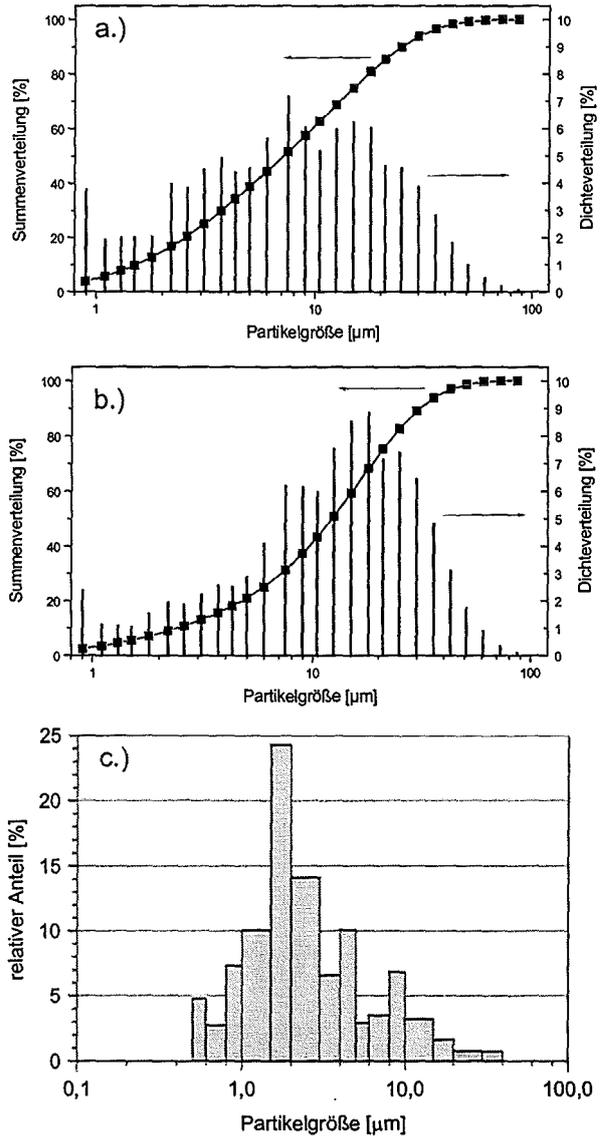


Abb. 3: Korngrößenverteilung der Glaslotpulver zur Optimierung der Glaslotpasten. a.) Ausgangszustand b.) Verringerung des Feinanteils durch Sedimentation c.) nach 20 h Mahlen mit  $ZrO_2$ -Kugeln auf dem Walzenbett. Bei b.) ergaben sich die besten Lötresultate.

bei der anschließenden Sinterung eine so starke Schrumpfung auf, dass nur noch geringfügige Lotreste im Fügeseit vorlagen und eine Abdichtung der Reaktorgehäuse nicht erreicht wurde. Statt dessen kugelte sich das Glas infolge der Oberflächenspannung ab. Ähnliche Effekte in abgeschwächter Form traten bei Verwendung der unveränderten Ausgangspulver auf. Eine Verminderung des Feinanteils durch Sedimentation führte dagegen zu einer deutlichen Verbesserung des Lötverhaltens. Die Glaslote zeigten neben einer rissfreien Trocknung nur eine geringfügige Volumenänderung bei der Glasbildung bzw. Auskristallisation. Eine Abkuglung des Glases sowie ein

Herablaufen des Glases infolge der waagrechten Lagerung der Reaktoren beim Sintern trat nicht auf. Der Randspalt zwischen Reaktorgehäuse und Gaszuleitungsrohr konnte vollständig mit der Glaskeramik gefüllt werden, ohne dass beim Abkühlen Spannungsrisse auftraten (Abb. 4).

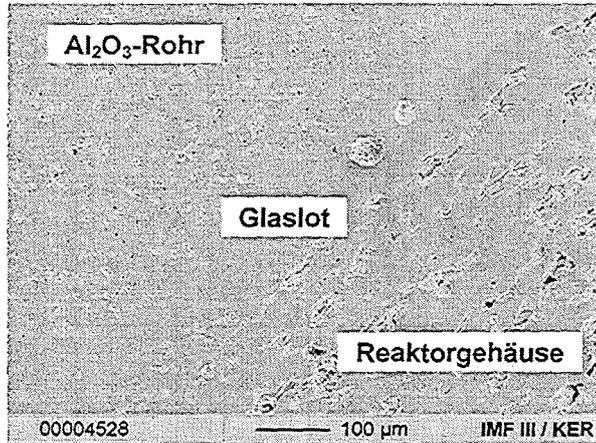


Abb. 4: Rissfreie Verbindung der Reaktorkomponenten durch das Glaslot. Die Mikroporosität im Glaslot ist geringer als in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komponenten.

Abbildung 5 zeigt die Morphologie der gebildeten Kristallite. Das zugehörige Röntgenbeugungsdiagramm (Abb. 6) weist die gebildeten Kristallite als Forsterit  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sowie Anorthit  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  aus.

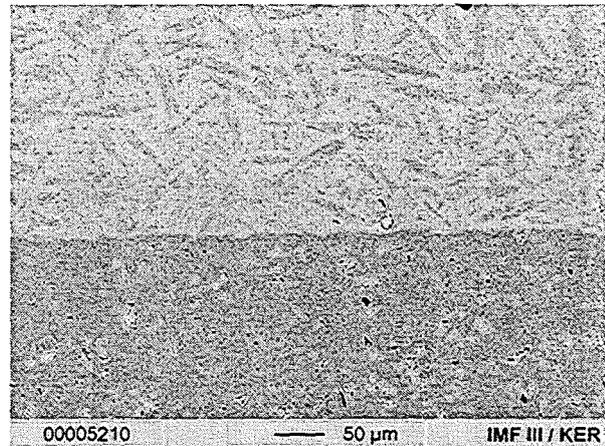


Abb. 5: Mikrostruktur der Glaskeramik. Die gebildeten Kristallite sind für die Hochtemperaturbeständigkeit und die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat verantwortlich.

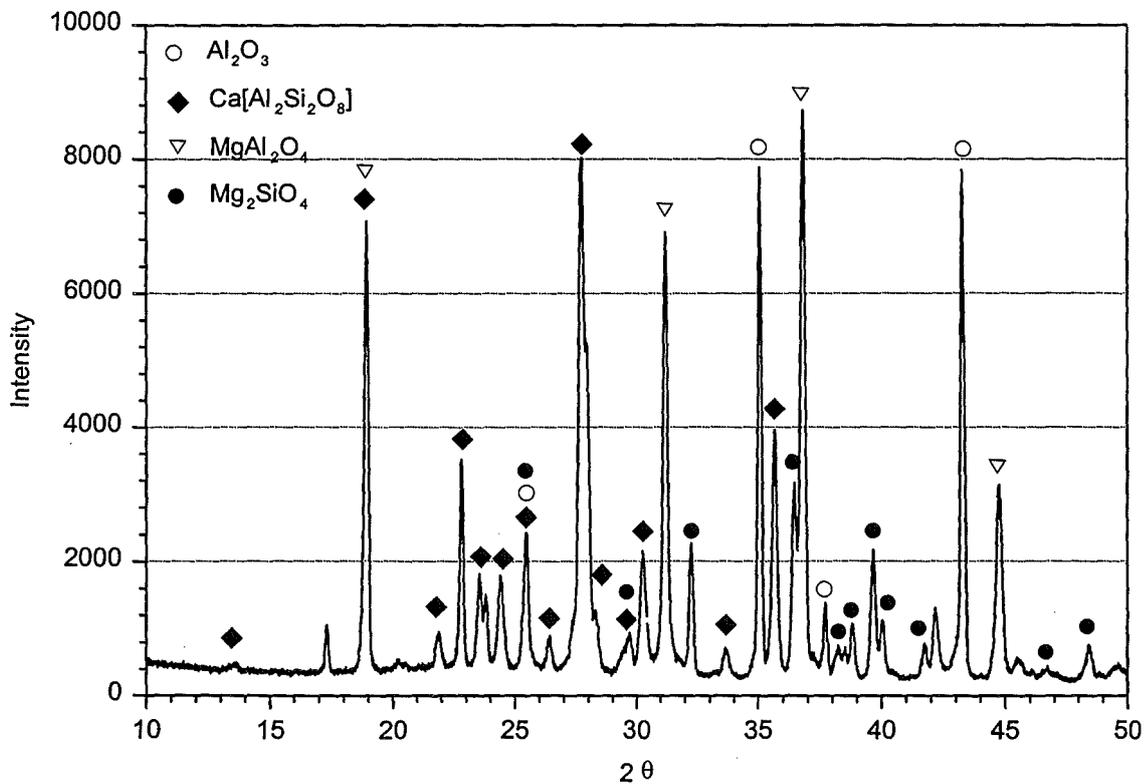


Abb. 6: Röntgenbeugungsdiagramm der Glaslote nach einer Stunde Haltezeit bei  $1300^\circ\text{C}$ .

Gelingt es durch eine optimierte Pastentechnik, die komplette Füllung des Randspalts mit Glaslot sicherzustellen, so wird an dieser Stelle die angestrebte Gasdichtigkeit erreicht.

Zur Überprüfung diente der im Experimententeil beschriebene Dichtigkeitstest. Bei dessen Durchführung wurde als Versagenskriterium das Ausreten von Gasblasen an der Fügestelle gewählt. In beiden Belastungsfällen (Durchfluss bzw. Überdruck) wurde eine für den Betrieb der Reaktoren ausreichende Dichtigkeit der Fügstellen nachgewiesen.

#### **4. Zusammenfassung**

Zum Fügen der Gaszuleitungsrohre an das Reaktorgehäuse wurde ein kommerzielles Glaslot verwendet. Das im Anlieferungszustand pulverförmige Glas wurde durch Zugabe eines Anpastmittels (Ethylcellulose in Terpeneol) zu einer Lotpaste verarbeitet. Die vom Hersteller vorgegebenen Verarbeitungshinweise mussten modifiziert werden, um gasdichte Lötverbindungen zu erzielen.

Nach dem Trocknen besitzen die Lotstellen eine ausreichende Festigkeit, um die Reaktoren waagrecht im Ofen zu positionieren. Bei der Sinterung (1300°C, 1 h) tritt eine teilweise Auskristallisation des Glases auf, die für die Hochtemperaturstabilität verantwortlich ist [1]. An den gelöteten Mikroreaktoren wurden Dichtigkeitstests durchgeführt, bei denen eine für Betriebsversuche ausreichende Dichtigkeit ermittelt wurde.

#### **Danksagung**

Die Autoren danken der Firma Carl Schlenk AG (Roth) für die Partikelgrößenmessung.

#### **Literatur**

- [1] Zdaniewski, W.A., Shah, P.M., Kirchner, H.P., "Crystallization toughening of ceramic adhesives for joining alumina". *Advanced Ceramic Materials* Vol. 2, No. 3a (1987), 204-208.



# Nasschemische Beschichtung des Katalysatorträgers mit Lithiumaluminat

M. Bram, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver

Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 1  
(Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren)

## Zusammenfassung

Als Modellreaktion für einen Betriebstest des keramischen Mikroreaktors dient die oxidative Kopplung von Methan zu Ethen. Als Katalysator dieser Reaktion wurde Lithiumaluminat  $\text{LiAlO}_2$  ausgewählt. Die Beschichtung des Katalysatorträgers aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgte durch nasschemische Verfahren. Durchgeführt wurde ein Sol-Gel-Prozess mit Aluminium-sec-butoxid und Lithium-methylat als Ausgangsstoffen sowie ein modifiziertes Schlickergussverfahren mit einem kommerziellen  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver.

## 1. Einleitung

Zum Test des Mikroreaktors wurde als Modellreaktion die oxidative Kopplung von Methan zu Ethen ausgewählt. Ein geeigneter Katalysatorwerkstoff für diese Reaktion ist Lithiumaluminat  $\text{LiAlO}_2$ . In der vorliegenden Arbeit wurden zwei nasschemische Verfahren angewandt, um  $\text{LiAlO}_2$  auf den Katalysatorträger aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufzubringen. Zum Einsatz kamen ein Sol-Gel-Prozess [1, 2] sowie ein modifiziertes Schlickergussverfahren. Die beiden Verfahren bieten den Vorteil, dass für den eigentlichen Beschichtungsvorgang keine aufwendige Anlagentechnik benötigt wird.

Beim Sol-Gel-Prozess werden die Ausgangsstoffe Aluminium-sec-butoxid und Lithium-methylat in Isopropanol gemischt und gemeinsam hydrolysiert. Der Prozess bietet den Vorteil, dass die Mischung in der Flüssigphase erfolgt und so von einer hohen Homogenität ausgegangen werden kann. Der amorphe Niederschlag kann direkt zur Beschichtung eingesetzt werden und kristallisiert beim anschließenden Sinterprozess zu  $\text{LiAlO}_2$  aus. Das Sol-Gel-Verfahren zeichnet sich außerdem durch Partikelgrößen im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich und sehr gleichmäßige Beschichtungen aus.

Beim Schlickerguss wird ein kommerzielles  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert. Der Schlicker wird direkt zur Beschichtung der Katalysatorträger eingesetzt. Zur Optimierung der Beschichtung kann mit zusätzlichen Bindern bzw. Dispergiermitteln gearbeitet werden. Zuletzt folgt wiederum die Sinterung der aufgetragenen Schicht.

Aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen der Sol-Gel-Pulver und der kommerziellen Pulver können zwei unterschiedliche Schichtmorpholo-

gien auf der Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate erzeugt werden, die sich im wesentlichen durch die Oberflächenrauigkeit und die Porosität unterscheiden. Der Einfluss dieser Schichtmorphologien auf die Strömungsverhältnisse im Reaktor und auf die katalytische Wirkung soll zu einem späteren Zeitpunkt untersucht werden.

## 2. Experimententeil

Das Sol-Gel-Verfahren wurde in Anlehnung an Literaturangaben mit Aluminium-sec-butoxid  $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$  und Lithium-methylat  $\text{CH}_3\text{LiO}$  als Ausgangsstoffen durchgeführt [1, 2]. Abb. 1 zeigt den prinzipiellen Verfahrensablauf. Die beiden Alkoxide werden im äquimolaren Verhältnis in Isopropanol gemischt, das zuvor auf eine Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Das molare Verhältnis von Isopropanol zu den Alkoxiden lag bei 60:1. Nach einer Homogenisierung von 1 h wurde die Hydrolyselösung, die mit Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) auf einen pH-Wert von 2 eingestellt wurde, zugegeben. Das molare Verhältnis von Hydrolyselösung zu Alkoxiden war 30:1. Nach Zugabe der Hydrolyselösung wurde das Probengefäß von der Heizquelle genommen und bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Der amorphe Niederschlag blieb im Isopropanol dispergiert und wurde direkt zur Beschichtung der Katalysatorträger verwendet. Diese wurde mit einer Pipette durchgeführt. Dazu wurde ein Tropfen des Gels auf den lamellenförmig strukturierten Katalysatorträger aufgebracht. Durch die Kapillarwirkung wird die Flüssigkeit gleichmäßig in den Kanälen verteilt. Nach der Beschichtung erfolgte eine Kalzinierung des amorphen  $\text{LiAlO}_2$  bei  $800^\circ\text{C}$  für 4 h. Die abschließende Sinterung wurde bei Tempe-

peraturen von 1000°C bzw. 1200°C für jeweils 1 h an Luft durchgeführt. Die Variation der Sinter-temperatur sollte Aufschluss darüber geben, ob eine Reaktion des  $\text{LiAlO}_2$  mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Unterlage auftritt. Zur Verifizierung des Ergebnisses wurde parallel dazu das Gel getrocknet und das so erhaltene amorphe  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver einer identischen Wärmebehandlungen unterzogen.

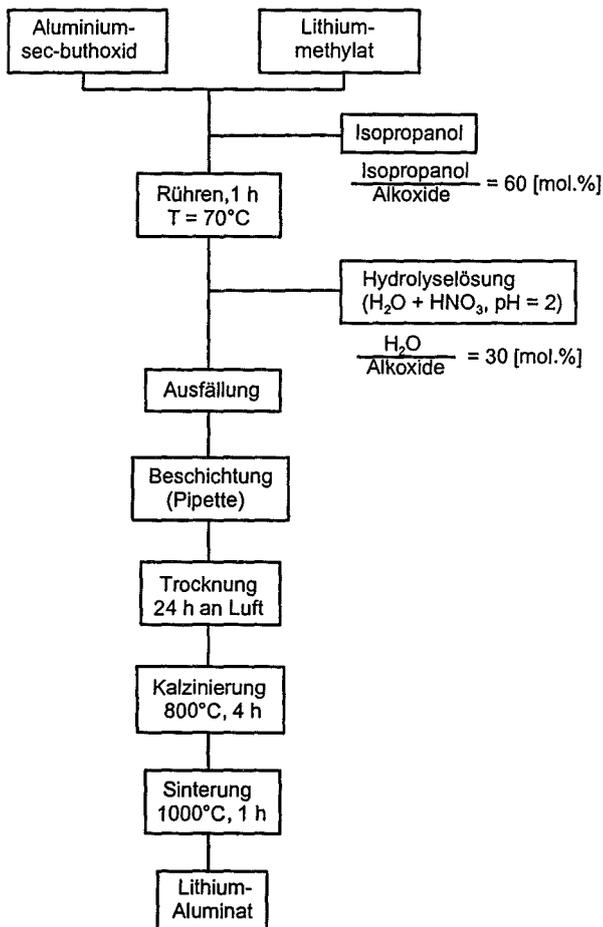


Abb. 1: Sol-Gel-Verfahrensablauf zur Herstellung von  $\text{LiAlO}_2$ .

Die Schlickerbeschichtung stellt das vom Versuchsaufwand einfachere Verfahren dar. Um eine gleichmäßige Beschichtung der Kanalstruktur des Katalysatorträgers zu erreichen, muss ein Lösungsmittel mit einer geeigneten Trocknungsgeschwindigkeit eingesetzt werden. Dabei muss ein Kompromiss gefunden werden. Während zur Beschichtung der senkrechten Flanken der Kanalstrukturen eine rasche Trocknungsgeschwindigkeit von Vorteil ist, kann auf den ebenen Flächen eine gleichmäßigere Beschichtung erzielt werden, wenn der Schlicker nach dem Beschichten langsamer trocknet und so noch verlaufen kann. Untersucht wurden die Lösungsmittel Aceton und Ethylacetat. Das kommerzielle  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver (Fa. Aldrich) wurde in beiden Lösungs-

mitteln dispergiert. Dabei wurde ein Verhältnis von 6 Gew.% Pulver bezogen auf das jeweilige Lösungsmittel eingestellt. Die Mischung wurde 18 h auf einem Walzenbett homogenisiert. Um Agglomerate zu zerkleinern, wurden bei der Mischung  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln zugegeben. Im Fall des Acetons wurde zusätzlich der Einfluss des Dispergiermittels Polyethylenimin PEI (1.5 Gew.% bezogen auf das  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver) auf das Beschichtungsverhalten untersucht. Analog zum Sol-Gel-Verfahren wurden die Schlicker mit einer Pipette aufgetropft und anschließend an Luft gesintert. Als Sintertemperaturen wurden wiederum 1000°C und 1200°C bei einer Haltezeit von 1 h gewählt.

Alle hergestellten Beschichtungen wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Röntgenbeugung (XRD) auf ihre Oberflächentopographie und ihre Einphasigkeit untersucht.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Abb. 2 zeigt die  $\text{LiAlO}_2$ -Beschichtung auf dem strukturierten Katalysatorträger. An den im Rasterelektronenmikroskop analysierten Stellen konnte die Ausbildung einer gleichmäßigen  $\text{LiAlO}_2$ -Schicht auf dem Katalysatorträger nachgewiesen werden. Lediglich an den senkrechten Seitenwänden der Kanäle sind noch einzelne Körner des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats sichtbar (Abb. 2c). Die beste Beschichtung wurde auf der Oberseite der Stege erzielt (Abb. 2b), während am Stegboden Rissbildungen zu erkennen sind (Abb. 2d). Wahrscheinlich handelt es sich um Trocknungsrisse infolge der höheren Beschichtungsdicke am Stegboden. Die vorliegenden Mikrorisse und die resultierende Porosität haben in erster Linie einen Einfluss auf die Strömungsverhältnisse im Reaktor, die katalytische Wirkung des  $\text{LiAlO}_2$  dürfte dagegen nur geringfügig verändert werden. Das Sol-Gel-Verfahren bietet den Vorteil, dass die Pulver infolge der geringen Partikelgrößen ( $d_{50}$  ca. 0.3  $\mu\text{m}$ ) bereits bei 1000°C eine ausreichende Sinteraktivität zeigen, um Schichten mit ausreichender Haftung herstellen zu können.

Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen der  $\text{LiAlO}_2$ -Beschichtung auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat bei 1000°C bzw. 1200°C (Abb. 3) geht hervor, dass nur bei 1000°C die  $\text{LiAlO}_2$ -Beschichtung einphasig ist. Mit Erhöhung der Sinter-temperatur kommt es zur Ausbildung der Al-reicheren  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ -Phase. Da diese Phase bei einer Glühung des reinen Pulvers bei 1200°C an Luft nicht auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass eine Reaktion des  $\text{LiAlO}_2$  mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Unterlage und kein Abdampfen des Li vorliegt.

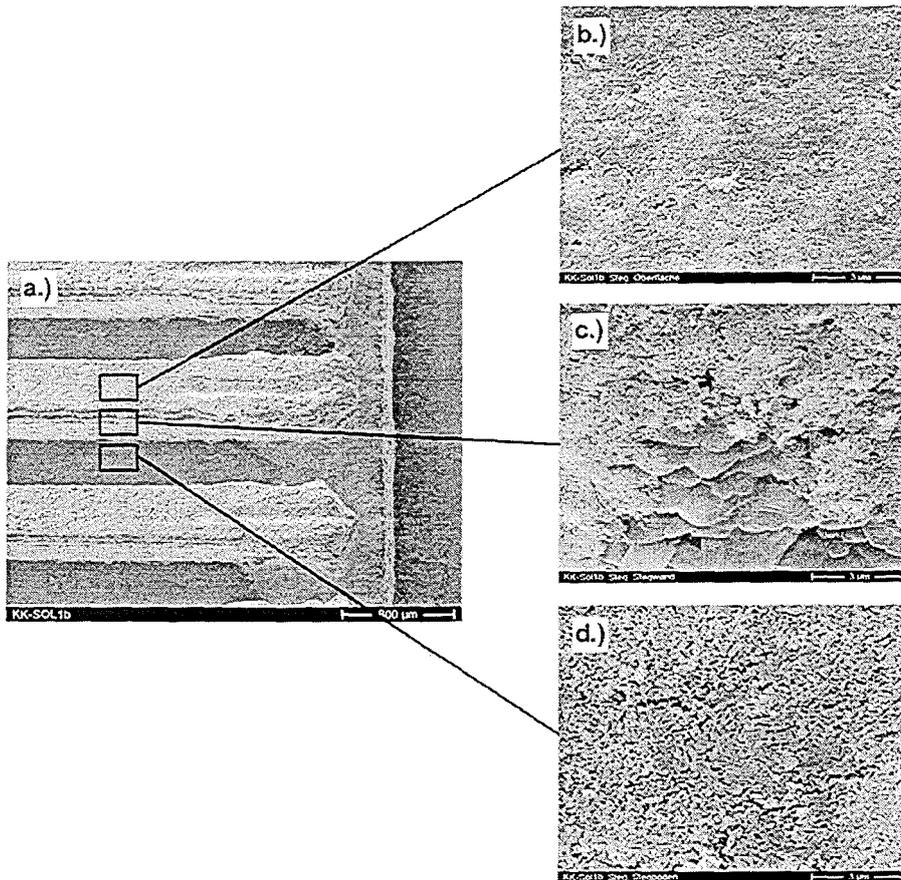


Abb. 2: Sol-Gel-Beschichtung des Katalysatorträgers a.) Überblick b.) Stegoberfläche c.) senkrechte Seitenwand d.) Stegboden.

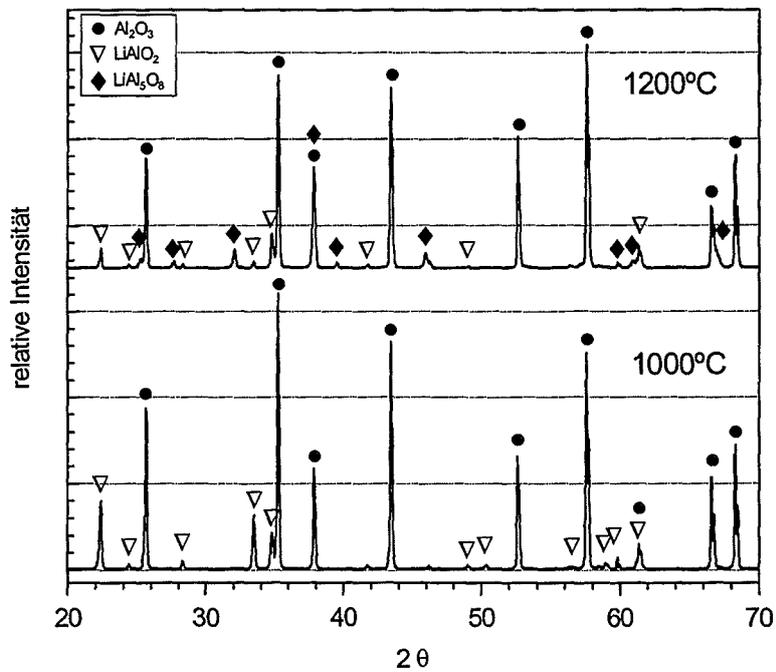


Abb. 3: Röntgenbeugungsdiagramme der  $\text{LiAlO}_2$ -Beschichtung auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorträger nach dem Sol-Gel-Verfahren bei Variation der Sintertemperatur. Bei  $1200^\circ\text{C}$  bildet sich die  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ -Phase durch Reaktion mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat.

Um bei den angestrebten Betriebstests des Mikroreaktors mit reproduzierbaren Bedingungen arbeiten zu können, sollte die Ausbildung der  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ -Phase vermieden werden.

Bei der Schlickerguss-Methode wurde in Vorversuchen der Einfluss der Schlickerzusammensetzung untersucht. Bei Verwendung der reinen Lösungsmittel Aceton bzw. Ethylacetat ohne weitere Zusätze zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede in der Herstellung und in der Schichtqualität. In beiden Fällen konnten gleichmäßige Schichten auf ebenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten erzielt werden. Die Zugabe des Dispergiermittels PEI, dessen Wirkung nur im Falle des Acetons untersucht wurde, verschlechterte das Beschichtungsverhalten. Infolge der veränderten Oberflächenmodifikation der Partikel kam es zu einer Separation der Partikel zum Rand hin, die in einer ungleichmäßigen Beschichtung resultierte. Für die weiteren Versuche wurde ein Schlicker auf Aceton-Basis ohne weitere Zusätze verwendet.

Die Beschichtung der Katalysatorträger mit diesem Schlicker ist in Abb. 4 dargestellt. Infolge der Kanalstrukturen konnten keine ähnlich gleichmäßigen Schichten wie auf ebenen Substraten erzielt werden. Die Oberflächen der Stege wurden nur teilweise beschichtet (Abb. 4a). Da es bei der Beschichtung zu einer Ansammlung des Schlickers in den Kanalstrukturen kommt, nimmt die Schichtdicke zum Boden hin zu, wo die höchsten

Dicken vorliegen (Abb. 4b). Hier kommt es vermehrt zur Ausbildung von Rissen, die bereits nach dem Trocknen vorliegen (Abb. 4a) Im Vergleich zu den Sol-Gel Schichten liegt eine deutlich erhöhte Oberflächenrauigkeit und Porosität vor (Abb. 4c).

Die kommerziellen  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver zeigen bei  $1000^\circ\text{C}$  noch keine ausreichende Sinteraktivität. Im wesentlichen liegt noch die nach der Schlickerbeschichtung resultierende Pulveranhäufung vor (Abb. 5a). Erst bei  $1200^\circ\text{C}$  kommt es zur Ausbildung von Sinterbrücken zwischen den Pulverteilchen (Abb. 5b), die auch auf eine Haftung der Schicht auf dem Substrat schließen lassen. Im Vergleich zu den sehr gleichmäßigen Sol-Gel-Schichten liegen im vorliegenden Fall bei Beurteilung der Schichtmorphologie deutlich erhöhte Porositäten und Oberflächenrauigkeiten vor. Die Röntgenbeugungsdiagramme der auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gesinterten Schichten aus kommerziellem  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver spiegeln im wesentlichen die Ergebnisse der Sol-Gel-Schichten wider (Abb. 6). Während bei  $1000^\circ\text{C}$  keine nachweisbare Reaktion zwischen Beschichtung und Unterlage stattfindet, sind bei  $1200^\circ\text{C}$  wiederum bereits deutliche Anteile an  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  vorhanden. Da aber erst bei dieser Temperatur eine Versinterung der Partikel beobachtet wird, erscheint das Sol-Gel-Verfahren für das Aufbringen des Katalysators das günstigere Verfahren zu sein.

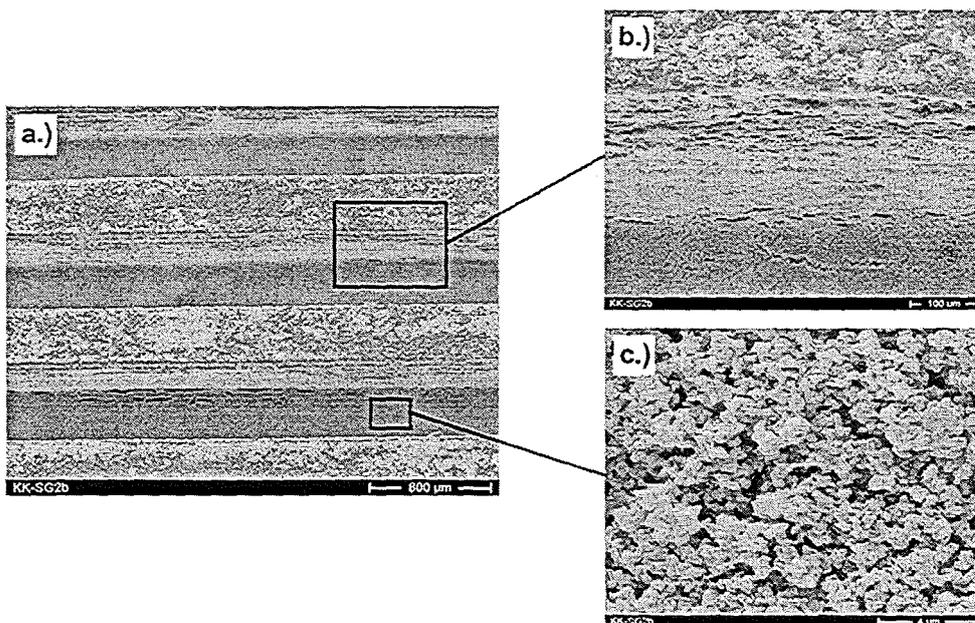


Abb. 4: Schlickerguss-Beschichtung des Katalysatorträgers bei Verwendung eines Schlickers auf Aceton-Basis ohne weitere Zusätze. a.) Überblick b.) Stegoberfläche und Seitenwand c.) Stegboden.

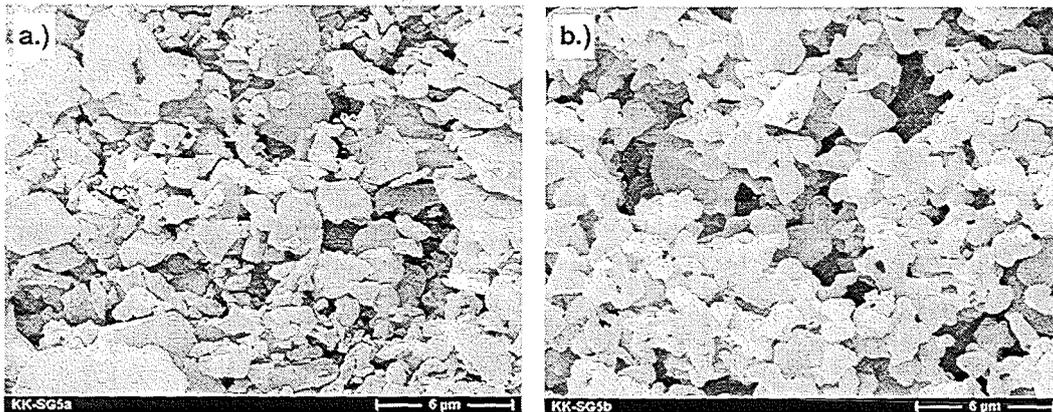


Abb. 5: Sinterung der Schlickerguss-Beschichtung mit kommerziellem  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver bei a.)  $1000^\circ\text{C}$ , 1 h b.)  $1200^\circ\text{C}$ , 1 h. Das Pulver versintert erst bei  $1200^\circ\text{C}$ .

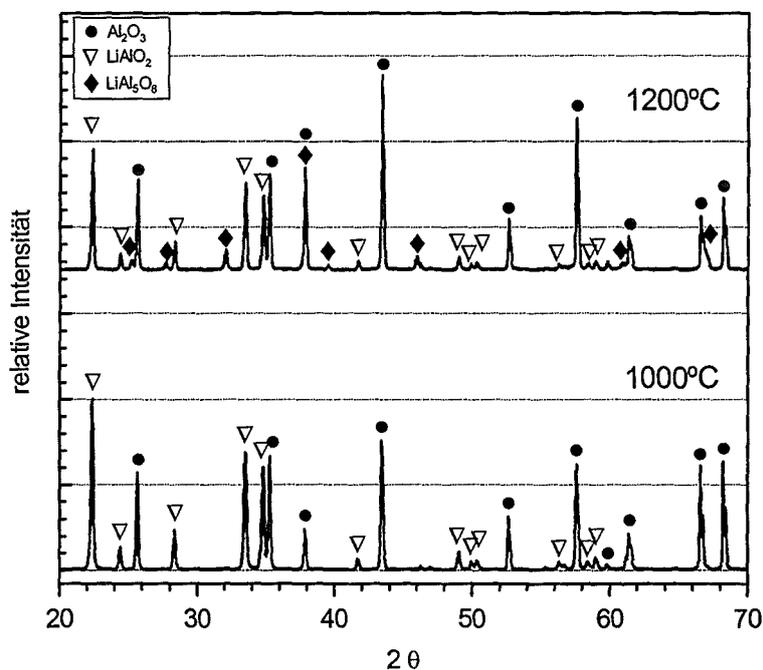


Abb. 6: Röntgenbeugungsdiagramme der  $\text{LiAlO}_2$ -Beschichtung auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat nach der Schlickerguss-Methode. Die Phasenbildung in Abhängigkeit der Sinter Temperatur verläuft analog zum Sol-Gel-Verfahren.

#### 4. Zusammenfassung

Die strukturierten Katalysatorträger aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden durch zwei nasschemische Verfahren beschichtet. Verwendet wurde ein Sol-Gel-Prozess mit Aluminium-sec-butoxid und Lithiummethylat als Ausgangsstoffen sowie ein Schlickergussverfahren mit einem kommerziellen  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver. Die Katalysatorträger wurden mit den beiden Suspensionen unter Zuhilfenahme einer Pipette beschichtet. Durch die geringere Partikelgröße der Sol-Gel-Schichten zeigen diese bereits bei einer Sinter Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  eine ausreichende Sinteraktivität, um auf dem

Katalysatorträger anhaftende Schichten zu erzeugen. Bei Verwendung der kommerziellen  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver sind Temperaturen von  $1200^\circ\text{C}$  erforderlich, um eine Versinterung der Pulverteilchen zu erreichen. Bei diesen Temperaturen konnte eine Reaktion des  $\text{LiAlO}_2$  mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Unterlage nachgewiesen werden, die zur Bildung der unerwünschten  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ -Phase führte. Infolge der abweichenden Partikelgrößen und Sinteraktivitäten ergeben sich bei den beiden Herstellungsverfahren Unterschiede in der Morphologie der Schichten.

Während beim Sol-Gel-Verfahren sehr gleichmäßige Schichten vorliegen, die auch an den senkrechten Seitenwänden der Kanalstrukturen haften, zeigen die Schichten aus kommerziellen Pulvern eine erhöhte Porosität und die Tendenz zur Trockenrissebildung auf den Stegböden. Aufgrund der gleichmäßigen Schichtausbildung und der niedrigeren Sintertemperatur ist das Sol-Gel-Verfahren zur Beschichtung der Katalysatorträger vorzuziehen.

#### Literatur

- [1] Valenzuela M.A., Jimenez-Becerril J., Bosch P., Bulbulian S., Lara V.H., "Sol-Gel-Synthesis of Lithium Aluminate", *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 455-60.
- [2] Turner C.W., Clatworthy B.C., Gin A.H.Y., "The Preparation of Lithium Aluminate by the Hydrolysis of Lithium and Aluminum Alkoxides", *Adv. in Ceramics* Vol. 25 (1989), 141-147.

# Beschichtung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kanalstrukturen mit $\text{LiAlO}_2$ -Katalysatorschichten durch Magnetronspütern und nasschemische Methoden

Peter Mechnich

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)  
Institut für Werkstoff-Forschung, 51170 Köln

## Zusammenfassung

Kanalstrukturen aus gesintertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die als Katalysatorträger innerhalb modular aufgebauter, keramischer Kompaktreaktoren dienen, wurden mit dünnen Schichten aus Lithiumaluminat ( $\text{LiAlO}_2$ ) durch zwei unterschiedliche Verfahren beschichtet. Die physikalische Gasphasenbeschichtung durch Magnetronspütern liefert Schichten hoher Güte, ist jedoch hinsichtlich der Materialauswahl relativ unflexibel. Beschichtungen durch in situ Zersetzung von Metallsalzlösungen liefern zwar verminderte Schichtgüten, sind jedoch, aufgrund ihrer Flexibilität bei der Materialauswahl, besonders geeignet für das Screening von katalytisch aktiven Materialien.

## 1. Einleitung

Die Beschichtung von mikrostrukturierten Katalysatorträgern mit katalytisch aktiven Schichten ist ein zentrales Arbeitsgebiet bei der Entwicklung von modular aufgebauten keramischen Kompaktreaktoren im Rahmen des Teilprojekts C des HGF-Projekts MALVE [1]. Dabei sind gleichzeitig die Auswahl geeigneter Materialien sowie die Identifikation geeigneter Beschichtungstechnologien von erheblichem Interesse. Am Beispiel des Lithium-Aluminiumoxids  $\text{LiAlO}_2$  als katalytisch aktiver Substanz und polykristallinen,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kanalstrukturen als Katalysatorträger sollen in einer vergleichenden Studie die Vorteile bestimmter Beschichtungstechnologien analysiert werden.

## 2. Beschichtung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kanalstrukturen mit $\text{LiAlO}_2$ durch Kathodenzerstäubung

Die Beschichtung mittels Kathodenzerstäubung („Sputtern“) basiert auf dem physikalischen Prinzip der magnetfeldverstärkten Gasentladung. Ein Magnetsystem erzeugt ein Feld bei dem die magnetischen Feldlinien aus dem Target aus- und wieder eintreten. Das Target wird gleichzeitig als Kathode geschaltet. Bei entsprechendem Gasdruck stellt sich eine Gasentladung ein, welche im Targetbereich eine hohe Plasmadichte aufweist. Die Elektronen des Plasmas stoßen mit Gasatomen (hier Ar) und erzeugen weitere Ionen, welche im Feld zwischen Anode und Kathode beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf der Kathode übertragen die Ionen ihren Impuls, so dass einzelne Atome des Targets den Festkörperverband verlassen und auf dem gegenüberliegenden Substrat kondensieren. Für nichtleitende

Targetmaterialien ist es erforderlich das Magnetron mit einer hochfrequenten Wechselspannung zu betreiben.

Die Beschichtung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kanalstrukturen mit  $\text{LiAlO}_2$  erfolgte in einer Laborsputteranlage LA 250 S (von Ardenne Anlagentechnik, Dresden) mit einer planaren Magnetron-Sputterquelle und einem Targetdurchmesser von 90 mm. Das Target wurde als Einzelanfertigung geliefert (FHR Anlagenbau, Ottendorf-Okrilla) und besteht aus polykristallinem, dichten  $\text{LiAlO}_2$  (>99.9%). Je 4 Substratplättchen wurden auf einem planaren Probenträger mit dünnen Drähten fixiert. Um Abschattungseffekte zu vermindern wurden der Probenträger zu je 1/3 der Sputterzeit parallel, im Winkel +45° und im Winkel -45° zur Targetoberfläche orientiert.

Zur Phasenanalyse der Schichten mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD 5000, Siemens) wurde ein einkristallines Saphirplättchen, das keine XRD-Reflexion im Pulverdiffraktometer zeigt, besputtert. Es zeigte sich, dass die Schichten röntgenamorph sind, gleichzeitig wurde ein hygroskopischer Charakter festgestellt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die beschichteten Substrate nachzutempnen, um die amorphen  $\text{LiAlO}_2$ -Schichten zu kristallisieren. Als Temperatur wurde 1000°C gewählt. Die Gefügeanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (DSM 982 Gemini, LEO) zeigt die sehr feine, büschelartige Mikrostruktur der Sputterschichten, wie sie für diese Beschichtungstechnik typisch ist (Abb. 1). Nach der Wärmebehandlung zeigen die Schichten ein deutlich vergrößertes Gefüge, nadelartige

Kristalle sind zu erkennen, die jedoch immer noch um mehr als eine Größenordnung kleiner als die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle des Katalysatorträgers sind (Abb. 2).

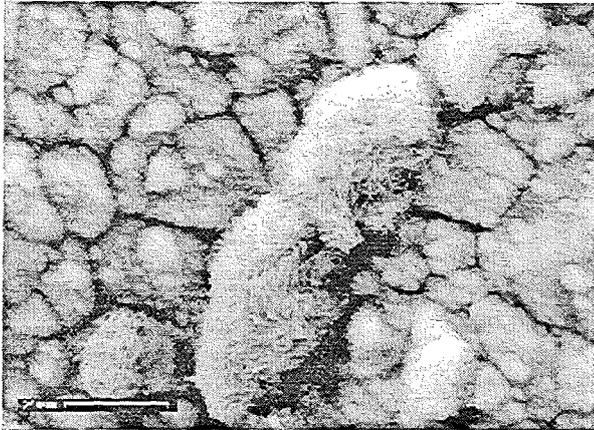


Abb. 1:  $\text{LiAlO}_2$ -Sputterschicht (amorph) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat. Deutlich sind sehr feine, faserige Strukturen zu erkennen.

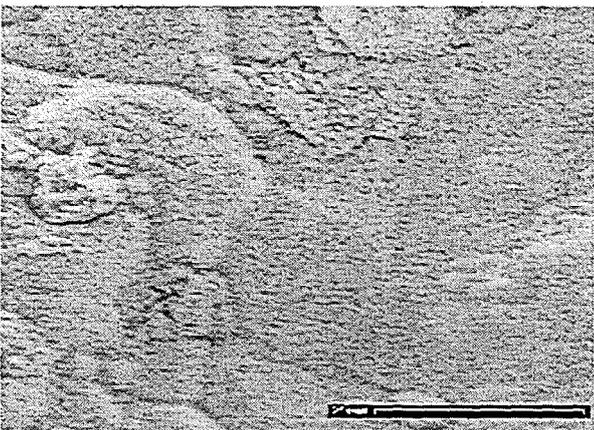


Abb. 2:  $\text{LiAlO}_2$ -Sputterschicht auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat nach Wärmebehandlung ( $1000^\circ\text{C}$ , 30 min).

### 3. Beschichtung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kanalstrukturen mit $\text{LiAlO}_2$ durch nasschemische Verfahren

Als vielversprechende Alternative zur Sputter-Technik wurden chemische Beschichtungsverfahren evaluiert. Beschichtung aus der Flüssigphase ermöglicht einen Prozess ohne aufwendige Vakuumanlagen und stellt daher eine kostengünstige Alternative zur PVD-Methode dar. Typische Syntheserouten für Precursoren hinsichtlich der Entwicklung von funktionellen Beschichtungen umfassen organischen Routen, bei denen Metallalkoholate oder Salze organischer Säuren als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Die Precursoren entstehen aus homogenen Lösun-

gen, die über eine kontrollierte Hydrolyse und Polymerisation zu kolloiddispersen Systemen („Sol“) und anschließende zu Gelen umgesetzt werden („Sol-Gel-Technik“). Derartige nanodisperse Systeme ermöglichen eine signifikante Senkung der Bildungstemperatur. Im Falle des  $\text{LiAlO}_2$  wurden beispielsweise Synthesen ausgehend von Lithium Ethoxid ( $\text{LiOC}_2\text{H}_5$ ) und Aluminium Ethoxid ( $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) beschrieben [2]. Für die Synthese von Aluminaten aus anorganischen Verbindungen wie z.B. Metallsalzlösungen werden umfangreiche Methoden beschrieben. Eine Zusammenstellung verschiedener Methoden findet sich z.B. in [3].

Eine interessante Syntheseroute für Alkalialuminate wird von Mazza et al. beschrieben [4]. Bei dieser Route werden bevorzugt Metallnitrate, ggf. auch Salze anderer anorganischer Säuren verwendet. Die Precursoren sind z.B. wässrige Lösungen von Aluminium- und Alkalinitraten, die mit einer angepassten Menge eines organischen Reduktionsmittels (z.B.  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ , Propan-tri-ol, Glycerin) versetzt und homogenisiert werden: Bei der Erwärmung dieses Precursors reagiert das  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  mit den  $\text{NO}_3^-$ -Ionen unter Bildung von Glycerin-Nitraten (z. B. Glycerin-Trinitrat), welche aber bei höheren Temperaturen unbeständig sind und in situ zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfallen.

Als Reaktionsprodukt fällt ein homogenes, röntgenamorphes Alkali-Aluminium-Oxid an. Ein besonderes Charakteristikum bei dieser Synthesemethode ist die inhärent hohe Porosität des Syntheseprodukts, da die bei der Reaktion entstehende Gase zu einem Aufschäumen der Precursorlösung führen. Aus diesem Grund wurde diese Synthesemethode zur Beschichtung der Katalysatorträger mit  $\text{LiAlO}_2$  evaluiert. Als Ausgangsmaterialien (Fa. Merck, Darmstadt) für die Precursorlösung dienten  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  die mit  $\text{HNO}_3$  und destilliertem Wasser in Lösung gebracht wurden. Anschließend wurde die definierte Menge Glycerin zugefügt.

Das Aufbringen der Precursoren erfolgte in einem ersten Schritt durch einfaches Auftragen der Lösung mit einem Haarpinsel. Der so beschichtete Katalysatorträger wurde anschließend auf einer Heizplatte bis auf  $300^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei die o.g. Zersetzungsreaktionen stattfinden. Da durch diese Methode keine gleichmäßig dünne Schicht aufgebracht werden konnte, musste anschließend überschüssiges amorphes  $\text{LiAlO}_2$  wiederum unter Verwendung eines Haarpinsels abgenommen werden, dies insbesondere am Grund der Kanäle.

Eine wesentliche Verbesserung des Verfahrens wurde durch das Aufsprühen des Precursors unter Verwendung einer kommerziell erhältlichen

Sprühpistole mit sehr feiner Düse („Airbrush“) erreicht, insbesondere konnte damit eine wesentlich homogenere Schichtdicke erreicht werden. Die Aufsprühtechnik erlaubt jedoch eine weitere Variationsmöglichkeit: Wie beim einfachen Aufsprühen wurde in einem ersten Schritt der Precursor auf ein „kaltes“ Substrat aufgesprüht und dieses anschließend auf der Heizplatte erhitzt. Alternativ dazu kann jedoch das Substrat vorgeheizt werden und auf das heiße Substrat der Precursor aufgesprüht werden. Der Unterschied bei den beiden Varianten liegt in den Aufheizraten, welchen der Precursor jeweils unterliegt: Bei kaltem Substrat ist die Aufheizrate (bedingt durch die Wärmekapazität und -leitfähigkeit des Substrats) wesentlich geringer, so dass die volatilen Reaktionsprodukte langsamer freigesetzt werden. Gleichzeitig besteht die Gefahr, dass der flüssige Precursor aufgrund der Restporosität des Substrats von der Oberfläche wegdiffundiert. Im Gegensatz dazu wird durch die unmittelbar einsetzende Zersetzung bei vorgeheiztem Substrat die Oberfläche des Substrats versiegelt, so dass der Precursor nicht von der Oberfläche ins Innere des Substrats diffundieren kann. Alle volatilen Produkte treten fast schlagartig auf. Die Konsequenz ist eine erhebliche Schichtporosität. Die Abbildung 3 zeigt eine amorphe Schicht der Zusammensetzung  $\text{LiAlO}_2$  unmittelbar nach dem Aufsprühen auf ein  $300^\circ\text{C}$  heißes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat.

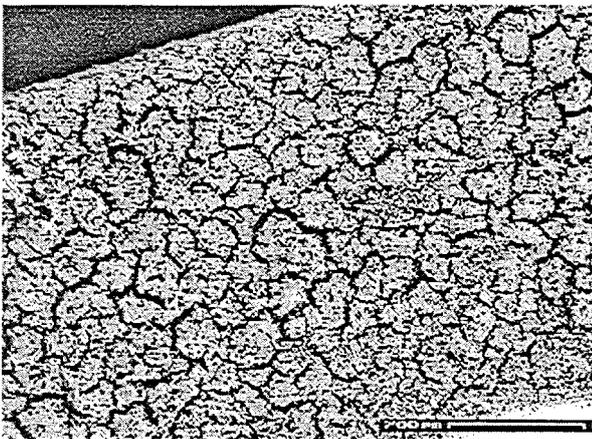


Abb. 3:  $\text{LiAlO}_2$ -Schicht (amorph) hergestellt durch Aufsprühen und thermische *in situ* Zersetzung einer nitrosen Li/Al-Lösung (Zugabe von Glycerin als Reduktionsmittel).

Deutlich ist die durch Schrumpfung entstandene rissbehaftete Struktur. Abb. 4 zeigt im Detail das Gefüge der amorphen  $\text{LiAlO}_2$ -Schicht. Es sind feine, nierige Strukturen erkennbar, die auf eine Phasentrennung, möglicherweise in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichere und -ärmere Bereiche, schließen lassen.

Zur Kristallisation der Schicht muss das beschichtete Substrat nachgetempert werden. Nach einer Wärmebehandlung bei  $1000^\circ\text{C}$  für 30 min ist die Schicht partiell versintert, jedoch sind immer noch die o.g. Riss-Strukturen sichtbar (Abb. 5).

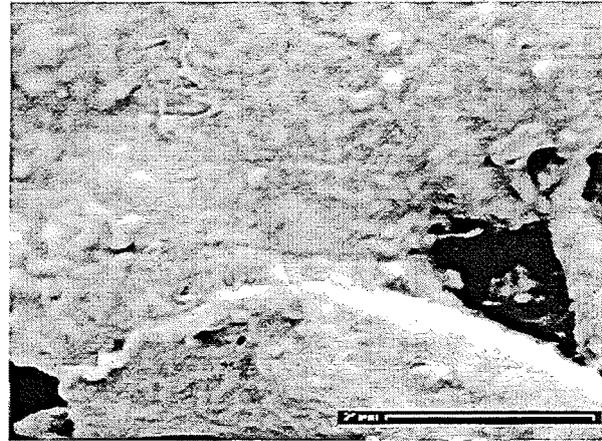


Abb. 4: Detailansicht der amorphen  $\text{LiAlO}_2$ -Schicht aus Abb. 3.

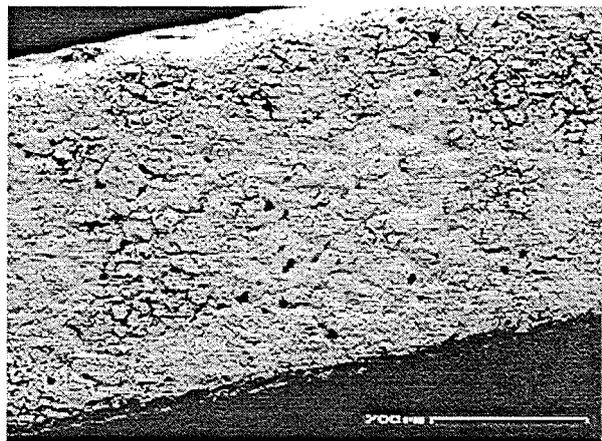


Abb. 5:  $\text{LiAlO}_2$ -Schicht aus Abb. 3 nach Wärmebehandlung bei  $1000^\circ\text{C}$ , 30 min. Deutlich wird das partielle Versintern der Schicht.

Die Detailansicht zeigt das nun kristallisierte Schichtgefüge, welches eine erhebliche Porosität aufweist. Die Korngrößen liegen etwas höher als im Falle der gesputterten Schichten (Abb. 6).

#### 4. Vergleich beider Beschichtungsmethoden

Für die Beschichtung von Katalysatorträgern, die in modular aufgebauten keramischen Kompaktreaktoren zum Einsatz kommen, sind grundsätzlich beide, d.h. die physikalische und die chemische Beschichtungstechnik geeignet. Die reine Darstellbarkeit einer Katalysatorschicht ist jedoch, speziell in frühen Stadien der Materialentwicklung, weniger von Interesse als eine möglichst

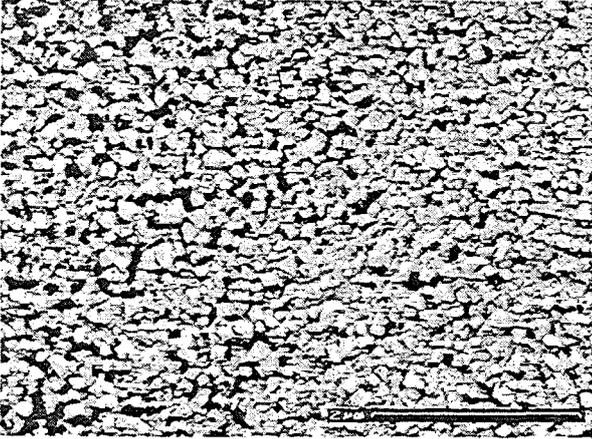


Abb. 6: Detailansicht der  $\text{LiAlO}_2$ -Schicht nach Wärmebehandlung bei  $1000^\circ\text{C}$ , 30 min (vgl. Abb. 5). Deutlich sind kleine Kristalle innerhalb der hochporösen Schicht.

flexible, schnelle und kostengünstige Beschichtungstechnik.

Die Sputtertechnik ist charakterisiert durch Schichten hoher Oberflächengüte, welche mit ausgezeichneter Reproduzierbarkeit auf die Substrate aufgebracht werden können. Abgesehen von relativ hohen Anlagen- und Energiekosten ist der relativ hohe Zeitbedarf von Nachteil, welcher durch Evakuierung des Rezipienten sowie durch relativ geringe Abscheidungsraten bedingt ist. Der gravierende Nachteil der Sputtermethode kommt jedoch dann zum Tragen, wenn gezielt nach optimalen Katalysatormaterialien gesucht werden soll: Durch den hohen Fertigungsaufwand für geeignete Sputtertargets ist eine flexible Materi-

#### Literatur

- [1] Knitter, R.; Göhring, D.; Bram, M.; Mechnich, P.; Broucek, R., "Ceramic Microreactor for High-Temperature Reactions", IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, USA, in: Topical Conference Proceedings, 2000, 455-460.
- [2] Hirani, S.-I., Hayashi, T. & Kageyama, T., "Synthesis of  $\text{LiAlO}_2$  Powder by Hydrolysis of Metal Alkoxides", J. Am. Ceram. Soc. 70 [3], 171-74 (1987).
- [3] Hodge, J. D., "Powder Processing and Crystallization of Beta and Beta''Aluminas", Cer. Bull. 62 [2], 244-248 (1983).
- [4] Mazza, D., Vallino, M. & Busca, G., "Mullite-Type Structures in the System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Me}_2\text{O}$  (Me = Na, K) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc. 75 [7], 1929-1934 (1992).

alauswahl nahezu unmöglich. Daher scheidet die Sputtermethode für ein Screening von Katalysatoren in modularen keramischen Kompaktreaktoren aus.

Die chemische Beschichtungstechnik stellt aufgrund ihrer einfachen Handhabbarkeit und der flexiblen Materialauswahl eine ideale Methode zum schnellen Screening von Katalysatoren dar. Dabei muss allerdings eine im Vergleich zur Sputtertechnik geringere Oberflächengüte hingenommen werden. Die thermische Zersetzung einer wässrigen Metallnitrat/Glycerinlösung „in situ“ ist in besonderem Maße geeignet, da durch das Glycerin eine relativ hohe Precursorviskosität und damit eine relativ gute Haftung am Substrat erzielt werden kann. Das Glycerin zersetzt sich schon bei niedrigen Temperaturen rückstandsfrei in volatile Produkte, und erzeugt als Nebeneffekt eine relativ hohe Schichtporosität, die für Katalyse von gasförmigen Edukten vorteilhaft ist. Mit dieser Methode wurden neben Schichten aus  $\text{LiAlO}_2$  auch andere Alkalialuminatschichten wie z.B. aus  $\text{NaAlO}_2$  hergestellt.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass zur Entwicklung von Katalysatorschichten für modulare, keramische Kompaktreaktoren beide Beschichtungstechniken beitragen können: Die chemische Beschichtung dient in frühen Entwicklungsstadien zur Identifikation geeigneter Katalysatoren, die Sputtertechnik gewährleistet eine hohe Beschichtungsgüte, sobald das Katalysatormaterial für eine bestimmte Anwendung festgelegt wurde.

# Massive Katalysatoreinsätze für keramische Kompaktreaktoren

Regina Knitter, Christina Odemer

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung III

## Zusammenfassung

Für den keramischen Kompaktreaktor wurden aus dem für die Modellreaktion gewählten Katalysatormaterial massive, auswechselbare Katalysatoreinsätze über zwei verschiedene Formgebungsverfahren hergestellt. Zur Mikrostrukturierung der Oberflächen wurden das Prägen keramischer Grünfolien und die mechanische Strukturierung von Sinterkörpern untersucht. Während die erste Methode eine nahezu freie Gestaltungsmöglichkeit der Kanalstrukturen bietet, dabei aber auf geringe Bauteilhöhen begrenzt ist, stellt die Strukturierung durch Sägen eine schnelle, kostengünstige Alternative dar, wenn keine hohen Anforderungen an die Strukturdetails gestellt werden.

## 1. Einleitung

Für die Entwicklung und Erprobung des keramischen Kompaktreaktorsystems im Rahmen des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes *Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile (MALVE)* wurde als Modellreaktion die oxidative Methan-Kopplung ausgewählt. Bei dieser heterogen katalysierten Gasphasenreaktion soll Lithiumaluminat,  $\text{LiAlO}_2$ , als Katalysator im Bereich von 700 bis 1000°C eingesetzt werden. Im Design des keramischen Kompaktreaktorsystems ist vorgesehen, auswechselbare, katalytisch aktive Keramikkomponenten in die Reaktionszone einzusetzen, die eine mikrostrukturierte Oberfläche besitzen [1]. Für diesen Zweck werden zwei verschiedene Wege verfolgt. Neben der Untersuchung verschiedener Beschichtungsverfahren für die mikrostrukturierten Aluminiumoxidträger [2, 3], werden auch massive, mikrostrukturierte Katalysatoreinsätze aus  $\text{LiAlO}_2$  hergestellt.

Lithiumaluminat,  $\text{LiAlO}_2$ , schmilzt kongruent bei einer Temperatur von ca. 1750°C (Abb. 1, schematisch nach [4]). Unterhalb dieser Temperatur existiert im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Gebiet des Phasendiagramms noch eine thermodynamisch stabile,  $\text{Li}_2\text{O}$ -ärmere Phase, das  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , welche inkongruent bei etwa derselben Temperatur schmilzt. Zwischen diesen beiden Phasen tritt bei ca. 1630°C ein Eutektikum auf. Bei einer thermischen Behandlung von  $\text{LiAlO}_2$ , wie beispielsweise dem Sintern oder auch bei den angestrebten Einsatztemperaturen des Katalysators zwischen 700 und 1000°C und längerer Einsatzzeit unter strömender Gasatmosphäre, muss mit einem  $\text{Li}_2\text{O}$ -Verlust und damit dem Auftreten des  $\text{Li}_2\text{O}$ -ärmeren Li-

thiumaluminats,  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , gerechnet werden. Auch bei längerem Einsatz von  $\text{LiAlO}_2$ -Schichten auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger ist bei höheren Einsatztemperaturen die Bildung dieser Phase durch Festkörperdiffusion zu erwarten. Als Alternative zu den Beschichtungsverfahren sollten deshalb auch massive Katalysatoreinsätze aus  $\text{LiAlO}_2$  für die Untersuchung der Modellreaktion zur Verfügung gestellt werden können. Gemäß der Designvorgaben waren Einsätze von 21 mm x 17,5 mm unterschiedlicher Bauteilhöhe mit einer Kanalstruktur aus 500 µm breiten Gräben herzustellen.

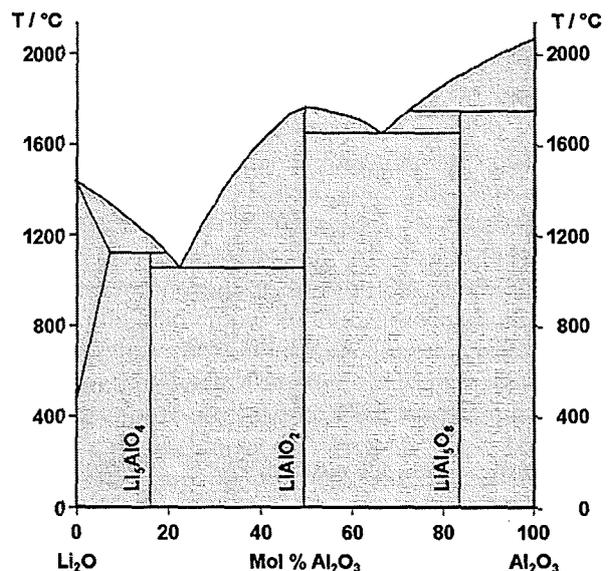


Abb. 1: Phasendiagramm  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2. Herstellung der Katalysatoreinsätze

Für die Fertigung der massiven Katalysatoreinsätze wurden zwei verschiedene Formgebungsprozesse untersucht. Beim Foliengießen & Prägen wird die Formgebung und Mikrostrukturierung über das Prägen einer keramischen Grünfolie mit einem - vorzugsweise metallischen - Stempel erreicht [5, 6]. Als weitere Alternative wurde die mechanische Strukturierung von Sinterkörpern durch Sägen untersucht.

Für beide Formgebungsverfahren wurde kommerzielles  $\text{LiAlO}_2$ -Pulver (Aldrich) verwendet, dessen Korngröße zunächst durch Mahlen in der Kugelmühle unter Ethanol von 6 auf ca.  $3 \mu\text{m}$  reduziert wurde. An trocken gepressten Proben erfolgten Sinterstudien, um die optimalen Sinterbedingungen für  $\text{LiAlO}_2$  zu finden. Während die zwischen  $1200$  und  $1350^\circ\text{C}$  eine Stunde lang gesinterten Proben röntgenographisch einphasig waren, trat bei den bei  $1400^\circ\text{C}$  gesinterten Proben als Zweitphase  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  auf. Um einen Kompromiss zwischen hoher Dichte und möglichst geringem  $\text{Li}_2\text{O}$ -Verlust zu finden, wurden weitere Proben bei  $1350^\circ\text{C}$  aber längeren Haltezeiten gesintert. Für den Einsatz als Katalysatormaterial ist eine gewisse Porosität zwar erwünscht, doch sollten die Bauteile nach dem Sintern eine ausreichende mechanische Stabilität haben. Als Sinterbedingungen wurden schließlich  $1350^\circ\text{C}$  und 4 Stunden Haltezeit ausgewählt, bei denen die über Trockenpressen hergestellten Proben eine Dichte von  $83\%$  der theoretischen Dichte (th. D.) von  $2,60 \text{ g/cm}^3$  erreichten. Die so behandelten Proben zeigten röntgenographisch nur die Anwesenheit von  $\text{LiAlO}_2$  auf.

Da die  $\text{LiAlO}_2$ -Katalysatoreinsätze im Kompaktreaktorgehäuse aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Betriebstemperaturen zwischen  $700$  und  $1000^\circ\text{C}$  eingesetzt werden sollen, wurde die thermische Ausdehnung an gesinterten Probekörpern im Dilatometer bis  $1000^\circ\text{C}$  gemessen. Abbildung 2 zeigt die Messkurve einer  $\text{LiAlO}_2$ -Probe im Vergleich zu einer über Niederdruck-Spritzguss hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe [7]. Man erkennt den etwas größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Lithiumaluminat im Vergleich zum Aluminiumoxid. Bezogen auf die im Design vorgesehene Katalysatorlänge von  $21 \text{ mm}$  resultiert daraus zwischen Raumtemperatur und  $1000^\circ\text{C}$  aber nur eine Differenz in der Längenausdehnung von ca.  $66 \mu\text{m}$ . Eine unterschiedliche Ausdehnung in dieser Größenordnung sollte daher nicht zu Problemen beim Einsatz des Kompaktreaktors führen.

Zusätzlich zu Lithiumaluminat wurden orientierende Versuche mit Natriumaluminat,  $\text{NaAlO}_2$ , als Katalysatormaterial durchgeführt. Es zeigte sich

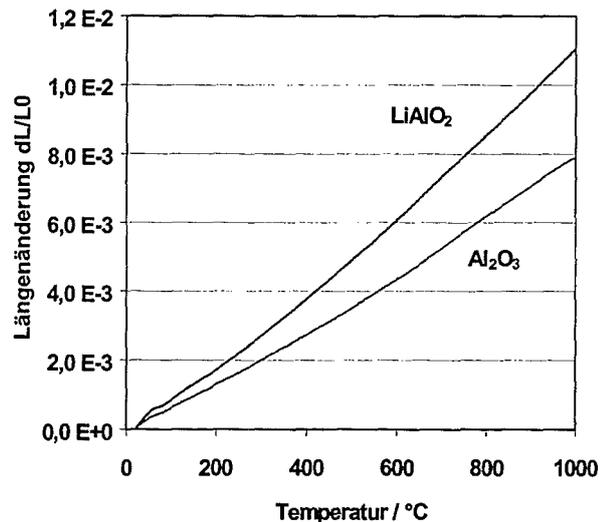


Abb. 2: Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur für Sinterkörper aus Lithiumaluminat und Aluminiumoxid.

dabei jedoch, dass dieses Material wegen seines stark hygroskopischen Charakters weder über Foliengießen & Prägen noch über die mechanische Strukturierung zu bearbeiten ist, da es schon bei normaler Luftfeuchtigkeit Wasser als Kristallwasser bindet. Diese Hydratphasen traten sowohl beim Mahlen des Pulvers als auch während des Trocknens der Folie auf. Auch die bei  $1450^\circ\text{C}$  gesinterten Presskörper mit einer Dichte von  $86\%$  der theoretischen Dichte von  $2,75 \text{ g/cm}^3$  bilden nach einiger Zeit an Luft erneut Hydratphasen aus. Die Arbeiten an diesem Material wurden deshalb eingestellt.

### 2.1 Foliengießen & Prägen

Für die Mikrostrukturierung durch Prägen müssen die keramischen Grünfolien eine ausreichende Plastizität aufweisen, zugleich aber auch einen möglichst hohen Feststoffanteil besitzen, um die Schwindung während des Sinterns zu minimieren. Die Optimierung der auf früheren Arbeiten basierenden Gießmassenrezeptur [8] ergab für  $\text{LiAlO}_2$  einen keramischen Feststoffanteil von ca.  $77 \text{ Gew.}\%$ . Für die Folienansätze wurden zunächst Bindemittel und Ethanol als Lösungsmittel gemischt und dann Keramikpulver, Plastifizierer und ein Verflüssiger hinzugegeben. Diese Gießmasse wurde auf der Foliengießbank durch einen Gießschuh mit einem  $800 \mu\text{m}$  hohen Spalt zu Folien vergossen. Nach dem Trocken konnten die Folien in Stücke geschnitten und jeweils bis zu 10 Lagen mit  $200 \text{ N/mm}^2$  verpresst werden. Das anschließende Prägen der laminierten Folienstapel erfolgte mit einem mikrostrukturierten Stempel bei  $25 \text{ N/mm}^2$ . Dafür wurde gemäß der Designvorgaben ein metallisches Werkzeug angefertigt,

dessen äußere Abmessungen und innere Kanalstrukturen die zuvor bestimmte Schwindung der Folien bereits berücksichtigt. Die geprägten Grünkörper wurden zunächst bis 550°C vorsichtig entwachst (6 K/h) und dann mit einer Heizrate von 60 K/h auf die Sinter Temperatur von 1350°C gefahren und dort 4 Stunden gehalten. Die röntgenographisch einphasigen Proben besaßen danach eine Dichte von ca. 72 % th. D.. Die im Vergleich zu den Presskörpern geringere Sinterdichte resultierte hier aus der geringeren Gründichte des Folienstapels, die bezogen auf den keramischen Feststoffanteil ca. 51 % th. D. betrug. Abbildung 3 zeigt eine REM-Aufnahme eines auf diese Weise hergestellten  $\text{LiAlO}_2$ -Einsatzes mit Kanalbreiten von 470  $\mu\text{m}$ . Die Oberfläche des Katalysators ist entsprechend der relativ geringen Dichte recht porös und zeigt eine Korngröße von ca. 6  $\mu\text{m}$  (Abb. 4).

Bei der Herstellung der Katalysatoreinsätze traten einige Probleme auf. Zum einen war die Optimie-

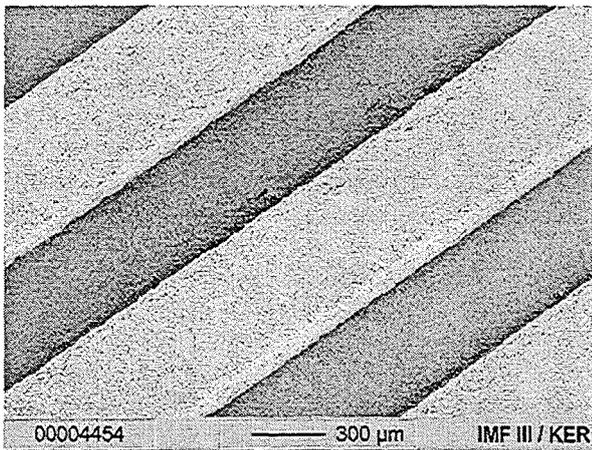


Abb. 3: Massiver Katalysatoreinsatz aus  $\text{LiAlO}_2$ , hergestellt über Foliengießen & Prägen.

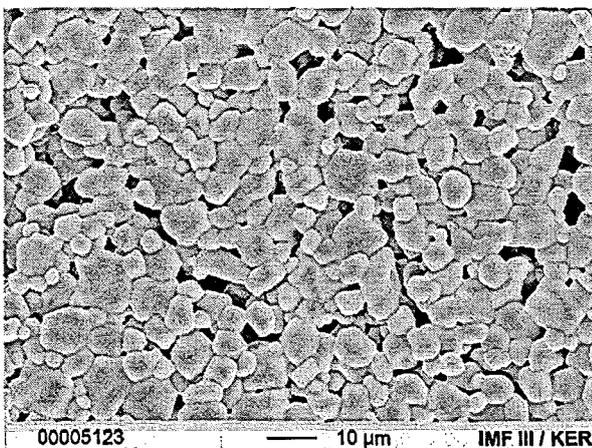


Abb. 4: Oberfläche eines massiven Katalysatoreinsatzes aus  $\text{LiAlO}_2$ , hergestellt über Foliengießen & Prägen.

rung des Folienansatzes und die Einstellung einer geeigneten Plastizität für den Prägeprozess für  $\text{LiAlO}_2$  im Vergleich zu anderen Materialien [5, 8] äußerst schwierig. Je nach Zusammensetzung der Folie und Höhe des Folienstapels traten entweder Schwierigkeiten beim Laminieren der Folien, beim eigentlichen Prägeprozess oder aber bei der Trennung der Folien vom Prägewerkzeug auf (s. Abb. 5).

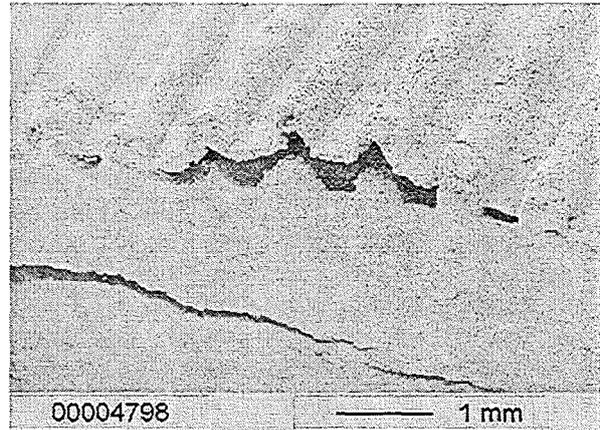


Abb. 5: Geprägter Folienstapel aus  $\text{LiAlO}_2$ , bei dem Delamination der Folienlagen auftrat.

Zum anderen zeigte sich beim Ausmessen von Teststrukturen, dass die während des Sinterns auftretende Schwindung im Bereich der Mikrostrukturierung nicht isotrop war. Während die lineare Schwindung der äußeren Abmessungen 11 % betrug, wurde an den Stegen eine Schwindung von 16 % und an den Gräben eine Schwindung von nur 6 % bestimmt. In der Höhe trat bei den Stegen sogar eine Schwindung von bis zu 20 % auf. Dies resultiert vermutlich aus Dichteinhomogenitäten innerhalb des mikrostrukturierten Bereiches, die durch den Prägeprozess verursacht werden. Durch die Anisotropie der Schwindung waren umfangreiche Vorversuche erforderlich, bevor die zur Anfertigung des Prägestempels notwendigen Schwindungskorrekturen bekannt waren. Darüber hinaus wurde die Strukturierung des Folienstapels mit zunehmender Schichtanzahl schwieriger, da aufgrund der hohen Plastizität der Folien kein ausreichender Prägedruck in den Stapel eingebracht werden konnte. Bei starker Druckerhöhung wurde ein Teil der flüssigen organischen Additive aus der Folie freigesetzt und es war keine zerstörungsfreie Trennung des Folienstapels vom Werkzeug mehr möglich. Während die in einem ersten Designentwurf geforderte Bauteilhöhe von 2,1 mm noch problemlos herstellbar war, war es bei der später geforderten Gesamthöhe von 5 mm nicht möglich, eine ausreichende Kanaltiefe durch Prägen zu erzielen, aus der nach dem Sintern eine Tiefe von 500  $\mu\text{m}$

resultierte. Prinzipiell besteht jedoch auch die Möglichkeit, Einsätze mit geringerer Bauteilhöhe mit entsprechenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen so zu unterlegen, dass eine Gesamthöhe von 5 mm erreicht wird.

## 2.2 Mechanische Strukturierung

Als Alternative zu dem zuvor beschriebenen Verfahren wurde zur Herstellung der Katalysatoreinsätze die Strukturierung von Sinterkörpern durch Sägen untersucht. Zur Herstellung der Proben wurde ein Pressgranulat mit ca.  $40 \text{ N/mm}^2$  in einer geeigneten, rechteckigen Matrize trocken zu einer Gründichte von 60 % th. D. verpresst und dem zuvor festgelegten Sinterprogramm unterworfen. Im Gegensatz zu den Grünkörpern aus keramischen Folien war in diesem Fall keine Entwachsung notwendig, und die Proben konnten von Raumtemperatur auf  $1350^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von 60 K/h gefahren werden. Die daraus resultierenden Sinterkörper hatten eine Dichte von 83 % th. D. und waren röntgenographisch einphasig. Die Strukturierung der Keramikeinsätze erfolgte auf einer Peripherie-Säge mit einem  $300 \mu\text{m}$  dicken Diamantsägeblatt. Da die Proben während der mechanischen Bearbeitung wassergekühlt werden, mussten sie danach zum Trocken nochmals ausgeheizt werden. Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die in den  $\text{LiAlO}_2$ -Plättchen erzeugte Kanalstruktur mit Kanalbreiten von  $400 \mu\text{m}$  und Stegbreiten von  $580 \mu\text{m}$ .

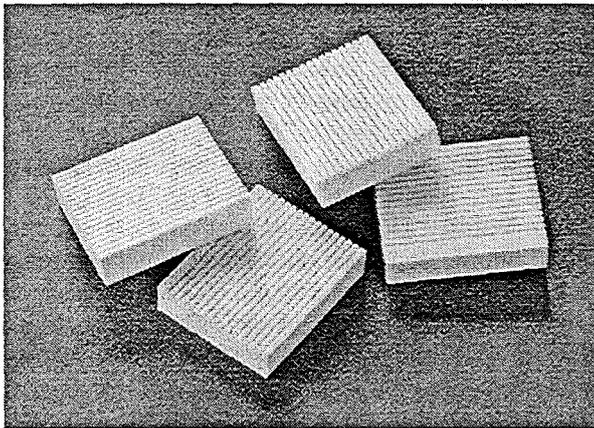


Abb. 6: Über Sägen strukturierte, massive  $\text{LiAlO}_2$ -Katalysatoreinsätze für den keramischen Kompaktreaktor. ( $21,0 \times 17,5 \times 5,0 \text{ mm}^3$ )

Die Strukturierung durch Sägen ist bei dem hier verwendeten relativ weichen und porösen Material ohne nennenswerten Werkzeugverschleiß und mit sehr hoher Reproduzierbarkeit möglich; nur gelegentlich kommt es am Anfang oder Ende eines Sägeschnittes zu kleinen Abplatzungen im Bereich der Keramikstege (s. Abb. 7). Die Kanal-

breite von  $400 \mu\text{m}$  ist die mit dem benutzten Sägeblatt minimal zu erzeugende Breite, größere Breiten sind jedoch durch Mehrfachsnitte herstellbar. Nach bisherigen Versuchen scheint die minimale Stegbreite auf ca.  $250 \mu\text{m}$  limitiert zu sein. Bei geringeren Breiten kommt es vermehrt zu Rissen und Abplatzungen aufgrund der relativ geringen Festigkeit der Keramik und letztlich zum Abbrechen der Stege. Entsprechend der etwas höheren Dichte zeigt die Oberfläche eine leicht geringere Porosität als bei den durch Folien gießen & Prägen hergestellten Proben, die mittlere Korngröße beträgt jedoch auch hier ca.  $6 \mu\text{m}$  (Abb. 8).

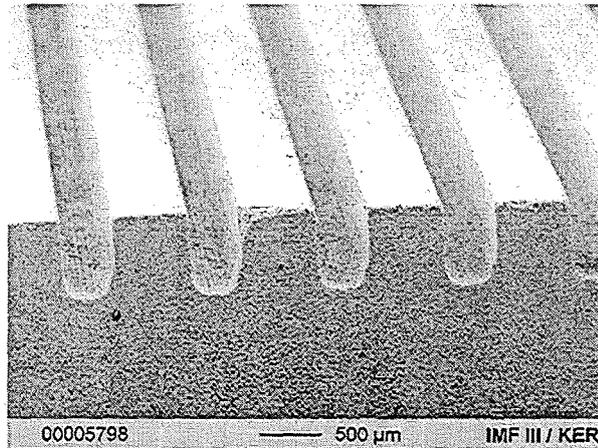


Abb. 7: Massiver Katalysatoreinsatz aus  $\text{LiAlO}_2$ , hergestellt über mechanische Strukturierung eines Sinterkörpers.

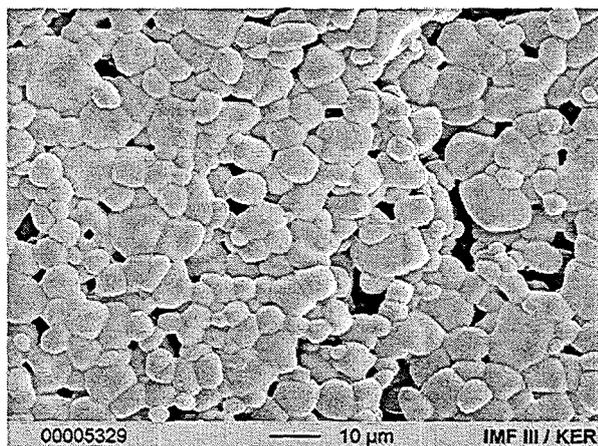


Abb. 8: Oberfläche eines massiven Katalysatoreinsatzes aus  $\text{LiAlO}_2$ , hergestellt über mechanische Strukturierung eines Sinterkörpers.

## 3. Diskussion und Ausblick

Die zwei hier untersuchten Formgebungs- und Strukturierungsverfahren zur Herstellung massi-

ver Katalysatoreinsätze unterscheiden sich in der möglichen Designfreiheit, der Abformgenauigkeit und Materialvariabilität.

Beim Foliengießen & Prägen führen die im Grünkörper verursachten Dichteunterschiede zu einer deutlichen Anisotropie beim Sintern, so dass aufwendige Vorversuche notwendig sind, um die Maßhaltigkeit der inneren Strukturierungsdetails zu gewährleisten. Da diese Probleme bei  $\text{LiAlO}_2$  in sehr viel stärkerem Maße auftraten als in früheren Arbeiten mit anderen Materialien [5, 8], scheint das hier verwendete Gießmassenrezept für Lithiumaluminat nicht optimal geeignet und u. U. ein ganz anderes Binder-Lösemittelsystem erforderlich zu sein. Zudem zeigte sich, dass das Verfahren für Bauteile mit einer Gesamthöhe von 5 mm nicht mehr anwendbar ist, da wegen der hohen Plastizität kein ausreichender Prägedruck in den Grünkörper eingebracht werden kann. Für geringere Bauteilhöhen besitzt das Verfahren jedoch den Vorteil der nahezu freien Gestaltungsmöglichkeit der Kanalstrukturen. Während beim Übergang auf andere Katalysatormaterialien eine neue Gießmassenoptimierung erforderlich

#### Literatur

- [1] Knitter, R., "Keramische Kompaktreaktoren für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik", dieser Tagungsband.
- [2] Bram, M.; Menzler, N. H.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D., "Nasschemische Beschichtung des Katalysatorträgers mit Lithiumaluminat", dieser Tagungsband.
- [3] Mechnich, P., "Beschichtung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kanalstrukturen mit  $\text{LiAlO}_2$ -Katalysatorschichten durch Magnetronspütern und nasschemische Methoden", dieser Tagungsband.
- [4] Roth, R. S. (Ed.), "Phase Equilibria Diagrams, Phase Diagrams for Ceramists", Vol. XI, Oxides, Am. Ceram. Soc., 1995, Fig. 9188.

ist, ist bei einem Redesign der Kanalgeometrien lediglich die Anfertigung eines geeigneten Prägewerkzeugs der zeitbestimmende Faktor.

Die mechanische Bearbeitung besitzt den Vorteil, dass die Strukturierung nach dem Sintern erfolgt, und somit keine nachträgliche Schwindung zu Fehlern in den Dimensionen führen kann und ein Wechsel auf andere Materialien leicht zu realisieren ist. Andererseits ist die Designfreiheit bei einer Strukturierung durch Sägen stark eingeengt und auf einfache Kanalstrukturen begrenzt, deren Form durch das Sägeblatt vorgegeben ist. Im Gegensatz zu anderen Anwendungsgebieten ist die durch Sägen grundsätzlich bedingte Wandrauigkeit für den hier angestrebten Einsatz als Katalysator nicht störend.

#### Danksagung

Die Autorinnen danken Herrn Dörzapf für die mechanische Bearbeitung der Proben und Herrn Laub für die REM-Untersuchungen. Dank gilt auch Herrn Dr. Rohde und Frau Willing für die Dilatometermessungen.

- [5] Knitter, R.; Günther, E.; Maciejewski, U.; Odemer, C., "Herstellung keramischer Mikrostrukturen / Preparation of ceramic microstructures", *cfil/Ber. DKG* 71 (1994) 9, 549-556.
- [6] Knitter, R.; Günther, E.; Odemer, C.; Maciejewski, U., "Ceramic microstructures and potential applications", *Microsystem Technologies*, 2 (1996) 3, 135-138.
- [7] Göhring, D.; Knitter, R., "Rapid Manufacturing keramischer Kompaktreaktoren", dieser Tagungsband.
- [8] Knitter, R.; Odemer, C., "Foliengießen und Prägen als Verfahren zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen", *KfK-Nachrichten* 4/1994, 240-245.



# Fast catalyst testing at high temperature in a ceramic microreactor

Reinhard Broucek, Paul Lebens

Akzo Nobel Chemicals Research Arnhem  
P.O. Box 9300, 6800 SB Arnhem, The Netherlands

## Abstract

The application of a ceramic microreactor as a fast catalyst testing device was investigated by means of the oxidative coupling of methane. The microreactor was installed in a high-throughput-experimentation setup which enabled us to run more than 50 experiments in 24 hours. First tests demonstrated that the reactor could be operated without significant leaking at temperatures even up to 1000°C. It was not possible to draw any firm conclusions with respect to the performance of the catalyst since both the catalyzed and uncatalyzed experiments showed similar results, basically caused by the homogeneous gas phase reaction. Optimization of the microreactor should focus on decreasing the contribution of the gas phase reaction by decreasing the volume of the front and the end of the reactor and on improving the mixing of the reactants.

## 1. Introduction

Development of new catalytic processes in the chemical industry has always been a very time and money consuming task. The standard example is still the development of the "Haber-Bosch"-process, where thousands of catalysts were tested for years until the recipe for the new process was found. Nowadays the global economic environment has changed dramatically, the chemical industry just does not get any longer the time and money resources needed for developments in this "classical" style.

One remedy to speed up the development time is to reduce the size of the equipment, automate and replicate it. Experiments are then done in parallel and also the planning and the evaluation of the experiments should be done automatically.

In this contribution the first steps to such a test system are described.

Starting-points of the test system comprehend,

1. The construction material of the reactor should be catalytically inert and withstand corrosive reactants and high temperatures, therefore ceramic was chosen
2. The test reaction should be fast, not too complex and of industrial interest. A good example for this is (still) the oxidative coupling of methane (OCM) to ethylene
3. The analysis and automation part should be based on a standard system

4. The whole system should work in an existing lab, so it is more an "evolution", not a "revolution"

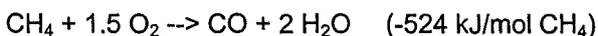
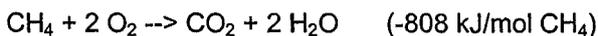
## 2. Reaction

The chemistry based on methane – the so called C1-chemistry – is one of the most intensively investigated fields of heterogeneous catalysis. The revenues in case of a successful development would be huge, which is easily confirmed by a look at the immense reservoir of natural gas. The big success is still not there but a combination of an optimized catalyst and a new reactor technology – like microtechnology – could perhaps bring the breakthrough. A good review of the actual status can be found in [1].

The basic reaction is



Of the many possible side reactions only two are given here to show the highly exothermic behavior of the system



where the enthalpies are estimated from the enthalpies of formation applying standard conditions.

### 3. Experimental

#### Experimental setup

The core of the experimental setup is the ceramic microreactor from the FZK which is put in an electrically heated oven. The gas is supplied via mass flow meters (Hitec). From the exit gas a constant stream is pumped through the sample valve of a GC (Perkin Elmer 8410). The sample valve as well as the flow meters and the oven temperature are controlled with a lab automation system (MSR-manager from HiTec/Zang). A schematic representation of the setup is shown in Figure 1.

#### Data handling

The process control system automatically runs an experimental plan which stands on a data file on a central file server and which is created in an EXCEL-worksheet – with Visual-Basic-routines. The variables which can be changed at the moment are:

- flow rate of methane;
- flow rate of air;
- temperature of the oven;
- time of one experiment.

At the end of each experiment a GC-analysis is started. The GC-data are evaluated with the TURBOCHROME-software (Perkin Elmer), which writes a result file on the central file server. The components analyzed by the GC are H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, ethylene, ethane, acetylene and propane.

The process control system – which registers flows and temperatures continuously – also writes

a result file on the file server at the end of each experiment. The result files can then be evaluated automatically in an EXCEL-sheet, again with Visual-Basic-routines. Whereas any program, which can be linked to DLL-files, can be included in these programs (e.g. FORTRAN- or C++-code), the planning and evaluation of the experiments can be as complex as wanted.

At the moment the experimental planning consists of factorial designs in the variables mentioned above, the evaluation of the calculation of the conversions (methane, oxygen), the selectivities (ethylene, ethane, CO, CO<sub>2</sub>) and the yield in respect to ethylene. As a GC-analysis needs about 20 minutes about 50-60 experiments can be done automatically with this configuration in 24h.

#### Experiments

At first the flow meter and the GC-analysis were calibrated. The final check was done performing a "blind run", in which no reaction took place. The blind conversions of oxygen and methane lay below 5% for the whole range of flows and CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-ratios. A value which was considered to be sufficient for screening purposes.

The next step consisted in doing experiments without a catalyst layer in the microchannels to check the homogeneous part of the reaction. Then the same experimental plan was repeated, this time with a catalyst.

The parameters of a typical experimental plan is shown in the Table 1. The time for each experiment was 1 hour.

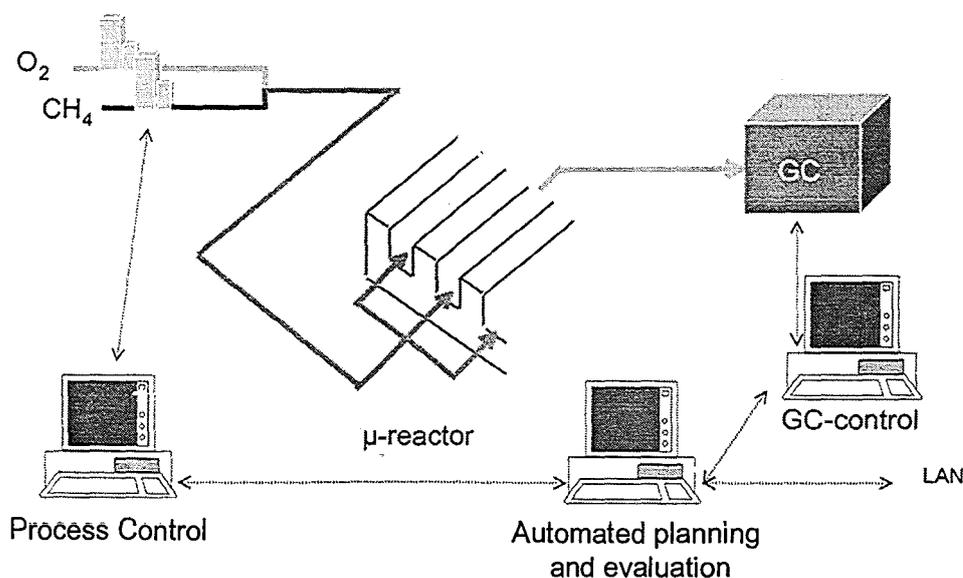


Fig. 1: Schematic representation of experimental setup.

Table 1: Experimental plan

Temp. °C	Air sml/min	CH <sub>4</sub> sml/min	Ratio CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>
875	1	2	11.6
875	2.5	2	4.1
875	4	2	2.5
875	1	4	21.8
875	2.5	4	7.8
875	4	4	4.7
875	1	6	32.1
875	2.5	6	11.4
875	4	6	7
950	1	2	11.6
950	2.5	2	4.1
950	4	2	2.5
950	1	4	21.9
950	2.5	4	7.8
950	4	4	4.7
950	1	6	31.9
950	2.5	6	11.4
950	4	6	7

#### 4. Result

The experiments were evaluated with the Excel-sheets mentioned above. Looking at the charts in Figs. 2 to 4 it becomes evident that the conditions chosen for the first runs were not optimal.

It can be deduced from Figure 2 that:

- A clustering can be made with the total methane flow as parameter.
- The difference between experiments with and without catalyst is rather small.
- The absolute value of the ethylene yield lies below 5%, a value below usual results.

The dependence of the ethylene selectivity on the CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ratio shows a behavior which is in contradiction to the textbooks viz. *the selectivity decreases with increasing CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-ratio!* This is shown in Figure 3 for the temperature of 875°C.

An explanation to this behavior could be found, when the reactor was opened after the experiments. It was evident that coke was formed under these conditions. A look at the C-balance, which is shown in Figure 4, confirms this.

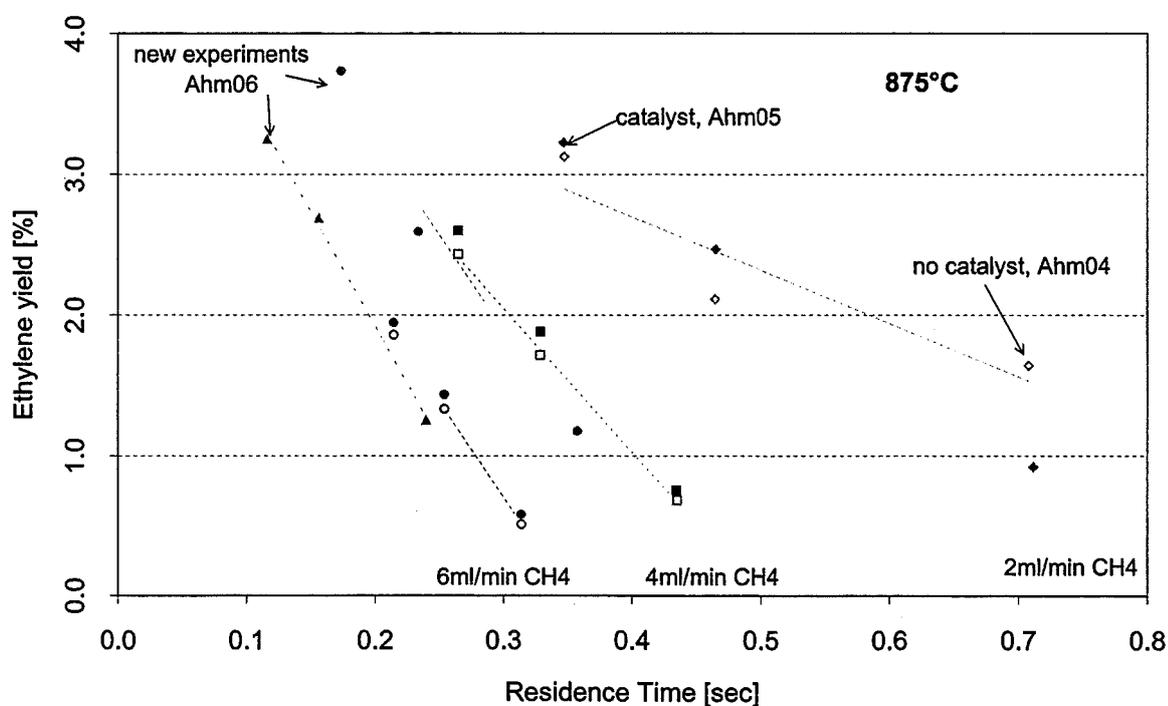


Fig. 2: Ethylene yield versus residence time measured for the OCM in a ceramic microreactor at 875 °C with catalyst (LiAlO<sub>2</sub> sol gel 1000°C – closed symbols) and without catalyst (open symbols).

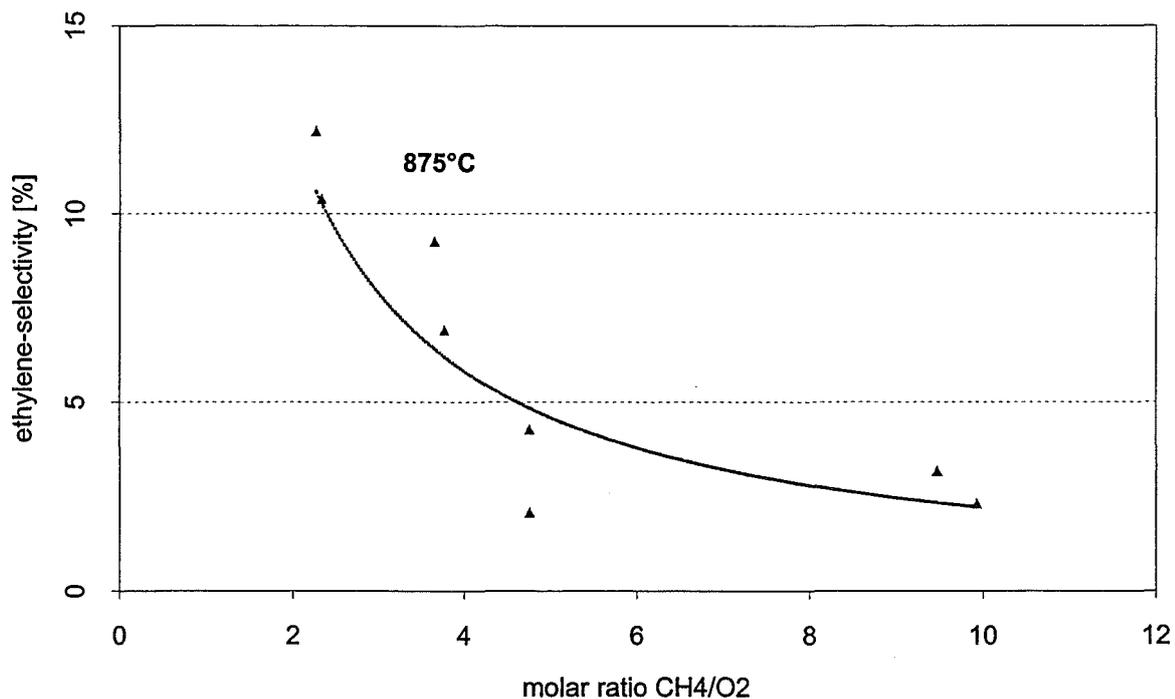


Fig. 3: Ethylene selectivity versus methane excess measured for the OCM in a ceramic microreactor at 875 °C with a LiAlO<sub>2</sub> catalyst (sol gel 1000°C).

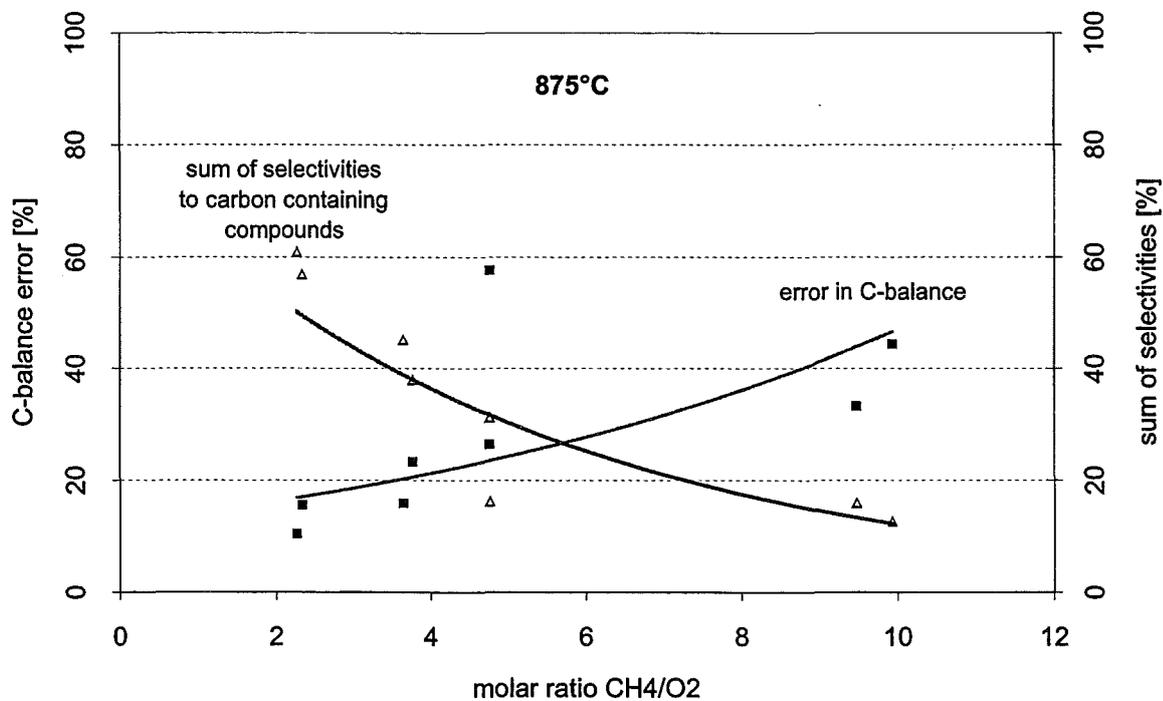


Fig. 4: C-balance error versus methane excess determined for the experiments performed in a ceramic microreactor at 875 °C with a LiAlO<sub>2</sub> catalyst (sol gel 1000°C).

## 5. Conclusion

From the first experiments the following conclusions were drawn:

1. the ceramic microreactor was successfully applied – without significant leaking – in a series of high throughput catalyst tests performed at temperatures up to 1000°C
2. unfortunately a lot of coke was produced during the experiments, making a firm analysis of the results almost impracticable. Further experiments have to demonstrate which conditions will be suitable for analysis
3. the homogeneous part of the reaction should be reduced by dosing the feed gases in separate lines until the start of the microchannels
4. the fluid dynamics of the microreactor should be revisited and when necessary be optimized
5. the catalytic layer may not be as active as the same catalyst type in a fixed bed form and has to be optimized

Point 2 could be easily solved using the information available about the reaction investigated.

More useful would be to improve the setup towards a closed loop system where the information of the analytical result is fed back to the process control and complex variables like residence time, conversion and selectivities could be chosen as input variables.

Point 3 will be solved with the next generation of the microreactor.

Point 4 and 5 are linked together. It can not be said whether they can be solved during this project: Both problems have been identified as key success factors for microreactors also in other projects, their solution – especially the catalytic coating of the microchannels – is beyond the scope of this project.

## Literature

- [1] Baerns, M.; Buyevskaya, O., "Simple Chemical Processes Based on Low Molecular-Mass Alkanes as Chemical Feedstocks", *Catalysis Today* 45 (1998) 13-22.