
Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6662

**Material- und
Verfahrensentwicklung
für mikrotechnische
Hochleistungsbauteile**

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



**Abschlusspräsentation
am 23. Oktober 2001
im Forschungszentrum Karlsruhe**

Oktober 2001

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6662

**Material- und Verfahrensentwicklung
für mikrotechnische Hochleistungsbauteile**

Strategiefondsprojekt der
Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren

Abschlusspräsentation
am 23. Oktober 2001
im Forschungszentrum Karlsruhe

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

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

HGF-Strategiefondsprojekt MALVE - Inhalt und Zielsetzung - K.-H. Zum Gahr.....	1
--	---

Teilprojekt A Mikroinduktoren

Magnetische Schichten und deren Integration in neuartige Hochfrequenz - Mikroinduktoren K. Seemann	7
Entwicklung weichmagnetischer Dünnschichten für Hochfrequenzanwendung in Mikroinduktoren I. Fergen, K. Seemann.....	19
Design und Optimierung von Mikroinductoren A. von der Weth, J. Aktaa	25
Eigenspannungen, Textur, Mikrostruktur und Koerzitivfeld in Abhängigkeit von den Sputterparametern für FeCo-/SiO ₂ -Schichten S. Dieter, A. Pyzalla, N. Wanderka, M. P. Macht, W. Reimers	35

Teilprojekt B Verschleißbeanspruchte Mikroteile

Pulvermetallurgisches Spritzgießen – Aktueller Stand und Entwicklungsbedarf hinsichtlich Mikrotechnik D. Amos, M. Enders, I. Langer.....	43
Werkstoff- und Prozessentwicklung für verschleißbeanspruchte Mikroteile R. Ruprecht, T. Gietzelt, J. Haußelt	47
Abtrennen sehr feiner Pulverteilchenfraktionen durch Windsichten R. Gerling, F.-P. Schimansky.....	55
Herstellung von metallischen und keramischen Bauteilen durch Pulverspritzgießen V. Pötter, T. Gietzelt, K. Müller, R. Ruprecht.....	59
Herstellung endformnaher Mikrobauteile durch superplastische Umformung von metallischem Massivglas M.-P. Macht, T. Zumkley, M. Seidel, S. Suzuki, S. Mechler.....	65
Dünnschichtherstellung und Charakterisierung von Materialien für verschleißbeanspruchte Mikrobauteile H. Leiste, M. Rohde, J. Schneider, T. Fett.....	69
Textur- und Eigenspannungsanalysen an Verschleißschutzschichten für Mikrozahnräder S. Dieter, A. Pyzalla, W. Reimers	79
Simulation von Kontakt und Verschleiß an keramischen Mikrosystembauteilen M. Pfuff, W. Brocks	83
Mechanische Belastung einer Mikrozahnringspumpe: Simulation und Bewertung N. Huber, J. Aktaa.....	89
Herstellung verschleißbeständiger Mikrobauteile durch Mikro-Pulverspritzgießen T. Gietzelt, V. Pötter, R. Ruprecht.....	93

Teilprojekt C Keramischer Kompaktreaktor

Modulare keramische Mikroreaktoren für die chemische Mikroverfahrenstechnik
R. Knitter 101

Design und Fertigung keramischer Mikroreaktoren
P. Risthaus, D. Göhring, R. Knitter, E. Hansjosten 109

Heizkonzepte für keramische Mikroreaktoren
S. Stolz, R. Lurk, M. Rohde, V. Winter 119

Gasdichtes Fügen keramischer Komponenten und Katalysatorbeschichtung
N.H. Menzler, M. Bram, H P. Buchkremer, D. Stöver 125

Oxidische Katalysatorschichten für mikrostrukturierte keramische Katalysatorträger
P. Mechnich 133

Untersuchungen zur oxidativen Methankopplung in keramischen Mikroreaktoren
D. Göhring, P. Pfeifer, P. Lebens, R. Broucek 135

Anhang

Liste der beteiligten Institute 143

Liste der beteiligten Industriepartner 143

Liste der Autoren 144

HGF-Strategiefondsprojekt MALVE – Inhalt und Zielsetzung –

Karl-Heinz Zum Gahr

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung I

Die Mikrosystemtechnik besitzt ein hohes Innovationspotenzial in einer großen Palette von Anwendungsfeldern. Hierzu zählen u.a. die Medizintechnik, Kommunikationstechnik, Steuerungs- und Regelungstechnik, Chemische Verfahrenstechnik, Umwelt- und Sicherheitstechnik und die Haushaltstechnik. Die Vielfalt der möglichen Anwendungen erfordert jeweils spezielle mikrosystemtechnische Lösungen und stellt dadurch eine große Herausforderung von der Werkstoff- und Verfahrensentwicklung bis zur Aufbau- und Verbindungstechnik dar. Mit zunehmender Miniaturisierung spielen die beteiligten Oberflächen eine stark zunehmende Rolle und bestimmen mehr und mehr die Komponenten- bzw. die Systemeigenschaften. Hierdurch und in Folge der Volumen- und Herstellungsabhängigkeit von Werkstoffeigenschaften ergeben sich vielfältige Forschungs- und Entwicklungsaufgaben.

Echte dreidimensionale Mikrostrukturen benötigen darüber hinaus geeignete Strukturierungsverfahren für eine möglichst breite Materialpalette, um den systemspezifischen Anforderungen gerecht zu werden.

Zum 1. Juli 1998 wurde das Projekt **MALVE** (Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile) in Kooperation von Forschungsgruppen aus dem

- Forschungszentrum Karlsruhe,
- Forschungszentrum Jülich,
- Hahn-Meitner-Institut Berlin,
- GKSS-Forschungszentrum Geesthacht,
- Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt Köln

begonnen. Im Rahmen des Strategiefonds der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF) erfolgte die Projektförderung mit einer Laufzeit von 3 Jahren durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF).

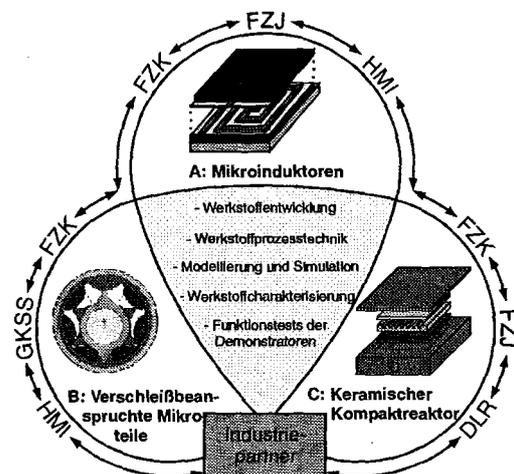
Schon zu Beginn der Definitionsphase wurden Industriefirmen als Partner in die Forschungsarbeiten einbezogen, die sich über die gesamte Laufzeit, u.a. bei der Aufstellung von Bauteilspezifikationen, Bereitstellung industrierelevanter Prozesstechniken oder der Labormusterprüfung beteiligten. Hierdurch sollte die frühzeitige Berücksichtigung der für die Umsetzung der erzielten Ergebnisse in industrielle Anwendungen notwendigen Randbedingungen sichergestellt werden. Die übergreifende Zusammenarbeit der verschiedenen HGF-Forschungszentren, unter Federführung des Forschungszentrums Karlsruhe, erlaubte die für die anspruchsvolle Themenstellung unerlässliche interdisziplinäre Know-how Bündelung. Weiterhin konnten Synergieeffekte

durch die gemeinsame Bearbeitung dreier Teilprojekte mit ganz unterschiedlichen Ausrichtungen genutzt werden, u.a. auf den Teilgebieten Modellierung, Werkstoffprozesstechnik, mikrostrukturelle Charakterisierung und den auf die Mikrodimensionen abgestimmten Prüftechniken.

Das Forschungsprogramm gliederte sich in die drei Teilprojekte

- **Mikroinduktoren**
- **Verschleißbeanspruchte Mikroteile**
- **Keramischer Kompaktreaktor**

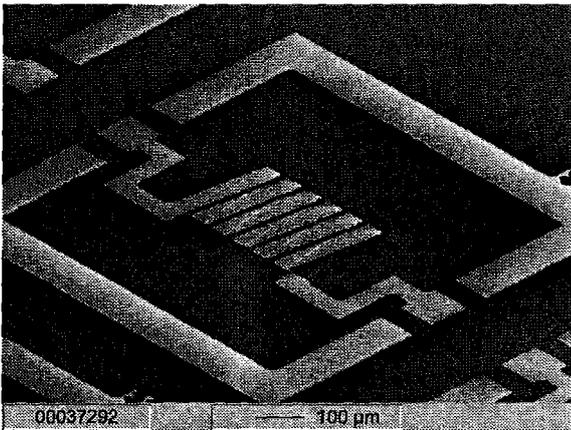
die in ihrer Gesamtheit ein weites Anwendungsspektrum mikrotechnischer Komponenten mit hohen Anforderungen an elektronische bzw. magnetische, mechanische und chemische Eigenschaften umfassen.



Das gemeinsame **Forschungsziel** war die Demonstration der Realisierung und hohen Leistungsfähigkeit derartiger mikrotechnischer Hochleistungsbauteile. Dies erforderte die system-spezifische Entwicklung neuer Werkstoffe, Prozesstechniken, Modellierungswerkzeuge und die Charakterisierung von Materialeigenschaften in Mikrodimensionen als auch die Integration der Komponenten in das jeweilige Mikrosystem und die Prüfung der resultierenden Systemeigenschaften.

Mikroinduktoren

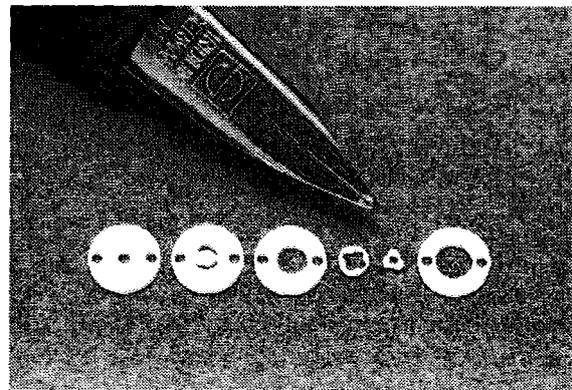
Mikroinduktoren sind von besonderem Interesse für Hochfrequenzanwendungen als Anpassungsnetzwerke im 1 bis 4 GHz-Bereich für die mobile Telekommunikation oder als Mikrotransformatoren. Heutige Mikroinduktoren werden als planare Luftspulen, ohne oder mit magnetischem Kern, in Dünnschichttechnik mit relativ kleinen Güten ($Q < 20$) hergestellt. Zukünftige Anforderungen, z. B. für Frequenzfilter in Mobiltelefonen, die aufgrund der hohen Dichte des Mobilfunknetzes hohe Gütewerte aufweisen müssen, setzen hier wesentliche Leistungssteigerungen voraus.



Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden zur Verbesserung der Hochfrequenzeigenschaften, insbesondere in Hinblick auf hohe Güten und niedrige Verluste bei Frequenzen von bis zu 4 GHz, ferromagnetische Dünnschichten und gleichzeitig ein neuartiges Mikroinduktordesign entwickelt. Durch FEM-Modellierung konnte ein Induktordesign mit theoretischen Gütewerten von über 100 erzielt werden. Weichmagnetische Schichten, mit hoher Sättigungsmagnetisierung und Erhalt der Permeabilität bis zu hohen Grenzfrequenzen, wurden auf Basis von Fe-Co oder Fe-Co-B-Si mit Hilfe des Magnetron-sputterns auf oxidierten (100)-Siliziumsubstraten erfolgreich realisiert, wobei das Induktordesign auf die Schichtkonzeption (Viellagen- oder Einlagenschicht bzw. die ferromagnetische Legierung) abgestimmt wurde.

Verschleißbeanspruchte Mikroteile

Die fortschreitende Miniaturisierung in vielen Produktbereichen führt zu steigenden Anforderungen an mikromechanische Komponenten und die notwendigen Werkzeuge für ihre Herstellung. Zur Erzielung der Funktionssicherheit und ausreichender Lebensdauer müssen Werkstoffe mit hinreichendem Verschleiß- und Korrosionswiderstand eingesetzt werden. Dies erfordert neben der Verfügbarkeit der Werkstoffe auch die Entwicklung der Herstellungsprozesse, Prüfverfahren und Simulationstools. Derzeit eingesetzte Werkstoffe, wie Silizium, Polymere oder einige galvanisch abscheidbare Metalle (Ni,Cu) stoßen schnell an ihre Leistungsgrenzen. Keramische Werkstoffe oder härtbare Stähle versprechen hier deutliche Verbesserungen.

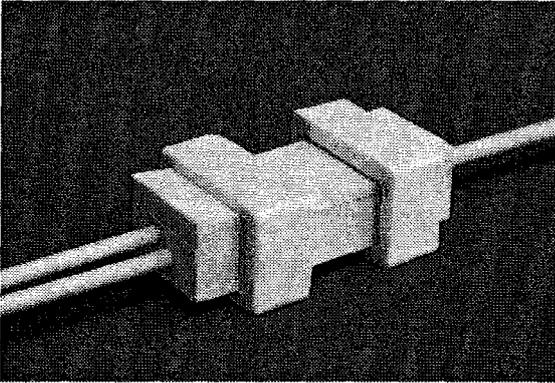


Die Forschungsarbeiten des Projektes wurden daher auf die Werkstoff- und Komponenten-prozesstechnik für den Einsatz von Stählen (z.B. 1.4542), Technischer Keramik (Al_2O_3 , ZrO_2) und metallischer Massivgläser ausgerichtet, wobei als Demonstratoren Komponenten einer Mikro-Zahnringpumpe und mikrostrukturierte Formeinsätze gewählt wurden. Ausgehend von der Entwicklung der Aufbereitung der Ausgangsstoffe, den Herstellungsverfahren für die Mikrokomponenten, wie das Pulverspritzgießen oder Fließpressen, numerischen Simulationstools und mikrotechnischen Prüfverfahren wurden Mikrobauteile und Formeinsätze mit minimalen Wandstärken von 50 µm für Metalle und 20 µm für Keramik realisiert. Zur Erhöhung des Verschleißwiderstandes von Mikrobauteilen aus Stahl wurden verschiedene PVD-Schichtsysteme untersucht.

Keramischer Kompaktreaktor

Die Mikroreaktionstechnik stellt in der chemischen Verfahrenstechnik ein sich schnell entwickelndes Gebiet dar, weil sie durch Reaktoren mit inneren Strukturen im Milli- bis Mikrometerbereich einen schnellen Masse- und Wärmetransport, aufgrund des großen Verhältnisses

von Oberfläche zu Volumen, sowie definierte Verweilzeiten der Prozessgase erlaubt und dadurch eine Steigerung von Umsatz und Selektivität verspricht. Derzeitige Einsatzgrenzen durch Beschränkungen im Korrosionswiderstand und in der Temperaturbeständigkeit ergeben sich insbesondere durch die verwendeten Materialien, wie Gläser, Metalle, Silizium oder Polymere.



In dem Forschungsprojekt wurde daher das Ziel verfolgt, durch den Einsatz von Technischer Keramik, insbesondere auf Basis von Al_2O_3 , die Einsatzmöglichkeiten von Mikrostrukturkomponenten in der chemischen Mikroverfahrenstechnik zu erweitern. Erstmals wurde ein vollkeramisches, modular aufgebautes Mikroreaktorsystem für Prozesstemperaturen bis 1100°C und sehr korrosive Einsatzbedingungen entwickelt. Durch den modularen Aufbau mit variabler Geometrie der Reaktionszone, dem möglichen schnellen Austausch von Katalysatorträgern und anderen Funktionselementen sowie der Anpassungsmöglichkeit an spezielle Reaktionsbedingungen bieten sich Anwendungen u.a. für das Katalysatorscreening oder die Prozessintensivierung von Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen an.

Ausblick

Die erzielten Ergebnisse mit der erfolgreichen Entwicklung von Materialien, Prozesstechniken, Prüfverfahren und Simulationstools in den drei verschiedenen Teilprojekten sowie die Realisierung von mikrotechnischen Demonstratoren für Anwendungen mit hohen elektronischen bzw. magnetischen, mechanischen bzw. tribologischen und chemischen bzw. thermischen Anforderungen bieten sehr interessante Perspektiven für die Umsetzung in industriellen Anwendungen, die weit über die im Rahmen des Projektes ausgewählten Systeme hinausgehen. Durch die grundlegenden Untersuchungen auf wissenschaftlicher Basis und zahlreichen Neuentwicklungen in den verschiedenen Bereichen wurde ein wichtiger Beitrag zur Förderung des gewinnbringenden Einsatzes mikrotechnischer Lösungen für innovative Produkte geleistet.

Danksagung

Für die Förderung des Projektes durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des HGF-Strategiefonds sei herzlich gedankt. Hervorzuheben ist die hervorragende, sehr engagierte, interdisziplinäre Zusammenarbeit der verschiedenen Forschungsgruppen aus den fünf beteiligten HGF-Forschungszentren, ohne die die erfolgreiche Durchführung des Projektes nicht möglich gewesen wäre. Hierbei ist auch die erfolgreiche Leitung der einzelnen Teilprojekte durch Herrn Dr. Seemann (A), Herrn Dr. Ruprecht (B) und Frau Dr. Knitter (C) sowie die effektive Unterstützung durch Frau Howell bei den vielfältigen Koordinierungsaufgaben zu erwähnen.

Weiterhin gebührt den Firmen ATMEL Germany Heilbronn, HNP Mikrosysteme Parchim, Sarnatech Rolla Grenchen, Männer Bahlingen, Schunk Sintermetalltechnik Gießen, Metallico Thale, FRIATEC Mannheim, und Akzo Nobel Chemicals Research Arnheim sowie dem Institut für Mikrostrukturtechnik und dem Institut für Mikroverfahrenstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe Dank für ihre Mitwirkung.

Mikroinduktoren

Magnetische Schichten und deren Integration in neuartige Hochfrequenz - Mikroinduktoren

K. Seemann

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung

Zusammenfassung

Im Rahmen des HGF-Strategiefond MALVE-Teilprojekt A „Mikroinduktoren“ wurden am Forschungszentrum Karlsruhe in Zusammenarbeit mit den HGF-Partnern Forschungszentrum Jülich und dem Hahn-Meitner-Institut Berlin weichmagnetische Schichten für Mikroinduktoren entwickelt und charakterisiert, die in Hochfrequenz-Mikroinduktoren bis in den GHz-Bereich eingesetzt werden sollen. Als geeignete Schichten boten sich im wesentlichen Fe-Co- oder Fe-Basiswerkstoffe an, da diese durch ihre hohe Sättigungsmagnetisierung und ihr weichmagnetisches Verhalten ihre Permeabilität bis zu hohen Grenzfrequenzen beibehalten. Aus diesem Grund wurden hohe Anisotropien in der Schichtebene, welche die Vorzugsrichtung der leichten Magnetisierung bestimmen, für hohe Frequenzen benötigt. Die Zielsetzung des Projektes beinhaltete, Schichten mit einer Grenzfrequenz von mindestens 2 bis 4 GHz zu entwickeln, da Hochfrequenzinduktivitäten in naher Zukunft bei immer höheren Arbeitsfrequenzen betrieben werden sollen. Dies konnte mit amorphen Fe-Co-B- bzw. Fe-Co-B-Si-Schichten erreicht werden. Dank moderater Permeabilitäten und einem relativ hohen spezifischen Schichtwiderstand bei den Fe-Co-B-Si-Schichten wurde die geforderte Grenzfrequenz aufgrund einer hohen Abschirmstromgrenzfrequenz sogar für Schichtdicken bis über 1 μm nicht unterschritten. Die HF-Charakterisierung der magnetischen Schichten konnte mit einem eigens weiterentwickelten Permeameter durchgeführt werden.

Mikroinduktoren, wie sie heute auf Silizium-Wafern realisiert werden, bestehen aus einfachen Planarspulen, die u.a. im Bereich der Telekommunikation ihre Verwendung finden. Diese Mikroinduktoren zeigen bei den für die Telekommunikation relevanten Frequenzen von 0,9 und 1,9 GHz Gütewerte weniger 20. Höhere Gütewerte können nur mit neuartigen Induktorentwürfen erreicht werden, die eine Integration hochfrequenztauglicher Magnetwerkstoffe als Dünnschichten erlauben. Das Design der Mikroinduktoren wurde am Forschungszentrum Karlsruhe erstellt und durch FEM-Modellierung sowie geeigneter Rechenalgorithmen optimiert. Realisiert wurden erste Mikroinduktoren unterschiedlicher Designs u.a. in Zusammenarbeit mit der Firma ATMEL GmbH in Heilbronn.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Im Zeitalter der modernen Kommunikationstechnik werden immer höhere Anforderungen an Funk- bzw. Mobiltelefone gestellt. Nicht nur die ständige Miniaturisierung der Mobilfunkprodukte spielt hier eine wichtige Rolle, sondern auch die Integration der elektronischen Bauteile und deren Leistungsfähigkeit. Hierzu gehören u.a. Mikroinduktoren, die bei immer höheren Frequenzen und Gütewerten betrieben werden sollen. Heute werden diese Mikroinduktoren als planare Mikrospulen ohne [1, 2] oder auch mit magnetischem Kern [3, 4] in Dünnschichttechnik nur mit relativ kleinen Gütewerten ($Q < 20$) hergestellt. Für Frequenzfilter in Mobiltelefonen, die bei der heutigen Dichte des Mobilfunknetzes bei höheren Güten arbeiten sollen, mussten daher magnetische Materialien für die Integration in

Mikroinduktoren zur Verbesserung deren Güteeigenschaften entwickelt werden. Um die Hochfrequenzeigenschaften der Schichtmaterialien effektiv zu nutzen, wurde darüber hinaus die Entwicklung neuartiger Mikroinduktorendesigns durchgeführt. Aufgrund ihres relativ komplexen Aufbaus mussten die neuen Induktordesigns mit Hilfe computerunterstützter Berechnungsmethoden modelliert und optimiert werden. Zur Berechnung der Induktivität bei den für die Telekommunikation momentan verwendeten Frequenzen von 0,9 und 1,8 GHz (1,9 GHz in den USA) diente ein FEM-Programm (MAFIA). Ein geeigneter Rechenalgorithmus wurde entwickelt, die Dimensionen der Mikroinduktoren so zu optimieren, um höchst mögliche Gütewerte zu erreichen bzw. die Vorteile gegenüber den heute kommerziell erhältlichen Induktoren auf Silizium darzulegen. Für die o.g. Frequenzbereiche stellte

sich die Aufgabe, magnetischen Schichten mit Grenzfrequenzen von 2 bis 4 GHz für die Induktorkerne zu finden, welche preiswert und schnell und mit geringem Aufwand hergestellt werden konnten. Polikristallines Fe-Co [5, 6], amorphes Fe-Co-B und Fe-Co-B-Si [7, 8], Ni-Fe [9], nanokristallines Fe-Ta-N [10, 11, 12] sowie Fe-Al-O [13, 14, 15] boten sich als mögliche Schichtmaterialien an, da diese wegen ihrer weichmagnetischen Eigenschaften das benötigte Frequenzverhalten erwarten ließen. Um gute Hochfrequenzeigenschaften bei einfachen Herstellungsmethoden zu erzielen, sollten magnetische Materialien primär als Einlagen-schichten mit hohen spezifischen Widerständen und Anisotropiefelder zur Verminderung von Abschirmstromverlusten realisiert werden. Ni-Fe konnte zum Erhalt von Frequenzen zwischen 1 und 2 GHz nur als Mehrlagenaufbau mit NiO-Zwischenlagen mit sehr geringen Beschichtungs-raten hergestellt werden. Die Schichtsysteme Fe-Co-B und Fe-Co-B-Si versprachen jedoch zusätzlich neben ihrer einfachen Strukturierbarkeit die Einhaltung der gewünschten Spezifikationen, zeigten aber bezüglich der hohen Prozess-temperaturen von über 400° Celsius zur Herstellung elektronischer Mikrobauteile der Halb-leiterindustrie gegenüber Fe-Ta-N und Fe-Al-O gewisse Nachteile. Somit war es wichtig, auf Herstellungsprozesse überwiegend bei Raum-temperatur zurückzugreifen, was eine Kristalli-sierung des amorphen Schichtmaterials und somit eine Verschlechterung der magnetischen Anisotro-pieeigenschaften verhinderte. Die Realisierung der Mikroinduktoren stellte somit eine Heraus-forderung dar, die z. T. unkonventionelle Herstel-lungsschritte verlangte, um zu ersten Demon-stratoren zu gelangen.

Der folgende Beitrag soll in einer Übersicht wesentliche Grundlagen und die Stationen der Schichtentwicklung bzw. Voraussetzungen für das Hochfrequenzverhalten der Schichten vorstellen, die zur Durchführung des Teilprojektes A von großer Bedeutung waren. Darüber hinaus wird die Herstellungsmethode der Schichten und das HF- Messverfahren für die Charakterisierung der frequenzabhängigen Permeabilität vorgestellt. Das Induktordesign, dessen Vorteile und Realisierung wird in seinen Grundzügen erläutert.

2. Grundlagen des Hochfrequenzverhaltens dünner Schichten

Ferromagnetische Materialien zeigen aufgrund ihrer atomaren Elektronenkonfiguration unterhalb der Curietemperatur eine spontane Magne-tisierung. Sie führt durch die isotrope Austausch-wirkung zwischen den Atomen zu einer parallelen Kopplung der magnetischen 3d-Momente. Diese Ausrichtung ist durch die

asymmetrische Überlappung der Elektronen-vertellung in benachbarten Atomen an ein Anisotropiefeld gebunden, das die magnetischen Momente in eine bestimmte Kristallrichtung zwingt. Aber auch durch das Erzeugen einer bestimmten Richtungsordnung der Atome beim Abscheiden oder Tempern im Magnetfeld kann eine Anisotropie (uniaxiale Anisotropie in der Schichtebene) entstehen. Wird das magnetische Material einem Hochfrequenz- Wechselfeld ausgesetzt, so kommt es zu einer Präzes-sionsbewegung der magnetischen Momente in einem effektiven H-Feld bzw. im eigenen Anisotropiefeld H_A . Stimmt die Frequenz des Wechselfeldes mit der Präzessionsfrequenz des magnetischen Moments überein (natürliche ferromagnetische Resonanz), so findet eine Energieabsorption der eingestrahlten Hoch-frequenzwelle statt. Hierdurch treten Verluste auf, wobei die Permeabilität verschwindet. Der Frequenzverlauf der komplexen Permeabilität kann anhand der klassischen Landau- Lifschitz-Gleichung [16] unter Vernachlässigung von Abschirmströmen analytisch dargestellt werden (Abbildung 1).

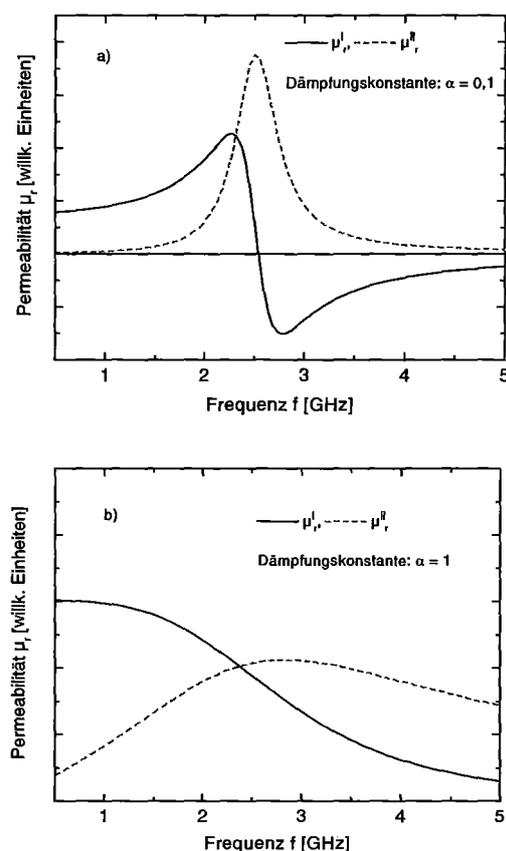


Abb. 1: Verlauf der frequenzabhängigen Permeabilität nach der Landau- Lifschitz- Theorie für a) kleine bzw. b) große Dämpfungskonstanten.

Die Größen μ_r^I und μ_r^{II} beschreiben respektive den Real- bzw. Imaginärteil der Permeabilität. Die

Einführung einer phänomenologischen Konstante α in die Gleichung beschreibt das Maß einer Dämpfung des präzedierenden Systems, die durch verschiedene Relaxationsmechanismen hervorgerufen wird. Im Fall einer kleinen Dämpfungskonstante erhält man eine Resonanzkurve. Das Einbrechen der Permeabilität μ_r^I bzw. das Maximum von μ_r^{II} bei einer bestimmten Grenzfrequenz ist abgesehen von Abschirmstromverlusten im wesentlichen durch die ferromagnetische Resonanz bestimmt. Sie kann für Schichten mit uniaxialer Anisotropie anhand der Kittelschen Resonanzformel [17] 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 wobei das magnetische Moment der Feldänderung mit einer gewissen Verzögerung folgt. Das Maximum der auftretenden Verluste liegt bei der Relaxationsfrequenz. 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

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

– auch Wolmannsche Grenzfrequenz genannt – wird durch den spezifischen Widerstand ρ , 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 Skineffektes gerade auf den e-ten Teil abgesunken ist. Wird die maximal erreichbare Grenzfrequenz aber auch die Anfangspermeabilität durch zu hohe Abschirmstromverluste herabgesetzt, so ist eine entsprechende Schichtdicke anzustreben, die eine Ausbreitung von Abschirmströmen weitgehend verhindert. 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 abgeschätzt werden [18, 19]. Aufgrund der relativ hohen Leitfähigkeit und Permeabilität vieler Schichtmaterialien wären die Schichtdicken und somit der Querschnitt des magnetischen Kernmaterials als Einlagenschicht für Mikroinduktoren zu gering. Dies bedeutet, dass benötigte Induktivitäten nur schwer zu erreichen sind. Für die Integration von Schichten mit einer höheren Gesamtschichtdicke in Mikroinduktoren sind daher Viellagenverbunde mit SiO_2 -Zwischenlagen als Isolationsschichten herzustellen, die sich jedoch in bezug auf ihre Strukturierbarkeit, d.h. Ätzselektivität, als schwieriger erweisen.

3. Schichtherstellung und Charakterisierung

Polykristalline Fe-Co- und amorphe Schichtsysteme Fe-Co-B und Fe-Co-B-Si wurden am Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) durch das PVD-Magnetronspütern in einer Beschichtungsanlage (LH Z550) mit 6-Zoll-Targets der Zusammensetzung $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{15}\text{B}_{20}$ bzw. $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{17}\text{B}_{16}\text{Si}_1$ auf oxidierten (100)-Siliziumsubstraten bei verschiedenen Ar-Drücken und/oder HF-Beschichtungsleistungen abgeschieden. Das Prinzip dieser PVD-Beschichtungstechnik ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

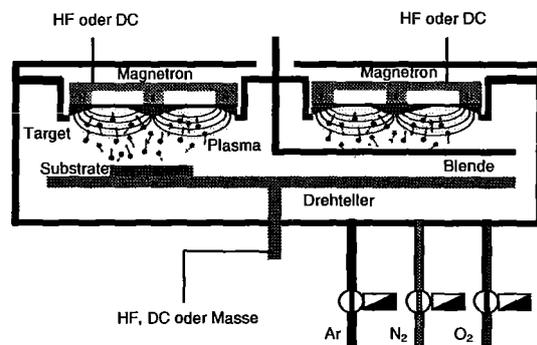


Abb. 2: Sputterprinzip und Aufbau des Rezipienten der PVD-Beschichtungsanlage.

Ein statisches Magnetfeld mit einer Flussdichte von etwa 15 mT diente während der Beschichtung der amorphen Schichtsysteme zur Einstellung einer uniaxialen Anisotropie in der Schichtebene (Abbildung 3). Die Herstellung von Ni-Fe/NiO-Schichten wurde am Forschungszentrum Jülich (FZJ) mit Hilfe des Ionenstrahlspütern durchgeführt [20]. Aufgrund der UHV-Tauglichkeit der Ionenstrahl-Sputteranlage konnten Schichten hoher Reinheit hergestellt werden. Die Sputterrate ist aber im Vergleich zum Magnetronspütern um einen Faktor 10 geringer, so dass die Anwendung dieses Schichtherstellungsverfahrens für die

Bauteilprozessierung wirtschaftlich weniger sinnvoll ist.

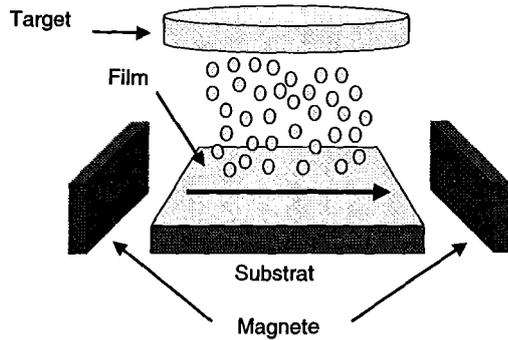


Abb. 3: Anordnung zur Erzeugung einer uniaxialen Anisotropie während des Sputterprozesses.

Die magnetischen DC- Eigenschaften wurden mit einem Vibrationsmagnetometer (FZK) oder mit Hilfe des Magnetooptischen Kerreffekts (FZJ) gemessen. Zum Beispiel ist es anhand der leichten und schweren Magnetisierungsrichtung magnetischer Schichten möglich, das Anisotropiefeld $\mu_0 \cdot H_A$ und die Sättigungspolarisation J_s zu bestimmen, und somit folglich die Abschätzung der Anfangspermeabilität $\mu_m = J_s / \mu_0 \cdot H_A$ durchzuführen. Ferner standen die Schichtcharakterisierungsverfahren wie die Eigenspannungs- und Texturanalyse sowie die Transmissionselektronenmikroskopie des Hahn-Meitner-Institutes in Berlin (HMI) zur Verfügung [21, 22].

4. Messung der frequenzabhängigen Permeabilität

Die Messung der Hochfrequenzeigenschaften beinhaltet einen wichtigen Teil der Schichtcharakterisierungsverfahren. Der Aufbau eines vereinfachten und weiter entwickelten Permeameters [23, 24] verbunden mit einem Netzwerkanalysator (HP 8719D), erlaubte die Messung der Permeabilität der Schichtsysteme bis etwa 4,5 GHz. Abbildung 3 stellt den Netzwerkanalysator mit der in der Vergrößerung gezeigten Permeameter-Messzelle dar. Die Hochfrequenzmessungen erfolgten im Reflexionsmodus (S_{11} -Parameter). Die Messzelle besteht aus HF-tauglichem mit Kupfer beschichteten Leiterbahnmateriale 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 Leiterbahnmateriale festgelegt. Der Aufbau der Permeameter-Messzelle ist in Abbildung 4 als Explosionszeichnung dargestellt.

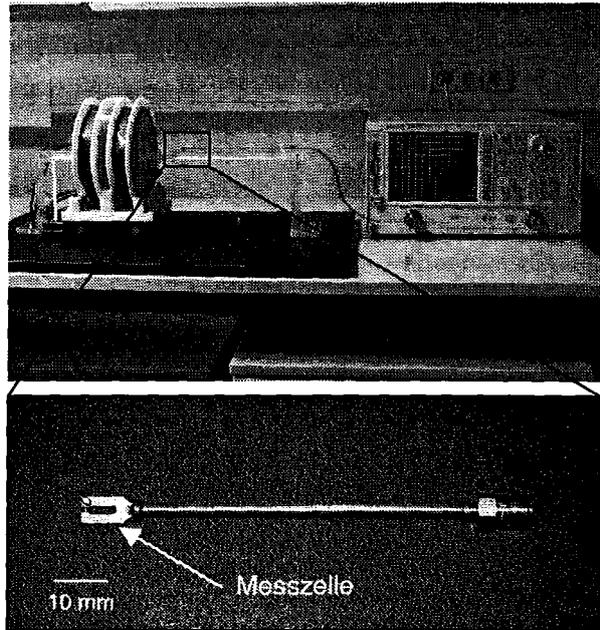


Abb. 3: Netzwerkanalysator und Messzelle.

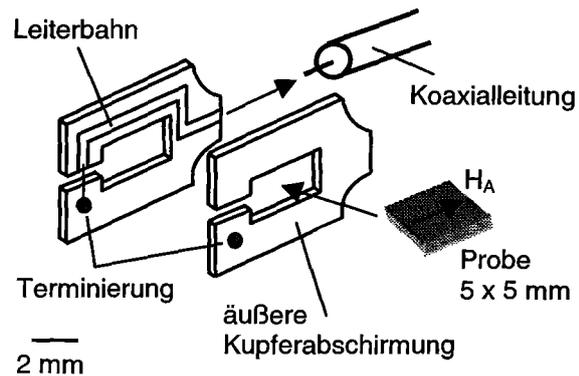


Abb. 4: Explosionszeichnung der Permeameter-Messzelle.

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

$$Z_r = Z_0 \cdot \frac{1 + S_{11}}{1 - S_{11}} \quad (3)$$

bestimmt wird. Die Auftragung der Permeabilität über der Frequenz f erfolgte durch die komplexe Gleichung [25]

$$\mu_r = 1 + \frac{Z_r}{j \cdot K \cdot \mu_0 \cdot t_m \cdot 2\pi \cdot f} \quad (4)$$

nach Trennung des Real- und Imaginärteils. Der Faktor K kann mittels der Anfangspermeabilität bei kleinen Frequenzen bestimmt werden. Somit ist eine quantitative Auftragung von μ_r möglich.

5. Frequenzabhängige Permeabilität der ferromagnetischen Schichtsysteme

Der Verlauf der Permeabilität bzw. dessen Größe in Abhängigkeit der Frequenz fließt in die Modellierung, Dimensionierung und Leistungsfähigkeit der Mikroinduktoren ein. Beispielsweise erhielt man mit polykristallinen Fe-Co/SiO₂-Viellagenschichten (Abbildung 5)

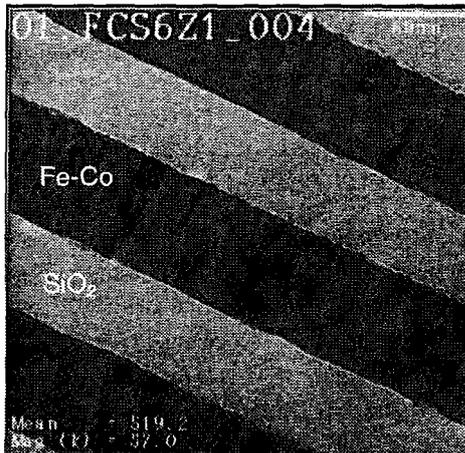


Abb. 5: TEM- Aufnahme eine polykristallinen Fe-Co- Schicht mit amorphen SiO₂- Isolationszwischenlagen (HMI Berlin).

respektable Grenzfrequenzen von 2,5 GHz (Abbildung 6), doch ist ihre Anfangspermeabilität $\mu_m \approx 20$ bis 30 nach der Snoekschen Beziehung [26, 27] für das Erzielen von Induktivitäten im nH-Bereich zu gering.

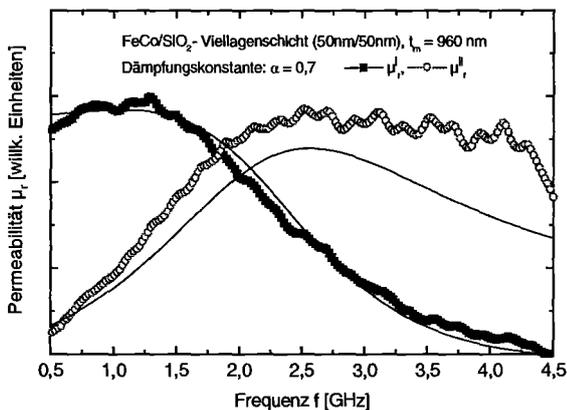


Abb. 6: Real- und Imaginärteil der Permeabilität μ_r^I bzw. μ_r^{II} einer Fe-Co/SiO₂- Viellagenschicht. Die durchgezogene Kurve beschreibt die Landau-Lifschitz- Theorie.

Ein Grund hierfür ist u. a. die polykristalline Struktur der Fe-Co- Schicht und die hohe magnetokristalline Anisotropie in Kombination mit hohen Druckeigenspannungen und einer hohen Magnetostriktion von $\lambda_s \approx 70$ ppm. Sie liegt um eine Größenordnung höher als die amorpher Schichten mit uniaxialer Anisotropie. Die Voraus-

setzungen für höhere 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 konnte mit amorphen Schichtmaterialien aus Fe-Co-B und Fe-Co-B-Si (Abbildung 7) erreicht werden. Für diese Schichten ist eine meist vorhandene konkurrierende magnetokristalline Anisotropie sehr klein.

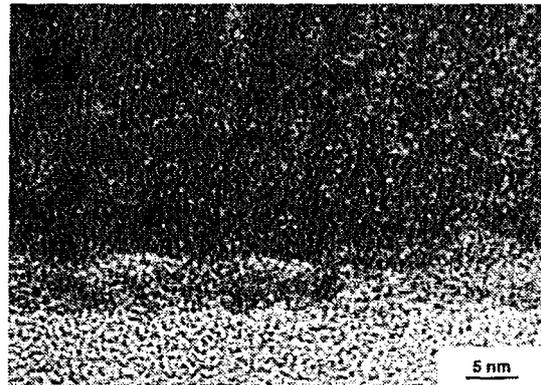


Abb. 7: TEM- Aufnahme einer amorphen Fe-Co-B-Si- Schicht (HMI Berlin).

Bei den genannten Materialien diente Bor bzw. Silizium zur Erhöhung des spezifischen Widerstandes und zur Bildung der amorphen Phase. Anhand einer Fe-Co-B- Einlagenschicht mit einer Dicke von ca. 150 nm ist zu erkennen, dass es sich um eine Resonanzkurve mit sehr kleiner Dämpfungskonstante handelt (Abbildung 8).

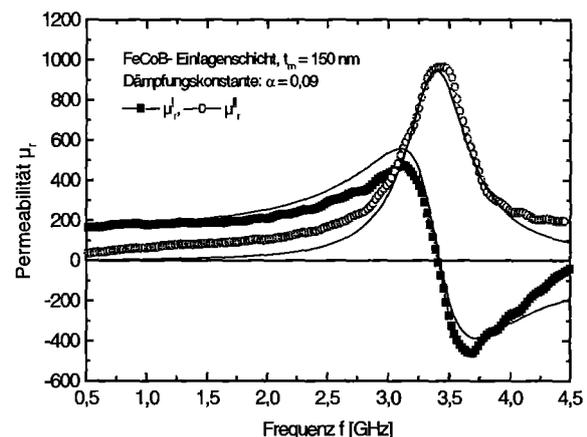


Abb. 8: Real- und Imaginärteil der Permeabilität μ_r^I bzw. μ_r^{II} einer Fe-Co-B- Einlagenschicht. Die durchgezogene Kurve beschreibt die Landau-Lifschitz- Theorie.

Die Anfangspermeabilität konnte anhand der Polarisationskurven der schweren und leichten Magnetisierungsrichtung aus Abbildung 9 mit $J_s/\mu_0 \cdot H_A \approx 165$ berechnet werden.

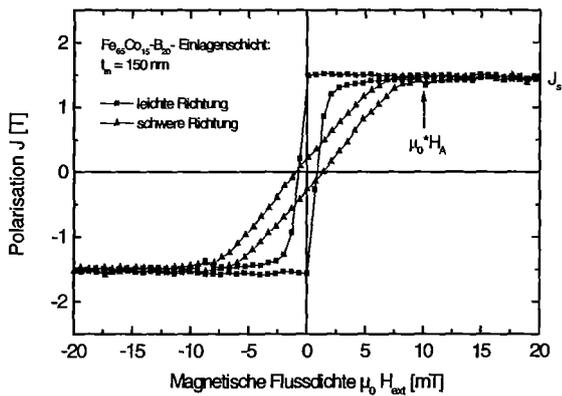


Abb. 9: Polarisation in der leichten und schweren Richtung der Magnetisierung einer Fe-Co-B-Schicht.

Die Grenzfrequenz betrug etwa 3,4 GHz. Dieser Wert stimmt mit der aus Gleichung 1 berechneten Resonanzfrequenz sehr gut überein. Mit Variation der Zusammensetzung des Targetmaterials konnte die Grenzfrequenz für den Fall einer Fe-Co-B-Si-Schicht auf etwa 4,4 GHz bedingt durch die höhere Sättigungspolarisation von $J_s = 1,8$ T und einem Anisotropiefeld von $\mu_0 \cdot H_A = 14$ mT gesteigert werden (Abbildung 10).

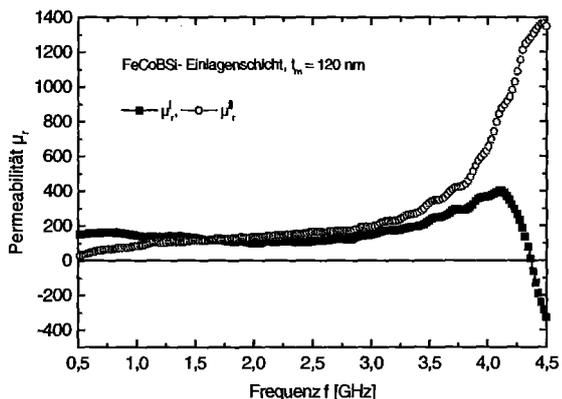


Abb. 10: Real- und Imaginärteil der Permeabilität μ_r^I bzw. μ_r^{II} einer Fe-Co-B-Si-Einlagenschicht.

Die Anfangspermeabilität μ_m betrug etwa 130. Infolge des spezifischen Widerstandes von $\rho \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \Omega m$ war es möglich, dieses Schichtmaterial mit größeren Einzellagendicken abzuschneiden (Abbildung 11). Aus Messungen der Polarisation dicker Schichten (ca. $1,2 \mu m$) ergaben sich ferner sehr starke Anisotropiefelder, die die Anfangspermeabilität um ca. 45 % auf ca. 70 senkte, gleichermaßen die ferromagnetische Resonanzfrequenz aber auf etwa 5,9 GHz steigerte (Gleichung 1). Der Grund hierfür könnte ein durch das Schichtwachstum bzw. die Schichtstruktur zusätzlich induziertes Anisotropiefeld sein. Für die Anfangspermeabilität errechnete sich nach Gleichung 2 eine Wohlmannsche Grenzfrequenz von 13 GHz, die weit über der ferromagnetischen Resonanzfrequenz

lag. Somit wurde die Grenzfrequenz des Schichtmaterials durch Abschirmströme wenig beeinträchtigt.

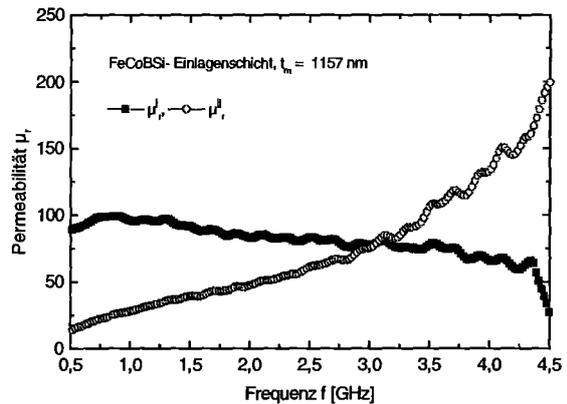


Abb. 11: Real- und Imaginärteil der Permeabilität μ_r^I bzw. μ_r^{II} einer 1157 nm dicken Fe-Co-B-Si-Einlagenschicht.

Aufgrund der im Gegensatz zu den polykristallinen Schichtmaterialien höheren Anfangspermeabilitäten und der definierten höheren Resonanzfrequenzen, haben sich die amorphen weichmagnetischen Schichten für die Integration eines im folgenden vorgestellten neuartigen Induktordesigns gegenüber den polykristallinen Schichten als günstiger erwiesen.

6. Design und Modellierung von Mikroinduktoren

Mikroinduktoren werden heute z. B. für Frequenzfilter in Mobiltelefonen als einfache Flachspulen mit einer oder mehreren Windungen auf Silizium eingesetzt. Diese Induktoren haben jedoch den Nachteil, dass ihr Streufeld im darunter liegendem Wafer Abschirmströme erzeugt. Die Abschirmströme lassen wiederum ein Feld entstehen, das dem Streufeld entgegengerichtet ist und die Güte der Mikroinduktoren beeinträchtigen kann. Primär ausschlaggebend für den Verlust der Güte ist jedoch der Leiterbahnwiderstand des Mikroinduktors und dessen kapazitive Kopplung zwischen den Leiterbahnen und zum Wafermaterial. Mit Hilfe klassischer Induktordesigns wie Toroide (Ringspulen mit magnetischem Kern) können durch einen geschlossenen magnetischen Flussverlauf Streufelder zwar vermieden werden, jedoch ist es hier nicht möglich, sehr weichmagnetische Schichten mit uniaxialer Anisotropie und hoher Permeabilität zu verwenden. Berechnungen von güteoptimierten Toroiden haben ergeben, dass mit den geringen Permeabilitäten polykristalliner Materialien bei den für die Telekommunikation relevanten Frequenzen keine höheren Gütewerte als 5 erreicht werden können. Bessere Ergebnisse lieferten Solenoide mit weich-

magnetischem Kern mit der im vorhergehenden Abschnitt dargestellten uniaxialen Anisotropie. Die höhere Permeabilität gestattet bei vergleichbaren Induktivitäten zwar die Reduzierung von Leiterbahnmaterial und damit die Reduzierung des Leiterbahnwiderstandes, dennoch entstehen im verringerten Maße an den Enden des Spulenkerns aufgrund des Feldaustritts weiterhin Abschirmströme. Die weitere Reduzierung von Abschirmströmen an den Induktorenden forderte ein Induktordesign, das einen quasigeschlossenen Magnetflussverlauf im magnetischen Schichtmaterial mit uniaxialer Anisotropie ergab. Abhilfe konnte nur ein Design mit antiparalleler Anregung zweier Spulenkerns ergeben (I-Induktor), die mit einem entsprechenden Wicklungssinn der Leiterbahnen versehen wurden (Abbildung 12).

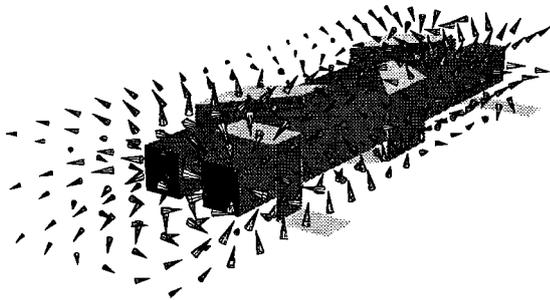


Abb. 12: Perspektivische Darstellung des „I-Induktors“ (nicht maßstabsgerecht).

Die FEM- Simulation (FEM- Programm MAFIA) in Abbildung 12 zeigt [28, 29], wie die austretenden Flusslinien zwischen den Induktorkernen verlaufen. Der quasigeschlossene Fluss verhindert nicht nur nahezu Abschirmströme im Substrat, sondern senkt auch das Störpotential des Induktorbauteils zu möglichen benachbarten elektronischen Baugruppen. Dadurch kann auch die EMV- Verträglichkeit verbessert werden. Bei der Einhaltung gewünschter mit der FEM-Simulation berechneten Induktivitäten musste die Güte der Induktoren optimiert werden, die aus dem Quotient des Imaginärteils und Realteils ihres komplexen Widerstands definiert ist. In den komplexen Widerstand gehen neben der Induktivität zwei Kapazitäten ein, die hauptsächlich kapazitive Kopplung zwischen den Leiterbahnen sowie die Kopplung der Leiterbahnen zum Substrat. Die Kapazitäten konnten analytisch abgeschätzt werden. Die Optimierung der Güte erfolgte mit einer numerischen Methode, mit sogenannten Nikolausalgorithmen [30], die bei gegebener Sollinduktivität, Frequenz und minimalem Kernabstand die optimale Breite und Länge der Induktorkerne sowie die Anzahl und Form der Windungen bei günstigem Widerstand-Koppelkapazitätenverhältnis berechnen. Die Form des Grunddesigns ist in Abbildung 13 dargestellt. Anhand der folgenden mit Hilfe eines Induktor-

Ersatzschaltbildes berechneten frequenzabhängigen Güterkurven konnte demonstriert werden, welchen Einfluss die Kapazität und der reelle Widerstand auf das Frequenzverhalten und die Güte der Mikroinduktoren hat.

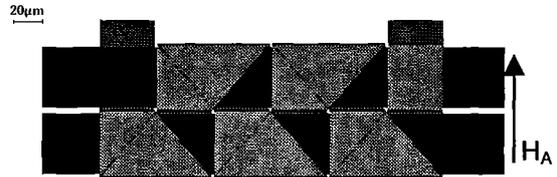


Abb. 13: Draufsicht des „I-Induktors“.

Zur Verdeutlichung des Einflusses lateraler Abmessungen wird zwischen „breiter“ (Abbildung 14) und „schmäler“ (Abbildung 15) Bauform unterschieden.

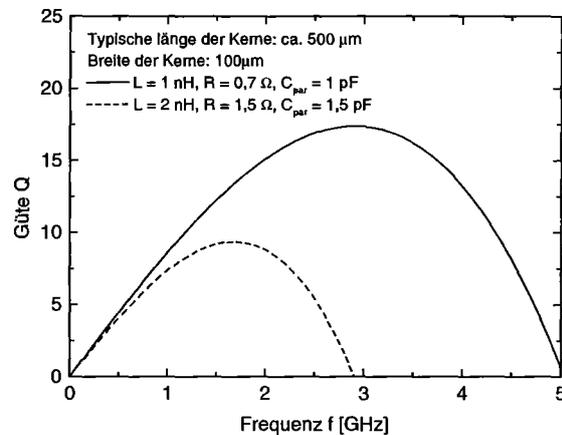


Abb. 14: Theoretische Güterkurven von I-Induktoren mit breiten Induktorkernen. Die kapazitive Kopplung zum Siliziumwafer wurde hier bei der Berechnung vernachlässigt.

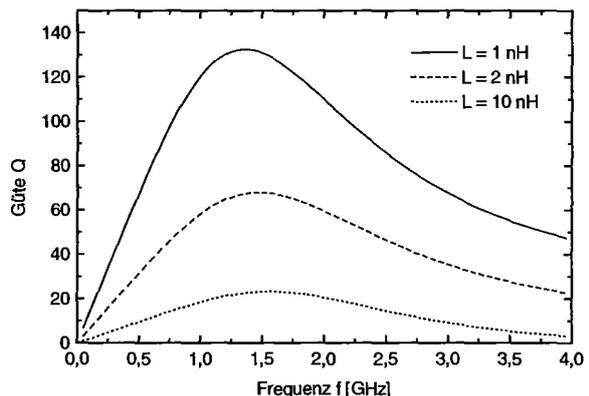


Abb. 15: Theoretische Güterkurven von I-Induktoren schmaler Bauform.

Die Wahl schmaler Induktorkerne und die dadurch bedingte Verringerung der Leiterbahnfläche und – Länge lieferte für vergleichbare Induktivitäten eine deutliche Verbesserung der frequenzabhängigen Güte. Typische Breiten und Längen der I-Induktorkerne belaufen sich auf 10 bis 40 µm bzw. 400 bis 1000 µm. Theoretische Berech-

nungen anhand eines um die kapazitive Kopplung zum Siliziumwafer erweiterten Induktor- Ersatzschaltbildes ergaben maximale Gütewerte von 20 bis über 100 (siehe auch Beitrag A. von der Weth) [31]. Im Bereich kleiner Frequenzen steigt die Güte linear an, da hier Kapazitäten keine Rolle spielen. Bei höheren Frequenzen wirken sich die kapazitiven Effekte aber auch Laufzeiteffekte der elektromagnetischen Welle nachteilig auf die Güte aus.

7. Aufbau und Charakterisierung von Mikroinduktoren

Aufgrund einer von der Mikroelektronikindustrie praktizierten Wärmebehandlung von 400 bis 500° Celsius werden die Leiterbahnwiderstände der Bauteile reduziert. Die Stabilität der magnetischen Fe-Co-B-Si- Schichteigenschaften forderte aber, dass die meisten Prozessschritte zur Herstellung der Mikroinduktoren bei Temperaturen von weit unter 400° Celsius durchgeführt wurden. Die nachfolgende Abbildung 16 beschreibt die Prozessschritte, die zum Aufbau von Mikroinduktoren führten.

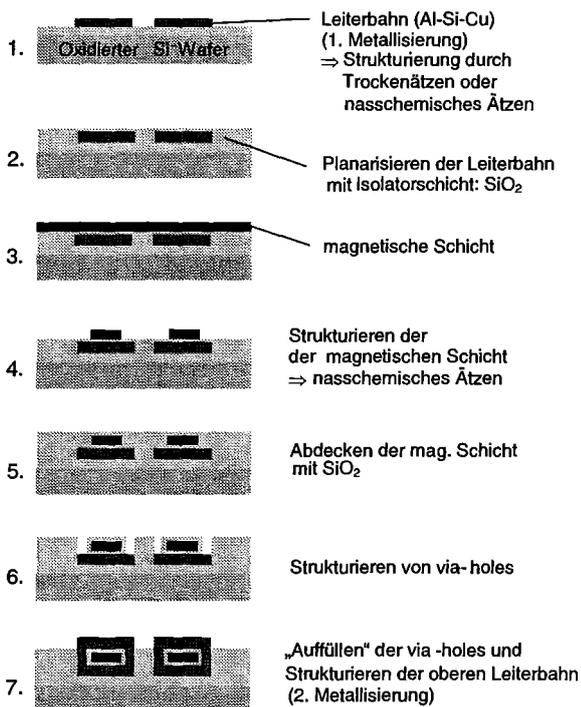


Abb. 16: Allgemeine Prozessschritte zum Aufbau von Mikroinduktoren.

Die einzelnen Strukturebenen wurden nach den heute etablierten Lithographieverfahren hergestellt. Belichtungsmasken in 4-Zoll-Technik dienten zur Kontaktbelichtung des Photolacks. Die Lithographie auf 6-Zoll-Siliziumwafern wurde von ATMEL mittels Stepper-Belichtung durchgeführt. Die Strukturierung von Demonstratoren

mit 100 µm breiten Induktorkernen wurde auf oxidierten 4-Zoll-Siliziumwafern für jede Induktor-Baugruppe nasschemisch durchgeführt. Bei der Herstellung schmaler Induktortypen mit der Fa. ATMEL Germany auf 6-Zoll-Wafern beschränkte sich nur die Prozessierung der Induktorkerne auf die Nasschemie. Eine Planarisierung der unteren Leiterbahnstruktur zur Erhöhung der Induktor-Effizienz konnte nur hier angewandt werden. Bedingt durch die hohe Unterätzung des magnetischen Materials bis zu 8 µm war die Realisierung von 10 bis 20 µm breiten Induktorkernen nicht möglich.

Die heute eingesetzten Mikroinduktoren sind als Flachspulen mit einer oder mehreren Windungen konzipiert (Abbildung 17).

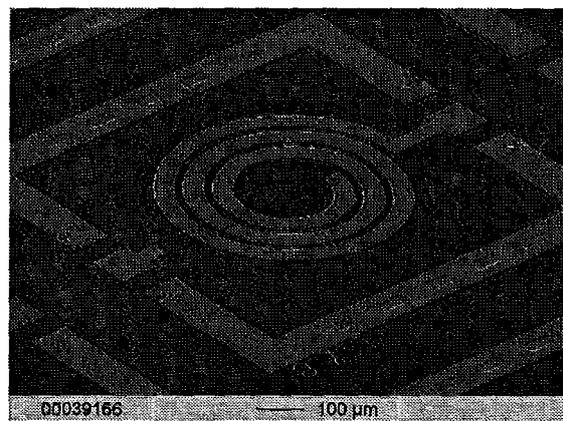


Abb. 17: REM- Aufnahme einer einfachen Mikrospule mit drei Windungen auf Silizium.

Ihr Aufbau ist im Gegensatz zu den Mikroinduktoren mit magnetischem Kern, durch weniger Prozessschritte relativ einfach zu realisieren. Wie bereits in Abbildung 16 schematisch dargestellt, erweist sich die Realisierung eines Solenoiden (Abbildung 18) sowie eines I-Induktors (Abbildung 19) weitaus komplexer.



Abb. 18: REM- Aufnahme eines Solenoiden mit einem etwa 200 µm breiten magnetischen Kern.

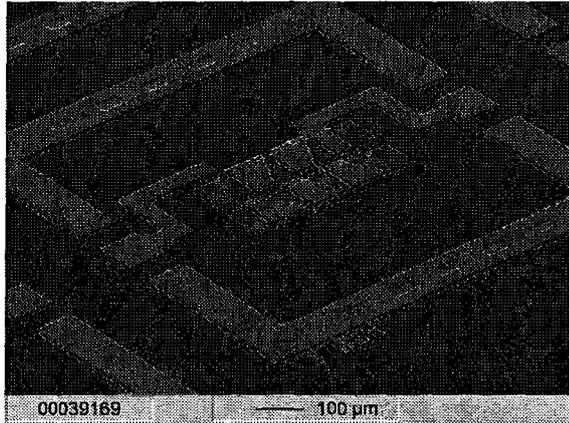


Abb. 19: REM- Aufnahme eines I-Induktors mit zwei magnetischen Kernen.

Aufgrund der beträchtlichen Anzahl an via-holes, der Ätzselektivität, der einzelnen Schichtmaterialien und der Qualität der reaktiv gesputterten zur Isolation dienenden SiO_2 -Schicht, erwies sich die Kombination der Mikroinduktorkomponenten im Labormaßstab als kritisch. Dadurch konnte die Funktion an nur wenigen Bauteilen nachgewiesen werden.

Die Hochfrequenzcharakterisierung der Mikroinduktoren erfolgte im Reflektion- Transmissions-Modus unter Verwendung eines kommerziellen Waferprobers (Fa. CASCADE Microtech). Zur Berechnung bzw. Darstellung der Induktivität L und des Gütewertes Q wurde ähnlich wie bei der unter Abschnitt 4 gemessenen Permeabilität nur der Reflektionsparameter S_{11} herangezogen. Vergleicht man die Gütewerte einer Flachspule mit denen eines Solenoiden mit einem $200 \mu\text{m}$ breiten magnetischen Kern, so kann man erkennen, dass der Solenoid im unteren Frequenzbereich zu höheren Werten tendiert (Abbildung 20).

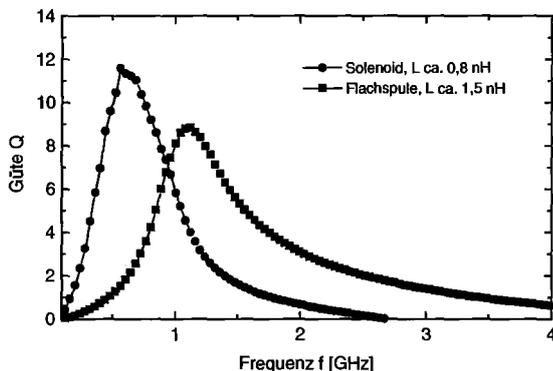


Abb. 20: Gemessene Gütekurven zweier unterschiedlicher Mikroinduktortypen.

Das Maximum der Güte des Solenoiden liegt jedoch bei einer niedrigeren Frequenz als das der Flachspule, was auf höhere parasitäre Kapazitäten zurückzuführen ist. Hiermit konnte bereits mit einfachen Labormitteln hergestellten

Mikroinduktoren ähnlicher Abmessungen ansatzweise gezeigt werden, welchen Vorteil „gewickelte Spulen“ mit magnetischem Induktorkern gegenüber Flachspulen ohne Kern haben können. Die Güte eines I-Induktors lässt anhand der theoretisch berechneten Gütekurven höhere Werte erwarten. Messungen lagen bei Abschluss des vorliegenden Artikels noch nicht vor.

8. Diskussion und Ausblick

Im MALVE Teilprojekt A „Mikroinduktoren“ konnten die Grundlagen und Voraussetzungen zur Entwicklung ferromagnetischer Dünnschichten und Mikroinduktoren für Hochfrequenzanwendungen vorgestellt werden. Der Vergleich mit einem theoretischen Modell, das die Präzessionsbewegung magnetischer Momente in einem Wechselfeld mit Hilfe der Landau- Lifschitz-Gleichung beschreibt hat gezeigt, dass sich die magnetischen Schichten entsprechend dieser physikalischen Theorie verhalten. Die Schichten konnten zur Entwicklung von Mikroinduktorbauteilen bedingt eingesetzt werden, wenn man bei ihrer Herstellung gezielt auf Wärmebehandlungsprozesse verzichtet. So eignet sich das extrem weichmagnetische System Fe-Co-B-Si für Mikroinduktoren, deren Flussführung wie beim Solenoiden oder I-Induktor senkrecht zu uniaxialen Schichtanisotropie verläuft.

Die Entwicklung der Induktordesigns hat gezeigt, dass die gezielte Reduzierung des magnetischen Streuflusses durch die Verkleinerung der Kernabstände, des Leiterbahnwiderstandes und der parasitären Kapazitäten zu hohen Gütewerten führen kann. Die HF- Eigenschaften bezüglich der Güte können durch eine Wärmebehandlung der Induktorleiterbahnen weiter verbessert werden, da hier der Leiterbahnwiderstand herabgesetzt wird. Dabei ist darauf zu achten, dass Kernmaterialien eingesetzt werden, deren geforderte gute magnetische Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden oder gar erst durch eine gezielte Wärmebehandlung entstehen (siehe auch Beitrag I. Fergen). Dies kann durch „rapid annealing“ der Schichten bzw. des Mikroinduktors in einem statischen Magnetfeld geschehen. Daher werden sich in Zukunft die Arbeiten der Schichtentwicklung auf temperaturstabile Schichten konzentrieren. Ein weiterer Focus wird auf der Weiterentwicklung und Modifizierung der I-Induktoren liegen, die individuell an die entsprechenden magnetischen Materialeigenschaften angepasst werden müssen.

Danksagung

Dank gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung des

Projektes im Rahmen des HGF- Strategiefonds. Ich bedanke mich ferner bei allen aktiven Mitarbeitern Herrn J. Wingbermhühle (FZJ), Frau Dr. A. Pyzalla (HMI), Herrn S. Dieter (HMI), Herrn Dr. M.-P. Macht (HMI), Frau Dr. N. Wanderka (HMI), Herrn Dr. A. von der Weth (FZK), Herrn I. Fergen (FZK) und Herrn Dr. H. Leiste (FZK) für die gute Zusammenarbeit. Herrn Dr. Arndt und Herrn Dr. A. Schüppen (ATMEL Germany) danke ich für die Möglichkeit zur gemeinsamen industrieorientierten Forschung. Des weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. P. Grünberg (FZJ), Herrn Prof. Dr. W. Reimers (HMI), Herrn Prof. Dr. K.-H. Zum Gahr (FZK), Herrn Prof. Dr. H. Holleck (FZK) und Herrn Dr. J. Aktaa (FZK) für ihre Beiträge.

Referenzen

- [1] Schüppen, A. (ATMEL Germany), 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] Yamaguchi, M., Suezawa, K., Arai, K. I., Takahashi, Y., Kikuchi, S., Shimada, Y., Li, W. D., Tanabe, S., Ito, K., „Microfabrication and characteristics of magnetic thin-film inductors in the ultrahigh frequency region“, J. Appl. Phys., 85, No. 11, 1999, 7919-7922.
- [4] Yamaguchi, M., Suezawa, K., Takahashi, Y., Arai, K. I., Kikuchi, S., Shimada, Y., Tanabe, S., Ito, K., „Magnetic thin-film Inductors for RF-integrated circuits“, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 215-216, 2000, 807-810.
- [5] Senda, M., Ishii, O., „High Frequency Magnetic Properties of CoFe / SiO₂ Multilayer Film with the Inverse Magnetostrictive Effect“, IEEE Transactions on Magnetics, 30, No. 1, 1994, 155-158.
- [6] Senda, M., Ishii, O., „Permeability Measurement in the GHz Range for Soft-Magnetic Films using the M/C/M Inductance-Line“, IEEE Transactions on Magnetics, 31, No. 2, 1995, 960-965.
- [7] Klemmer, T. J., Ellis, K. A., Chen, L. H., van Dover, B., Jin, S., „Ultrahigh frequency permeability of sputtered Fe-Co-B thin films“, J. Appl. Phys., 87, No. 2, 2000, 803-833.
- [8] Banerjee, R., Choe, G., Cho, B.-I., Walser, R. M., „The Structure and Magnetic Properties of Sputtered, Amorphous CoFeSiB Thin Films“, IEEE Transactions on Magnetics, 31, No. 6, 1995, 3856-3858.
- [9] Boll, R., „Weichmagnetische Werkstoffe: Einführung in den Magnetismus“, Vacuum-schmelze GmbH, 1990, 68.
- [10] Ma, B., Wei, F. L., Liu, X. X., Xiao, C. T., Yang, Z., „The effect of Ta on structure and magnetic properties in Fe-N films“, Materials Science and Engineering B57, 1999, 97-101.
- [11] Wei, F., Wu, D., Zheng, D., Ma, B., Yang, Z., „Investigation of RF-sputtered Fe-Ta-N thin films“, Materials Science and Engineering B68, 2000, 156-160.
- [12] Alexander, C., Jr., Rantschler, J., Silva, T. J., Kabos, P., „Frequency- and time-resolved measurements of FeTaN films with longitudinal bias fields“, J. Appl. Phys., 87, No. 9, 2000, 6633-6635.
- [13] Li, W. D., Kitakami, O., Shimada, Y., „Study on the in-plane uniaxial anisotropy of high permeability granular films“, J. Appl. Phys., 83, No. 11, 1998, 6661-6663.
- [14] Kim, S. R., Han, S. H., Kim, H. J., Kim, K. H., Kim, J., „Magnetic properties of as-deposited Fe-Al-O alloy films“, J. Appl. Phys., 87, No. 9, 2000, 6262-6246.
- [15] Kim, S. R., Kim, K. H., Jang, Y. I., Kim, J., Han, S. H., Kim, H. J., „Soft magnetic properties of as-sputtered Fe-Al-O films“, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 215-216, 2000, 365-367.
- [16] Krupicka, S., „Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide“, Friedr. Vieweg + Sohn Braunschweig, 1973, 448-451.
- [17] Krupicka, S., „Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide“, Friedr. Vieweg + Sohn Braunschweig, 1973, 462.
- [18] Borzoth, R. M., „Ferromagnetism“ D. Van Nostrand, Princeton, N.J., 1951, 769.
- [19] Senda, M., Ishii, O., „A Study of the High-Frequency Magnetic Properties of CoZrNb/SiO₂ Multilayer Films“, IEEE Translation Journal on Magnetics in Japan, Vol. 9, No. 2, 1994, 124-129.
- [20] Wingbermhühle, J., Bürgler, D. E., Kunar, B., Grünberg, P., „Entwicklung von Permalloy NiO-Exchange-Bias Schichten, hergestellt mit Ionenstrahl-Sputtern“, MALVE- Strategiefondsprojekt der Hermann von Helmholtz - Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren, HGF- Statuskolloquium am 25. Oktober 2000 im Forschungszentrum Karlsruhe, 23-29.

- [21] Dieter, S., Pyzalla, A., Reimers, W., "Textur und Eigenspannungen in FeNi₃- und FeCo-Schichten für Mikroinduktoren", MALVE-Strategiefondsprojekt der Hermann von Helmholtz - Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren, HGF- Statuskolloquium am 25. Oktober 2000 im Forschungszentrum Karlsruhe, 31-34.
- [22] Wanderka, N., Schubert-Bischoff, P., Macht, M.-P., „Mikrostruktur von weichmagnetischen Dünnschicht-Multilagenn für Mikroinduktoren“, MALVE- Strategiefondsprojekt der Hermann von Helmholtz - Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren, HGF- Statuskolloquium am 25. Oktober 2000 im Forschungszentrum Karlsruhe, 35-37.
- [23] Yamaguchi, M., Yabukami, S., Arai, K. I., "A New 1MHz - 2GHz Permeance Meter for Metallic Thin Films", IEEE Transactions on Magnetism, 33, No. 5, 1997, 3619-3621.
- [24] Yabukami S. et al., „Noise Analysis of a 1MHz-3GHz Magnetic Thin Film Permeance Meter“, J. Appl. Phys., 85, No. 8, 1999, 5148-5150.
- [25] 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.
- [26] Kneller, E., "Ferromagnetismus", Springer-Verlag, Berlin, 1962, 641.
- [27] Seemann, K., von der Weth, A., Fergen, I., „Development of Fe-Co- based ferromagnetic films for applications in high frequency – microinductors“, Micro System Technologies 2001, Düsseldorf, March 27 – 29, 2001, 217-222.
- [28] von der Weth, A., Aktaa, J., „Application of a model of nonlinear history-dependent magnetic behavior for inductance estimation of a microinductor, JMMM 234, 2001, 556-566.
- [29] Aktaa, J., von der Weth, A., „A new differential equations-based model for nonlinear history dependent magnetic behavior, JMMM 212, 2000, 267-272.
- [30] von der Weth, A., Aktaa, J., „Modellierung und Design von Hochfrequenz- Mikroinduktoren für den GHz- Bereich“, MALVE-Strategiefondsprojekt der Hermann von Helmholtz - Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren, HGF- Statuskolloquium am 25. Oktober 2000 im Forschungszentrum Karlsruhe, 39-45.
- [31] von der Weth, A., Aktaa, J., „Simulation of solenoidal magnetic HF inductance with genetic algorithm“, to be published JMMM.

Entwicklung weichmagnetischer Dünnschichten für Hochfrequenzanwendung in Mikroinduktoren

I. Fergen, K. Seemann

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Materialforschung I

Zusammenfassung

Das Ziel des MALVE-Teilprojektes A ist die Entwicklung von Hochfrequenzmikroinduktoren in Dünnschichttechnologie mit hohen Güten ($Q > 20$) bei GHz-Frequenzen (1 - 4 GHz). Um die angestrebten Leistungsdaten zu erreichen, sollen in diesen Induktoren im Gegensatz zu den bisher verwendeten planaren Induktivitäten aus einfachen Leiterstrukturen zusätzlich magnetische Dünnschichten integriert werden. Die Entwicklung von hochfrequenztauglichen ferromagnetischen Schichten stellt deshalb einen wichtigen Forschungsbereich dar, der in diesem Beitrag behandelt wird. Die realisierten ferromagnetischen Dünnschichten mit einer uniaxialen Anisotropie in der Schichtebene zeigten Grenzfrequenzen der magnetischen Permeabilität im GHz-Bereich. Die bezüglich des Hochfrequenzverhaltens leistungsfähigsten amorphen FeCoBSi-Einlagenschichten erreichen zurzeit Grenzfrequenzen von über 4 GHz und Permeabilitäten von 110. Amorphe Schichtsysteme unterliegen jedoch Beschränkungen in Bezug auf ihre Integrationsfähigkeit in bestehende Herstellungsprozesse der Mikroelektronik infolge der einsetzenden Kristallisation bei höheren Prozesstemperaturen. Deshalb wurde mit der Entwicklung nanokristalliner Schichten, die eine bessere thermische Stabilität besitzen, begonnen. Solche FeTaN-Schichten erreichen bereits Resonanzfrequenzen von 1,5 GHz und zeigen das Potential dieser Materialsysteme für zukünftige Entwicklungen auf.

1. Einleitung

Ferritische Materialien eignen sich wegen der hohen Herstellungstemperaturen von über 500°C nicht als Dünnschichtmaterialien zur Integration in bestehende Fertigungsprozesse der Mikroelektronik [1]. Amorphe [2-5] und nanokristalline [5-8] ferromagnetische Dünnschichten mit uniaxialer magnetischer Anisotropie besitzen hingegen großes Potential für den Einsatz als magnetisches Kernmaterial in Hochfrequenzmikroinduktoren [4, 5]. Diese Anisotropie kann durch die Abscheidung der Schichten im Magnetfeld bzw. durch eine nachfolgende Wärmebehandlung im magnetischen Feld induziert werden. Bei Frequenzen im GHz-Bereich wird die Permeabilität dann ausschließlich von der Präzessionsbewegung der magnetischen Momente bestimmt. Dazu betrachtet man idealisiert die Präzession der Momente mit der Frequenz eines senkrecht einwirkenden Hochfrequenzwechselfeldes um ihr Anisotropiefeld. Die Permeabilität μ lässt sich als komplexe Größe mit dem Realteil μ' und dem Imaginärteil μ'' darstellen. Mit Hilfe der Landau-Lifschitz-Gleichung kann das Frequenzverhalten des Real- und Imaginärteils beschrieben werden [9, 10]. Die limitierende natürliche ferromagnetische Resonanzfrequenz, sowie Wirbelstromverluste müssen bei der Realisation von

ferromagnetischen Schichten mit Grenzfrequenzen im GHz-Bereich beachtet werden. Für Schichten mit einer uniaxialen Anisotropie lässt sich die ferromagnetische Resonanzfrequenz f_{FMR} , mit Hilfe der gyromagnetischen Konstanten γ , der Sättigungsmagnetisierung M_s und dem Anisotropiefeld H_k durch Gleichung 2 vereinfacht darstellen [5, 9].

$$f_{FMR} = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{M_s H_k} \quad (1)$$

Aus Gleichung 2 berechnet sich die Wolmansche Grenzfrequenz der Wirbelströme f_{WG} mit dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ , der Permeabilitätskonstanten μ_0 , der Permeabilität μ und der Dicke der magnetischen Schicht d [9].

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

Ferromagnetische Resonanzfrequenzen im GHz-Bereich lassen sich folglich mit Materialien die hohe Sättigungsmagnetisierungen M_s und hohe Anisotropiefeldstärken H_k aufweisen erreichen. Zur Unterdrückung von frequenzlimitierenden Wirbelstromverlusten sollten Schichtsysteme mit einem großen spezifischen Widerstand und angepasster Permeabilität, oder aber Viellagen-

aufbauten mit isolierenden Zwischenschichten z.B. aus SiO₂, Verwendung finden [11]. Weitere Anforderungen an die verwendeten ferromagnetischen Schichten werden in Bezug auf die Prozesskompatibilität in bestehende Fertigungsverfahren der Halbleiterindustrie und hier besonders im Hinblick auf die Temperaturstabilität bis über 400°C gestellt.

2. Experimentelles

2.1 Schichtherstellung

Die Schichtherstellung erfolgte in einer modifizierten Sputteranlage vom Typ Leybold Heraeus Z 550. Die Schichten wurden mit dem Hochfrequenz-Magnetronspalterverfahren in reiner Argon bzw. Argon/ Stickstoff-Atmosphäre auf unterschiedlichen Substraten, wie Silizium, oxidiertem Silizium und Glas, abgeschieden. Zum Induzieren der uniaxialen Anisotropie wurde ein spezieller Beschichtungsteller mit 15 mT magnetischer Flussdichte innerhalb der Schichtebene verwendet. Die Abscheidung der ferromagnetischen Schichten erfolgte zunächst von Targets mit 75 mm Durchmesser und 3 mm Dicke und einer nominellen Zusammensetzung (At.-%) von Fe₆₇Co₁₈B₁₄Si₁, Co₇₉B₂₁ und Fe₉₅Ta₅. Ausgehend von diesen Ergebnissen erfolgte dann eine Aufskalierung der Schichtherstellung und der Übergang auf Targets mit 152 mm Durchmesser (Fe₆₆Co₁₇B₁₆Si₁ und Fe₉₅Ta₅) zur homogeneren Abscheidung auf 100 mm Si-Wafern. Einige Schichten wurden in einem Vakuumofen - mit und ohne Magnetfeld - getempert um den Einfluss auf die Struktur und die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen.

2.2 Schichtcharakterisierung

Die Struktur der Schichten wurde mit einem Röntgendiffraktometer (XRD) mit Cu-K_α-Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie (θ-2θ) bestimmt. Ein Oberflächenprofilometer diente zur Charakterisierung der Schichtdicke und der Schichteigenheiten. Die Magnetisierungskurven innerhalb der Schichtebene wurden mit einem Vibrationsmagnetometer (VSM) aufgenommen. Mit einem AC-Magnetometer (SQUID) mit Wechselfeldanregung konnten die Permeabilitäten bis in den kHz-Frequenzbereich gemessen werden. Ein Permeameter [10], dessen Hauptbestandteil eine Fluss-Aufnehmerspule [12] 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 S₁₁ gemessen und daraus die HF-Permeabilität bestimmt [10]. Als Proben für diese Hochfrequenzmessungen wurden beschichtete, oxidierte Siliziumquadrate (5 × 5 mm²) verwendet.

Mit dieser Probengeometrie sind Messungen sowohl parallel als auch senkrecht zur Richtung der induzierten uniaxialen Anisotropie möglich. Referenzmessungen wurden, da das verwendete Pick-up-Spulen-Permeameter nur einen begrenzten Frequenzbereich abdeckt, mit einem Mikrostreifenleiter-Permeameter am Forschungszentrum CAESAR in Bonn durchgeführt. Strom-Spannungskennlinien wurden mit einem 4-Punkt-messaufbau aufgenommen und dann daraus der spezifische elektrische Widerstand der Schichten ermittelt. Mit einer Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA) erfolgte die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Schichten.

3. Entwicklung amorpher Schichten

Die Schichtentwicklung konzentrierte sich zunächst auf die Realisierung von Schichten mit einer uniaxialen Anisotropie in der Schichtebene. Dazu wurde mit der Abscheidung verschiedener amorpher Schichtsysteme (CoB und FeCoBSi) im Magnetfeld begonnen [4, 5]. Vorrangiges Entwicklungsziel war hierbei die Herstellung von Schichten mit Grenzfrequenzen der Permeabilität bis in den GHz-Bereich. Tabelle 1 zeigt als Übersicht die wichtigsten Herstellungsbedingungen und Materialeigenschaften optimierter, amorpher CoB- und FeCoBSi-Schichten.

Target (Ø 75mm)	Co ₇₉ B ₂₁	Fe ₆₀ Co ₁₅ B ₁₅ Si ₁₀	Fe ₆₇ Co ₁₈ B ₁₄ Si ₁
Zusammensetzung Schicht (At.-%)	Co ₈₅ B ₁₅	Fe ₅₈ Co ₁₆ B ₁₄ Si ₁₂	Fe ₆₈ Co ₁₈ B ₁₃ Si ₁
Abscheiderate (nm/min)	21	16	17
Sättigungsmagnet. μ ₀ M _s (T)	1,2	1,6	1,8
Anisotropiefeld μ ₀ H _k (mT)	1,6	1,9	3,5
Permeabilität μ (1)	690	830	520
Resonanzfreq. f _r (GHz)	(*) 1,3	(*) 1,7	(*) 2,3
Spez. Widerstand ρ (μΩm)	1,2	1,4	1,3

Tab. 1: Zusammenfassung der wichtigsten Herstellungsbedingungen und Materialeigenschaften amorpher CoB- und FeCoBSi-Schichten (* Angaben nur gültig für 0,1 μm Schichtdicke).

Durch Anpassung der Herstellungsbedingungen, wurden amorphe Schichten mit geringen Eigenspannungen und somit geringen magnetoelastischen Anisotropiebeiträgen abgeschieden. Diese Filme zeigten eine ausgeprägte uniaxiale Anisotropie in der Schichtebene. In dünnen Schichten (0,1 μm) konnten sehr hohe Resonanzfrequenzen von 1,3 GHz (Co₈₅B₁₅), 1,7 GHz

($\text{Fe}_{58}\text{Co}_{16}\text{B}_{14}\text{Si}_{12}$) bzw. 2,3 GHz ($\text{Fe}_{68}\text{Co}_{18}\text{B}_{13}\text{Si}_1$) gemessen werden. Abbildung 1 zeigt als Beispiel die Magnetisierung, Permeabilität und den Verlauf der HF-Permeabilität einer $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{18}\text{B}_{13}\text{Si}_1$ -Schicht, die mit einem Target mit einem Durchmesser von 75 mm abgeschieden wurde.

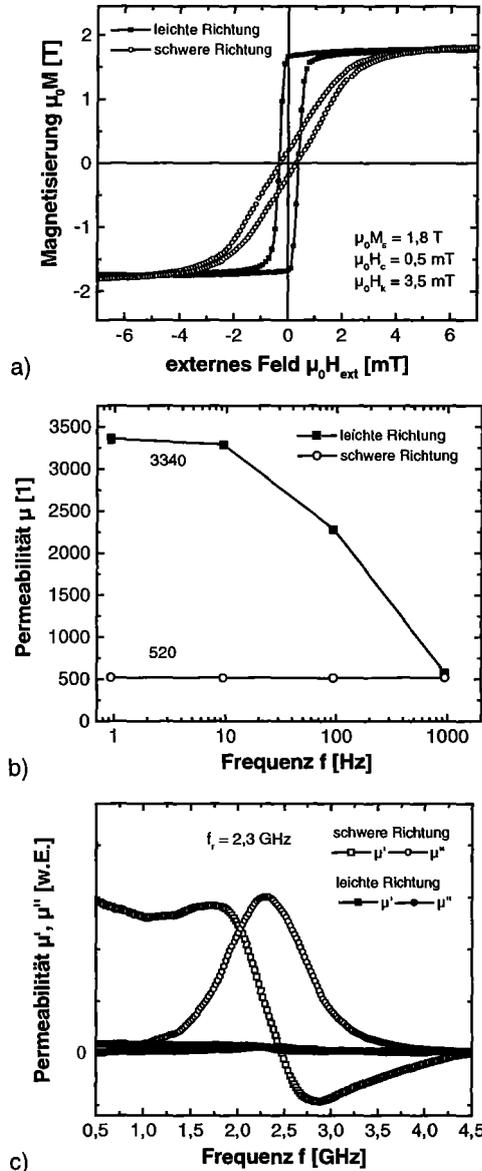


Abb. 1: Magnetisierung (a), Permeabilität (b) und HF-Permeabilität (c) einer $0,1 \mu\text{m}$ dicken FeCoBSi -Schicht ($\varnothing 75 \text{ mm}$ $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{18}\text{B}_{13}\text{Si}_1$ -Target) mit uniaxialer magnetischer Anisotropie.

Frequenzlimitierende Wirbelstromverluste reduzieren jedoch das HF-Spektrum der Permeabilität für größere Schichtdicken [4]. Um auch für dickere Schichten eine Permeabilität bis in den GHz-Bereich zu erhalten ist deshalb ein Multilagenaufbau mit isolierenden Zwischenlagen nötig, wodurch Wirbelstromverluste reduziert werden [11].

3.1 Aufskalierung der Schichtherstellung

Ausgehend von den oben dargestellten Ergebnissen erfolgte die Aufskalierung der Schichtabscheidung durch den Übergang auf Targets mit einem größeren Durchmesser ($\varnothing 152 \text{ mm}$). Diese dienen zu einer homogeneren Beschichtung von 100 mm Si-Wafern, die als Substratmaterial für die Herstellung der Mikroinduktoren eingesetzt wurden.

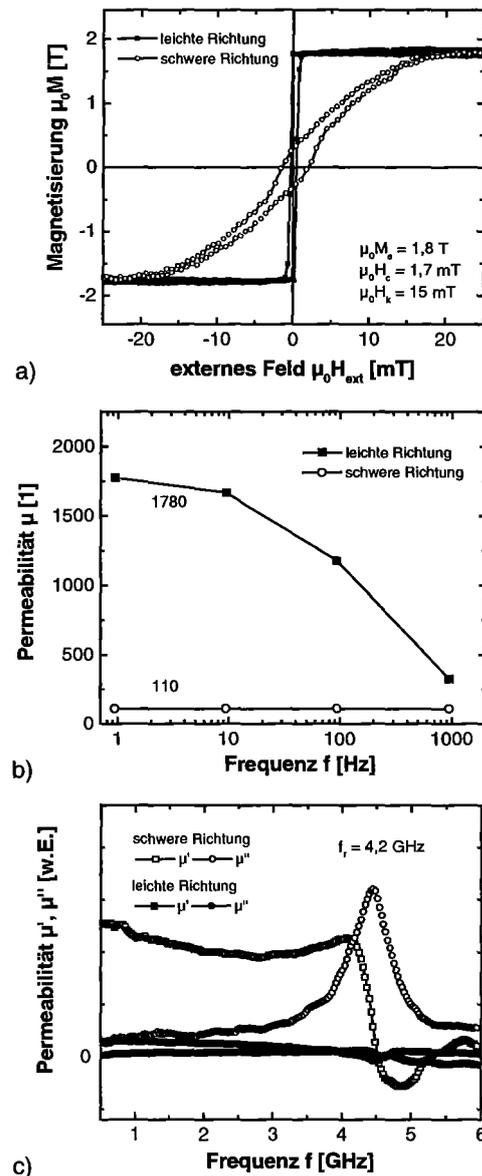


Abb. 2: Magnetisierung (a), Permeabilität (b) und HF-Permeabilität (c) einer $0,1 \mu\text{m}$ dicken FeCoBSi -Schicht ($\varnothing 152 \text{ mm}$ $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{17}\text{B}_{16}\text{Si}_1$ -Target) mit uniaxialer magnetischer Anisotropie.

Abbildung 2 fasst die wichtigsten magnetischen Eigenschaften, wie Magnetisierung, Permeabilität und den Verlauf der HF-Permeabilität einer $0,1 \mu\text{m}$ dicken $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{18}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ -Schicht zusammen. Die hergestellten Schichten zeigen im Vergleich zu

den mit dem $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{18}\text{B}_{13}\text{Si}_1$ -Target (\varnothing 75 mm) abgeschiedenen Filmen ein sehr viel höheres Anisotropiefeld von bis zu 15 mT (Abb. 2a). Dieses sehr ausgeprägte Anisotropiefeld, kann nicht nur durch eine magnetfeldinduzierte Anisotropie erklärt werden. Als Ursache für das beobachtete hohe H_k sind insbesondere auch wachstumsinduzierte und magnetoelastische Anisotropiebeiträge verantwortlich. Dies belegen auch weitere Experimente zur Variation der Abscheidebedingungen und die beobachtete laterale Abhängigkeit von der Substratposition. Das sehr hohe Anisotropiefeld bedingt jedoch zum einen eine relativ geringe Permeabilität von 110 entlang der schweren Richtung (Abb. 2b) und zum anderen eine sehr hohe ferromagnetische Resonanzfrequenz. Wie Abbildung 2c zeigt konnten dadurch Resonanzfrequenzen von über 4 GHz erreicht werden.

3.2 Schichtdickenabhängigkeit der HF-Permeabilität

Für effektive Induktoren mit hohen Güten sollte, entsprechend den durchgeführten Simulationsrechnungen, eine Gesamtdicke der ferromagnetischen Schicht von 1 - 2 μm angestrebt werden [13]. Deshalb wurden FeCoBSi-Schichten mit unterschiedlichen Dicken hergestellt und auf ihre HF-Eigenschaften hin charakterisiert. In Abbildung 3 ist der Verlauf des Realteils der Permeabilität für drei verschiedene Schichtdicken (0,4 μm , 1,2 μm und 2,0 μm) dargestellt.

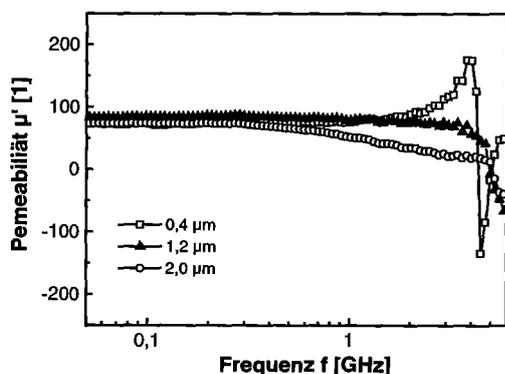


Abb. 3: Realteil der HF-Permeabilität für FeCoBSi-Schichten (\varnothing 152 mm $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{17}\text{B}_{16}\text{Si}_1$ -Target) mit verschiedenen Schichtdicken. (Referenzmessungen mit freundlicher Unterstützung der Arbeitsgruppe Smart Materials des Forschungszentrums CEASAR in Bonn)

Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich das Spektrum des Realteils der HF-Permeabilität zu kleineren Frequenzen hin. So erkennt man für die Schicht mit einer Dicke von 2,0 μm bereits ab 0,5 GHz einen deutlichen Einbruch der Perme-

abilität. Die Schicht mit 1,2 μm zeigt hingegen bis etwa 3,5 GHz einen konstanten Verlauf, so dass solche FeCoBSi-Einzellagenschichten als Kernmaterial für die I-Induktordemonstratoren verwendet wurden [10]. Das dargestellte Verhalten der HF-Permeabilität in Abhängigkeit von der Schichtdicke, kann bei einem Vergleich mit Gleichung 2 durch das Auftreten von Wirbelstromverlusten erklärt werden [9].

3.3 Wärmebehandlung amorpher FeCoBSi-Schichten

Die Herstellung der Metallisierung (Aluminiumleiterbahnen), die zum Aufbau der Mikroinduktoren benötigt werden, erfordert teilweise Prozesstemperaturen von über 400°C. Deshalb wurde der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Struktur und die magnetischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden die abgeschiedenen FeCoBSi-Schichten bei vier unterschiedlichen Temperaturen von 220 bis 500°C jeweils 30 Minuten lang mit einem - senkrecht zur ursprünglich induzierten Anisotropieachse angelegten - Magnetfeld von 100 mT getempert. Abbildung 7 zeigt die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der ungetemperten und getemperten Schichten.

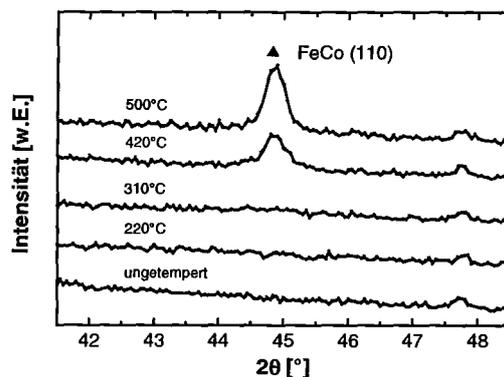


Abb. 4: Röntgendiffraktogramme (θ - 2θ) von ungetemperten und getemperten FeCoBSi-Schichten. Zur Indexierung des Röntgenreflexes ist der Beugungsreflexe von FeCo dargestellt.

Aus diesen Messungen ergibt sich, dass in den zunächst röntgenamorph abgeschiedenen Schichten im Temperaturbereich von 310 - 420 °C die Kristallisation einsetzt. Dies bestätigten auch die darüber hinaus durchgeführten kalorimetrischen Messungen (DSC). Bei der Phasenanalyse lässt sich der beobachtete Röntgenreflex der FeCo-Phase zuordnen. Die Magnetisierungskurven, parallel und senkrecht zur Richtung des Magnetfelds, der während der Temperung bei 420°C kristallisierten Schicht, ist in Abbildung 5 dargestellt. Nach der Wärmebehandlung kann keine Anisotropie mehr in der Schichtebene

beobachtet werden. Die Sättigungsmagnetisierung hat sich leicht auf 2,0 T erhöht, während die Koerzitivfeldstärke nahezu unverändert blieb.

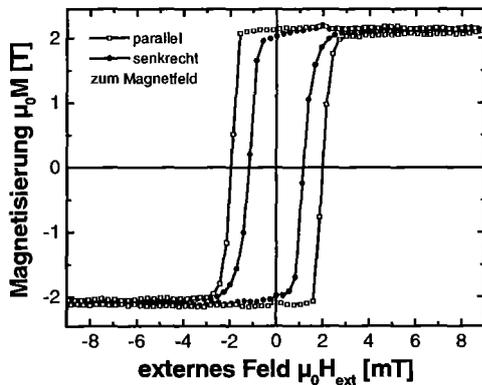


Abb. 5: Magnetisierung innerhalb der Schichtebene einer bei 420°C und 100 mT Magnetfeld getemperten FeCoBSi-Schicht.

Diese getemperten Schichten zeigten, infolge der fehlenden uniaxialen Anisotropie keine HF-Permeabilität bei Frequenzen im GHz-Bereich. Die untersuchten FeCoBSi-Schichten eignen sich somit nur für Prozesse die bei geringen Prozess-temperaturen, unterhalb von 400°C ablaufen.

4. Entwicklung nanokristalliner Schichten

Die Abscheidung und Herstellung von nanokristallinen ferromagnetischen Schichten ist komplexer. Diese Schichtsysteme wie z.B. auch das hier untersuchte FeTaN-System werden üblicherweise zunächst amorph abgeschieden. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei Temperaturen von 400 bis 600°C bildet sich ein nanokristallines Gefüge aus [4-7].

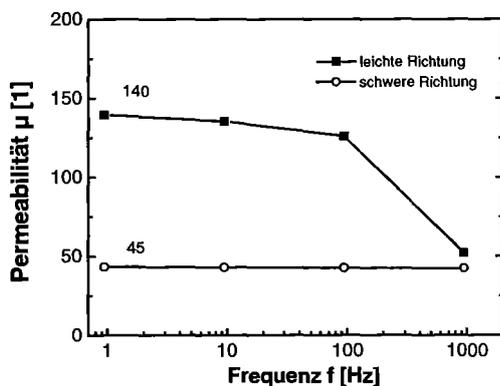


Abb. 6: Permeabilität in leichter und schwerer Richtung einer anisotropen FeTaN-Schicht (Fe₉₅Ta₅-Target Ø 152 mm).

Mit einem Fe₉₅Ta₅-Target (Ø 75 mm) abgeschiedene FeTaN-Schichten zeigten eine ausgezeichnete thermische Stabilität und weichmagnetische Eigenschaften bis zu Temperaturen von über 500°C [4]. Auch für dieses nanokristalline Schichtsystem erfolgte der Übergang der Schichtherstellung auf ein Target mit einem größer Durchmesser von 152 mm. Abbildung 6 zeigt die Permeabilität in leichter und schwerer Richtung einer im Magnetfeld abgeschiedenen FeTaN-Schicht. Diese zeigt jedoch entlang der schweren Richtung nur eine recht geringe Permeabilität von etwa 45. Die FeTaN-Schicht erreicht aber trotz einer Dicke von 1,2 µm eine hohe Resonanzfrequenz von 1,5 GHz, so wie dies in Abbildung 7 dargestellt ist.

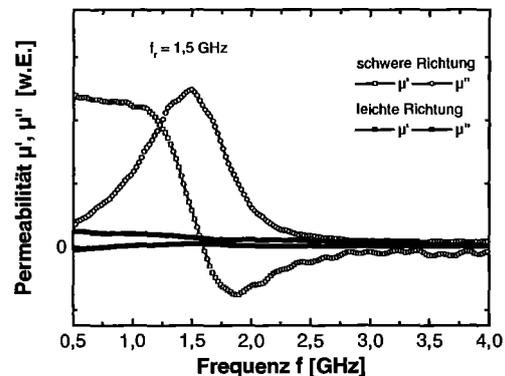


Abb. 7: Verlauf der HF-Permeabilität in leichter und schwerer Richtung einer 1,2 µm dicken FeTaN-Schicht.

Dieses Materialsystem besitzt wie die angeführten Ergebnisse zeigen ein großes Potential für weiterführende Entwicklungen. Hierbei wird der Hauptschwerpunkt auf die Anpassung eines zweistufigen Herstellungsprozesses liegen. Die Anisotropie wird bei diesem Prozessablauf durch eine der Abscheidung nachfolgenden Temperung der Schichten im Magnetfeld induziert. Dabei ist der entscheidende Vorteil der nanokristallinen Schichtsysteme gegenüber den amorphen Systemen, die thermische Stabilität für Temperaturen bis über 500°C, von großer Bedeutung.

5. Diskussion und Ausblick

Es konnten ferromagnetische Schichten mit Grenzfrequenzen der Permeabilität im GHz-Bereich hergestellt werden. Von den untersuchten amorphen Schichtsystemen eignen sich besonders die FeCoBSi-Schichten, mit Resonanzfrequenzen von über 4 GHz und Permeabilitäten von 110 für die Realisierung von I-Induktoren [13]. Mit der Umsetzung dieses speziell auf anisotrope

Materialien ausgelegte Design in ersten Testdemonstratoren konnte bereits begonnen werden [10]. Für eine Integration in die Halbleiterfertigung (CMOS) eignen sich diese amorphen, ferromagnetischen Schichten infolge ihrer beschränkten thermischen Stabilität jedoch nicht. Hierfür bieten sich stattdessen das vorgestellte nanokristalline FeTaN-Schichtsystem an, das eine ausgezeichnete thermische Stabilität besitzt und deshalb ein besonders großes Entwicklungspotential bietet.

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 ATMEL Semiconductors für die gute Zusammenarbeit. I.F. bedankt sich darüber hinaus bei Herrn A. Ludwig, Herrn M. Tewes und Herrn E. Quandt vom Forschungszentrum CEASAR in Bonn für die Unterstützung bei den HF-Messungen. Dank gilt ebenfalls Frau D. Szabo vom Institut für Materialforschung III für die durchgeführten SQUID-Messungen, sowie Herrn E. Nold und Herrn R. Rösch für die chemische Charakterisierung. Für die technische Unterstützung bei der Herstellung und Untersuchung der Schichten gilt weiterhin Herrn S. Zils besonderen Dank, so wie Herrn H. Leiste für die vielen aufschlussreichen Diskussionen.

Literatur

- [1] Chrisey, D.B. *et al.*, "Microwave Magnetic Film Devices", in M.H. Francrombe (Ed.) Handbook of thin film devices Vol. 4: Magnetic Thin Film Devices, 143-184.
- [2] Klemmer, T.J. *et al.*, "Ultrahigh frequency permeability of sputtered Fe-Co-B thin films", J. Appl. Phys. 87 (2), 2000, 830-833.
- [3] 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.
- [4] Fergen, I. *et al.* "Amorphe und nanokristalline Schichten, hergestellt mit Magnetron-sputtern", MALVE Statuskolloquium, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6528, 2000, 15-22.
- [5] Fergen, I. *et al.* "Soft ferromagnetic thin films for high frequency applications", Konferenzbeitrag JEMS01, angenommen zur Veröffentlichung im J. Magn. Mater. 2002.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Jin, S. *et al.*, "High frequency properties of Fe-Cr-Ta-N soft magnetic films", Appl. Phys. Lett. 70 (23), 1997, 3161-3163.
- [9] Kneller, E., "Ferromagnetismus", Springer Verlag, Berlin, 1962, 206-213, 601-612 und 639-648.
- [10] Seemann, K., "Magnetische Schichten und deren Integration in neuartige Hochfrequenz-Mikroinduktoren", Beitrag zu diesem MALVE-Abschlusskolloquium, 2001.
- [11] Senda, M. *et al.*, "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.
- [12] Yamaguchi, M. *et al.*, "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.
- [13] Weth v. d., A., *et al.* "Design und Optimierung von Mikroinduktoren", Beitrag zu diesem MALVE-Abschlusskolloquium, 2001.

Design und Optimierung von Mikroinductoren

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

Zusammenfassung

Im Rahmen des MALVE-A Projekts wurden im IMF-II Design und Optimierung eines Mikroinductors erarbeitet. Hierzu wurden Richtlinien für einen „idealen“ Inductor zusammengestellt. Ein Vergleich verschiedener bekannter Inductor-Konzepte ergab die Notwendigkeit eines neuen Inductor-Designs für Dünnschichttechnologie im GHz-Bereich. Zur Optimierung des sogenannten I-Inductors muß auf verschiedenen Gebieten „Neuland“ betreten werden: Als erster Schritt ist die Lösung der Maxwellgleichungen unter Berücksichtigung dünner magnetisch anisotroper Schichten mit Hilfe eines FEM-Solver zu gewinnen. Die gewonnenen Lösungen liefern nach entsprechender Auswertung Approximationen mit deren Hilfe in einem zweiten Schritt die Bauteilgüte optimiert wird. In einem dritten Schritt werden die so gewonnenen Lösungen mit Hilfe nicht linearer Simulation klassifiziert: Für eine gepulste Anwendung wird die Abhängigkeit der Induktivität von der Amplitude des anregenden Stroms mit Hilfe eines auf Differentialgleichungen basierenden Materialmodells berechnet.

1. Einleitung:

Inductoren oder Drosseln stellen passive elektrotechnische Bauelemente dar, die für jede moderne Informationsgesellschaft unverzichtbar sind. Das Spektrum der Anwendungen reicht von Antennenanpaßgliedern über Resonanzfilter zu Abblock- und Energiespeicherdrosseln. Bisher werden induktive Bauelemente entweder als diskrete Bauteile oder als integrierte Baugruppe realisiert. Die vorteilhafte Montage „on die“ bedingt jedoch technologische Probleme: Die übliche Anordnung einer Planarspule auf einem leitfähigen Siliziumsubstrat [1] ist hinsichtlich ihrer Güte durch die Anregung von Wirbelströmen und kapazitiven Problemen auf maximal etwa 12 (@ 2GHz) beschränkt. Als Ausweg werden seitens der Industrie beispielsweise SOI (silicon on insulator) und mehrlagige Spulen diskutiert oder GaAs als Substratmaterial verwendet. Letztere Lösung ist aber mit starken technologischen Problemen verknüpft (flip-chip-technology, Bandstruktur von GaAs für Dioden weniger geeignet).

Aus diesem Grunde besteht ein wachsendes industrielles Interesse nach der Entwicklung hochgütiger Cmos-Prozess-kompatibler Mikroinductoren

Der Beitrag des IMF-II klärt die Frage positiv, ob es möglich ist, durch Verwendung eines magnetischen Materials Inductoren zu entwickeln, die wesentlich höhere Güten für einen Frequenzbereich von 0.1 – 4 GHz erreichen und in den genannten Prozess integriert werden können.

2. Problemstellung

Zur Beantwortung der Frage, ob es überhaupt möglich ist wesentlich bessere Inductoren zu realisieren, müssen verschiedene Inductor-Konzepte nach den folgenden Gesichtspunkten geprüft werden (idealer Inductor):

- Vermeidung von Wirbelströmen
- EMV-Verträglichkeit
- Effizienz, Möglichkeit die Güte zu steigern
- Anpassung an industrielle Anwendungen und Integrationsmöglichkeit

Die beiden ersten Punkte können mit einem geeigneten Konzept erfüllt werden, Kap. 2.1 und 2.2. Der dritte Punkt wird numerisch in 2.3 bis 2.6. behandelt. Der vierte Punkt stellt ein Material und Verfahrensproblem dar und muß daher in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner geklärt werden.

Nach der Wahl eines Konzeptes muß der Inductor in seinen Abmessungen und Materialien hinsichtlich der Güte bei konstanter Induktivität optimiert werden. Dies erfordert die Entwicklung neuer mathematischer Algorithmen, da eine Lösung der Maxwellgleichungen nur eine Zuordnung zwischen „den geometrischen Abmessungen und Materialparametern“ und der Induktivität respektive Gütefaktor darstellt.

Da diese 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

Bereits als Bauform bekannt ist die „Ringkern-drossel“, die als toroidaler EMV-verträglicher Mikroinductor realisiert werden könnte. Dieser muß jedoch mit isotropen magnetischen Materialien realisiert werden. Deren relative Permeabilität μ wird jedoch durch das Snoke'sche Limit [2] oberhalb von 0.5 GHz auf etwa unter 10 begrenzt. Selbst mit einem gütioptimierten toroidalen Mikroinductor lassen sich mit einer so geringen Permeabilität und den derzeitigen Technologieparametern, z. B. Schichtdicke des magnetischen Kerns kleiner als 2 μm , keine höheren Güten als etwa 5 erreichen. Zusätzlich erfolgt nach derzeitigen Stand der Technik die Abscheidung derartiger keramischen Materialien bei so hohen Temperaturen (> 950 K), daß dabei andere Halbleiterbaugruppen zerstört würden. Dieselbe Restriktion gilt auch für einen mit einem anisotropen magnetischen Material gefüllten Solenoiden.

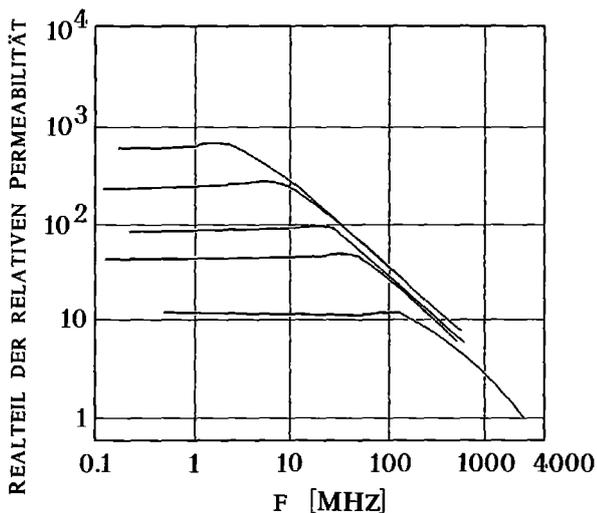


Fig. 1: Realteil der Permeabilität diverser isotroper oxidisch keramischer magnetischer Material nach [2]

Daher sind nur Materialien mit einer uniaxialen Anisotropie ($\mu_x > 1$, $\mu_y = 1$ im genannten Frequenzbereich, x-y-Ebene parallel zum Substrat) in Erwägung zu ziehen. Als Ausweg bietet sich ein Solenoid an, der einen Kern aus einem Material mit einer magnetischen (allgemein lateralen) uniaxialen Anisotropie besitzt. Da der Kern aus einem dünnen Film bestehen soll, muß wegen des hohen entmagnetisierenden Faktors von nahezu 1 senkrecht zur magnetischen Schicht und der möglichen 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- oder Unterseite eine magnetische Schicht [3], [4]. 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 [5], [6]: 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. Eigener Designvorschlag für einen Mikroinductor: Der I-Inductor

Bei einem neu entwickelten Designvorschlag sollte der magnetische Fluß möglichst vollständig im magnetischen uniaxial anisotropen Material und nahezu parallel zum Substrat verlaufen:

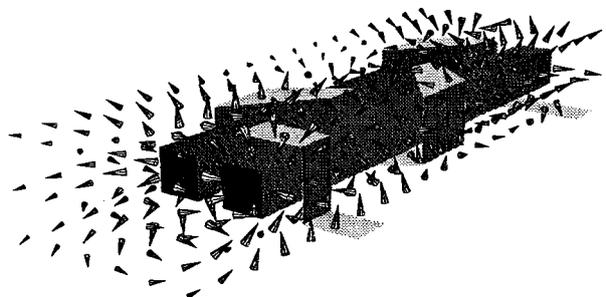


Fig. 2: Schaubild eines I-Inductors: Die Pfeile repräsentieren die magnetische Flußdichte, aus Gründen der Darstellung wurde die Länge der Pfeile mit dem Betrag der magnetischen Flußdichte logarithmisch verknüpft. Die Darstellung ist in z-Richtung etwa zehnfach überhöht.

Diese Eigenschaften besitzt in guter Näherung der in Fig. 2 dargestellte I-Inductor [7]. Dieser besteht aus zwei quaderförmigen Streifen (Kerne als Multilayer oder nach Kap. 2.3. optimiertes Schichtsystem) 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 wer-

den. Dies erzeugt in Verbindung mit der magnetischen Anisotropie des „Kernmaterials“ ein spezielles elektromagnetisches Feld, so daß der Fluß, welcher aus einem Kern austritt, nahezu vollständig 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. Diesem Vorteil steht konstruktiv der Nachteil ausschließlich gerader Windungszahlen auf beiden Kernen entgegen. Der I-Inductor schützt sich im Gegensatz zu einem Solenoid mit magnetischen Kern durch seinen Aufbau vor externen Einstrahlungen, EMV-Verträglichkeit: Ein aus z- oder y- Richtung einfallende elektromagnetische Welle kann nur mit ihrem elektrischen Anteil die Inductorkerne beeinflussen (uniaxiale, Form-Anisotropie, Entmagnetisierungsfaktor dünner Schichten bei 1). In x-Richtung dagegen kann eine elektromagnetische Welle auch mit Ihrem magnetischen Anteil Störsignale im Inductor erzeugen, diese heben sich jedoch wegen des antiparallelen Doppelsolenoidsystems auf. Zwar bilden die Leiterbahnen für aus allen Richtungen einstrahlenden elektromagnetischen Wellen empfangsfähige Leiterschleifen, deren Drehsinn jedoch alterniert, so daß sich die Induzierten Signalanteile aufheben.

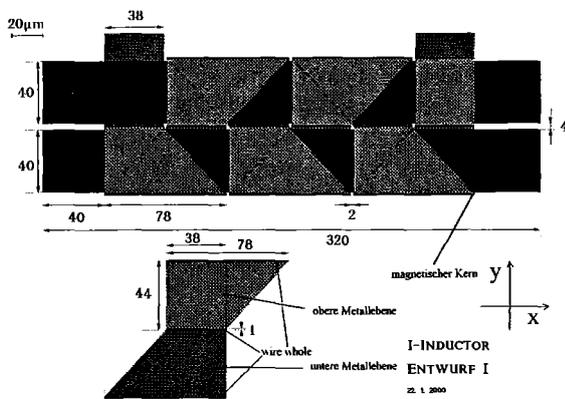


Fig. 3: Aufsicht eines der ersten I-Inductors-Entwürfe mit dem endgültigen Doppeltrapezwindungssystem.

2.3 Optimierte Schichtsystem

Von entscheidender Bedeutung ist das magnetische Material: Dies sollte neben der Prozesskompatibilität - wie Chemie- und Temperaturstabilität, Kontaminationsfreiheit, Diffusionsarmut und leichte Strukturierbarkeit (möglichst gasförmige Reaktionsprodukte) - auch eine leicht einstellbare Permeabilität besitzen: Anschaulich wird ein auf magnetischen Dünnschichten beruhender Inductor dann effizient, wenn der magnetische Fluß in

diesen extremal wird. Hierfür sind zwei Effekte verantwortlich: Der Fluß steigt mit der Schichtdicke und der Permeabilität an, gleichzeitig wird in Folge von Wirbelstromanregung die Schichtdicke permeabilitätsabhängig limitiert

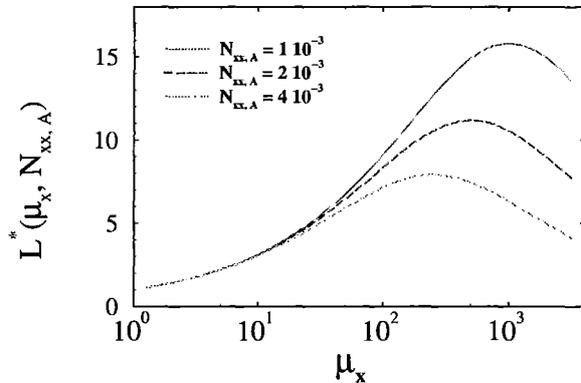


Fig. 4: Illustration zur optimalen Permeabilität: Die Graphik zeigt mit L^* einen zur Induktivität proportionalen Ausdruck, deutlich sichtbar ist der Zusammenhang zwischen typischen Entmagnetisierungsfaktoren des magnetischen Schichtsystems und der Permeabilität.

Benutzt man ein semianalytisches linear anisotropes Materialmodell [8] für die Induktivität - L^* ist proportional zur Induktivität bezüglich der Kernbreite - und kombiniert dieses mit der maximalen Schichtdicke [9], so erhält man eine permeabilitätsabhängige Induktivitätskurve mit einem Extremum, Fig. 4. Die optimale Permeabilität für dieses Extremum hängt in grober Näherung vom Kehrwert des Entmagnetisierungsfaktor $N_{xx,A}$ des magnetischen Schichtsystems ab. Ferner zeigt sich bereits mit diesem einfachsten Modell, daß die Permeabilität für einen effizienten HF-Inductor zwischen 100 und maximal 1000 liegen sollte.

2.4 FEM Modellierung von Mikroinductoren

Kapitel 2.3. zeigt bereits die zentrale Bedeutung des Entmagnetisierungsfaktors eines Systems dünner Schichten auf. Da keine analytischen Lösungen - insbesondere unter Berücksichtigung der Materialanisotropie - existieren, müssen diese numerische durch Berechnung der Induktivität bestimmt werden: Durch die Lösung der Maxwell-Gleichungen kann diese Größe bestimmt werden und hieraus mit zu entwickelnden Algorithmen $N_{xx,A}$ gewonnen werden. Hierbei ergeben sich zwei Problemstellungen:

Die numerische Modellierung von breiten Strombändern und lateral weit ausgedehnten dünnen magnetisch anisotropen Schichten:

Kommerzielle Programmpakete zur Lösung der Maxwellgleichungen berücksichtigen bei der Berechnung des magnetischen Feldes der elektrischen Leiterelemente nur infinitesimale Stromfäden. Ein breites Leiterband, Fig. 3, erzeugt ein anderes Magnetfeld. Diese kann näherungsweise durch eine geeignete Linear-Kombination von Stromfäden [10] erreicht werden. Für die Modellierung der magnetischen Kerne wäre zwar ein auf Differentialgleichungen basierendes Modell [11] wünschenswert, bei Projektbeginn waren 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 bis zu $1000\ \mu\text{m}$ lang sind, erfordert dies die Erstellung speziell angepaßter Netze. Um bei den Rechnungen das Aspektverhältnis der Kantenlängen der einzelnen finiten Elemente möglichst bei eins zu halten, werden in der Praxis bei den Rechnung über 10^7 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 verwendeten untereinander Elemente nicht zu groß werden. Fig. 5 zeigt mit den Kreisen numerische Ergebnisse für die Induktivität des mit Fig. 3 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 die angepaßte Kurve des bereits erwähnten semianalytischen Modells für die Induktivität, welches auf dem erwähnten $N_{xx,A}$, der mittleren anregenden Feldstärke H_A und den effektiven Querschnitten beruht [7]. Diese Ergebnisse bilden die Grundlagen für die eigentlichen Optimierungsrechnungen der nächsten Kapitel.

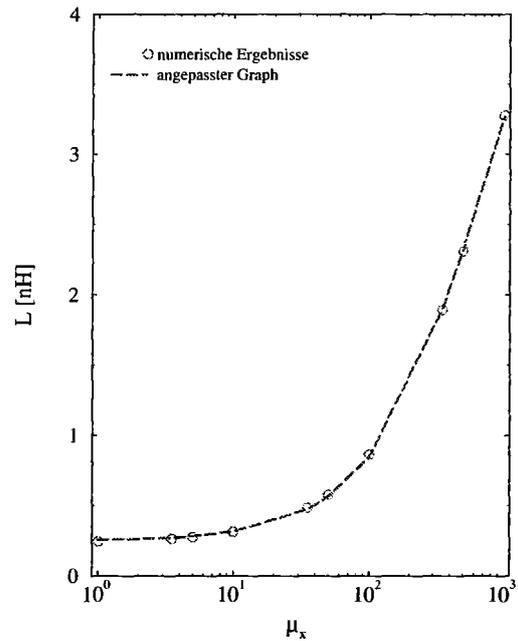


Fig. 5: Numerische Ergebnisse für die Induktivität des mit Fig. 2 gezeigten I-Inductors in Abhängigkeit von der x-Komponente der Permeabilität.

2.5 Gütenberechnung von Mikroinductoren

Die Güte eines passiven elektrischen 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, bzw. im Fall eines Antennenanpaßgliedes eine Verbesserung des Wirkungsgrades. Zur Berechnung der Güte wird als Modell ein Ersatzschaltbild benötigt. Die Eigenschaften der Bauelemente dieses Ersatzschaltbildes müssen aus den Feldlösungen extrahiert werden. Die mit dem quasistatischen Ansatz ermittelte Induktivität (Kap 2.4.) wird für L benutzt, der Ohm'schen Widerstand und die zwei Kapazitäten werden aus den geometrischen Abmessungen berechnet:

Einerseits koppelt das elektromagnetische Feld kapazitiv über die Kerne die einzelnen Windungen untereinander, andererseits befindet sich das Bauteil später isoliert durch eine Schicht aus SiO_2 auf einem geerdeten leitfähigen Substrat. Diese Kapazitäten können mit analytischen Methoden angenähert werden.

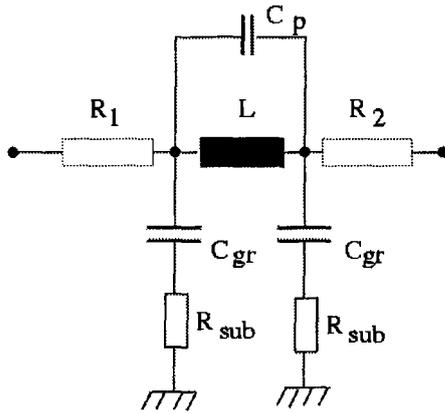


Fig. 6: Verwendetes Ersatzschaltbild für die Berechnung des Gütefaktors.

Wird der Kern in x-Richtung länger als etwa 1000 μm gefertigt, so muß noch der sogenannte Laufzeiteffekt für elektromagnetische Wellen im GHz Bereich in den Kernen für die Induktivitätsabschätzung berücksichtigt werden. Dieser basiert auf einer veränderten Ausbreitungsgeschwindigkeit für elektromagnetische Wellen in magnetisch permeablen Medien. Dieser Effekt besitzt eine **große Bedeutung**. Soll ein Inductor für eine geringere Betriebsfrequenz optimiert werden, so kann ein Material mit einer höheren Permeabilität verwendet werden. Dann besitzt nach Fig. 4. dieser Inductor eine höhere Induktivität bezogen auf die Kernbreite, d.h. er kann entweder platzsparender oder hochgütiger realisiert werden. Ein derartige Materialeigenschaft kann aus Fertigungsgründen nicht über die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des „Sputtertargets“ erfolgen, sondern es ist wesentlich eleganter durch die Veränderung der Abscheidparameter eine passende Permeabilität wählen zu können. Ein idealer Materialkandidat ist FeTaN, da sich die Permeabilität durch eine Veränderung des Stickstoffgehalts in der Sputter-Atmosphäre leicht verändern läßt [1].

Bei der Induktivitätsberechnung wird der Realteil der Permeabilität als eine ideale Heavysidefunktion vorausgesetzt. In der Realität ist dies nicht der Fall [12], es sei an dieser Stelle erwähnt, daß ein nichtverschwindender Imaginärteil der Permeabilität ein Güte-verminderndes Absorptionsverhalten auslöst. Bei der im IMF-I entwickelten FeCoBSi-Legierung ist mit einem solchen Verhalten ab etwa 3.5 GHz zu rechnen

Fig. 7 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.

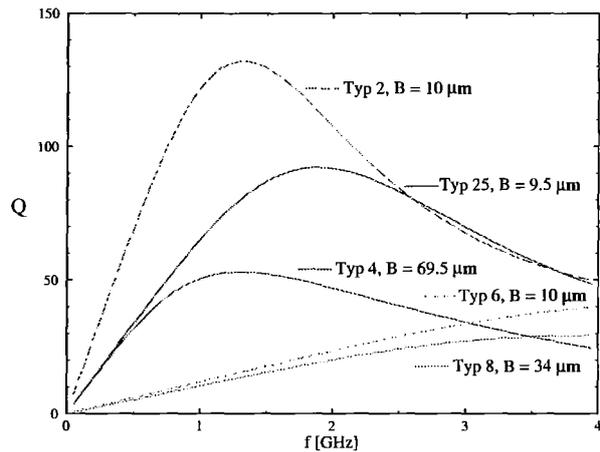


Fig. 7: Typische Gütenkurven verschiedener I-Inductoren, B bezeichnet die Breite eines Eisenkerns.

Bei Typ 6 und Typ 8 aus Fig. 7 wurde im Unterschied zu Abb. 3 die Breite der Zuleitungen von 38 μm auf 10 μm gesenkt: Dies verringert die parasitären Kapazitäten und steigert den Ohm'schen Widerstand, mit dem Vorteil eines Gütemaximums bei etwa 4 GHz.

2.6 Optimierung des Gütefaktors von Mikroinductoren mit den Nikolausalgorithmen

Für eine erfolgreiche Umsetzung ist eine Anpassung der geometrischen Abmessungen an den Verwendungszweck erforderlich, da diese Induktivität und Güte steuern. Die zu bestimmenden Größen sind – bis auf die Windungszahl - in Fig. 8 aufgeführt.

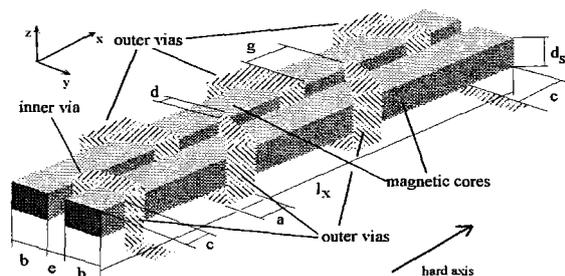


Fig. 8: Übersichtsskizze eines I-Inductors mit den zu bestimmenden Größen, es gilt $B=b$

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 [9].

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.

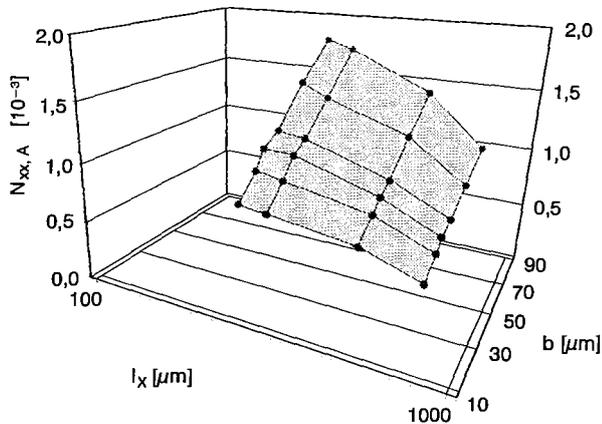


Fig. 9: Abhängigkeit des Entmagnetisierungsfaktors von der Breite und Länge eines Cores für ein „Zweistreifensystem“

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 2.4. und 2.5., siehe auch Abb. 9, 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 Fig. 7 die höchste Güte (Typ 2, Fig. 7) besitzt, oder bei gegebener Frequenz ein Gütenmaximum besitzt (Typ 25, Fig. 7.), ein derartiges Verfahren wird auch als genetischer Algorithmus bezeichnet [9]. 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. Die Konvergenz eines solchen Verfahrens wird mit Fig. 10 verdeutlicht. Die Schwankungen in der maximalen Güte werden ab etwa 10^6 Versuchen durch „Längenänderungen“ von etwa 0.01 μm erzeugt. Dies ist jedoch nur von mathematischem Interesse, da industriell günstigstenfalls 0.05 μm erreicht werden können, und auch da die Fehler der verwendeten Approximationen mit Sicherheit größer sind.

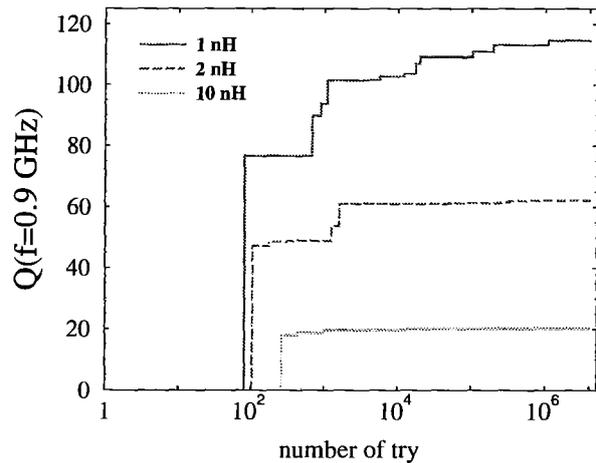


Fig. 10: Konvergenzdiagramm des Nikolausalgorithmus für verschiedene Sollinduktivitäten für Schichtparameter: $d_s = 1.2 \mu\text{m}$, $\mu = 100$.

Fig. 11 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 - bei derzeitigen Materialparametern etwa 300mA - 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 800 mA (FeCoBSi Kern [1], gepulst, Typ 4, Fig. 7) und einem geringeren Klirrfaktors.

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

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 Fig.4 gezeigte gradzahlige System.

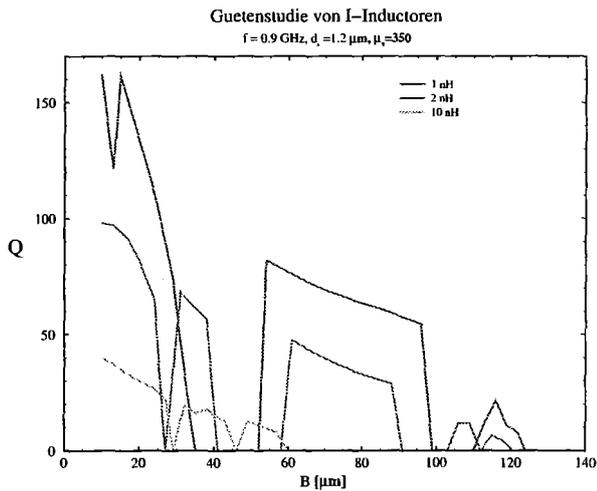


Fig. 11: Gütenstudie von I-Inductoren in Abhängigkeit von der Breite B eines Eisenkerns

2.7 Berechnung der Induktivität mit einem nichtlinearen Materialmodell

Eine weitere Aufgabe für das IMF-II bestand in der Entwicklung eines nichtlinearen magnetisch anisotropen Materialmodells, welches auch die magnetische Vorgeschichte berücksichtigen sollte. Hierfür wurde ein auf Differentialgleichungen beruhender Ansatz gewählt auf anisotrope Eigenschaften erweitert – Fig. 12 – und erfolgreich mit gemessenen Hysteresekurven verglichen [11].

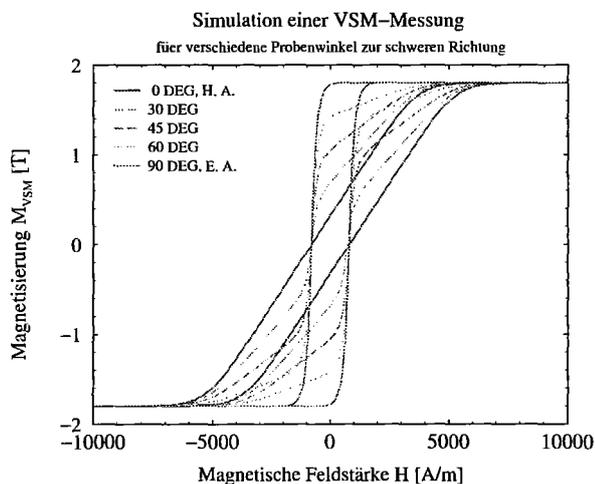


Fig. 12: Simulation einer VSM-Messung einer Probe mit uniaxialer Anisotropie. Bei der Simulation der einzelnen Hysterese nimmt die Probe verschiedene Winkel ein und zeigt deswegen unterschiedliche Hystereseformen, die sich additiv aus den Anteilen in leichter und schwerer Richtung zusammensetzen..

Durch die Auswertung der mit einem linear anisotropen Materialmodell gewonnen Induktivitäts-

kurven, Fig. 5, 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 numerisch Lösung eines impliziten Gleichungssystems die Magnetisierung und die Feldstärke berechnet werden [7]. Fig 13 zeigt die numerische Simulation des Phänomens des Scherung einer Hysteresekurve. Dargestellt ist hier 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 den Vorteil eines magnetischen Dünnschichtinductors: Bei einem kleineren entmagnetisierenden Faktor – entsprechend einer dünneren Schicht – erhält man bei derselben Änderung des externen Feldes eine größere Änderung in der Magnetisierung M als mit einem größeren entmagnetisierenden Faktor.

Mit diesen Daten kann auch in Abhängigkeit von der Materialvorgeschichte die Induktivität berechnet werden, Fig. 14 und Fig. 15. Dieses effiziente Verfahren kann auch für makroskopische Bauteile eingesetzt werden.

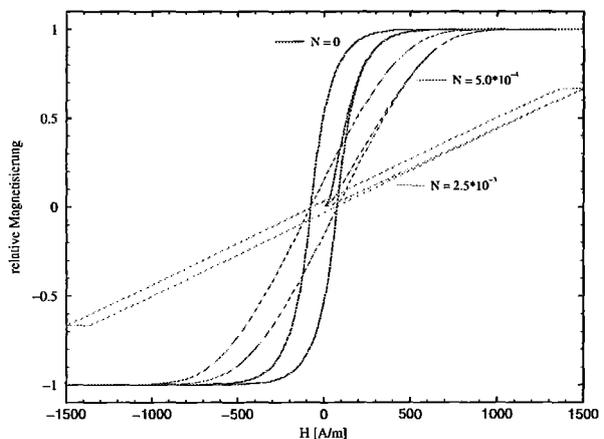


Fig. 13: Simulation der Scherung einer magnetischen Hysteresekurve für einen bekannten Entmagnetisierungsfaktor.

Fig. 14 zeigt die Induktivitätskurve für den Fall, daß der betreffende I-Inductor mit einer Permalloylegierung [11] realisiert wird. Da speziell durch die Herstellungsbedingungen diese eine erhebliche Koerzitivfeldstärke besitzt, zeigen sich in der Induktivitätskurve verschiedene von der Vorgeschichte abhängige Äste.

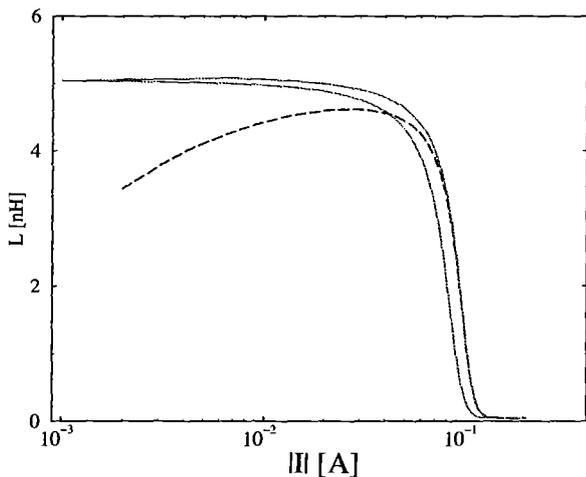


Fig. 14: Simulation der Induktivität des in Fig. 3 dargestellten I-Inductors mit der in Fig. 13 benutzten Hystereskurve in Abhängigkeit von Betrag der Stromstärke des anregenden Pulses.

Die gestrichelte Linie behandelt die Neukurve des Materials. Wie allgemein bekannt ist im Fall der Neukurve die Permeabilität erniedrigt, daher 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.

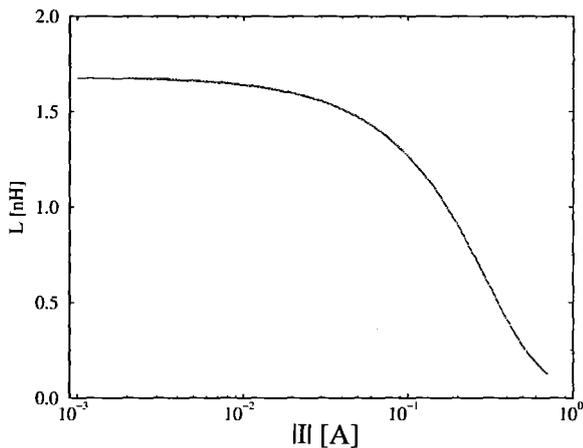


Fig 15: Simulation der Induktivität des in Fig. 3 dargestellten I-Inductors für ein ideal weichmagnetisches Material in Abhängigkeit vom Betrag der Stromstärke. Der typische durch die Neukurve bedingte Einbruch der Induktivität fehlt hier.

Für Fig. 15. wurden die Modellparameter eines ideal weichmagnetischen Materials verwendet, welches eine differentiale Permeabilität von 350 besitzt, was die maximalen Strompulshöhe erhöht.

Fig. 16 zeigt die maximale Strompulshöhe für einen I-Inductor, wobei innerhalb des Materialmodells die maximale differentiale Permeabilität der idealen Permalloy-Legierung im Vergleich zu den realen Parametern eine derzeit aktuellen FeCoB-Si-Legierung verändert wurde (ϵ kritischer Exponent der Evolutendifferentialgleichung in beiden Fällen konstant). Sieht man eine Verminderung der Induktivität um 5% in Folge von magnetischer Sättigung oder veränderter „Permeabilität“ in den Kernen als zulässig an, so kann in Abhängigkeit vom Materialmodell die maximale Pulshöhe des Stromes berechnet werden. 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. Die höherer Stromtauglichkeit der FeCoBSi Legierung erklärt sich aus der signifikant anderen Hysteresenform, vgl. Fig. 12 HA, und deutet auf einen weiteren Vorteil – der höheren Stromtauglichkeit – magnetisch uniaxial anisotroper Materialien hin.

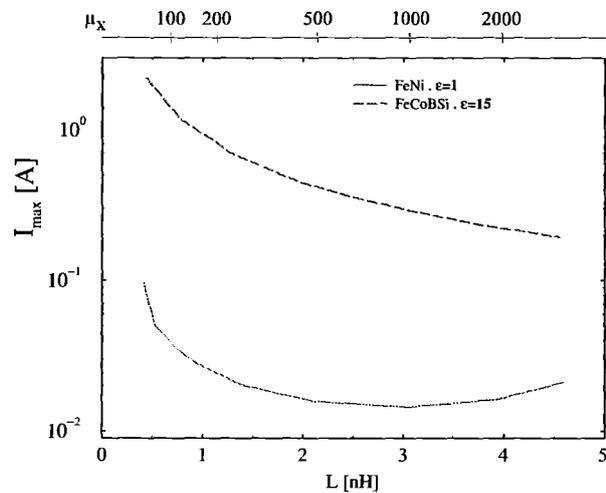


Fig.16: Maximale Strompulshöhe in Abhängigkeit von der Induktivität

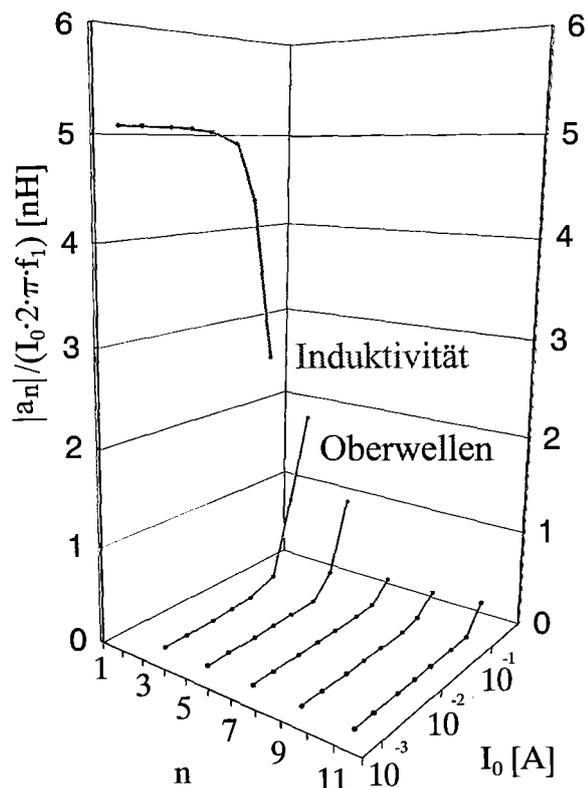


Fig. 17: Fourierkoeffizienten des induzierten Signal in Abhängigkeit von der Stromstärke, ideal weichmagnetisches Material

Eine Erhöhung der differentiellen Permeabilität (etwas über 500) bewirkt im verwendeten Materialmodell in den Hysteresekurven eine Vergrößerung des Bereichs mit konstanter Permeabilität, was den lokalen Anstieg der maximalen Stromstärke für Induktivitäten oberhalb von 3 nH bei der Permalloylegierung in Fig. 16 erklärt. Dieses

Phänomen kann bei der FeCoBSi Legierung nicht beobachtet werden, da dort eine nahezu lineare Kennlinie vorliegt, so daß das hier gezeigte Verhalten durch Sättigungseffekte dominiert wird.

Als ein weiteres hilfreiches Werkzeug in diesem Bereich erwies sich die Fourieranalyse. Eine graphische Darstellung in Fig. 17 der Fourierkoeffizienten zeigt das erwartete Anwachsen des Oberwellenspektrum (kann wegen Materialeigenschaften nur bis zu 5. Harmonischen beobachtet werden) und den Einbruch der Induktivität in Abhängigkeit von der Stromstärke.

3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen des MALVE-A Projekts entstand im IMF-II das Konzept des I-Inductors, welches sich als Bauplan für Mikroinductoren im Bereich 1-10 nH empfiehlt. Dabei können Güten von bis zu

etwa 100 im Bereich von 0.1 bis 4 GHz erreicht werden. Im Impulsbetrieb sollten diese Inductoren mit bis zu etwa 400 mA (gepulst) betrieben werden können. Für zukünftige Feldberechnungen wurde ein Materialmodell entwickelt und für die Simulation nichtlinearer vorgeschichtsabhängiger Materialeigenschaften eingesetzt. Diese Algorithmen können auch makroskopische Fragestellungen benutzt werden.

Die numerischen und mathematischen Grundlagen für eine allgemeine Optimierung von Inductoren auf Basis der Nikolausalgorithmen wurden erarbeitet und erfolgreich eingesetzt. Dieses Konzept kann auch für die numerische Optimierung mechanischer Bauteile eingesetzt werden.

4. Ausblick

In Verbindung mit der wesentlichen Verbesserung des Gütefaktors und der noch durchzuführenden Cmos-Prozess-Integration sollte es möglich sein, beispielsweise Chipsätze für die mobile Kommunikation herzustellen, die weniger als den halben Energiebedarf im Vergleich zu heutigen Chipsets besitzen. Eine weitere Anwendung sind Linear-Ics, deren Rauschfreiheit und Verstärkungsfaktoren wesentlich gesteigert werden können. Eine wesentliche Vereinfachung von RF-Tunern, Ringmischern ist mit dem genannten Konzept möglich. I-Inductoren mit einer höheren Induktivität sind denkbar bei fallender Güte. Dieser Effekt kann durch eine Verbesserung der Technologieparameter, beispielsweise eine Erhöhung der effektiven Schichtdicke durch Multilayer als magnetischen Kerne, oder wesentlich erfolgversprechender durch Fortschritte in der Materialentwicklung vermindert werden.

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

Für eine weitere Frequenzsteigerung und zur Verminderung der Klirrfaktoren bietet sich das in Fig. 18 dargestellt Multistreifen-Design an. Dieses stellt den Ausgangspunkt für eine Weiterentwicklung des Konzepts des I-Inductors dar. In diesem Punkt besteht weiterhin Bedarf für entsprechende numerischen Untersuchungen.

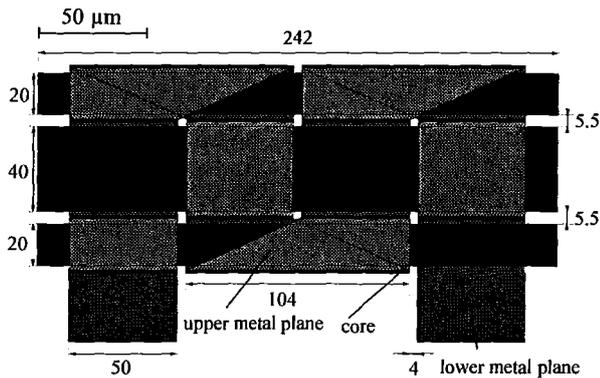


Fig. 18: Vorschlag für einen I-Inductor in Multistreifendesign zur Erhöhung der (FMR-) Grenzfrequenz des Materials

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.

Ferner muß allen am Projekt beteiligten Personen für die hilfreichen und wissenschaftlich besonders interessanten Diskussionen gedankt werden.

Der Firma Temic, Heilbronn, insbesondere Herrn Schüppen und Herr Bräuninger danken die Verfasser für Tips, beispielsweise für die Designveränderungen für eine leichtere Prozessierung, Einblicke und das große durchgehende Interesse an diesem Projekt.

Literatur

- [1] I. Fergen, K. Seemann, A. v. d. Weth, A. Schüppen, Soft Ferromagnetic Thin Films for High Frequency Applications, to be published JMMM, invited talk JEMS01 Grenoble
- [2] E. Kneller, Ferromagnetismus, Springer, Berlin 1962
- [3] Sato Toshiro, Tomata Hiroshi, Sawabe Atsuito, 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.
- [4] M. Yamaguchi et al., Microfabrications and Characteristics of magnetic thin-film inductors in the ultrahigh frequency region, J. of Appl. Phys., 85(12) (199) 7919-7922
- [5] 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
- [6] V. Korenivski, GHz magnetic film inductors, JMMM 215-216 (2000), 800-806
- [7] Fergen I., Seemann K., von der Weth A.: Patentanmeldung 10034413.5
- [8] von der Weth Axel, Aktaa J.: Application of a model of nonlinear history-dependent magnetic behavior for inductance estimation of a microrinductor, JMMM 234 (2001) 556-566
- [9] von der Weth Axel, Aktaa J.: Simulation of solenoidal magnetic HF inductance with genetic algorithm, to be published JMMM, JEMS01 Grenoble.
- [10] 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
- [11] 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 (2000) 267–272
- [12] Herbert Reichl, MICRO SYSTEM Technologies 2001 VDE-Verlag: Beitrag: K. Seemann, A. von der Weth, I. Fergen, Development of Fe-Co-based ferromagnetic films for applications in high frequency-microinductors, p217-222

Eigenspannungen, Textur, Mikrostruktur und Koerzitivfeld in Abhängigkeit von den Sputterparametern für FeCo-/SiO₂-Schichten

S. Dieter*, A. Pyzalla***, N. Wanderka*, M. P. Macht*, W. Reimers***

*Hahn – Meitner – Institut, Abteilung Werkstoffe

**jetzt: Technische Universität Berlin, Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien

Zusammenfassung

Ziel der Entwicklung von Mikroinduktoren ist die Optimierung der magnetischen Eigenschaften. Die magnetischen Eigenschaften werden durch die Mikrostruktur, die Textur und die Eigenschaften der Schichten, aus denen Mikroinduktoren aufgebaut sind, beeinflusst. Untersucht wurden Einzel- und Viellagenschichten aus FeCo bzw. FeCo/SiO₂, die am Forschungszentrum Karlsruhe durch Magnetronspütern abgeschieden wurden. An diesen Schichten wurde die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften, insbesondere des Koerzitivfeldes, von den Beschichtungsparametern sowie von der Textur und dem Eigenspannungszustand der Schichten ermittelt. Die Schichtdicken und Schichtrauhigkeiten wurde mittels TEM und Reflektometrie charakterisiert. Eine zerstörungsfreie Analyse der Textur und der Eigenspannungen erfolgte unter Verwendung von Beugungsmethoden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass die Soll - Schichtdicken auf ca. $\pm 10\%$ mit den mittels TEM und Reflektometrie bestimmten Schichtdicken übereinstimmen. Dabei wiesen die FeCo - Schichten, aufgrund ihres kolumnaren Schichtwachstums, stets eine stärkere Rauigkeit als die SiO₂ – Isolator - Schichten auf. Untersuchungen der Textur- und Eigenspannungsintensität zeigen eine starke Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern auf. Das Koerzitivfeld der FeCo-Schichten nimmt mit zunehmender Intensität der $\langle 110 \rangle$ - Faser - Texturkomponente und mit abnehmenden Druckeigenspannungen ab.

1. Einleitung

Die Mikrostruktur, die Textur und der Eigenspannungszustand beeinflussen die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Bauteilen. Im Falle von Mikrobauteilen sind die Textur und die Eigenspannungen in dünnen Schichten insbesondere hinsichtlich ihres Einflusses auf die magnetischen Eigenschaften von Interesse [1], [2].

Die Morphologie der Schichten wurde durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen ermittelt. Der Schichtaufbau bzw. Schichtfehler und Schichtrauhigkeiten wurden durch die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen, in Verbindung mit den Ergebnissen von Reflektometrie - Experimenten, bestimmt. Textur - und Eigenspannungsanalysen an den Einzel - und Viellagenschichten erfolgten röntgenographisch. Untersucht wurde hier die Abhängigkeit der Textur- und Eigenspannungsbildung in gesputterten FeCo – Ein - und FeCo - / SiO₂ - Viellagenschichten von den Parametern des Beschichtungsprozesses. Es wird dargestellt, wie das Koerzitivfeld der Schichten durch Textur bzw. Eigenspannungen beeinflusst wird.

2. Experimentelles

2.1 Werkstoff und Sputterparameter

Die FeCo - Einlagen- bzw. FeCo - / SiO₂ - Viellagenschichten wurden im Forschungszentrum Karlsruhe mithilfe der RF – Magnetronspütern - technologie auf Silizium (100) - Wafern abgeschieden.

Die Viellagenschichten bestehen aus abwechselnd abgeschiedenen FeCo – und SiO₂ – Schichten, wobei die SiO₂ – Zwischenschichten als Isolatorschichten dienen.

Die Beschichtungsparameter Sputterleistung und Argon-Partialdruck, wurden getrennt voneinander variiert. Die Sputterleistung wurde zwischen 100W und 300W und der Argon-Partialdruck zwischen $6 \cdot 10^{-3}$ mbar und $2 \cdot 10^{-2}$ mbar in definierten Schritten eingestellt. Die Schichtdicken variierten zwischen Sollwerten von 0,3 μ m bis 2 μ m (siehe Tabelle 1).

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

Probe	RF-Leistung [W]	Beschichtungsdruck [mbar]	Schicht-dicke [μm]	Lagen
FeCo50_5	100	$4 \cdot 10^{-3}$	0,584	1
FC6Z7	100	$6 \cdot 10^{-3}$	0,61	1
FCS6Z2	100	$6 \cdot 10^{-3}$	0,75	2*5
FC6Zn1	100	$8 \cdot 10^{-3}$	0,50	1
FC6Zn2	100	$1 \cdot 10^{-2}$	0,36	1
FC6Zn3	100	$2 \cdot 10^{-2}$	0,33	1
FC6Z8	150	$6 \cdot 10^{-3}$	0,76	1
FeCoSiO3	200	$4 \cdot 10^{-3}$	0,81	2*48
FeCo50_1	200	$4 \cdot 10^{-3}$	0,40	1
FeCo50_1a	200	$4 \cdot 10^{-3}$	0,61	1
FeCo50_6	200	$4 \cdot 10^{-3}$	0,70	1
FC6Z9	200	$6 \cdot 10^{-3}$	0,73	1
FeCo50_2	200	$1 \cdot 10^{-2}$	0,74	1
FeCo50_3	200	$2 \cdot 10^{-2}$	0,74	1
FC6Z10	250	$6 \cdot 10^{-3}$	0,70	1
FC6Z11	300	$6 \cdot 10^{-3}$	0,46	1

2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Für die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden durch Dünnschleifen mit anschließendem Ionendünnen Querschnittsproben von FeCo - /SiO₂ - Viellagenschichten auf Silizium-Substraten erstellt.

2.3 Reflektometrie

Die Reflektometrie - Experimente wurden unter Verwendung von Synchrotronstrahlung an der Beamline BM 20 der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), Grenoble, durchgeführt. Die FeCo - / SiO₂ - Viellagenschichten wurden bei einer Energie von 7,1 keV in Reflexionsgeometrie untersucht. Die spekulären Scans durchliefen einen 2 Theta - Bereich von 0,4° bis 8,4°. Die aus den Reflektometrie - Experimenten gewonnenen Daten wurden mithilfe des Simulationsprogramms „Parratt“ hinsichtlich der Schichtdicken und Schichtrauigkeiten ausgewertet.

2.4 Eigenspannungs – und Texturanalysen

Die Textur- und Eigenspannungsanalysen wurden an einem Ψ - Diffraktometer unter Verwendung von Co-K α - Strahlung am Hahn - Meitner - Institut Berlin durchgeführt. Zur Bestimmung der Orientierungsverteilungsfunktion der Kristallite erfolgten Polfiguranalysen an den Reflexen (110), (200) und (211) der FeCo - Phase.

Die Eigenspannungsanalysen erfolgten am (211) - Reflex der FeCo - Phase unter Verwendung des $\sin^2\Psi$ - Verfahrens [3]. Die daraus resultierenden Eigenspannungswerte stellen Mittelwerte über die gesamte Schichtdicke dar und beschreiben den Spannungszustand parallel zur Oberfläche der Schichten.

Eigenspannungsgradienten in Tiefenrichtung, die innerhalb der Schichten vorliegen, wurden ebenfalls am (211) - Reflex von FeCo mit Cu - K α - Strahlung an einem η - Diffraktometer mit Hilfe der Streuvektormethode [4], [5] bestimmt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 TEM und Reflektometrie

Nahezu alle FeCo-Schichten weisen eine über die Probe reichende gleichmäßige Schichtdicke auf (Abb. 1).

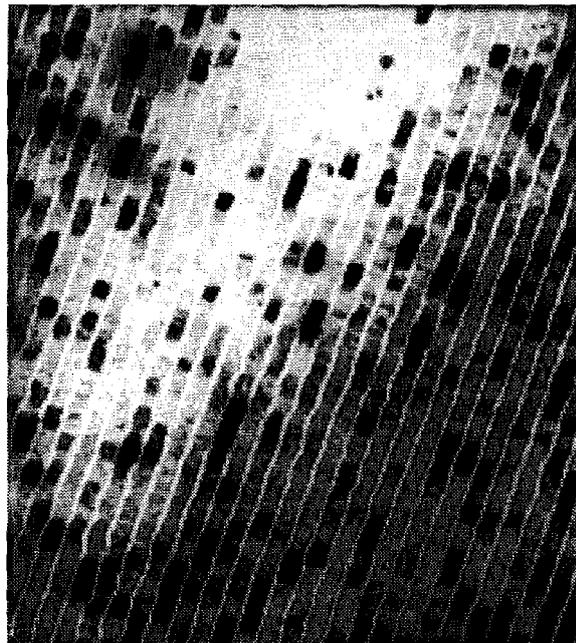


Abb. 1: FeCo - / SiO₂ - Viellagenschicht aus 48 FeCo - / SiO₂ - Lagen, Schichtdicken FeCo 10,3-11,3nm (Soll: 10nm) und SiO₂ 2,2-3,2nm (Soll: 2nm)

Die aus den Beschichtungsparametern abgeleiteten FeCo - und SiO₂ - Schichtdicken stimmen bis auf ca. 10% mit den aus TEM - Hellfeldabbildungen und den mit aus den Reflektometrie - Experimenten ermittelten Schichtdicken überein.



Abb. 2: FeCo-Einlagenschichten mit Titan-Haftvermittlerschicht, FeCo-Schichtdicke ca. 37nm

Die Untersuchungen zeigen, dass die FeCo-Kristallite kolumnar wachsen und eine vertikale Ausdehnung zwischen 5 nm und 30 nm aufweisen. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der kolumnar ausgebildeten FeCo - Körner (Abb. 2) ist die Oberfläche der FeCo - Schichten rau (Abb. 3) [6].

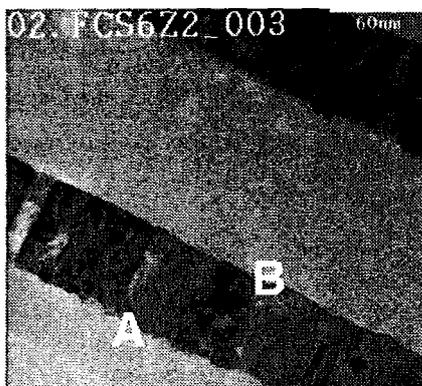


Abb. 3: Kolumnares Schichtwachstum einer FeCo - Einlagenschichten (A = FeCo - SiO₂- Grenzfläche und B = SiO₂- FeCo - Grenzfläche)

Die SiO₂ - Zwischenschichten sind dagegen in allen Fällen amorph und weisen eine geringere Rauigkeit auf [7]. Die Rauigkeiten der FeCo - Schichten werden durch die SiO₂ - Schicht teilweise wieder ausgeglichen (Abb.3). Dieser Effekt verstärkt sich mit Zunahme der SiO₂ - Schichtdicken. Dementsprechend ist die Schichtgrenze FeCo - SiO₂ (Abb. 3, Position A) rauer als die Schichtgrenze SiO₂ - FeCo (Abb. 3, Position B). Wie in Abbildung 1 abgebildet ist, nimmt die Rauigkeit der Schichtgrenze SiO₂ - FeCo bei sehr dünnen SiO₂ - Zwischenschichten stark zu.

Die Rauigkeiten der FeCo - und SiO₂ - Schichten wurden mittels der Reflektometrie - Experimente ermittelt. Dabei ergaben sich Rauigkeiten für die FeCo - Schichten von 3nm bis 5nm und für die SiO₂ - Schichten von ca. 1nm. Diese Grenzflächenrauigkeit resultiert aus dem kolumnaren Schichtwachstum der FeCo - Schichten (Abb. 2).

Deutliche Einflüsse der Herstellungsparameter auf die Gleichmäßigkeit der Schichten, auf die Morphologie der FeCo - Schichten und auf die Oberflächenrauigkeit wurden weder durch die TEM - Untersuchungen noch durch die Reflektometrieanalysen beobachtet. Die Auswahl des Substrates, reines Silizium (100) orientiert, oxidiertes Silizium oder Titan-Haftvermittlerschicht hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Ausbildung der FeCo - / SiO₂ - Schicht.

3.2 Textur

In Abbildung 4 ist eine typische inverse Polfigur einer FeCo - Einlagenschicht dargestellt. Die Linien in dieser Polfigur sind Isointensitätslinien. Durch die durchgehende Linie wird die höchste und durch die gepunktete Linie die niedrigste Intensität repräsentiert (siehe Legende).

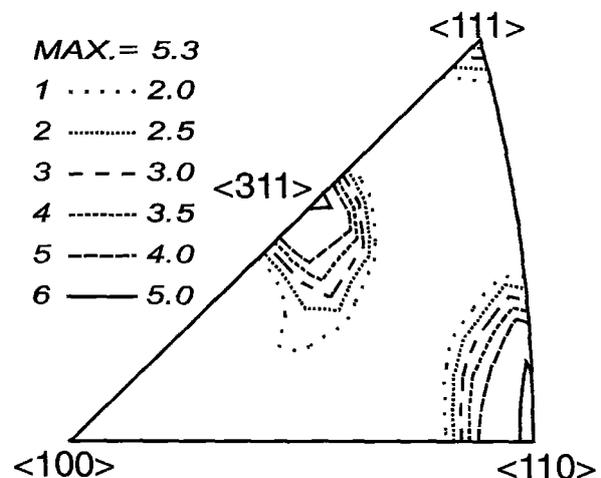


Abb. 4: Darstellung der inversen Polfigur für eine FeCo - Einlagenschicht (Beschichtungsparameter: Leistung 100W, Argon-Partialdruck 4*10⁻³mbar, Schichtdicke 584nm)

Die Texturanalysen an den FeCo - Einlagenschichten und FeCo - /SiO₂ - Viellagenschichten zeigen im allgemeinen eine starke <110> - Faser-Textur mit einer schwächeren <211> - bzw. <311> - oder <111> - Faser - Texturkomponente. Dabei wurde beobachtet, dass die <110> - Faser-Texturkomponente in den FeCo - / SiO₂ - Viellagenschichten deutlich niedrigere Intensitäten aufwies, als die <110> - Faser - Texturkomponente in den FeCo - Einlagenschichten. Diese Textur ist

ähnlich der Textur gesputterter Eisen - Schichten [8].

Die Intensität der Faser - Texturkomponenten wird durch die Sputterparameter Argon - Partialdruck und RF - Sputterleistung beeinflusst. In Abbildung 5 wird die Abhängigkeit der Intensität der <110> - Faser - Texturkomponente von Einlagenschichten vom Argon - Partialdruck während des Beschichtungsprozesses gezeigt.

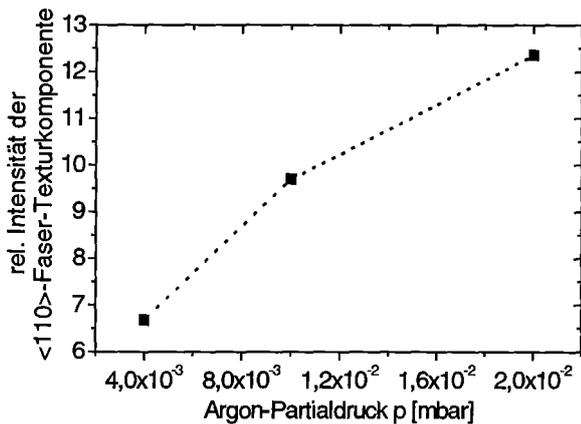


Abb. 5: Relative Intensität der <110> - Faser - Texturkomponente in Abhängigkeit vom Argon - Partialdruck bei konstanter Sputterleistung

Offensichtlich nimmt die Intensität der <110> - Faser - Texturkomponente mit zunehmendem Argon-Partialdruck zu. Ursache hierfür ist die Abnahme der freien Weglänge der Sputterpartikel mit zunehmendem Argon - Partialdruck und die daraus folgende Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht.

Die Erhöhung der Intensität der <110> - Faser - Texturkomponente hat einen starken Einfluss auf das Koerzitivfeld der FeCo - Schichten (Abb. 6).

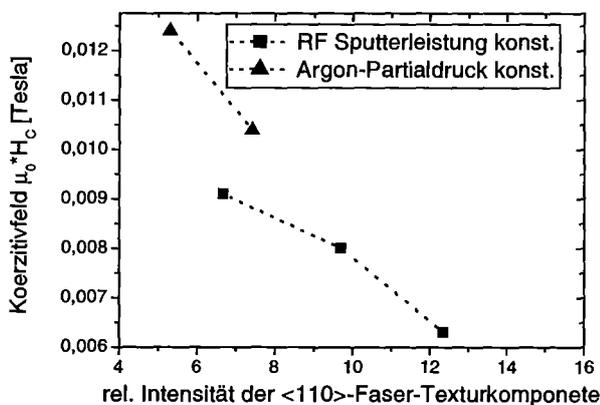


Abb. 6: Koerzitivfeld in Abhängigkeit von der rel. Intensität der <110> - Faser - Texturkomponente bei konstantem Argon - Partialdruck und konstanter RF - Sputterleistung

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 kristallographischen <110> - Richtung im Vergleich zu den magnetischen Eigenschaften anderer kristallographischer Richtungen wie z.B. der <111> - oder der <211> - Richtungen.

3.3 Eigenspannungen

In allen FeCo - Schichten wurden als Mittelwert über die Schichtdicke Druckeigenspannungen in der Ebene parallel zur Oberfläche der Schichten ermittelt. Die Höhe dieser Druckeigenspannungen hängt wesentlich vom Beschichtungsdruck (Abb. 7) und der RF - Sputterleistung (Abb. 8) während des Sputterprozesses ab.

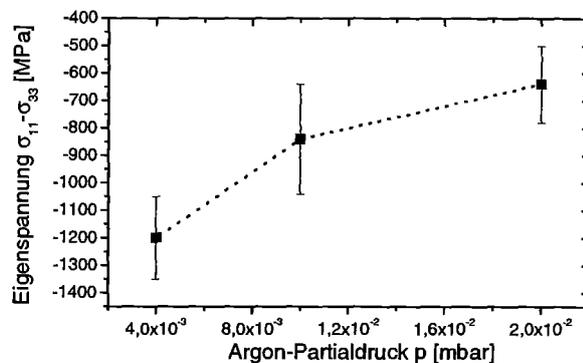


Abb. 7: Eigenspannungen in Abhängigkeit vom Argon - Partialdruck

Die zunehmenden Druckeigenspannungen mit abnehmendem Argon - Partialdruck 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. Auch TiN - Schichten zeigen eine Abnahme der Eigenspannungen mit Zunahme des Partialdruckes [9].

Die Druckeigenspannungen in den FeCo - Schichten steigen außerdem mit abnehmender RF - Sputterleistung (Abb. 8).

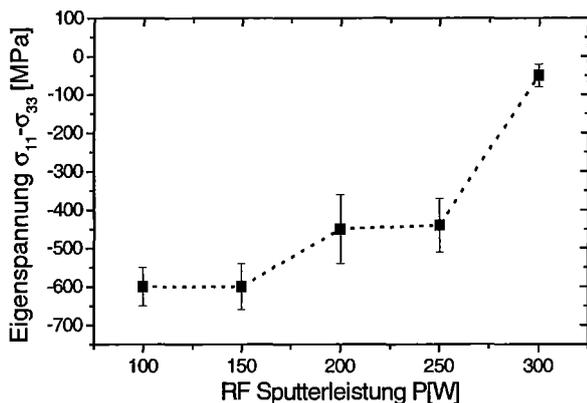


Abb. 8: Eigenspannungen in Abhängigkeit von der RF - Sputterleistung

Die tiefenaufgelösten Analysen der Spannungszustände der FeCo - Einlagen - und FeCo - / SiO₂ - Viellagenschichten mit Hilfe des Streuvektorverfahrens zeigen, dass deutliche Eigenspannungsgradienten über die Schichtdicke (siehe Abb. 9) vorliegen.

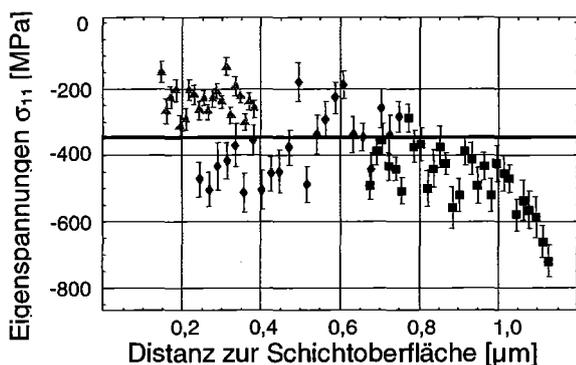


Abb. 9: Darstellung eines tiefenaufgelösten Spannungsverlaufs in der FeCo - Einlagenschicht FC6Z07

In Abb. 9 ist deutlich zu erkennen, dass die Eigenspannungen in der FeCo - Einlagenschicht von der Oberfläche zum Substrat hin ansteigen.

Streuvektoranalysen an FeCo - Einlagenschichten, die bei unterschiedlichen Argon - Partialdrücken hergestellt wurden, zeigten mit sinkendem Argon - Partialdruck eine Erhöhung des Spannungsgradienten (Abb. 10). Die Erhöhung des Spannungsgradienten ist durch die Zunahme der Spannungen an der Substrat - Schicht - Grenzfläche bei nahezu konstantem Spannungszustand an der Oberfläche der FeCo - Schichten zu beschreiben.

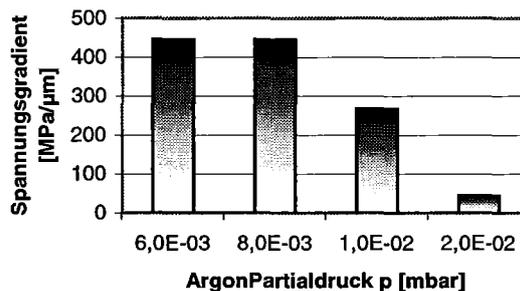


Abb. 10: Abhängigkeit der Spannungsgradienten in FeCo - Einlagenschichten vom Argon - Partialdruck bei konstanter Sputterleistung 100W

Dieser Effekt kann durch die Erhöhung der freien Weglänge und die damit verbundenen Erhöhung der Energie der Sputterpartikel bei einer Argon - Partialdruckreduzierung erklärt werden.

Das Koerzitivfeld ist sowohl mit dem Texturindex als auch mit der Höhe der Eigenspannungen korreliert. Wie in Abbildung 11 zu sehen ist, nimmt das Koerzitivfeld mit abnehmenden Druckeigenspannungen, sowohl für konstanten Argon - Partialdruck als auch für konstante RF - Sputterleistung, ab.

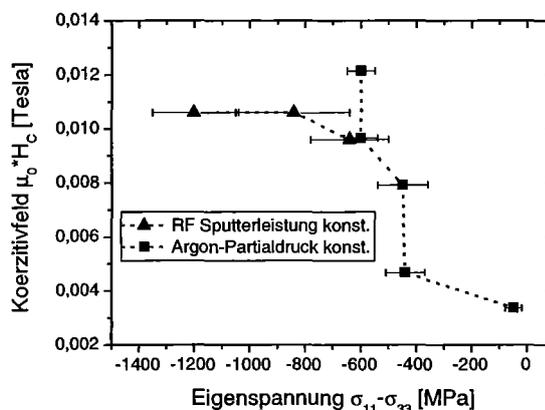


Abb. 11: Koerzitivfeld in Abhängigkeit von den Druckeigenspannungen für konstanten Argon - Partialdruck und konstante RF - Sputterleistung

Diese Abhängigkeit zwischen den Eigenspannungen und dem Koerzitivfeld ist ein Effekt der Magnetostriktion. Ein ähnliches Verhalten des Koerzitivfeldes bei Veränderung des Spannungszustandes ist für FeNi - Kristallite bekannt [10].

4. Danksagung

Die Autoren möchten sich bei 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 Untersuchungen im Rahmen des Strategiefondsprojekts "Mikrosystemtechnik" bedanken. Den Instrumentverantwortlichen Dr. N. Schell und Dr. A. Bauer von der BM20 an der ESRF danken wir für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Reflektometrie – Experimente.

5. Literatur

- [1] Pan, F., Liu, B. X.: Magnetic properties of fcc iron in Fe / fcc metal multilayers, *Thin Solid Films* 334 (1998), 196-200
- [2] Xun, K. et al.: High coercivity CoPt alloy films prepared at ultra – high Ar pressure, *Thin Solid Films* 347 (1999), 253-257
- [3] Macherauch, E., Müller, P. : *Z. angew. Physik* 13 (1961), 55
- [4] Genzel, Ch.: Evaluation of Stress Gradients $\sigma_{ij}(z)$ from Their Discrete Laplace Transforms $\sigma_{ij}(\tau_k)$ Obtained by X-Ray Diffraction Performed in the Scattered Vector Mode, *Phys. Stat. Sol. (a)* 156 (1996), 353-363
- [5] Genzel, Ch.: X-Ray Stress Gradient Analysis in Thin Layers – Problems and Attempts at their Solution, *Phys. Stat. Sol. (a)* 159 (1997), 283-296
- [6] Czigány, Zs., Radnóczy, G.: Columnar growth structure and evolution of wavy interface morphology in amorphous and crystalline multilayered thin films, *Thin Solid Films* 347 (1999), 133-145
- [7] Czigány, Zs., Radnóczy, G.: Columnar growth structure and evolution of wavy interface morphology in amorphous multilayered thin films, *Thin Solid Films* 343-344 (1999), 5-8
- [8] Haga, Y., Nakamura, 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
- [9] Inoue, S. et al.: Effect of partial pressure on the internal stress and crystallographic structure of r. f. reactive sputtered Ti-N films, *Thin Solid Films* 343-344 (1999), 230-233
- [10] Kneller, E., Schmelzer, G. : Die Koerzitivkraft von Nickel und Eisen-Nickel-Legierungen bei plastischer Verformung, *Z. Metallkde.* Bd. 51 H. 6 (1960), 342-349
- [11] Dieter, S., Pyzalla, A., Reimers, W. : Texture and Internal Stresses in FeCo-Layers for Microinductors, *Proceedings Micro Materials MicroMat 2000*, April 2000, 404-407

Verschleißbeanspruchte Mikroteile

Pulvermetallurgisches Spritzgießen – Aktueller Stand und Entwicklungsbedarf hinsichtlich Mikrotechnik

Dirk Amos ¹⁾, Martin Enders ¹⁾, Ingolf Langer ²⁾

¹⁾ Schunk Sintermetalltechnik GmbH, Heuchelheim

²⁾ Metallico Pulverspritzguß GmbH, Thale

Zusammenfassung

Das pulvermetallurgische Spritzgießen (Metal Injection Molding - MIM) vereint die Vorteile der geometrischen Gestaltungsmöglichkeiten des Spritzgießen mit der breiten verfügbaren Werkstoffpalette der Pulvermetallurgie. Dieses Herstellungsverfahren eignet sich damit besonders für formkomplexe Massenbauteile mit speziellen Werkstoffanforderungen. Dank der zunehmenden Verbreitung wird das pulvermetallurgische Spritzgießen heute vielfach schon während der Konstruktionsphase als mögliches Fertigungsverfahren in Betracht gezogen.

In diesem Beitrag wird nach einer kurzen Beschreibung des MIM-Verfahrens auf den aktuellen Stand bei der industriellen Massenfertigung von MIM-Bauteilen eingegangen und der Entwicklungsbedarf im Hinblick auf die zukünftige Fertigung von Mikrobauteilen mittels pulvermetallurgischem Spritzgießen abgeleitet.

1. Einleitung

Das pulvermetallurgische Spritzgießen (Metal Injection Molding – MIM) hat sich in den letzten 20 Jahren zu einem wichtigen wirtschaftlichen Fertigungsverfahren für metallische Bauteile entwickelt und seinen festen Platz neben anderen Formgebungsverfahren, wie etwa der axialen Preßtechnik, dem Feingießen, dem Druckgießen oder der spanenden Bearbeitung, gefunden. Durch die stetig wachsenden Zahl von Anwendungen, insbesondere aus den Bereichen Automobilbau, Schloßindustrie, Elektrowerkzeuge, Haushaltsgeräte und Regelungstechnik, liegen die durchschnittlichen jährlichen Wachstumsraten deutlich im zweistelligen Prozentbereich [1]. Damit zählt das pulvermetallurgische Spritzgießen zu den am stärksten expandierenden Feldern der Pulvermetallurgie. Die Ursachen für dieses Wachstum liegen in der Kombination der geometrischen Gestaltungsfreiheit des Kunststoffspritzgießens mit der breiten verfügbaren Werkstoffpalette der Pulvermetallurgie. Das Verfahren eignet sich damit vor allem für die Herstellung von formkomplexen Massenbauteilen mit hohen Festigkeitsanforderungen oder speziellen physikalischen Eigenschaften [2]. Eine Auswahl von typischen MIM-Bauteilen der Firmen Schunk Sintermetalltechnik GmbH und Metallico Pulverspritzguß GmbH zeigt Abb. 1.

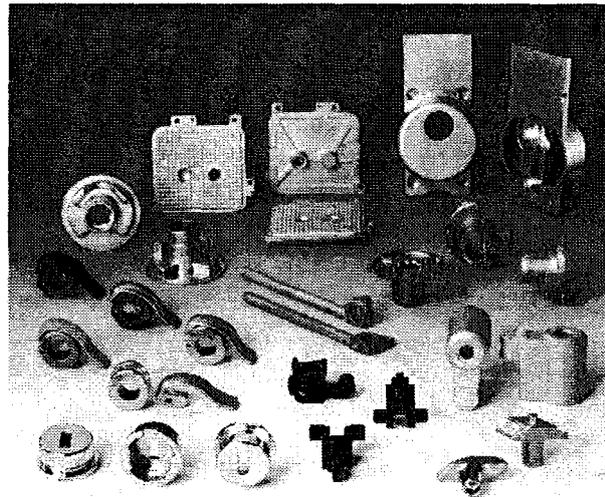


Abb. 1: Typische MIM-Bauteile

2. Das MIM-Verfahren

Das pulvermetallurgische Spritzgießen umfasst die Verfahrensschritte: Masseaufbereitung (Feedstockherstellung), Spritzgießen, Entbindern und Sintern. Als Ausgangsmaterialien für die Masseaufbereitung dienen möglichst kugelförmige Metallpulver mit mittleren Teilchengrößen von üblicherweise unter 20 µm und ein für das Pulverspritzgießen optimierter mehrkomponentiger Binder. Die eingesetzten Bindersysteme basieren meist auf einer Mischung organischer Substanzen, wie Thermoplasten oder Wachsen, es existieren aber auch andere Bindersysteme, etwa auf

Wasserbasis [3]. Die Verarbeitung der durch Mischen und Granulieren hergestellten Feedstocks erfolgt wie bei Thermoplasten durch Spritzgießen. Nach dem Spritzgießen besitzen die Bauteile bereits ihre endgültige Gestalt, sie sind aber noch um den Volumenanteil des Binders (abzüglich Restporosität nach dem Sintern) zu groß. Der größte Teil des Binders muss in einem anschließenden Entbinderungsprozess aus dem Formteil entfernt werden. Dies erfolgt in der Regel durch thermisches Entbindern durch Lösungsmittel-Extraktion oder durch katalytische Zersetzung. Das Sintern kann sowohl unter verschiedenen Schutzgasatmosphären als auch im Vakuum erfolgen, wobei kontinuierlich arbeitende Durchlauföfen oder diskontinuierlich betriebene Chargenöfen zum Einsatz kommen. Die während des Sintern stattfindende lineare Schrumpfung von 15-20 % führt zu Bauteildichten von über 96 % der theoretischen Dichte. Die geringe Restporosität ist in Form von feinen runden Poren homogen über das Bauteil verteilt. Aufgrund der hohen Bauteildichte sowie des Fehlens offener Porosität lassen sich die fertigen MIM-Bauteile nachfolgend beliebigen Wärmebehandlungs- und Oberflächenbehandlungsverfahren unterziehen.

Bei den Firmen Schunk Sintermetalltechnik GmbH und Metallico Pulverspritzguß GmbH stehen verschiedene Bindersysteme und Entbinderungsverfahren sowie Chargen- und Durchlauföfen zur Verfügung, die es erlauben, für jedes MIM-Bauteil das dafür optimale Fertigungsverfahren auszuwählen.

3. Aktueller Stand

Das pulvermetallurgische Spritzgießen hat sich insbesondere für die Fertigung von Bauteilen mit sehr komplexer Geometrie als wirtschaftliches Herstellungsverfahren etabliert. So konnten beispielsweise MIM-Bauteile realisiert werden, die ohne die MIM-Technologie aus mehreren einfachen Bauteilen gefügt werden müßten. Aber auch bei der Verarbeitung von mechanisch schwer bearbeitbaren oder sehr teuren Werkstoffen kann das Metallpulver-Spritzgießen als Net-Shape-Verfahren mit hoher Werkstoffausbeute erfolgreich eingesetzt werden [4]. Typische Bauteilgewichte liegen heute zwischen 0,1 und 100 g, bei Bauteilabmessungen von bis zu 100 mm. Die maximale Wandstärke ist durch die Wirtschaftlichkeit des Entbinderungsverfahrens begrenzt und sollte 10 mm nicht überschreiten. Ideal sind Wandstärken von 0,5 bis 5 mm. Ungünstige Materialanhäufungen lassen sich durch eine MIM-gerechte Konstruktion meist vermeiden. Die erzielten Oberflächenrauheiten nach dem Sintern hängen im wesentlichen von der Feinheit der Ausgangspulver ab und liegen in der Regel bei $R_z = 6$ bis $15 \mu\text{m}$.

Die meisten technisch interessanten Werkstoffe lassen sich heute mittels MIM-Verfahren verarbeiten. Unter den metallischen MIM-Werkstoffen machen die Eisenbasiswerkstoffe und darunter vor allem die Stähle den größten Anteil aus. Das verfügbare Spektrum reicht von den unterlegierten bzw. niedrig legierten Stählen über die korrosionsbeständigen, die hochverschleißfesten und die warmfesten Stähle bis hin zu weichmagnetischen Werkstoffen [5]. Auch hinsichtlich der Handhabung kritische Pulver, wie beispielsweise Titan, lassen sich heute im MIM-Verfahren verarbeiten [6]. Darüber hinaus zeichnet sich das MIM-Verfahren aber auch dadurch aus, dass speziell auf die gewünschten Bauteileigenschaften abgestimmte, maßgeschneiderte Werkstoffe hergestellt werden können.

Die beim pulvermetallurgischen Spritzgießen erreichbaren Toleranzen sind vom betrachteten Nennmaß abhängig. Anhaltswerte hierfür sind in Tabelle 1 gegeben. Die im einzelnen erreichbaren Toleranzen hängen stark von der Bauteilgeometrie und vom Werkstoff ab. Mit abnehmender Bauteilgröße nimmt auch der Einfluss der Feinheit des verwendeten Pulvers auf die erreichbare Toleranz immer mehr zu. Feinere Pulver erlauben dabei engere Toleranzen.

Tab. 1: Toleranzen von MIM-Bauteilen

Nennmaß [mm]	Toleranzen [mm]
1 – 3	$\pm 0,03$
3 – 6	$\pm 0,05$
6 – 10	$\pm 0,06$
10 – 18	$\pm 0,07$
18 – 30	$\pm 0,10$

MIM-Bauteile mit relativ kleinen Abmessungen sind in Abb. 2 und 3 dargestellt. Das Zahnrad in Abb. 2 diente im Kopf einer elektrischen Zahnbürste zur Umlenkung einer oszillierenden Drehbewegung um 90° . Zur Gewährleistung der geforderten Korrosionsbeständigkeit wurden die nur 0,3 g schweren Zahnräder aus einem austenitischen rostfreien Stahl (316L) gefertigt. Bei geforderten Toleranzklassen von ISO 9 und 10 und einer Produktionsmenge von 60.000 St./Tag setzte sich das pulvermetallurgische Spritzgießen als wirtschaftlichstes Verfahren durch. Das Zahnrad in Abb. 3 ist mit einem Gewicht von 0,1 g noch einmal deutlich leichter als das Bauteil in Abb. 2. Es handelt sich dabei um ein Rastrad für ein feinerwerktechnisches Gerät. Als Werkstoff für dieses Bauteil wurde ein niedriglegierter Stahl ausgewählt.

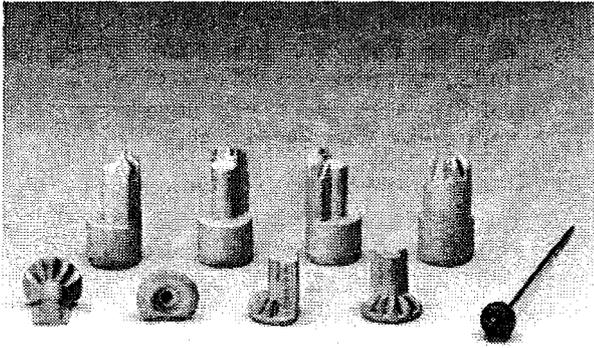


Abb. 2: Korrosionsbeständige Zahnräder für eine elektrische Zahnbürste (Schunk Sintermetalltechnik GmbH, Gießen).

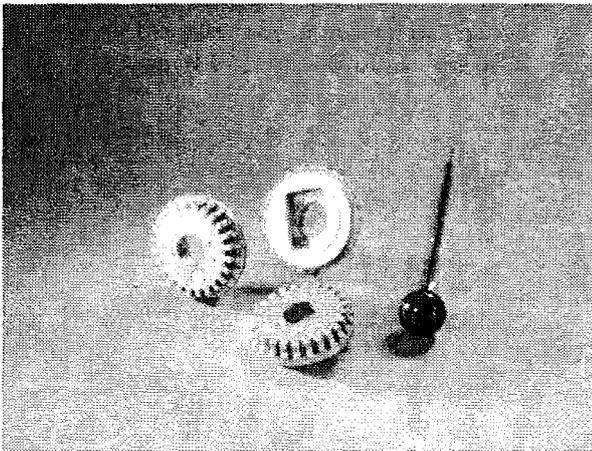


Abb. 3: Rastrad für feinwerktechnisches Gerät (Schunk Sintermetalltechnik GmbH, Gießen).

4. Entwicklungsbedarf hinsichtlich Mikro-technik

In den letzten Jahren wurde bereits mehrfach über das pulvermetallurgische Spritzgießen von Mikrobau-teilen berichtet [7], [8], [9]. Dabei konnten bereits wichtige Erkenntnisse hinsichtlich der Fertigung von Formeinsätzen sowie der möglichen Prozessführung gewonnen werden. Zu Erwähnen sind hier Formeinsätze die mittels Silizium-Ätztechnik oder LIGA-Technik hergestellt werden und das Spritzgießen in evakuierte Werkzeuge mit variothermer Prozessführung.

Insbesondere die Feinheit der verfügbaren Metallpulver limitiert heute die Möglichkeiten der Miniaturisierung von MIM-Bauteilen. Während Keramikpulver, wie beispielsweise tetragonal stabili-

siertes ZrO_2 , mit mittleren Partikelgrößen von 0,3 μm erhältlich ist, liegen die mittleren Teilchengrößen der für das Pulverspritzgießen eingesetzten Metallpulver meist zwischen 5 μm für Carbonyl-eisenpulver und 20 μm für verdünte Legierungspulver. Gerade Legierungspulver, wie etwa korrosionsbeständige oder hochverschleißfeste Stähle, sind aber für die Mikrotechnik besonders interessant, da eine zusätzliche Oberflächenveredelung oft nicht möglich bzw. zu teuer ist. Durch zusätzliches Sichten lassen sich zwar auch verdünte Legierungspulver mit deutlich kleineren Partikelgrößen gewinnen, doch nimmt die Ausbeute und damit die Wirtschaftlichkeit der Metallpulvererzeugung mit zunehmender Feinheit immer weiter ab. Vor allem bei der Pulvererzeugung müssen daher weitere Anstrengungen unternommen werden, um zukünftig feinere, für das Pulverspritzgießen geeignete Legierungspulver wirtschaftlich herstellen zu können. Nicht nur die Oberflächenrauheit wird durch eine zunehmende Feinheit der verwendeten Pulver positiv beeinflusst, es lassen sich auch zunehmend kleinere Kantenradien ohne die Gefahr von Ausbrüchen realisieren. Darüber hinaus erlauben feinere Pulver tiefere Sintertemperaturen, wodurch die Gefahr von Grobkornbildung sinkt.

Auch an das eingesetzte Bindersystem werden hinsichtlich der Herstellung von Mikrobauteilen andere Anforderungen gestellt als dies bei konventionellen MIM-Bauteilen der Fall ist. Um auch kleinste Kavitäten vollständig füllen zu können muss der verwendete Feedstock bei Verarbeitungstemperatur eine sehr geringe Viskosität aufweisen, ohne dass es während des Spritzgießens zu Entmischungen kommt. Da mit abnehmender Bauteilgröße das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen immer mehr zunimmt, spielt bei der Entformung von Mikrobauteilen nach dem Spritzgießen auch die Klebewirkung im Werkzeug sowie die Grünfestigkeit eine größere Rolle. Hinsichtlich der Entbinderung stellen Mikrobauteile aufgrund der geringeren Wandstärken dagegen weniger Anforderungen an das Bindersystem.

Neben diesen MIM-spezifischen Anforderungen besteht aber auch weiterer Entwicklungsbedarf hinsichtlich der Maschinen- und Werkzeugtechnik sowie der Handhabung und Qualitätsprüfung für spritzgegossene Mikroteile. Gratbildung, die beim Spritzgießen makroskopischer Bauteile in gewissem Umfang oft toleriert wird, muss beim Spritzgießen von Mikroteilen grundsätzlich ausgeschlossen werden. Ein nachträgliches Entgraten, wie es bei Makrobauteilen teilweise durchgeführt wird, ist bei Mikroteilen in der Regel nicht möglich.

Literatur

- [1] German, R. M.; Bose, A.: "Injection Molding of metals and ceramics"; Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey/USA (1997).
- [2] Cohrt, H.: "Pulvermetallurgisches Spritzgießen, ein leistungsfähiges Urformverfahren für hochwertige metallische Werkstoffe"; VDI Bericht Nr. 1031, Weinheim (1993), S. 25-43.
- [3] Petzoldt, F.; Hartwig, T.: "Overview on Binder and Feedstock Systems for PIM"; EURO PM2000, Proceeding 2nd European Symposium on Powder Injection Molding, EPMA, Shrewsbury (2000), pp. 43-49.
- [4] Cohrt, H.; Enders, M.: "Sintered Steel and Iron"; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 24, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1993), pp. 185-208.
- [5] Langer, I.; Förster, E.; Enders, M.: "Fortschritte beim pulvermetallurgischen Spritzgießen – Reproduzierbarkeit geometrischer und mechanischer Eigenschaften"; Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 15, VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik, Düsseldorf (1999), S. 171-183.
- [6] Petzoldt, F.; Eifert, H.; Hartwig, T.; Veltl, G.: "Neuere Entwicklungen beim Metallpulverspritzguss"; Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 11, VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik, Düsseldorf (1995).
- [7] Ritzhaupt-Kleissl, H.-J.; Ruprecht, R.; Bauer, W.; Piotter, V.; Haußelt, J.: "Pulverspritzgießen für die Mikrotechnik – Stand und Perspektiven"; Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 15, VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik, Düsseldorf (1999), S. 185-204.
- [8] Hartwig, T.; Duong, T.V.: "Miniaturisation of MIM"; EURO PM2000, Proceeding 2nd European Symposium on Powder Injection Molding, EPMA, Shrewsbury (2000), pp. 229-234.
- [9] Benzler, T.; Piotter, V.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: "Fabrication of Microstructures by MIM and CIM"; Proceeding 1998 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Granada, Vol. 3, EPMA, Shrewsbury (1998), pp. 9-14.

Werkstoff- und Prozessentwicklung für verschleißbeanspruchte Mikroteile

Robert Ruprecht, Thomas Gietzelt, J. Haußelt

Forschungszentrum Karlsruhe
Institut für Materialforschung III

Zusammenfassung

Im HGF-Strategiefondsprojekt „Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile“, Teilprojekt MALVE-B, wurden von den drei Helmholtz-Zentren Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), GKSS-Forschungszentrum Geesthacht (GKSS) und Hahn-Meitner-Institut Berlin (HMI) verschiedene Materialien und Fertigungsverfahren für „Verschleißbeanspruchte Mikroteile“ entwickelt. Die Industrie beteiligte sich mit teilweise umfangreichen Eigenleistungen für die Designs der beiden Demonstratoren „Mikrozahnringpumpe“ (HNP Mikrosysteme, Parchim) und „mikrostrukturierter Formeinsatz“ (Rolla AG, Grenchen), der termingerechten Fertigung von komplexen Werkzeugkomponenten für das Mikro-Pulverspritzgießen (Männer, Bahlingen) sowie im Bereich der Material- und Prozesstechnik für das Pulverspritzgießen (Metallico, Thale; Schunk Sintermetalltechnik, Gießen; FRIATEC, Mannheim).

Zur Realisierung von dreidimensionalen, verschleißbeanspruchten Mikroteilen aus Keramik oder Metall mit und ohne Beschichtung war es das Ziel des Teilprojektes B, die Werkstoff- und Prozesstechnik zu entwickeln [20]. Die realisierten Labormuster aus korrosionsbeständigem, härtbarem Stahl, Oxidkeramik oder Metallglas, die den Erfolg der Material- und Verfahrensentwicklung belegen, sind Komponenten einer Mikro-Zahnringpumpe sowie Mikroformen für das Spritzgießen von Zahnrädern. Unter Berücksichtigung der Beanspruchungen und Einsatzbedingungen erfolgten Simulationsarbeiten sowie Materialprüfung und -auswahl mit Unterstützung von Charakterisierungsmethoden, die auf Mikrodimensionen angepasst wurden [21].

Als Prozesstechnik wurden die Fertigungsverfahren zur Inertgasverdüsung (GKSS) von feinskaligem Stahlpulver zum Mikro-Pulverspritzgießen (FZK) von Mikroteilen aus Metall und Keramik, das Fließpressen (HMI) für die Mikrostrukturierung von Metallgläsern und die PVD-Beschichtung (FZK) zum Magnetronputtern von Ti-N-C-Schichtsystemen anwendungsspezifisch weiterentwickelt. Entsprechend der Beanspruchungen der Demonstratorkomponenten wurden tribologische und thermophysikalische Eigenschaften (FZK) sowie Festigkeit (FZK), Textur und Eigenspannungen (HMI) an kleinen Probekörpern untersucht. Die Simulationsarbeiten zur Bauteilbeanspruchung (FZK), Entwicklung eines Modells zur Verschleißabschätzung (GKSS) und Simulation der Formfüllung beim Pulverspritzgießen (FZK) lieferten wertvolle Informationen zum Bauteil- und Prozessverhalten.

1. Einleitung

Ein herausragender Trend der letzten Jahrzehnte ist die Miniaturisierung von Baugruppen und Produkten [16, 17]. Studien prognostizieren den Produkten, die Komponenten der Mikrosystemtechnik beinhalten, bereits für das Jahr 2002 ein Marktpotential von ca. 40 Mrd. Euro mit Zuwachsraten von ca. 20 % pro Jahr. Mit zunehmender Verkleinerung ist auch ein steigender Bedarf an verschleißbeständigen Mikroteilen festzustellen.

Die heute kommerziell eingesetzten Fertigungsverfahren der Mikrotechnik sind die Siliziummikromechanik [12], die Lithographieverfahren [1, 6, 10], die Galvanoformung [1], die Mikrozerspanung [14, 23] und das Mikrospritzgießen mit Kunststoffen [12]. Damit werden Mikroteile aus Silizium, meist ungefüllten Polymeren sowie wenigen gal-

vanisch abscheidbaren oder zerspanbaren Metallen und binären Legierungen hergestellt. Mikrokomponenten aus diesen Materialien weisen jedoch Standzeiten bezüglich Verschleiß von maximal einigen Wochen auf [22]. Es fehlt sowohl an Wissen und Verständnis um den Verschleiß in Mikrodimensionen, als auch an den für Mikroteile verfügbaren Materialien, die in Makrodimensionen als verschleißbeständig gelten. Diese Materialpalette fehlt, weil die daran gekoppelten Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung bis in den Mikrometerbereich fehlen [12, 21].

2. Stand der Technik

Charakteristisch für mikrotechnische Hochleistungsbauteile sind ihr großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis. Deshalb wirken sich verschleiß-

Bende Bedingungen mit mechanischer und/oder korrosiver Beanspruchung gravierend auf die Funktionsfähigkeit und Lebensdauer von Mikroteilen aus. Die Materialien, die heute - meist noch im Entwicklungsbereich - für die Herstellung von dreidimensionalen Mikrostrukturen verwendet werden, sind auf Silizium, ungefüllte Kunststoffe, wenige galvanisch abscheidbare Metalle und einfache Legierungen beschränkt. Keiner dieser Werkstoffe gilt in der Mikro- und Feinwerktechnik als verschleißbeständig. Deshalb ist es auch nicht verwunderlich, dass Labormuster von verschleißbeanspruchten Mikroteilen aus diesen Werkstoffen trotz vergleichbar kleinen Beanspruchungen eine geringe Lebensdauer aufweisen.

Bei Spritzgießwerkzeugen für Präzisionsteile werden heute gehärtete Stähle verwendet. Parallel mit dem Trend der Miniaturisierung werden heute schon für einige Produkte mikrostrukturierte Formeinsätze eingesetzt, die hingegen aus galvanisch abgeschiedenem Nickel oder aus mit Diamantwerkzeugen bearbeitetem Messing gefertigt werden. Damit ergeben sich beim Spritzgießen mit gefüllten Polymeren jedoch Einschränkungen hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit durch geringe Lebensdauer der Formeinsätze. Die Forschungsarbeiten zu Formeinsätzen aus härteren Werkstoffen, wie mikrozerspantem Stahl [14, 23] oder aus Hartmetall, gefertigt durch Laserablation [24], zeigen noch deutlich den Entwicklungsbedarf. Für die Herstellung von dreidimensionalen Metallmikrostrukturen stehen Galvanik Elektrolyte auf Basis von Ni, NiCo, NiFe, Cu und Au zur Verfügung [1]. Die Abscheidung von Mikrostrukturen aus harten Nickellegierungen [1] als auch der Mikroguss, bisher beschränkt auf Edelmetalllegierungen [19], ist in der Entwicklung.

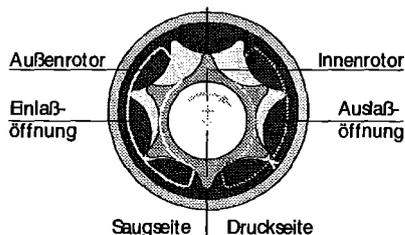


Abb. 1: Schema zum Funktionsprinzip einer Zahnringpumpe. Quelle: HNP Mikrosysteme, Parchim [18].

Die Rotoren der heute kleinsten Zahnringpumpen aus härtbaren Stählen können noch durch Erodieren hergestellt werden [18]. Es besteht jedoch Bedarf an einer weiteren Verkleinerung sowie korrosionsbeständigeren Werkstoffen für Mikro-zahnringpumpen.

Der kleinste Motor, der aktuell am Markt erhältlich 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.

Mikroformen für die Integration in Spritzgießwerkzeuge können heute nur durch Galvanoformung in Nickel in der gewünschten Detailtreue, Oberflächenqualität und Präzision hergestellt werden. Werden gefüllte Kunststoffe verarbeitet, so ist die Lebensdauer bedingt durch Prozessparameter und die Abrasion in den Mikrokavitäten auf einige 1.000 Zyklen begrenzt. Für eine wirtschaftliche Fertigung ist eine Standzeit gewünscht, die mindestens eine Größenordnung mehr an Spritzgießzyklen erlaubt.

3. Arbeitsprogramm

Deshalb wurde im Teilprojekt MALVE-B - in Kooperation der drei HGF-Forschungszentren FZK, GKSS und HMI und unterstützt durch Eigenleistungen der Industrieunternehmen - für verschleißbeanspruchte Mikroteile die geeigneten Materialien, die zugehörige Verfahrenstechnik und beanspruchungsgerechte Prüfverfahren weiterentwickelt sowie Simulationstools entwickelt bzw. eingesetzt.

Im Rahmen des Teilprojektes MALVE-B wurden für verschleißbeanspruchte Mikroteile entwickelt:

- Werkstoffe sowie zugehörige Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren:
- Pulverspritzgießen als künftiges Massenfertigungsverfahren [27] für Mikroteile aus Oxidkeramiken und härtbarem Stahl, der durch
- Windsichten von im Rahmen des Projektes inertgasverdünnten Legierungspulvern oder kommerzieller Pulver gewonnen wurde,
- Fließpressen von Mikroteilen aus Metallgläsern und
- PVD-Technologien für Schutz- und Funktionsbeschichtung für Mikroteile.
- Es wurden mechanische, tribologische und thermische Prüfmethode für Klein- und Mikroteile (Tribometer im REM, Thermophysik, Mikrobiege- und -wechselprüfung, Eigenspannungsanalysen) weiterentwickelt und eingesetzt sowie
- Simulationen zu den mechanischen Bauteilbeanspruchungen, dem Verschleiß und der Formfüllung beim Pulverspritzgießen durchgeführt.

Die Verifikation der Entwicklungen erfolgte durch die Herstellung von zwei Demonstratoren, nämlich von Labormustern zu „Komponenten für Mikro-zahnringpumpen“ [4, 18] und „Mikroformen für Mikro-zahnradern“ [4] aus verschleißbeständigen Metalllegierungen oder Keramik.

4. Eingesetzte Methoden und Erfolge

Für die Herstellung von verschleißbeanspruchten Mikroteilen wurden die Werkstoffprozesstechniken für die Materialien härter Stahl, metallische Massivgläser oder Oxidkeramiken entwickelt. Mit den oben genannten Fertigungsverfahren wurden diese Materialien, die im Makroskopischen zu den verschleißbeständigen gehören, für Mikroteile verfügbar gemacht.

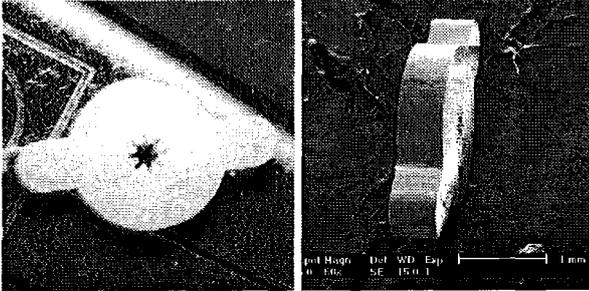


Abb. 2: Mikroform für das Spritzgießen von Zahnräder, hergestellt aus: links: Al_2O_3 -Keramik durch Mikro-Pulverspritzgießen; rechts: metallischem Massivglas V4 durch Fließpressen.

Als Prozesstechniken für Demonstrator und Probekörper wurden 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 für das Fließpressen wurden spezielle Legierungen mit geringer Kristallisationsneigung erschmolzen (HMI) [8]. Im Gegensatz zu Keramiken sind feinkalige Metallpulver mit geringen mittleren Partikelgrößen für das Pulverspritzgießen kommerziell nicht erhältlich. Deshalb wurde die Inertgasverdüsung von Metallschmelzen weiterentwickelt und das Windsichten zur Gewinnung von Stahlpulvern 17-4PH mit mittleren Partikelgrößen unter $5\ \mu\text{m}$ erfolgreich getestet (GKSS) [13, 25].

Zur Charakterisierung der für die verschleißbeanspruchten Demonstratorkomponenten ausgewählten Werkstoffe und deren fertigungstechnischen Zustand wurden anhand von Probekörpern beanspruchungsrelevante Eigenschaften ermittelt. Diese Eigenschaften sind Biege- und Biegegeschwindigkeit (FZK) [15], Eigenspannungsverteilung (HMI) [26], tribologische Messungen in Mikrodimensionen (FZK) und thermophysikalische Untersuchungen (FZK) [15]. Zusätzlich dienen Lichtmikroskop, REM, Oberflächenanalyse mittels interferenzoptischer Topographieerfassung und metallographische Schlifffanalyse der Begutachtung der Qualität von Probekörpern und Demonstratorkomponenten (FZK, HMI). Weitere Analysen- und Prüfmethode werden in den Berichten der HGF-Kollegen aufgeführt [4, 8, 11, 13, 15, 25, 26].

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 und Demonstratorkomponenten [1] durchgeführt worden. Damit wurde sowohl die Bauteilauslegung und die Werkstoffauswahl unterstützt als auch eine erste Orientierung für ein Prozessfenster zum Mikro-Pulverspritzgießen gewonnen.

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

Folgende Erfolge wurden erzielt:

- Feinkalige Pulverchargen aus verschleiß- und korrosionsbeständigen Legierungen mit mittlerer Pulverpartikelgröße unter $5\ \mu\text{m}$ (z.B. Stahl 17-4PH), erzeugt durch Windsichten trotz Agglomeration bedingt durch magnetische Eigenschaften [13, 25],
- Feedstock für das Metall-Pulverspritzgießen (MIM) von Mikroteilen aus 17-4PH entwickelt [4, 11],
- Experimente zum MicroPIM (Mikro-Pulverspritzgießen, Entbindern und Sintern) von Mikroteilen aus Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 und 17.4PH durchgeführt [11],
- Dass Fließpressen für Mikroteile sowie geeignete Metallgläser V4 und PUCINAP entwickelt und verschiedene Werkzeuge / mikrostrukturierte Formeinsätze getestet [8],
- Eine auf Mikrodimensionen angepasste Glimmentladung zur Reinigung und das Magnetron-Sputtern zur Beschichtung von Mikroteilen mit Verschleißschutzschichten entwickelt [15],
- Demonstratorkomponenten [4, 8, 15] und Probekörper [8, 11, 15] für die werkstoffkundliche Charakterisierung sowohl durch Mikro-Pulverspritzgießen in Oxidkeramik und Stahl 17-4PH, als auch durch Fließpressen in Metallgläsern sowie durch Magnetron-Sputtern der Schichtsysteme TiN, TiC/TiN oder TiN/TiAlN reproduzierbar hergestellt.
- Verschleißmessungen in Mikrodimensionen, Härte-, Gefüge-, Texturuntersuchungen, Eigenspannungsanalysen, Biege- und Biegeschwellenversuche sowie thermophysikalische Untersuchungen an stift- und/oder scheibenförmigen Probekörpern aus den genannten beschichteten und unbeschichteten Werkstoffen wurden durchgeführt, häufig die Me-

thoden für Untersuchungen in Mikrodimensionen weiterentwickelt [15],

- Simulationsrechnungen zum Verschleiß, Bauteilbeanspruchung und Formfüllung beim MicroPIM führten zum beanspruchungs- und fertigungsgerechten Designs der Demonstratoren und der Materialauswahl [5, 7, 11].

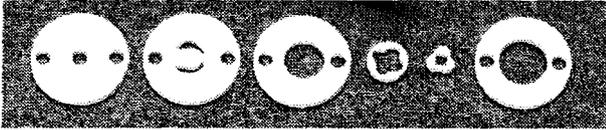


Abb. 3: Komponenten einer Zahnringpumpe aus Oxidkeramik; die minimale Wandstärke beträgt ca. 100 μm , die Strukturhöhe ca. 300 μm .

Damit ist das Teilprojekt MALVE-B sowohl uneingeschränkt bezüglich des Gesamtziels Material- und Verfahrensentwicklung für verschleißbeanspruchte Mikroteile als auch hinsichtlich der im Projektantrag formulierten Ziele und Meilensteine erfolgreich. Es ist jedoch mit dem Erreichen der Meilensteine deutlich geworden, dass in einigen Teilbereichen weiterer Entwicklungsbedarf für das Erreichen einer reproduzierbaren Qualität besteht und neue Aufgaben entstanden, deren Lösung bereits erfolgte bzw. künftigen Projekten vorbehalten sein wird.

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

5. Ergebnisse des Teilprojektes MALVE-B

5.1 Materialien

Die beim Pulverspritzgießen verarbeiteten Formmassen, die sogenannten Feedstocks, bestehen aus Kompositen von 50 Vol.% polymeren Bindern sowie Pulvern aus den Keramiken und Metallen, aus denen die gewünschten Bauteile schließlich gesintert werden. Weltweit werden Legierungspulver verschleißfester Stähle von mehreren Firmen kommerziell hergestellt [3, 9]. Die Pulverqualitäten der Stähle reichen jedoch häufig hinsichtlich ihrer Reinheit nicht aus, zudem ist die mittlere und maximale Partikelgröße der Pulver zur Abformung der Details von Mikroteilen und den gewünschten Oberflächenqualitäten deutlich zu groß [27].

Die minimalen Wandstärken an den kleinsten Demonstrator-komponenten betragen ca. 100 μm , die Details unter 20 μm .

Deshalb wurden feinskalige, sphärische Pulver mit besonders reiner Oberfläche aus verschiedenen Stählen unter Weiterentwicklung der tiegfrierten

EIGA-Pilotverdüsungsanlage des GKSS hergestellt. Es wurden härtbare Stähle verdüst, wobei sich für den korrosionsbeständigsten und deshalb favorisierten Stahl 1.4542 (entspricht 17-4PH) leider die vergleichbar größte mittlere Partikelgröße einstellte. Durch die nachträgliche Installation einer Vorwärmung des Verdüsungsgases konnte eine Erhöhung der Feinpulverausbeute um ca. 10 % erreicht werden [13].

Um das Ziel zu erreichen, Stahlpulver mit einer Pulverpartikelgröße möglichst nicht nur im Mittel, sondern absolut unter 5 μm herzustellen, wurden vom GKSS verschiedene Sichtverfahren untersucht. Erfolgreich wurde ein Windsichtverfahren eingesetzt, mit dem es auch gelang, den für die Demonstratoren ausgewählten korrosionsbeständigen und härtbaren Stahl 17-4PH \approx 1.4542 mit einer Pulverpartikelgröße 92 % unter 5 μm zu erzeugen, obwohl er wegen seiner leichten Agnetisierbarkeit während dem Verdüsen leicht Agglomerate bildet [25].

Für das Mikro-Pulverspritzgießen [11] 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 Pulvern 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 Demonstrator-komponenten 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 ein Binder auf Polyamidbasis für die Feedstockentwicklung in Kooperation mit den Firmen Schunk und Metallico favorisiert. Mit diesen Feedstocks wurden am FZK durch Mikro-Pulverspritzgießen mikrostrukturierte Bauteile mit minimalen Strukturbreiten von 20 μm für Keramik, bedingt durch die deutlich größere Pulverpartikelgröße Mikrowandstärken von 50 μm für Metall, beides bei einem Aspektverhältnis (AR=Höhe zu Breite) von über 10 erreicht [11]. Zur Entwicklung des Pulverspritzgießens fand enger Kontakt und Austausch von Ergebnissen mit dem Teilprojekt MALVE C „Keramischer Kompaktreaktor“ zur Feedstockentwicklung und Prozesstechnik statt.

Auch metallische Massivgläser sind aufgrund ihrer Festigkeit, Verschleißbeständigkeit, guten Korrosionsbeständigkeit und Kavitationswiderstand attraktive Werkstoffe für Mikrobau-teile. Oberhalb

der Glasübergangstemperaturen werden sie im superplastischen Zustand verformt. Von HMI wurden Legierungen entwickelt, die während der Verarbeitungszeit nicht zur Kristallisation neigen. Nach Optimierung der Legierungszusammensetzung von „V4“ ($Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$) und aus PUCINAP ($Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$) wurden für die Mikrostrukturierung geeignete Umformparameter ermittelt [8]. Auch damit wurden erfolgreich Demonstratorbauteile hergestellt.

5.2 Fertigungsverfahren

Neben der Feedstockentwicklung für das Mikro-Metallpulverspritzgießen [13, 25, 11, 4] wurden am FZK die Spritzparameter für eine vollständige Formfüllung und deformationsfreie Entformung für alle Feedstocks ermittelt [11]. So wurde für die Realisierung von verschleißbeanspruchten Mikrobau-teilen gegenüber dem Projektantrag das Pulverspritzgießen auch für Keramikteile mit aufgenommen. Die Ergebnisse der untersuchten Keramiken hinsichtlich Verschleißbeständigkeit [15], Pulverfeinheit und Detailtreue [25, 11] sowie Korngröße [4, 11] bestätigen die Richtigkeit dieser Vorgehensweise.

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. Alle Demonstratorbauteile wurden in den Versuchswerkzeugen des FZK gleichzeitig mit einer Substratplatte als Entformungshilfe spritzgegossen [11]. Im Rahmen der Entwicklung der Vereinzelungstechnik durch spanende Abarbeitung der Substratplatte wurden geeignete, unterschiedliche Strategien für Metall- und Keramikteile entwickelt [4].

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 „Mikrozahnringspumpe“ und „Mikrozahnrad“ wurden aus kommerziell erhältlichen Feedstocks auf Polyacetalbasis mit Metall- und Keramikpulvern sowie eigenen Feedstocks auf Polyamidbasis mit Stahlpulver 17-4PH spritzgegossen und gesintert [4, 11]. Die minimale Wandstärke der gesinterten Demonstratorbauteile betrug $70\ \mu\text{m}$, die Strukturhöhe bis $460\ \mu\text{m}$. Die erreichten Dichten lagen zwischen 97,5 und 99,5 % der theoretischen Dichte. Für Oxidkeramiken wurden gute Oberflächenqualitäten von

minimal $R_t=1\ \mu\text{m}$ bei mittleren Korngrößen von $0,6\ \mu\text{m}$ erzielt. Für Stahl wurden Oberflächen mit $R_t=5\ \mu\text{m}$ bei 96 % der theoretischen Dichte erreicht [11]. Durch Modifikation des Feedstocks mit Pulver 17-4PH und Optimierung des Sinterparameters konnte eine signifikante Reduktion der Korngröße von $100\text{-}140\ \mu\text{m}$ auf $17\text{-}28\ \mu\text{m}$ an gesinterten mikrostrukturierten Bauteilen aus Stahl erzielt werden [4].

Im Bereich der keramischen Formgebung wurden mit dem Teilprojekt C „Keramischer Kompaktreaktor“ Daten und Erfahrungen vor allem zur Pulvercharakterisierung, zum Sintern und der Gefügeanalyse ausgetauscht.

Für das Fließpressen wurden am HMI zunächst die Metallgläser durch Temperprozesse über einige Stunden ähnlichen thermischen Prozessparametern unterzogen, wie sie beim eigentlichen Fließpressen erwartet wurden. Es wurden zunächst Stäbe und Platten im Millimetermaßstab aus der Legierung ZrTiCuNiBe-Glas (V4) und PdCuNiP-Glas hergestellt. Erfolgreich wurden Probekörper in Form von Stiften mit einem Durchmesser von $1\ \text{mm}$ sowie Zahnrädern aus V4 mit Zahnkopfbreiten von $50\ \mu\text{m}$ mit einem $100\ \mu\text{m}$ tief geätzten Siliziumformeinsatz erzeugt. Vom HMI wurde aus dem Metallglas V4 durch Fließpressen in UV-LIGA Formeinsätze aus NiCo auch das Demonstratorbauteil Mikroform für Zahnräder erfolgreich abgeformt. Es wurden auch Strukturdetails unter $20\ \mu\text{m}$ noch in Metallglas abgebildet. Zur Entformung werden die Silizium- oder Nickelformeinsätze aufgelöst [8].

Zur Vorbehandlung von Mikrostrukturen für eine PVD-Beschichtung wurde am FZK ein Plasma-Reinigungsätzschritt in Form einer Glimmentladung entwickelt, um die Temperaturbeanspruchung der Mikrostrukturen möglichst gering zu halten ($< 400\ \text{°C}$). Zur Beschichtung von Stahlteilen aus 17-4PH wurden diamantähnliche C-Schichten sowie TiN-, TiN/TiAlN- und TiC/TiN-Schichten auf Haftfestigkeit und Härte untersucht. Nach Plasmabehandlung zur Reinigung und Aufrauen der Oberfläche ($50\ \text{nm}$) erwiesen sich $3\text{-}4\ \mu\text{m}$ dicke TiN- oder Multilayer-TiC/TiN-Schichten als haftfest und hart [15]. Im Bereich der Entwicklung von PVD-Beschichtungsverfahren fand enger Informationsaustausch mit dem Teilprojekt MALVE A „Mikroinduktoren“ zur Anlagen- und Prozessparametern statt.

5.3 Charakterisierung

Für Probekörper aus Al_2O_3 -, ZrO_2 -, ZrO_2 - modifizierte Al_2O_3 -Keramik und dem metallischen Massivglas V4 wurden am FZK im Drei-Punkt-Biegeversuch Festigkeitswerte ermittelt. Die Werte der Keramiken entsprechen den Herstellerangaben für standardisierte makroskopische Prüfkörper.

Über Festigkeitswerte von vergleichbaren metallischen Gläsern ist wenig bekannt. Gegenüber den Keramiken weist das Metallglas zwar einen hohen Verschleiß, jedoch eine über dreifach höhere Biegefestigkeit und einen signifikant höheren Weibullparameter auf. Letztgenannter Parameter zeigt für die ZrO_2 die höchste, für Al_2O_3 die niedrigste Ausfallwahrscheinlichkeit. Für ZrO_2 wurde die höchst Biegefestigkeit unter den Keramiken ermittelt [15].

Für die tribologische Charakterisierung mit dem entwickelten Mikrotribometer (FZK) nach dem System Stift-Scheibe wurden spritzgegossene und kommerzielle Keramikscheiben und Stifte aus 17-4PH (beschichtet und unbeschichtet) sowie aus Metallglas verwendet. Beim Gleitweg von 200 m kommt es unter Gleitgeschwindigkeiten von 50 mm/sec in deionisiertem Wasser zum deutlichen Übertrag des Stiftmaterials (unbeschichteter Stahl 1.4542 und besonders Metallglas) auf die Keramikscheiben. Beschichtete Stahlstifte zeigen einen deutlich geringeren Verschleiß, so dass bei Verschleißpaarungen unter Gleitverschleiß nur beschichtete Stahlteile oder Keramikteile mit Keramik kombiniert werden sollten [15].

Im Rahmen der Eigenspannungsanalyse am HMI wurde für die TiN-Schichten eine (111)-Fasertextur senkrecht zur Oberfläche und vorteilhaft Druckeigenspannungen nachgewiesen. An den Keramikprobekörpern wurden auf Vorder- und Rückseite Eigenspannungsverhältnisse mit unter 100 MPa Druck- oder Zugeigenspannungen ermittelt. Die durchgeführte Variation der Sinterparameter hatte keinen wesentlichen Einfluss auf die Eigenspannungen [26].

Bei den thermophysikalischen Untersuchungen am FZK wurde die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur zwischen 25 und 150 °C ermittelt. Die an den Keramikprobekörpern gemessenen Werte fallen für Al_2O_3 mit zunehmender Temperatur von 0,255 auf ca. 0,2 W/cmK, steigen für ZrO_2 von 0,023 auf 0,025 W/cmK. Die Werte, die an Grünlingen gemessen werden, zeigen eine Wärmeleitfähigkeit der Feedstocks, die eine halbe (ZrO_2) bis eine (Al_2O_3) Größenordnung unter den gesinterten Keramiken liegt. 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. [15].

Mit den gemessenen Werten für Wärmeleitfähigkeit, Festigkeit, Eigenspannungen und Verschleiß [15, 26] sowie durch deren Vergleich mit den Simulationsergebnissen [7, 5] wurde bestätigt, dass verschleißbeanspruchte Mikroteile vorteilhaft aus

den untersuchten Oxidkeramiken oder mit TiN bzw. TiN/TiC beschichtetem Stahl 17-4PH gefertigt werden sollen und können. Hohe Festigkeit, Zuverlässigkeit und Korrosionsbeständigkeit weisen die Metallgläser auf [8, 15].

Bei den Untersuchungen der mechanischen und thermischen Werkstoff- und Bauteileigenschaften war eine enge Verzahnung der drei Teilprojekte im Projekt MALVE gegeben, da die jeweiligen Experimente meist von einem Team / einer Person für mehrere Teilprojekte durchgeführt wurden.

5.4 Simulation

Eine Bauteilsimulation zur mechanischen Belastung von Komponenten des Demonstrators Mikro-zahnringpumpe wurde vom FZK mit Hilfe des FEM-Tools ABAQUS durchgeführt. Es wurden das mittlere Drehmoment sowie die maximalen Hauptspannungen σ_1 bei guter Drehbarkeit der verzahnten Komponenten ermittelt. Unter Variation der verschiedenen Geometriedaten wurde unterschiedliches Spiel zwischen den verzahnten Komponenten simuliert (0 bis 3 μm), 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 notwendig ist [7].

Von GKSS wurde ein mechanisches Modell zur Simulation Reibung und Verschleißprozesse zwischen zwei im Gleitkontakt stehenden Materialien 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 Mikroebene getroffen. Zur tribologischen Charakterisierung wurde aus den Verschleißexperimenten (FZK) ein effektiver Parameter abgeleitet und mit Hilfe des Modells der Gleitverschleiß abgeschätzt [5]. Das Ergebnis bestätigt ebenfalls die Materialauswahl: Keramik oder beschichtete Komponenten.

Zum Pulverspritzgießen von Probekörpern wurden mit den kommerziellen Softwaretools ABAQUS und MOLDFLOW am FZK das Füllverhalten von mikrostrukturierten Formeinsätzen sowie Druck- und Temperaturverteilung in den Kavitäten ermittelt. Die Simulationsergebnisse wurden mit den Experimenten verglichen. Dadurch wurde deutlich, dass das kommerzielle Softwaretool MOLDFLOW es nur erlaubt, eine qualitativ gute Berechnung der Formfüllung beim Mikro-Pulverspritzgießprozess durchzuführen [11].

6. Resümee und Ausblick

Die eher grundlegenden Arbeiten zur Material- und Verfahrensentwicklung haben durch die Realisierung von anwendungsrelevanten Demonstratoren eindrucklich und erfolgreich gezeigt, dass eine Fertigung von verschleißbeanspruchten Mikroteilen aus verschiedenen Werkstoffen mit den entwickelten Fertigungstechniken möglich ist. Die Charakterisierungsmethoden und Simulationsrechnungen haben zielgerichtet die Werkstoffauswahl für diese Demonstratoren unterstützt.

Es konnte gezeigt werden, dass für den Demonstrator „Komponenten für Mikrozahlringpumpen“ optimal das Zirkonoxid bedingt durch hohe Biegefestigkeit, Verschleißbeständigkeit und Maßgenauigkeit, allenfalls noch TiN- oder TiC/TiN-beschichteter Stahl eingesetzt werden sollte. Für den Demonstrator „Mikroform für Zahnräder“ wurden als geeignete Materialien das Aluminiumoxid und eventuell das Metallglas wegen ihrer hohen Härte und Weibullwerte identifiziert.

Mit erfolgreichem Abschluss des Teilprojektes MALVE-B wurde weiterer Entwicklungsbedarf beispielsweise beim Mikropulverspritzgießen erkannt, nämlich der Bedarf an noch kleineren Pulverpartikeln für Stähle, falls Metallstrukturen unter 50 µm gewünscht werden, sowie die Verwendung von sphärischen Al₂O₃-Pulvern zur Reduktion der Nacharbeit. Beim Fließpressen von Metallglas ist die Entformung ohne Auflösen des Formeinsatzes eine Voraussetzung für ein attraktives Fertigungsverfahren. Bei der PVD-Beschichtung von diamantähnlichen C-Schichten ist die Haftung auf dem Stahl 17-4PH noch nicht ausreichend.

Danksagung

Alle Projektpartner des Teilprojektes MALVE-B bedanken sich beim Senat der Hermann-von-Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF) und den Gutachtern für die Befürwortung sowie beim BMBF, vertreten durch den Projektträger „Projektmanagement“, DLR Bonn, für die Finanzierung des Projektes. Insbesondere den Unternehmen im Industriebeirat HNP Mikrosysteme Parchim, Sarnatech Rolla AG Grenchen, Männer Bahlingen, Metallico Thale, Schunk Sintermetalltechnik Gießen und Friatec AG Mannheim danken wir für ihre Eigenleistungen und die wertvolle 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, Pflöging, W.; Schaller, T.; Schloßmacher, P.: „Fertigung von mikrostrukturierten Komponenten und Formeinsätzen aus Metall“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 23-30.
- [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.; Piötter, V.; Ruprecht, R.: „Herstellung verschleißbeständiger Mikrobauteile durch Mikro-Pulverspritzgießen“; dieser Tagungsband.
- [5] Pfluff, M.; Brocks, W.: „Simulation von Kontakt und Verschleiß an keramischen Mikrosystembauteilen“; dieser Tagungsband.
- [6] Chung, S.-J.; Hein, H.: „Herstellung von Formeinsätzen aus Nickel bis 120 mm Durchmesser mit Hilfe konventioneller optischer Lithographie“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 187f.
- [7] Huber, N.; Aktaa, J.: „Mechanische Belastung einer Mikrozahlringpumpe: Simulation und Bewertung“; dieser Tagungsband.
- [8] Macht, M.-P., Zum Kley, T.; Seidel, M.; Suzuki, S.; Melcher, S.: „Herstellung endformnaher Mikrobauteile durch superplastische Umformung von metallischem Massivglas“; 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.; Häfelle, K.-H.: „Fertigung von Mikrostrukturen durch Röntgentiefenlithographie an der Karlsruher Synchrotronstrahlungsquelle ANKA“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 189-190.
- [11] Piötter, V.; Gietzelt, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.: „Herstellung von metallischen und keramischen Bauteilen durch Pulverspritzgießen“; dieser Tagungsband.

- [12] Ruprecht, R.; Gietzelt, T.; Guttman, M.; Hanemann, T.; Hecke, M.; Müller, K.; Plotter, V.: „Abformverfahren für mikrostrukturierte Bauteile aus Kunststoff und Metall“; FZKA-Bericht 6423 (2000) Forschungszentrum Karlsruhe, S. 31-36.
- [13] Gerling R.; Schimansky, F.P.: „Herstellung von Stahlpulvern und Abtrennung feiner Pulverteilchenfraktionen“; FZKA-Bericht 6528, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 57-62.
- [14] Schaller, T.; „Mikrostrukturierung von Stahl mit Hartmetallfräsern“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 193-194.
- [15] Leiste, H.; Rohde, M.; Schneider, J.; Fett, T.: „Dünnschichtherstellung und Charakterisierung von Materialien für verschleißbeanspruchten Mikrobauerteile“; 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), S. 83-85.
- [18] Weisener, T.; Vögele, G.; Christmann, H.: „Mikrozahnringpumpen-Produkt und Fertigungstechnologie“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 49-50.
- [19] Baumeister, G.; Müller, K.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Production of Metallic High Aspect Ratio Microstructures by Microcasting“; HARMST-Conference 2001, Baden-Baden, planned by published in J. Microsystem Technologies.
- [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, S. 45-50.
- [22] Wallrabe, U.; Bley, P.; Mohr, J.: „Entwicklung, Optimierung und Test von elektrostatischen Mikromotoren nach dem LIGA-Verfahren“; KfK 5088, Forschungszentrum Karlsruhe (1992).
- [23] Weule, H.; Schmidt, J.; Elsner, J.; Hüntrup, V.; Tritschler, H.: „Requirements of an Industrial Microcutting Process for Steel Microstructures“; HARMST-Conference 2001, Baden-Baden, planned by published in J. Microsystem Technologies.
- [24] Pflüger, W.; Hanemann, T.; Hoffmann, W.: „Lasergestützte Entwicklung von mikrostrukturierten Komponenten und Abformwerkzeugen“; FZKA-Bericht 6423, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 131-136.
- [25] Gerling, R.; Schimansky, F.-P.: „Abtrennen sehr feiner Pulverteilchenfraktionen durch Windsichten“; dieser Tagungsband.
- [26] Dieter, S.; Pyzalla, A.; Reimers, W.: „Textur- und Eigenspannungsanalysen an Verschleißschutzschichten für Mikrozahnräder“; dieser Tagungsband.
- [27] Amos, D.; Enders, M.; Langer, J.: „Pulvermetallurgisches Spritzgießen – Aktueller Stand und Entwicklungsbedarf hinsichtlich Mikrotechnik“; dieser Tagungsband.

Abtrennen sehr feiner Pulverteilchenfraktionen durch Windsichten

Rainer Gerling, Frank-Peter Schimansky

Institut für Werkstoffforschung, GKSS Forschungszentrum Geesthacht,
Max-Planck-Straße, 21502 Geesthacht

Zusammenfassung

Durch Windsichten von Stahlpulvern der Legierungen 1.2379 und 1.4542 sind Pulverteilchenfraktionen mit $100\% < 9\ \mu\text{m}$ und $80 - 92\% < 5\ \mu\text{m}$ abgetrennt worden. Die Effizienz der Abtrennung hängt stark von den Pulvereigenschaften ab. Bei der nicht magnetisierbaren Legierung 1.2379 können in einzelnen Pulverfraktionen über 90 % der vorhandenen Pulverteilchen in einem Sichterdurchgang abgetrennt werden. Für die magnetisierbare Legierung 1.4542 betragen die Abtrenngrade hingegen nur wenige Prozent.

1. Einleitung

Zur Herstellung von verschleißbeanspruchten Mikroteilen, die im Rahmen des HGF-Strategiefonds-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 $5\ \mu\text{m}$ [1, 2] haben. Dieses ist eine sehr anspruchsvolle Forderung, wenn man bedenkt, dass für herkömmliches Metallpulver-Spritzgießen Pulver kleiner $45\ \mu\text{m}$ und in Einzelfällen $< 20\ \mu\text{m}$ 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 $5\ \mu\text{m}$ aufweist [3]. Neben der Herstellung von sphärischem Pulver mit einem hohen Anteil an feinem Pulver gehört zur Bereitstellung des Pulvers im zweiten Schritt also immer auch die Abtrennung des Feinpulveranteils kleiner $5\ \mu\text{m}$ aus dem verdüsten Pulver dazu. In diesem Beitrag werden die Versuche zum Windsichten beschrieben, die unter Verwendung zweier verschiedener Stahlpulver (17-4PH (~1.4542) und D2 (~1.2379)) durchgeführt worden sind. Ziel der Untersuchungen war, Pulverfraktionen mit einer Pulverteilchenobergrenze von ca. $5\ \mu\text{m}$ mit möglichst hoher Ausbeute abzutrennen. In einem vorangegangenen Bericht war die EIGA-Technik (Electrode Induction Melting Gas Atomization) als ein tiegel-

freies Verfahren zur Herstellung von gasverdüsten Pulvern vorgestellt worden [4].

2. Für die Untersuchung verwendete Pulver

Im Verlauf dieses Projektes kam die Firma Osprey, England, in die Lage, aufgrund einer neuartigen, bis jetzt nicht veröffentlichten Verdüstungstechnik Edelstahlpulver mit einem sehr hohen Feinpulveranteil herzustellen [5]. In Deutschland ist die Firma Wideflow gegründet worden, deren Ziel es ebenfalls ist, sehr feines Stahlpulver kommerziell herzustellen [6]. Osprey bietet die durch Argongas verdüsten Pulver in verschiedenen Feinheitsgraden an.

Bei Osprey wurde das feinste zur Verfügung stehende Pulver einer englischen Norm (17-4PH) gekauft, dessen chemische Zusammensetzung weitestgehend der in diesem Projekt verwendeten Edelstahlliegierung 1.4542 entspricht. Die Pulverteilchengrößenverteilung dieses 1.4542-Ausgangspulvers wurde mit Hilfe eines Laser-Granulometers bestimmt. Es zeigte sich, dass 99,7 Gew.% der Pulverteilchen einen Durchmesser kleiner $10\ \mu\text{m}$ haben und 72,5 Gew.% einen Durchmesser kleiner als die angestrebten $5\ \mu\text{m}$ besitzen. Das größte bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gefundene Pulverteilchen hatte einen Durchmesser von etwa $14\ \mu\text{m}$. In Abb. 1 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieses 1.4542-Ausgangspulvers gezeigt. Mit Ausnahme der zu hohen Teilchenobergrenze ist dieses Pulver aufgrund seiner sphärischen Form aber gut für das Mikro-Pulverspritzgießen geeignet [1, 2].

Als Referenzmaterial zu diesem 1.4542-Pulver wurde bei der Firma Osprey noch Pulver der englischen Norm D2 bezogen. Die chemische Zusammensetzung dieser Edelstahlliegierung entspricht der der deutschen Werkstoffnummer

1.2379. Von dieser Legierung wurde etwas gröberes Pulver gekauft. Mit Hilfe des Laser-Granulometers wurde folgende Pulverteilchengrößenverteilung bestimmt: 99,6 Gew.% < 20 µm; 74,7 Gew.% < 10 µm und 26,0 Gew.% < 5 µm.

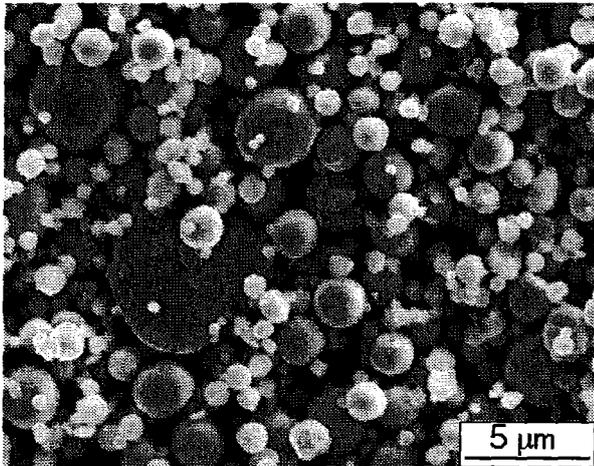


Abb. 1: Rasterelektronische Aufnahme des 1.4542-Ausgangspulvers.

3. Magnetisierbarkeit der Stahlpulver

Da es sich bei den im Rahmen dieses Projektes ausgewählten Stählen nicht ausschließlich um nichtmagnetische Stähle handelte und die magnetischen Eigenschaften wahrscheinlich das Verhalten des Pulvers beim Windsichten mit beeinflussen, sind Magnetisierungsmessungen vorgenommen worden. Für drei verschiedene Legierungen ist deren Magnetisierung in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke in Abb. 2 dargestellt.

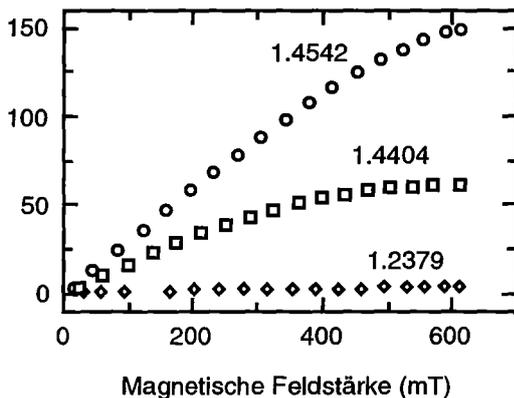


Abb. 2: Die Magnetisierung dreier Stähle in Abhängigkeit von der angelegten magnetischen Feldstärke.

Den Messergebnissen zufolge ist der 1.4542, der wegen seiner Verschleißbeständigkeit für die Bauteilherstellung über MicroMIM favorisiert wird, am einfachsten magnetisierbar. Im Gegensatz dazu zeigt die Legierung 1.2379 auch bei einer ange-

legten Feldstärke von 600 mT noch eine Magnetisierung nahe Null.

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 aus dem 1.4542-Ausgangspulver wurde zunächst ein Turbo-Sichter der Firma Nishin verwendet. Nach einigen wenig Erfolg versprechenden Trennversuchen wurde schließlich die Drehzahl des Sichterrads so weit erhöht, dass gemäß Herstellerangaben ein Trennschnitt bei 1,5 µm resultieren sollte. Eine laser-granulometrische Untersuchung des aus diesem Versuch resultierenden Feinpulveranteils zeigt jedoch, dass sich die Pulverteilchengrößenverteilung dieses Feinpulveranteils kaum von der Teilchengrößenverteilung des Ausgangsmaterials unterscheidet, 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.

Da sich der Nishin Turbo-Sichter als nicht tauglich zum Sichten dieses Edelstahlpulvers erwiesen hatte, wurden weitere Versuche mit einem Turboplex-Feinstsichter 50 ATP der Firma Alpine gefahren. Abbildung 3 zeigt die Pulverteilchengrößenverteilung des Feinpulveranteils, nachdem das 1.2379-Ausgangspulver bei verschiedenen Dreh-

zahlen des Sichterrades von 7000 U/Min; 9000 U/Min und 11000 U/Min gesichtet worden ist. Als Vergleich ist auch die Teilchengrößenverteilung des 1.2379-Ausgangspulvers mit aufgenommen.

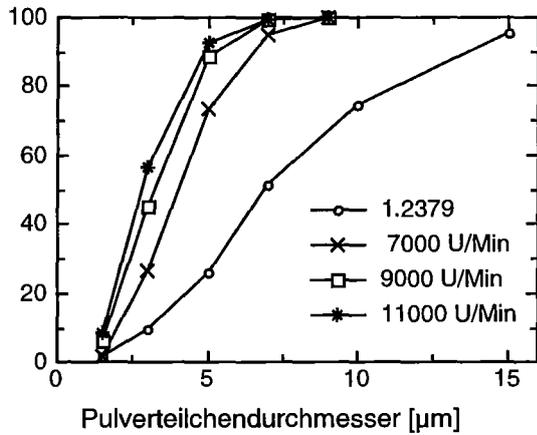


Abb. 3: Pulverteilchengrößenverteilung des Feinpulveranteils nach dem Sichten von 1.2379-Pulver bei verschiedenen Sichterraddrehzahlen.

Abbildung 3 zeigt sehr deutlich, dass es für diese Legierung mit diesem Sichtertyp gelungen ist, aus dem Ausgangsmaterial sehr feines Pulver abzutrennen. Wie zu erwarten ist das abgetrennte Pulver um so feiner, je höher die Sichterraddrehzahl eingestellt war. Eine weitere Erhöhung der Drehzahl über 11000 U/Min hinaus resultierte nicht in noch feinerem Pulver. Mit der Sichterraddrehzahl von 11000 U/Min ist aber 1.2379-Pulver abgetrennt worden, in dem alle Teilchen kleiner als 9 µm groß sind und in dem 92 Gew.% der Pulverteilchen einen Durchmesser kleiner als 5 µm haben, d. h. für diese Legierung ist gestellte Vorgabe von 100 % < 5 µm fast erreicht worden.

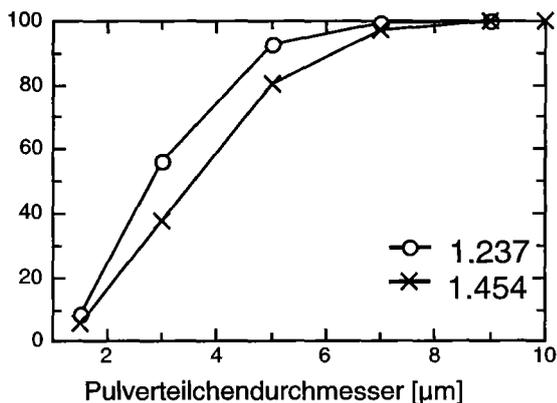


Abb. 4: Pulverteilchengrößenverteilungen des 1.4542- und 1.2379-Feinpulveranteils nach dem Sichten bei vergleichbaren Sichterraddrehzahlen.

In Abbildung 4 ist die Pulverteilchengrößenverteilung des Feinpulveranteils nach einem Trennversuch des Edelstahlpulvers 1.4542 mit 12000

U/Min zusammen mit der eben diskutierten Teilchengrößenverteilung des 1.2379-Feinanteils (11000 U/min) dargestellt. Obwohl ähnliche Sichterparameter verwendet wurden, ist das resultierende 1.4542-Pulver deutlich gröber als das 1.2379-Pulver. Da im 1.4542-Feinanteil aber alle Teilchen kleiner als 10 µm sind und da 80,3 Gew.% der Teilchen kleiner als 5 µm sind, ist dieses Pulver aber deutlich feiner als das 1.4542-Ausgangsmaterial.

5. Effizienz der Abtrennung

Neben der grundsätzlichen Abtrennbarkeit sehr feiner Pulver und den dabei auftretenden Trennschärfen, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, ist die Ausbeute oder Effizienz der Abtrennung für eine industrielle Anwendung von großer Bedeutung. Unter Ausbeute soll hier der Pulveranteil verstanden werden, der in einem einzelnen Sichterdurchgang aus dem Aufgabegut abgetrennt werden kann.

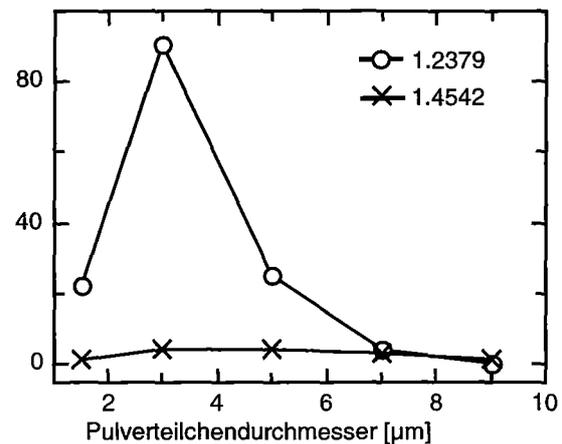


Abb. 5: Effizienz der Abtrennung einzelner Pulverfraktionen beim Windsichten zweier verschiedener Stahlpulver.

In Abb. 5 ist die Ausbeute für die Legierungen 1.4542 und 1.2379 dargestellt. Die Abbildung ist dabei so zu verstehen, dass der Ordinatenwert jeweils die Ausbeute für die an der Abzisse angegebene Pulverfraktion angibt. Die Pulverfraktionen sind dabei 0-1,5 µm, 1,5-3 µm, 3-5 µm, 5-7 µm und 7-9 µm. Aus der Abbildung sieht man, dass sich die erzielbaren Ausbeuten für die beiden Legierungen um Größenordnungen unterscheiden. Während im Intervall 0-1,5 µm für 1.2379 immerhin ca. 22 % des enthaltenen Pulvers abgetrennt wird, sind dies für 1.4542 nur etwa 1,3 %. Im Bereich der größten Ausbeute, 1,5-3 µm, beträgt diese für 1.2379 etwa 91 %, wohingegen für 1.4542 nur 4,2 % erreicht werden. Die Ausbeuten sind für die hier dargestellten Legierungen also sehr verschieden und die Legierung 1.4542 zeigt

ein ungenügendes Abtrennverhalten. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der beiden Pulver wird in deren unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften gesehen. Die 1.4542-Pulver neigen zur Agglomeration. Zum einen werden solche Pulveragglomerate beim Windsichten als grobes Pulverteilchen klassifiziert, zum anderen lagern sich Pulveragglomerate im Inneren an Strukturen des Windsichters ab, was bis zum „Zuwachsen“ der Förderwege führen kann und den Abbruch des Windsichters notwendig macht.

Um dennoch zukünftig für die Anwendung magnetischer Legierungspulver sehr feine Pulverfraktionen verfügbar zu machen, würde es sich anbieten, Verdüsungsanlagen mit entsprechend ausgelegten Zyklonen zu versehen, so dass unmittelbar nach der Zerstäubung die noch heißen – unmagnetischen – Pulverteilchen abgetrennt werden können.

Literatur

- [1] Piotter, V.; Gietzelt, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.: „Pulverspritzgießen von Probekörpern und Mikrobauteilen aus Metall und Keramik“; FZKA-Bericht 6528, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 63–68.
- [2] Gietzelt, T.; Piotter, V.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Herstellung einer Zahnringpumpe und eines verschleißbeständigen keramischen Formeinsatzes durch Mikropulverspritzgießen“; FZKA-Bericht 6528, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 97-104.
- [3] Gerking, L.: „Powder from Metal and Ceramic Melts by Laminar Gas Streams at Supersonic Speeds“; pmi Vol. 25, No. 2 (1993), pp. 59-65.
- [4] Gerling, R.; Schimansky F.P.: „Herstellung von Stahlpulvern und Abtrennung feiner Pulverteilchenfraktionen“, FZKA-Bericht 6528, Forschungszentrum Karlsruhe (2000), S. 57-62.
- [5] Howells, B.: „Osprey finds the fine line to powder success“; Metal Powder Report Vol. 53, No. 11 (1998), pp. 18-21.
- [6] Schulz, G.: „WIDEFLOW Promises Cheaper MIM Powders“; Metal Powder Report Vol. 54, No. 10 (1999), pp. 30-32.

Herstellung von metallischen und keramischen Bauteilen durch Pulverspritzgießen

Volker Piotter, Thomas Gietzelt, Klaus Müller, Robert Ruprecht

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Materialforschung III

Zusammenfassung

Das Mikrospritzgießen mit Metall- oder Keramik-Feedstocks stellt ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Probekörpern und Mikrokomponenten aus verschleißbeständigen Werkstoffen in größeren Stückzahlen dar. Im Rahmen der durchgeführten Experimente standen Probekörper für werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen sowie Bauteile für miniaturisierte Zahnringpumpen und mikrostrukturierte Keramikformeinsätze im Vordergrund. Verwendet wurden Feedstocks mit hochlegierten Stahlpulver (17-4PH) sowie kommerzielle Feedstocks mit Aluminium- und Zirkonoxiden. Insbesondere für die Metallpulver wurde die Notwendigkeit zur Bereitstellung feinerer Fraktionen mit D_{50} -Werten deutlich unter $5\mu\text{m}$ erkannt. Ferner wurde untersucht, inwieweit der Mikrospritzgießprozess mit Hilfe kommerziell erhältlicher Softwaretools simuliert werden kann. Dabei ergaben sich qualitativ nützliche Ergebnisse, für quantitative Aussagen ist jedoch eine umfassende mikrospezifische Entwicklung der Simulationsprogramme notwendig.

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 GmbH, Metallico GmbH, Schunk GmbH und Friatec GmbH durchgeführt.

2. Besonderheiten beim Mikrospritzgießen

Für Mikrobauerteile 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 auf-

weisen, findet ein schneller Temperatenausgleich 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 Kunststoff-Strukturen mit minimalen Lateralmaßen von weniger als $20\mu\text{m}$ und Aspektverhältnissen von 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 Hochleistungspos-

lymere wie PEEK, PSU oder LCP genannt [2]. Die Verarbeitung leitrußgefüllter Kunststoffe wie PA 12-C oder POM-C ermöglicht elektrisch leitfähige Mikrostrukturen, die durch nachfolgende Galvanoformung 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 [2,4]. 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, sind 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 mittleren und 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) wurden 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 mikromechanisch gefertigte als auch durch das LIGA-Verfahren hergestellte Formeinsätze zum Einsatz.

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

4. Herstellung von Probekörpern und verschleißbeanspruchten Mikrobauteilen

Zur Herstellung der im Projektantrag vorgesehenen Probekörper und Mikrobauteile wurde auf verschiedene, am IMF III vorhandene Spritzgießmaschinen, zurückgegriffen (Abb. 1,2). Diese sind mit allen zum Mikrospritzgießen notwendigen Zusatzeinrichtungen ausgestattet. Darüber hinaus sind die Maschinen mit speziell gehärteten Spritzeinheiten ausgerüstet, welche auch die Verarbeitung hochabrasiver Materialien zulassen.

Die verwendeten Werkzeuge stammen ebenfalls aus dem Inventar des IMF III und wurden für die Versuche entsprechend den Bauteilanforderungen modifiziert; lediglich bei den Versuchen auf der Spritzgießmaschine Microsystem 50 konnte ein speziell für Probekörper ausgelegtes Werkzeug eingesetzt werden. Eine Besonderheit der anderen Mikro-Spritzgießwerkzeuge besteht darin, dass die Bauteile 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 als Versuchswerkzeug sehr flexibel einsetzbar, bedingt aber andererseits für eine Vereinzelung der Mikroteile die nachträgliche Abtrennung der Substratplatte vom eigentlichen Mikroteil.

In dieses Werkzeug können maximal zwei Formeinsätze mit einer Stirnfläche von 66×26 mm² implementiert werden. Diese Formeinsätze tragen die eigentlichen Mikrokavitäten und können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden (LIGA, UV-LIGA, mikrozerspanende Bearbeitung, Silikonätzen, Laserstrukturierung etc.).

Um Mikrostrukturen mit Wanddicken unter 100µm detailgetreu mit guter Oberflächenqualität abzuformen, wurde angestrebt, Pulver mit mittleren Partikelgrößen deutlich unter 5µm 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. 5µm auf. Bei den Feedstocks der Fa. 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 eigene Feedstocks herzustellen. Deshalb erfolgten Versuche mit Feedstocks, die von der Fa. Metallico, Thale, angesetzt und zur Verfügung gestellt wurden. Hierbei handelt es sich um ein System auf Polyamid-Basis und verschiedenen Zusätzen, bei dem der Entbinderungsprozess mit Hilfe eines organischen Lösungsmittel durchgeführt wird. Als Pulver kamen Carbonyl-Eisen sowie auslagerungshärtbarer Stahl 17-4PH zum Einsatz.

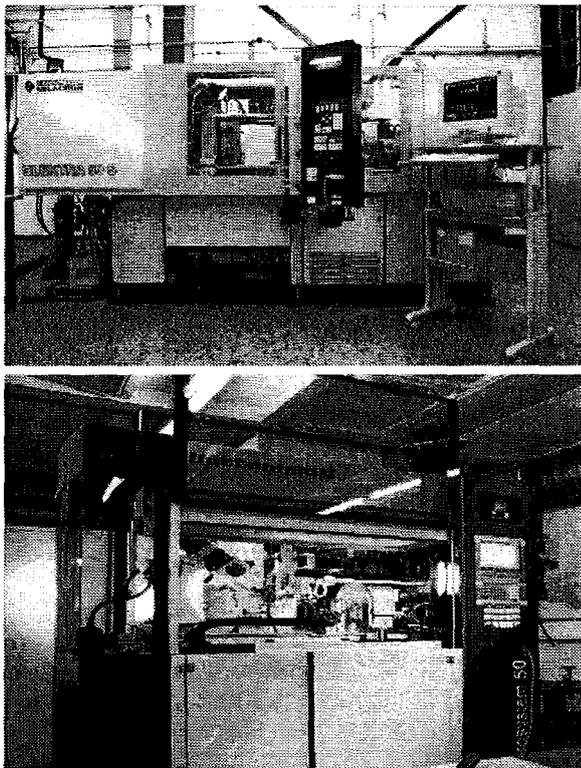


Abb. 1, 2: Spritzgießmaschine Ferromatik Elektra 50 mit Sonderausstattung für das Pulverspritzgießen und Mikro-Spritzgießmaschine Battenfeld Microsystem 50.

Tab. 1: Zusammenstellung der verwendeten Feedstocks.

Binder	Pulver	D ₅₀ [µm]
POM	Carbonyl-Fe	4,5
POM	316L	5
POM	17-4PH	ca. 5
POM	Al ₂ O ₃	0,6
POM	ZrO ₂	0,35
POM	Al ₂ O ₃ / ZrO ₂	0,35-0,6
mod. PA	Carbonyl-Fe	4,5
mod. PA	17-4PH	2,5

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 (Beitrag GKSS [10]) konnten zwar die mittleren Partikeldurchmesser auf unter 5µm reduziert werden, 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 [11, 12] und die eigentlichen Mikrobauteile, einteilen. Da letztere in [6] ausführlich dargestellt 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 mm und einer Dicke von 1 mm, die zu Verschleißkörpern weiterverarbeitet wurden. Zum anderen wurden rechteckförmige Probekörper mit den Sollmaßen spritzgegossen, die für die mechanische und thermische Charakterisierung zur Verfügung gestellt wurden. In der Regel geschah das Spritzgießen unter Anwendung der bereits erwähnten Substratplatten-Technik. Es wurden aber auch Versuche durchgeführt, bei denen die Einspritzung durch einen zentralen Punktanguss an der Probenrückseite möglich war. Zunächst gab es bei diesen Experimenten Probleme mit der Formfüllung und Einfallstellen. Durch Einsatz eines speziell für Kreisscheiben-Probekörper konzipierten Werkzeugdesigns auf der neuen Mikro-Spritzgießmaschine konnten diese Probleme behoben werden.

An gesinterten Probekörpern und Mikrostrukturen wurden folgende Eigenschaften gemessen:

Tab. 2: Eigenschaften von gesinterten Probekörpern, hergestellt durch MicroPIM.

	% theor. Dichte	Korngröße	Oberflächenrauheit R _a	Schrumpf
Al ₂ O ₃	97	3±1,5	2,5±0,5	16±0,4
ZrO ₂	99	1,5±0,5	1,0±0,1	22±0,3
Fe	96	40±30	4,5±1	18±0,3
17-4PH	97	23±5	5,7±1	18±0,4

Tab. 3: Eigenschaften von durch MicroPIM bisher hergestellten Mikrostrukturen (aspect ratio= Verhältnis Strukturhöhe-zu-Wanddicke).

	min. Strukturdetails	min. Wandstärke	aspect ratio
Al ₂ O ₃	10	50	14
ZrO ₂	10	50	14
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	50	14
Fe	50	50	10
17-4PH	50	50	10

Die durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse wurden bereits auf verschiedenen Tagungen und Messen dem Fachpublikum vorgestellt und stießen dabei auf ein breites Interesse [2,3,7,8].

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 Bünden etc. berechnet werden können, zur Konzeptfindung für das Spritzgießwerkzeug und Vorbestimmung des Prozessfensters für die Spritzparameter durchgesetzt.

Für Simulationsrechnungen stehen am IMF III die Softwarepakete ABAQUS und MOLDFLOW zur Verfügung. Ersteres wird zur Generierung eines FEM-Netzwerkes und zur thermischen Werkzeugauslegung eingesetzt, während das zweite zur rheologischen und thermomechanischen Berechnung primär des Spritzgießprozesses dient. Da es sich um kommerziell erhältliche Software handelt, sind die Rechenroutinen und insbesondere die Prozessmodelle in MOLDFLOW auf das

Spritzgießen makroskopischer Formteile mit einphasigen, thermoplastischen Kunststoffen ausgelegt. Es war daher zu klären, mit welcher Zuverlässigkeit Vorhersagen für mikrostrukturierte Formteile, die mit Pulver/Bindergemischen 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 unterdosierten Schussgewichten eingespritzt, um den qualitativen Verlauf der Formfüllung zu ermitteln (Abb. 3). Die Versuche wurden mit Carbonyleisen-Feedstock (Catamold F) bzw. Aluminium-Feedstock (Catamold AO-F) durchgeführt [9].

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

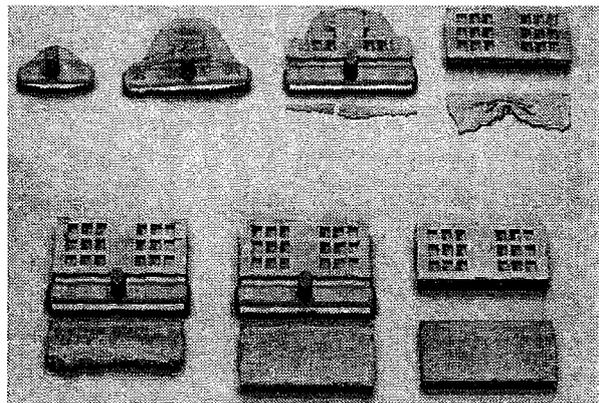


Abb. 3: Füllstudie an einem Testformeinsatz; verwendetes Material: Carbonyleisen-Feedstock.

Beispielhaft zeigt Abbildung 4 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. 5).

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 das Experiment 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 diese Ergebnisse als nicht zufriedenstellend einzustufen und wären unter Rückgriff auf Erfahrungswissen einfacher zu erhalten gewesen. Die Ursachen für dieses Resultat können primär in der kommerziellen Software, die mikrospezifische und pulvertechnologische Gesichtspunkte kaum berücksichtigt, vermutet werden.

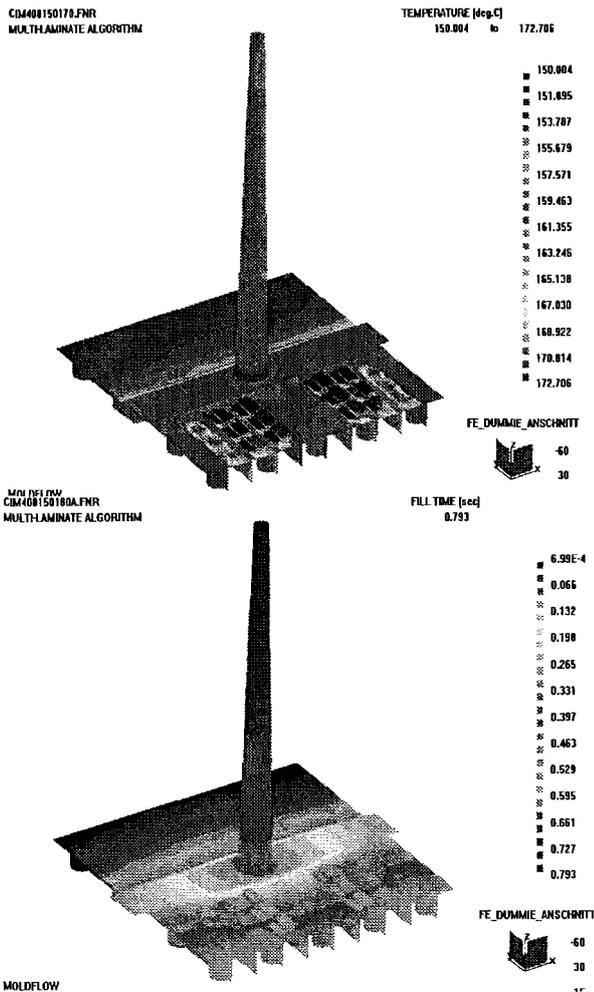


Abb. 4, 5: Simulation der Fließfronttemperatur (oben) und des Fließfrontverlaufes in Abhängigkeit der Einspritzzeit (unten).

Aus der qualitativen Beschreibung des Formfüllvorgangs lassen sich jedoch brauchbare Ergebnisse beispielsweise zur Lage eines geeigneten Anspritzpunktes oder zur Minimierung von Bindenähten gewinnen. Es wurden daher Simulationsrechnungen zum Spritzgießen der Mikrodeemonstratoren auf Substratplatte durchgeführt. Als Beispiele zeigen die Abb. 6,7 ein FEM-Netzwerk für ein Zahnrad-Mikroformeinsatz sowie eine Moldflow-Simulation zur Ermittlung der einzelnen Stadien bei der Formfüllung des Spritzgussteiles.

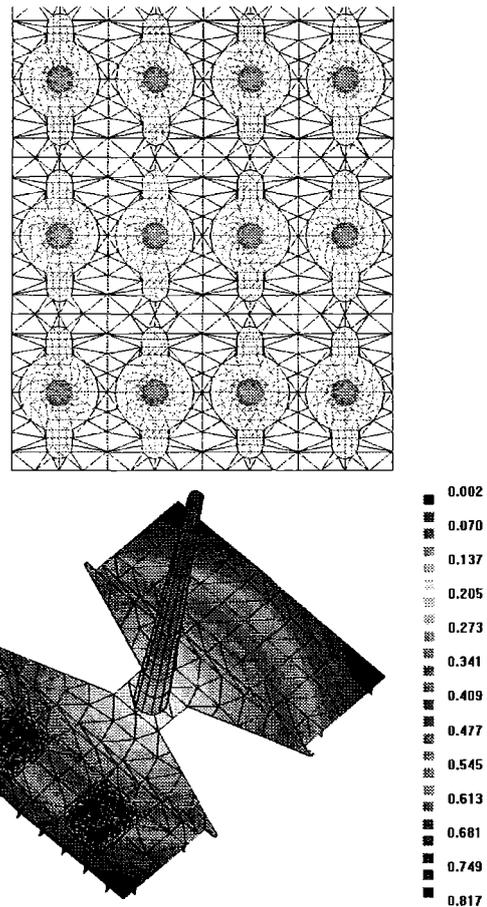


Abb. 6, 7: FEM-Netzwerk eines Formeinsatzes für MicroPIM zum Pulverspritzgießen von 3x4 Mikroformen mit Zahnradkavitäten; Füllzeitberechnung (in Sekunden) für eine spritzgegossene Substratplatte mit den 12 Mikroformen (unten links).

6. Ausblick

Es konnte experimentell und durch die Simulation gezeigt werden, dass mikrostrukturierte Bauteile durch Pulverspritzgießen aus Metall und Keramik hergestellt werden können. Dies gilt nicht zuletzt hinsichtlich der erzielten Ausformungsqualität, der Prozessführung und der verfügbaren Materialpalette auch für verschleißbeanspruchte Mikroteile. Dabei darf nicht übersehen werden, dass z.T. noch erheblicher Entwicklungsbedarf bei der Applikation sehr feiner Metallpulver und der Erstellung optimierter Simulationstools für das Mikro-Pulverspritzgießen besteht, der durch die Bearbeitung des Projektes erkannt und konkretisiert wurde. Bei letzterem sind insbesondere zusätzliche Modelle zum Material- und Bauteilverhalten während dem Pulverspritzgießen unter Berücksichtigung der Vorgänge im Mikrometerbereich und die besonderen rheologischen Eigenschaften hochgefüllter Kunststoffe in Mikrodimensionen wissenschaftlich zu untersuchen und in entsprechende, offene oder neue Simulationstools zu implementieren.

Danksagung

Wir danken den Firmen Männer GmbH, Metallico GmbH, Schunk GmbH und Friatec AG für ihre wertvolle Unterstützung sowie allen beteiligten Mitarbeitern, insbesondere den Herren P. Holzer, H. Johann, K. Plewa und H. Walter für ihr kollegiales Engagement.

Literatur

- [1] Nöker, F.: „Bauteile mit Mikrostrukturen für die Medizintechnik“; Tagungsunterlagen des FAKUMA Fachsymposiums (1999).
- [2] Ruprecht, R.; et al.: „Fertigungstechnologien für Mikrokomponenten aus Kunststoff, Metall und Keramik“; Tagungsunterlagen des FAKUMA Fachsymposiums (1999).
- [3] Piotter, V.; et al.: „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/F (1999), pp. 456-463.
- [4] Michaeli, W.; Ziegmann, C.: „Mikrosysteme aus dem Spritzgießwerkzeug“; F&M Feinwerktechnik, Jahrgang 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] Gietzelt, T.; et al.: „Herstellung verschleißbeständiger Mikrobauteile durch Mikro-Pulverspritzgießen“, dieser Tagungsband.
- [7] Piotter, V.; et al.: „Development of Micro Powder Injection Molding“, Proceedings of PIM 2000 International Conference, Penn State College/USA (2000).
- [8] Piotter, V.; et al.: „Micro Injection Molding of Components for Microsystems“, Proceedings of 1st euspem Topical Conference, Copenhagen (2000), pp. 182-189.
- [9] Eck, J.; Piotter, V.; Benzler, T.; Schlüter, D.: „Simulation und experimentelle Versuche beim Pulverspritzgießen von Mikrostrukturen“; Forschungszentrum Karlsruhe, Interner Bericht (1999).
- [10] Gerling, R.; Schimansky, F.-P.: „Abtrennen sehr feiner Pulverfraktionen durch Windsichten“; dieser Tagungsband.
- [11] Leiste, H.; Rohde, M.; Schneider, J.; Fett, T.: „Dünnschichtherstellung und Charakterisierung von Materialien für verschleißbeanspruchte Mikrobauteile“; dieser Tagungsband.
- [12] Dieter, S.; et al.: „Textur- und Eigenspannungsanalysen an Verschleißschutzschichten und Mikrozahlrädern“; dieser Tagungsband.

Herstellung endformnaher Mikrobauerteile durch superplastische Umformung von metallischem Massivglas

Michael-Peter Macht, Thomas Zumkley, Michael Seidel, Shinsuke Suzuki, Stefan Mechler
Hahn-Meitner-Institut Berlin / Abteilung Werkstoffe

Zusammenfassung

Das metallische Massivglas $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ (V4) ist aufgrund seiner guten Festigkeitseigenschaften und seiner glatten Oberfläche ein geeignetes Material für mechanisch beanspruchte Mikrobauerteile. Die große Stabilität dieses Glases gegen Kristallisation erlaubt die endformnahe Herstellung von Mikrobauerteilen durch superplastische Formgebung unter geringen Drucken bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs. Durch Pressen des V4 Glases mit einem Druck von 5 MPa bei 653 K werden Verformungsgrade von $\epsilon = 5$ erreicht. Die Präzision der Formgebung und die Feinheit der Strukturen die hergestellt werden können, wurde durch abformen tiefgeätzter Si-Strukturen bestimmt. Mit Hilfe von nach dem UV-LIGA Verfahren hergestellten NiCo-Pressformen konnten Mikrobauerteile aus V4-Glas von 500 μm Dicke, mit Details von weniger als 50 μm Größe mit hoher Präzision und Oberflächengüte hergestellt werden.

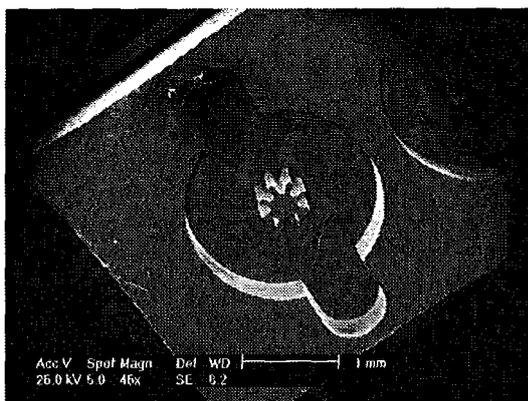
1. Einleitung

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. Da Gläser „eingefrorene Schmelzen“ sind, also keinen Dichtesprung beim Übergang flüssig-fest 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

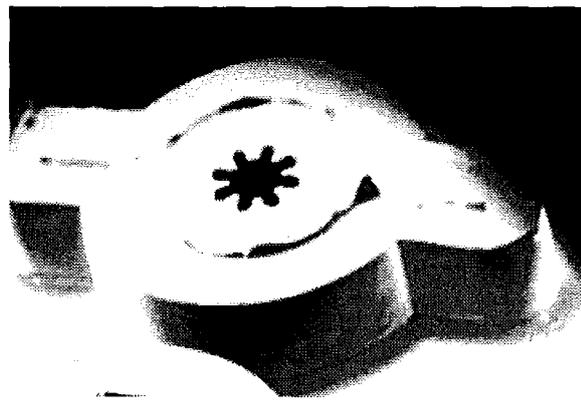
des Glasübergangs [1-4]. Bei diesen Temperaturen haben die Gläser allerdings die Tendenz, vom metastabilen Glaszustand in den stabilen kristallinen Zustand überzugehen und dabei ihre vorteilhaften Eigenschaften zu verlieren. Bei manchen Massivgläsern ist dieser Übergang allerdings so stark verzögert, dass genügend Zeit für den Umformprozess bleibt.

2. Metallische Massivgläser

Die Eignung von ZrCuNiAl-, LaAlNi-, PdCuNiP-Gläser zum superplastischen Umformen ist be-



a



b

Abb. 1: REM Aufnahme einer UV LIGA-Form (a) und des darin gepressten V4-Massivglasteiles (b) (653 K, 5 MPa). Das gepresste Bauteil ist eine erhabene Prägung von 500 μm Dicke auf der Oberfläche der V4-Massivglasplatte von 1-2 mm Dicke („Feedstockplatte“), die gegen die Form gepresst wurde. Der äußere Durchmesser des innenverzahnten Loches in der Mitte des Bauteils beträgt 500 μm , der geringste Abstand der Zähne weniger als 50 μm . Das Bauteil weist Unregelmäßigkeiten auf der Oberseite auf (5 bis 50 μm groß), die exakte Abbildungen von Fehlern der Form sind.

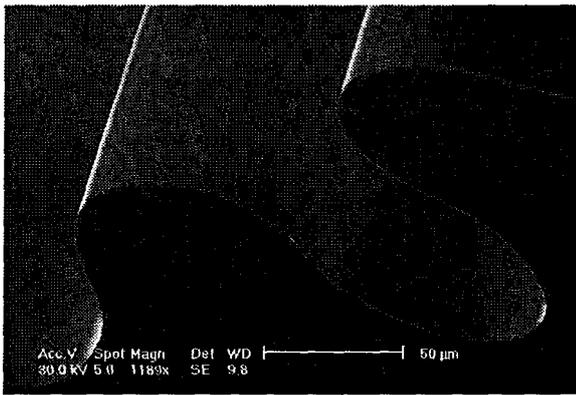


Abb. 2: REM Detailaufnahme der Zähne im Presse teil aus Abb. 1(b). Die scharfen Kanten und die glatte Oberfläche demonstrieren die hohe Präzision der Abformung.

reits nachgewiesen, und es wurden auch bereits Prototypen von Bauteilen daraus hergestellt [5, 6, 7], eine Optimierung von Pressprozess, Pressform und Eigenschaften ist aber bisher noch nicht durchgeführt worden.

Das Massivglas $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ gehört zu den stabilsten Gläsern überhaupt [2]. Über mechanische Eigenschaften, Glasbildungsfähigkeit und Kristallisationsverhalten, Diffusionsverhalten, und Viskosität der ZrTiCuNiBe-Gläser liegen umfangreiche Erkenntnisse vor [2, 8-12].

3. Fließpressen von Mikrostrukturen

Das V4-Glas lässt sich zwischen 635 K und 660 K 8 h und 0,5 h lang gut superplastisch umformen, ohne dabei seine vorteilhaften Eigenschaften zu verlieren [13, 14]. Dabei werden bereits bei Pressdrücken von nur 5 MPa Verformungsgrade von $\epsilon = 5$ erreicht [13, 14]. Beim Abformen von Mikrostrukturen begrenzt allerdings die Verlangsamung der Verformung durch mikrostrukturelle Veränderungen im Glas und durch Reibung zwischen Glas und Pressform die Größe der Strukturen die noch abformbar sind [13, 14]. Bisher konnten Strukturen von $< 100 \mu m$ Ausdehnung mit einem Aspektverhältnis von 1 präzise abgeformt werden [13, 14]. Allerdings werden auch noch feinere Details größerer Strukturen genau abgebildet, wie z.B. Zähne von Zahnrädern von $200 \mu m$ \varnothing und $100 \mu m$ Dicke [13, 14]. (Die tiefgeätzten Si Formen hierfür wurden uns dankenswerter Weise von Herrn A. Menz, Firma Protron Mikrotechnik, Bremen zur Verfügung gestellt.)

4. Formeinsätze für das Fließpressen

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 Bau-

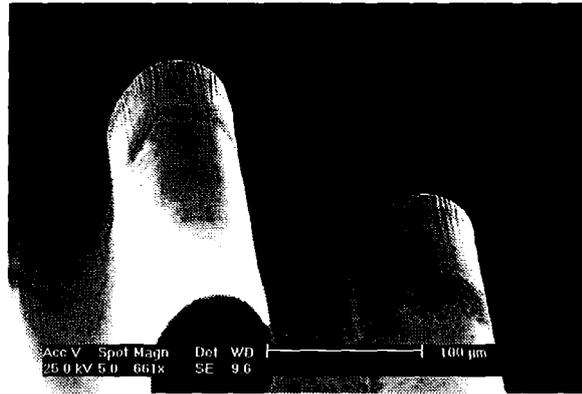


Abb. 3: REM Aufnahme von Details (Verzahnung) des V4-Preßlings aus Abb. 2. Die streifenförmigen Unebenheiten auf der einen Seite der Zähne sind ein genauer Abdruck von Fehlern der Pressform im Sub- μm Bereich.

teils sein. Formabweichungen, wie z.B. die Abrundung des Bodens von tiefgeätzten Si-Formen [13, 14] sind nicht akzeptabel. Die Formabweichungen durch produktionsbedingte Unterschneidungen, die in der Regel bei tiefgeätzten Si-Strukturen auftreten, waren bei den zur Verfügung stehenden Si-Test Formen mit ca. 4 % der Tiefe noch zu groß.

Verbesserungen hinsichtlich der Präzision versprechen nach dem LIGA Verfahren hergestellte Mikroformen aus Ni oder Ni15Co. Für die vorliegenden Pressversuche wurden Ni15Co UV-Liga Formen der Fa. MIMOTEC [15] verwendet (diese Formen stellte uns Dr. T. Gietzelt, FZK, Karlsruhe zur Verfügung). Die Dimension solcher Formen kann einige mm in lateraler Ausdehnung mit Tiefen bis zu 2mm betragen. Die hier verwendeten Formen wiesen noch einige Produktionsfehler auf, die aber ohne Bedeutung für die Abformtests waren.

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. Obwohl die Festigkeit der UV-Liga Formen unter Prozessbedingungen bis zu 30% abnimmt, bleibt die Pressform ausreichend stabil und behält ihre Form.

Ebenso wie bei den Siliziumformen ist es auch bei den UV-Liga Formen nicht einfach die gepressten V4-Mikroteile aus der Form zu lösen. Formmaterial und Glas verschweißen zwar nicht miteinander, aber während der Abkühlung nach dem Pressprozess schrumpfen Form und Pressling aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von V4-Glas und Ni15Co aufeinander auf. Die Presslinge lassen sich aber ohne Beschädigung von der Form trennen, indem diese in

50 °C warmer, 65 %-iger HNO₃ aufgelöst wird. Die exzellente chemischen Widerstandsfähigkeit des V4 Glases bewirkt, dass dabei kein messbarer Angriff des Lösungsmittels auf das Glas erfolgt.

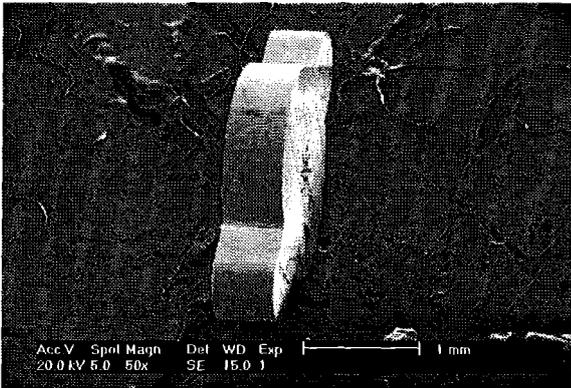


Abb. 4: Vereinzelt Mikrobauerteil aus V4-Massivglas. Das Teil ist 3.5 mm lang, 2 mm breit und 500 µm dick.

5. Fließpressen von Demonstratorbauteilen

Abb. 1 zeigt rasterelektronische Aufnahmen einer UV-LIGA Form (a) und des zugehörigen 500 µm dicken V4-Mikroteiles (b). Dieses Pressteil wurde bei 653 K mit einem Druck von 5 MPa geformt. Abb. 2 und Abb. 3 verdeutlichen die hervorragende Präzision des Abformverfahrens. Die Ränder des innenverzahnten Loches im Zentrum des Mikroteiles sind exakt abgeformt, die Kanten sind scharf und die Oberfläche der Zähne sind glatt (Abb. 2). Die Oberflächenrauigkeit der V4-Preßteile ergibt sich im wesentlichen aus der Oberflächenqualität der Pressform, da Oberflächenfehler im sub-µm Bereich noch abgeformt werden (siehe Abb. 3). Bei Verwendung entsprechend glatter Pressformen wurden Oberflächenrauigkeiten von $R_a \sim 10$ nm erreicht.

Nach dem Pressvorgang werden die Mikrobauerteile vereinzelt, indem die „Feedstock“-Platte (siehe Abb. 1(b)) abgeschliffen wird. Abb. 4 zeigt ein derart vereinzelt Mikrobauerteil.

6. Resümee und Ausblick

Die vorliegenden Laborversuche zeigen, dass sich die superplastische Formgebung des metallischen Massivglases V4 als neuartiges Verfahren gut zur Herstellung von hochpräzisen Mikrobauerteilen eignet. Das Fließpressen von Metallglas ist einfach und auch gut für kleine und Kleinstserien zu verwenden. Allerdings besteht noch Entwicklungsbedarf für geeignete und kostengünstige Pressformen. Die bisher vorliegenden Erkenntnisse zur Festigkeit, zum Korrosionsverhalten und zum Reibverschleiß lassen erkennen, dass das

V4 Glas die Ansprüche für den Einsatz in Mikromaschinen erfüllen sollte.

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] Inoue, A.; Zhang, T.; Takeuchi, A.: Proceedings of the Intern. Conference and Exhibition Micro Materials (MicroMat '97); Ed. Michel, B.; Winkler, T.: ddp Goldenbogen, Dresden (1997), pp. 103-108, ISBN 3-932434-05-6.
- [6] Nishiyama, N.; Inoue, A.: Mater. Trans. JIM. 40, 64-71 (1999).
- [7] Masumoto, T.; Inoue T.; Nishiyama, A.; Shibata, N.: „Forming Process of Amorphous Alloy Material“; (1994), US-Patent 5 324 368;
- [8] Macht, M.-P.; Wei, Q.; Wanderka, N.; Sieber, I.; Deyneka, N.: Mater. Sci. Forum, 343-346 (2000), pp. 173-178.
- [9] Wanderka, N.; Macht, M.-P.; Seidel, M.; Mechler, S.; Ståhl, K.; Jiang, J. Z.: Appl. Phys. Lett. 77 (2000), pp. 3935-3937.
- [10] Macht, M.-P.; Mechler, S.; Müller, M.; Wanderka, N.: erscheint in Mater. Sci. Forum.
- [11] Zumkley, T.; Naundorf, V.; Macht, M.-P.: Z. Metallkunde, 91 (2000), pp. 901-908.
- [12] Busch, R.; Bakke, E.; Johnson, W. L.: Acta Mater. 46 (1998), p. 4725.
- [13] Zumkley, Th.; Suzuki, S.; Seidel, M.; Mechler, S.; Macht, M.-P.: erscheint in Mater. Sci. Forum.
- [14] Macht, M.-P.; Seidel, M.; Suzuki, S.; Mechler, in K.-H. Zum Gahr (Ed.) „Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile“; FZKA 6528, Forschungszentrums Karlsruhe (2000), S.69-74.
- [15] Lorenz, H.; Despond, M.; Fahrni, N.; Brugger, J.; Renaud, P.; Vettiger, P.: Sensors and Actuators (1998), pp. 33-39; MIMOTECTM Process Patent Number FR 96 16130 (1996) and EP 97122259.1 (1997).

Dünnschichtherstellung und Charakterisierung von Materialien für verschleißbeanspruchte Mikrobauteile

H. Leiste¹⁾, M. Rohde¹⁾, J. Schneider¹⁾, T. Fett²⁾

¹⁾ Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I

²⁾ Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung II

Zusammenfassung

Die mechanischen, thermischen und tribologischen Eigenschaften von Werkstoffen, die für die Entwicklung und den Aufbau einer Mikrozahlringpumpe benötigt werden, wurden untersucht. Darüber hinaus wurden Schichtsysteme ausgewählt, die den Verschleiß und die Reibung an besonders belasteten Zonen des Systems reduzieren sollen.

1. Einleitung

Mikrobauteile weisen im Vergleich zu makroskopischen Komponenten ein deutlich größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf. Die Funktionsfähigkeit und die Lebensdauer eines Mikrosystems mit beweglichen Komponenten wie Mikromotoren, Mikroturbinen und Mikrozahlradpumpen wird daher sehr stark von den tribologischen Wechselwirkungen an den relativ zueinander bewegten Festkörperoberflächen beeinflusst. Neben den tribologischen Eigenschaften sind für die Materialauswahl und das Design solcher Mikrokomponenten im Hinblick auf ihre Zuverlässigkeit im Dauerbetrieb auch thermische und mechanische Kenngrößen von Bedeutung.

Zielsetzung der hier vorgestellten Forschungsarbeiten innerhalb des Teilprojektes MALVE B war die Herstellung und Charakterisierung von dünnen Schichten, die das Reibungs- und Verschleißverhalten von hochbeanspruchten Tribokontakten in beweglichen Mikrosystemen optimieren sollen. Darüber hinaus lag ein Arbeitsschwerpunkt auf der Charakterisierung der mechanischen, thermophysikalischen und tribologischen Eigenschaften von Probekörpern aus pulverspritzgegossenen keramischen Materialien und aus metallischem Glas.

2. Versuchsmaterialien

2.1 PVD-Schichtsysteme

Zur Erhöhung der Lebensdauer und zur Reduktion des Verschleißes bei gleichzeitiger Verbesserung des Reibungsverhaltens wurden mittels PVD (Physical Vapour Deposition) harte und verschleißbeständige Schutzschichten auf Stahlsubstrate (X5CrNiCuNb16-4) aufgebracht. Hierzu wurde eine kommerzielle Beschichtungsanlage (Hauzer HTC 625) verwendet (Abb. 1) und unter-

schiedliche Schichten und Schichtkonzepte realisiert [1, 2]. Mittels reaktivem und nichtreaktivem Magnetronspütern wurden Einlagenschichten aus C, TiN, TiCN, TiAlN sowie Viellagenschichten auf Basis von TiC/TiN und TiN/TiAlN abgeschieden.

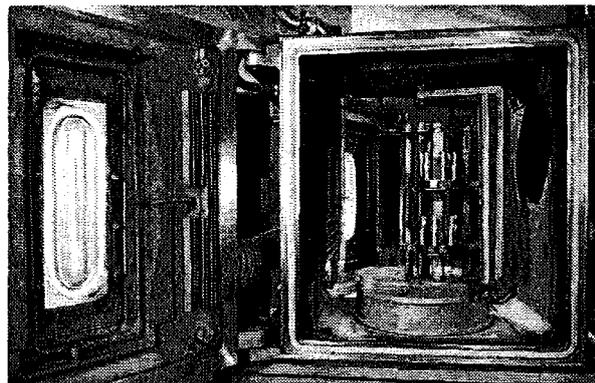


Abb. 1: Bild der verwendeten PVD-Beschichtungsanlage, Typ Hauzer HTC625.

Dünnschichtherstellung

Zur Erzielung einer guten Schichthaftung ist es erforderlich, die Substrate vor der Beschichtung in zwei Schritten zu reinigen. Der erste Reinigungsschritt ist eine Vorreinigung im Ultraschallbad mit Lösungsmittel, der zweite erfolgt in der Vakuumkammer mittels Plasmaätzen zu Beginn der Beschichtung. Restliche Verunreinigungen werden hierbei durch Ionenbeschuss abgetragen und die Oberfläche aktiviert. Ein minimaler Abtrag von 10 nm ist unbedingt erforderlich, jedoch werden meist ca. 50 - 100 nm von der Oberfläche abgetragen. Der Beschuss mit Ar⁺-Ionen führt zu einer Temperaturerhöhung, die zu einer thermischen Überlastung von Mikrostrukturen führen kann. Zur Simulation der thermischen Belastung einer Zahnringpumpenwelle wurde mit einem Thermoelement (\varnothing 1,5 mm) die Temperatur 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 $> 500^{\circ}\text{C}$ erreicht wird, obwohl der Arc-Strom mit 70 A an der Untergrenze eines stabilen Prozesses lag und nur eine elektrische Substratvorspannung (Biasspannung) von 100 V eingestellt wurde, bei der nahezu kein Ätzabtrag stattfindet. Die für einen Ätzabtrag erforderliche Biasspannung > 500 V führt zu einem weiteren Temperaturanstieg, da Mikrostrukturen aufgrund ihres hohen Oberflächen/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 der unbalanced Spule während des Ätzvorgangs wurde ein Prozessfenster gefunden, das es ermöglicht, die Temperaturbelastung der Substrate unter 400°C bei einer Ätzrate von 2,5 nm/min für Cr als Vergleichsmaterial einzustellen (Abb. 2).

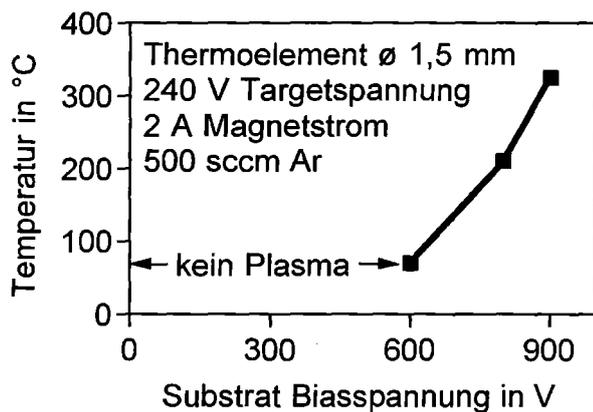


Abb. 2: Temperatur eines Thermoelements ($\varnothing 1,5$ mm) als Funktion der Biasspannung während des Ätzprozesses (Glimmentladung).

Mit dieser Vorbehandlung wurden Schichten in einer Dicke von ca. $3 \mu\text{m}$ 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 ($400 \times 120 \text{ mm}^2$) um zwei Achsen gedreht. Die Abscheidung von Viellagenschichten erfolgte entweder durch den Wechsel der Gaszusammensetzung wie im Falle von TiC/TiN-Schichten oder durch das Verfahren der Substrate vom Ti-Target zum TiAl-Target bei gleichzeitiger Anpassung des Reaktivgasflusses wie im Falle der TiN/TiAlN-Schichten.

Aufbau und Eigenschaften der PVD-Schichtsysteme

Bei einem Gasdruck von 0,4 Pa wurden Schichten in einer Dicke von $3 \mu\text{m}$ auf Stahl abgeschieden und bezüglich ihres Aufbaus und der Eigenschaften hin charakterisiert. Es zeigt sich in Röntgenbeugungsuntersuchungen, dass die C-Schicht unter den verwendeten Bedingungen amorph, die metallischen Hartstoffe im kristallinen Zustand abgeschieden werden.

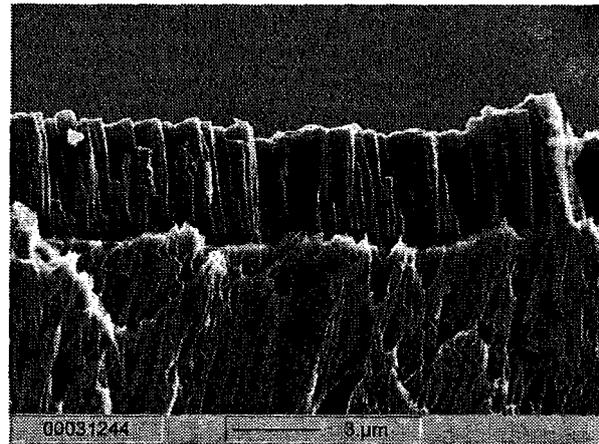


Abb. 3: REM-Aufnahme der Bruchgefüge einer TiN-Schicht auf Stahl.

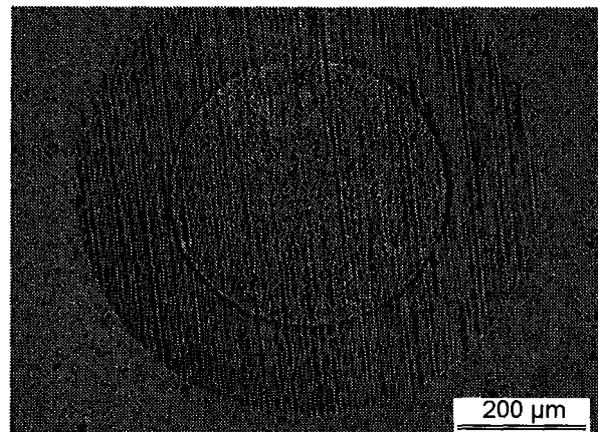


Abb. 4: Calottenschliff zur Dickebestimmung einer TiN-Schicht.

Im Bruchgefüge (Abb. 3) ist der stengelförmige Charakter des Schichtaufbaus einer TiN-Schicht gezeigt, der bei metallischen Hartstoffen sehr häufig auftritt. Die Schichten wurden bezüglich ihrer Dicke mittels Calotest (Abb. 4), der Härte mittels Vickers-Indentor (Abb. 5) und der kritischen Last des Versagens mittels Scratch-Test (Abb. 6) als Haftungsmerkmal charakterisiert. Die kritische Last des Versagens wurde zu 20 - 50 N abhängig vom Schichtmaterial bestimmt (C-, TiN/TiAlN, TiN/TiC-Schichten: ca. 30 N; TiCN-Schicht: ca. 40 N; TiN-Schicht: ca. 50 N) und ist damit niedriger, als bei Verwendung des Arc-Ätzverfahrens bei Makroba-

teilen (50-80 N). Die gemessene Verbundhärte auf Stahl lag mit 800 - 1500 HV_{0,05} deutlich niedriger als die Schichthärte. Dies war einerseits auf die geringe Schichtdicke bei der verwendeten Prüflast von 0,5 N und andererseits auf die geringe Härte des Stahls zurückzuführen.

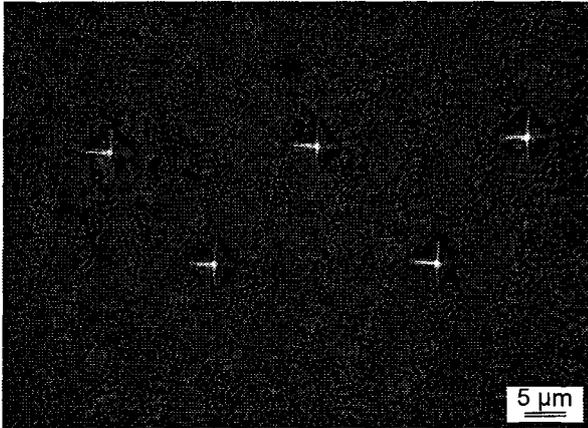


Abb. 5: Vickers-Härteeindrücke in TiN-Schicht.

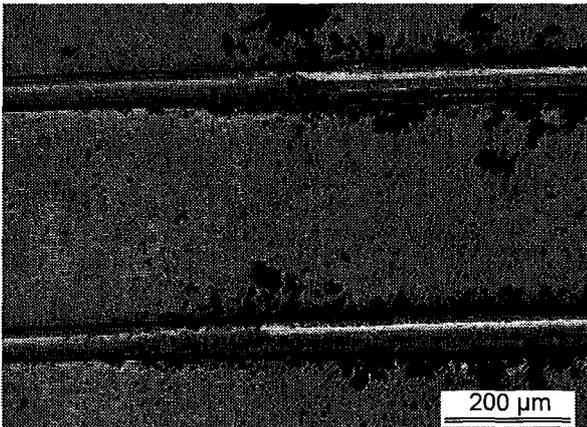


Abb. 6: Scratch-Test zur Bestimmung der kritischen Last des Versagens einer TiN-Schicht.

2.2 Pulverspritzgegossene Keramiken und metallisches Massivglas

Die für die mechanischen, thermophysikalischen und tribologischen Untersuchungen notwendigen keramische Probekörper aus Al₂O₃ (AOF), Al₂O₃ + 19 Vol.-% ZrO₂ (ZTA) und ZrO₂ (TZP) wurde mittels Mikropulverspritzguss am Institut für Materialforschung III (IMF III) des Forschungszentrums Karlsruhe hergestellt. Für die Untersuchungen zur Charakterisierung des mechanischen und thermophysikalischen Verhaltens standen neben gesinterten Probekörpern zusätzlich ungesinterte Grünlinge sowie entbinderte Braunlinge zur Verfügung. Bei den tribologischen Untersuchungen wurde neben den am IMF III hergestellten keramischen Probekörpern zusätzlich eine kommerzielle

Al₂O₃-Keramik (F99.9, Fa. Friatec) in die Untersuchungen einbezogen.

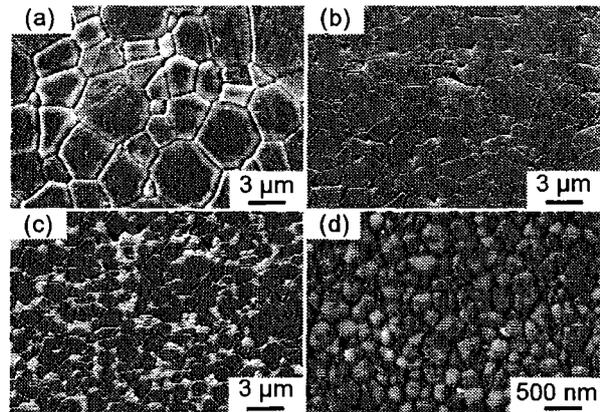


Abb. 7: REM-Gefügebildungen (a) der kommerziellen Al₂O₃-Referenzkeramik F99.9 sowie der mikrospritzgegossenen Keramiken (b) AOF (Al₂O₃), (c) ZTA (Al₂O₃ + ZrO₂) und (d) TZP (ZrO₂).

Abb. 7 zeigt rasterelektronenmikroskopische Gefügebildungen der kommerziellen Al₂O₃-Referenzkeramik F99.9 sowie der am IMF III hergestellten Al₂O₃-Keramik (AOF), Al₂O₃-ZrO₂-Mischkeramik (ZTA) sowie ZrO₂-Keramik (TZP).

Tab. 1: Vickershärte und Elastizitätsmodul der keramischen Versuchsmaterialien.

	Härte HV _{0,05}	E-Modul GPa
F99.9 (Al ₂ O ₃)	2551±142	434±12
AOF (Al ₂ O ₃)	2183±92	393±17
ZTA (Al ₂ O ₃ -ZrO ₂)	1721±137	353±25
TZP (ZrO ₂)	1707±36	273±5

Die mittlere Korngröße der spritzgegossenen Keramiken lag mit 1 bis 2 μm (AOF, ZTA) bzw. < 0,5 μm (TZP) deutlich niedriger als die der Referenzkeramik F99.9 mit 3 bis 4 μm. Die höchsten Werte für Härte und Elastizitätsmodul zeigte die Al₂O₃-Keramik F99.9 mit etwa 2550 HV_{0,05} bzw. 434 GPa (Tab. 1). Die niedrigeren Werte der spritzgegossenen Keramik AOF (2183 HV_{0,05} und 393 GPa) konnten auf die nach dem Sintern verbliebene Restporosität zurückgeführt werden (Abb. 7). Die spritzgegossene ZrO₂-Keramik TZP zeigte die geringsten Werte für Härte und E-Modul.

Darüber hinaus wurden Probekörper aus dem metallischen Glas Zr_{48,6}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni₁₀Be_{27,5} untersucht, die am Hahn-Meitner-Institut in Berlin durch Fließpressen hergestellt wurden.

3. Mechanische Eigenschaften

3.1 Biegebruchverhalten

Zur mechanischen Charakterisierung der keramischen Werkstoffe und zur Abschätzung der Lebensdauer der Mikropumpe sind Festigkeits- und Lebensdauerermessungen erforderlich. Das Festigkeitsverhalten der in MALVE B untersuchten Keramiken auf Basis von Al_2O_3 und ZrO_2 ist grundsätzlich bekannt. Bei den Messungen an AOF, ZTA und TZP stand deshalb die Qualitätskontrolle und der Vergleich mit dem „Stand der Technik“ im Vordergrund. Bei metallischen Gläsern ist bezüglich der Festigkeit nur wenig bekannt. Die eigenen Messungen haben deshalb auch grundsätzliche Bedeutung.

Mit Proben der Abmessung $2 \times 5 \times 18 \text{ mm}^3$ wurden Festigkeitsmessungen an den drei gesinterten Keramiken durchgeführt sowie mit Proben der Abmessungen $2 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$ und $2 \times 5 \times 40 \text{ mm}^3$ die Biegefestigkeit des metallischen Glases im Dreipunkt-Biegeversuch bestimmt. Die dabei erhaltenen Messergebnisse sind in Abb. 8 in Weibullauftragung dargestellt. Die zugehörigen, durch

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

(F = Ausfallwahrscheinlichkeit) definierten Weibullparameter σ_0 und m (siehe z.B. [3]) wurden mit der Maximum-Likelihood-Methode [4] bestimmt und sind in Tabelle 2 zusammen mit den 90%-Konfidenzintervallen angegeben. Gegenüber den Keramiken zeigt das metallische Glas eine extrem hohe Festigkeit bei sehr geringer Streuung, d.h. einen sehr hohen Weibullexponenten m.

Tab. 2: Weibullparameter und 90%-Konfidenzintervalle für die in Abb. 8 angegebenen Festigkeitsverteilungen.

	σ_0 (MPa)	m
AOF (Al_2O_3)	513 [496; 531]	13.7 [9.1; 17.6]
ZTA ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$)	646 [604; 692]	9.6 [5.3; 13.0]
TZP (ZrO_2)	917 [846; 996]	5.2 [3.6; 6.6]
metallisches Glas	3085 [3050; 3120]	46.4 [29,1; 60,8]

Neben den Festigkeitseigenschaften der gesinterten Keramiken sind auch die Festigkeiten der ungesinterten Materialien (Grünlinge) von Interesse, da zur Entformung und zum Handling der gespritzten Teile eine hinreichende Festigkeit erforderlich ist. Biegefestigkeitsmessungen wurden deshalb auch an den ungesinterten Materialien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 wiedergegeben. Die Praxis zeigte, dass mit den ge-

fundenen Festigkeiten die notwendigen Entformvorgänge problemlos durchführbar waren.

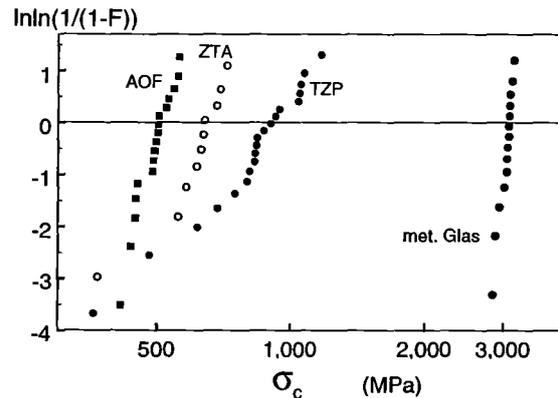


Abb. 8: Festigkeiten der gesinterten Keramiken (AOF, ZTA, TZP) sowie des metallischen Glases.

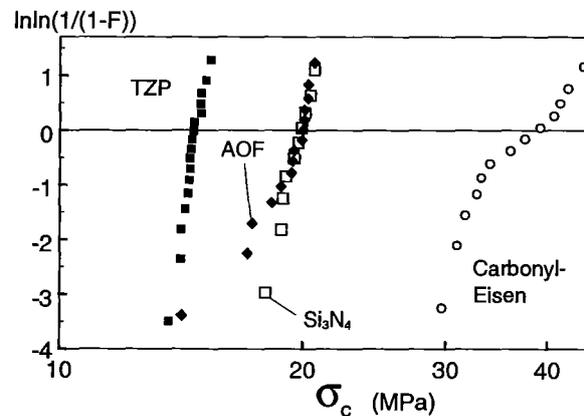


Abb. 9: Biegefestigkeitsmessungen an ungesinterten Materialien (Grünlinge).

3.2 Ermüdungsverhalten

Zur Bewertung der Lebensdauer der Bauteile sind die Ermüdungseigenschaften der eingesetzten Materialien erforderlich. Ziel der durchgeführten Ermüdungsversuche unter schwellerer Biegebeanspruchung war deshalb die Erstellung von Wöhlerkurven. Bei den Al_2O_3 - und ZrO_2 -Keramiken kann auf umfangreiche Literaturergebnisse [3] zurückgegriffen werden. Das gilt jedoch nicht für Ermüdungsversuche an metallischen Gläsern, für die in der Literatur noch keine Ergebnisse verfügbar sind.

Zur Abschätzung des Ermüdungsverhaltens der Al_2O_3 - und ZrO_2 -Keramiken wurden Ergebnisse aus [3] und [5] herangezogen. So sind in Abb. 10 Ermüdungsversuche an Al_2O_3 und zwei, nämlich MgO - und Y_2O_3 -modifizierten ZrO_2 -Keramiken für rein alternierende Belastung ($R = -1$) mit

$$R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} \quad (2)$$

dargestellt. Durch die Normierung der Spannungsschwingbreite $\Delta\sigma$

$$\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min} \quad (3)$$

auf die Festigkeiten (Ordinate) und die Auftragung von $(\Delta\sigma)^2 \times N_f$ (Abszisse) – anstelle der Lastwechsel bis zum Bruch N_f alleine – erreicht man eine nahezu einheitliche Abhängigkeit für die drei dargestellten Materialien. Für die theoretische Begründung dieser Auftragungsarten sei auf [3] verwiesen.

Der Einfluss des R-Verhältnisses auf die Lebensdauer ist in Abb. 11 für die MgO-dotierte ZrO₂-Keramik wiedergegeben. Die Ermittlung der Ermüdungskurve für reine Schwellbelastung ($R = 0$) erfolgt durch einfache Interpolation der Messdaten.

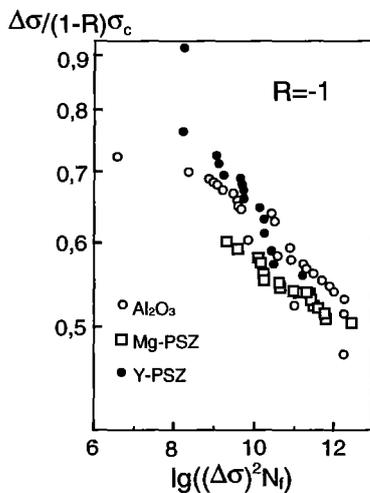


Abb. 10: Ermüdungsversuche an Aluminiumoxid und zwei ZrO₂-Keramiken bei alternierender Belastung [3, 5].

Ermüdungsmessungen an getempertem und ungetempertem metallischem Glas wurden im Biege-Schwellversuch durchgeführt. Die Proben wurden mit einem R-Verhältnis (Unterlast zu Oberlast) von ca. 0,05 – also fast reiner Schwellbelastung - ermüdet. Die Ergebnisse sind aus Abb. 12 ersichtlich. Für die getemperten Proben wurde ein Dauerfestigkeitsniveau von etwa $\sigma_{\max} = 600$ MPa ermittelt. Bei den ungetemperten Proben wurde die Dauerfestigkeit bei einer Maximalspannung von 860 MPa gefunden. Diese Werte liegen deutlich über der aus Abb. 11 folgenden Ermüdungskurve von Zirkonoxid und können durch Vergleich mit Spannungsanalysen [6] für eine sehr einfache Bewertung der Lebensdauer herangezogen werden.

Es bleibt also festzuhalten, dass das metallische Glas sowohl im Festigkeits- wie im Ermüdungsverhalten den untersuchten Keramiken deutlich überlegen ist.

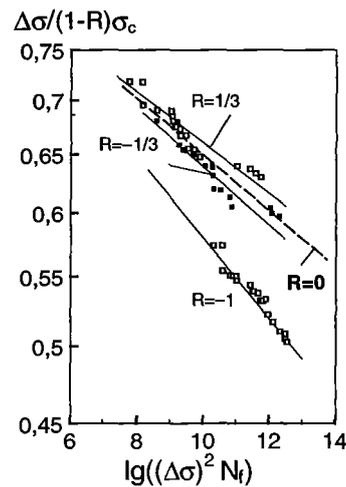


Abb. 11: Einfluss des Spannungsverhältnisses auf die Ermüdung einer MgO-dotierten ZrO₂-Keramik und Bestimmung der Materialkurve für reine Schwellbelastung ($R=0$).

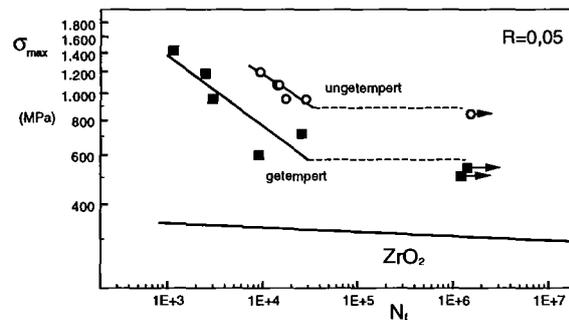


Abb. 12: Ermüdung im Biege-Schwellversuch an metallischem Glas (Symbole) und ZrO₂.

4 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 der Mirkozahnringpumpe wie an der Wellenlagerung oder an Zahnflanken 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 [7], während zur Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften der keramischen Werkstoffe ein konventionelles Laser-Flash System [8] verwendet wurde.

Die Wärmeleitfähigkeit von unterschiedlichen PVD-Schichtsystemen bei Raumtemperatur ist in

Abb. 13 dargestellt. Alle untersuchten Schichten waren auf einem Stahlsubstrat (X5CrNiCuNb16-4) mit polierter Oberfläche aufgebracht. Die TiN-Monolage zeigt die höchste Wärmeleitfähigkeit, während im Multilayer TiN/TiC dieser Wert aufgrund der zusätzlichen Grenzflächen zwischen den Einzellagen 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.

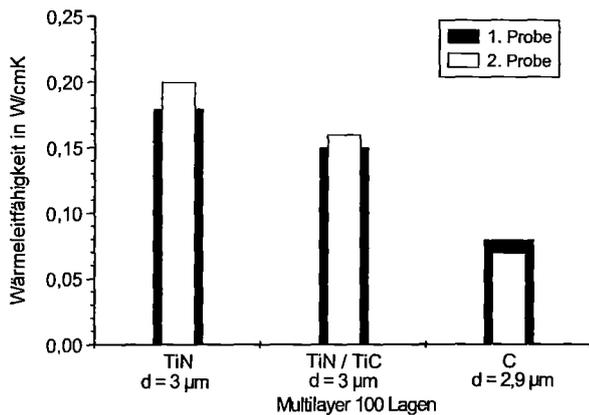


Abb. 13: Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher PVD-Schichten.

An den keramischen Al_2O_3 -Proben (AOF) wurde die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur bestimmt (Abb. 14). Zusätzlich wurden auch entsprechende Messungen an den Grünlingen und an entbinderten Braunlingen durchgeführt. Die gesinterte Probe zeigt das für den keramische Werkstoff Al_2O_3 typische Verhalten einer abfallenden Wärmeleitfähigkeit bei ansteigender Temperatur [9]. Gegenüber reinem hochdichten Al_2O_3 mit einem typischen Wert von $\lambda = 0,33 \text{ W/cm K}$ ist jedoch der entsprechende Raumtemperaturwert geringfügig abgesenkt. Dies ist möglicherweise auf eine geringe Restporosität in der Probe nach dem Sinterprozeß zurückzuführen. Die Wärmeleitfähigkeit des Grünlings und auch des entbinderten Braunlings sind im Vergleich zum gesinterten Material drastisch reduziert. Ursache dafür ist die Tatsache, dass in diesen Proben noch keine vollständige Kompaktierung stattgefunden hat. Ebenso spielt der Binderanteil im Grünling bzw. die Hohlräume nach dem Entbindern (Braunling) eine Rolle für die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem gesinterten Material.

Die Wärmeleitfähigkeit der ZrO_2 -Keramik TZP als Funktion der Temperatur ist in Abb. 15 dargestellt. Auch hier ist erwartungsgemäß die Wärmeleitfähigkeit des gesinterten Materials deutlich höher als die des Grünlings oder des entbinderten Braunlings. Der Raumtemperaturwert des gesin-

terten Materials und auch die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur entspricht den aus der Literatur bekannten Daten [10].

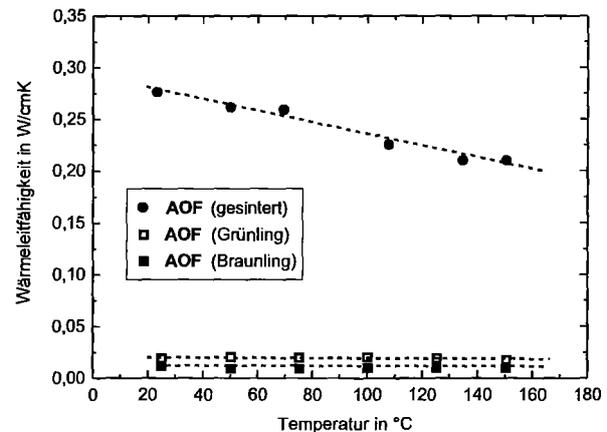


Abb. 14: Wärmeleitfähigkeit von Al_2O_3 -Probekörpern im gesinterten und ungesinterten (Grünling und Braunling) Zustand.

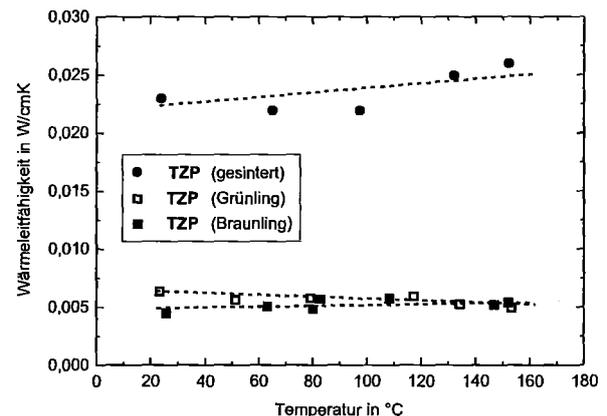


Abb. 15: Wärmeleitfähigkeit von ZrO_2 (TZP) im gesintertem Zustand, als Grünling und nach dem Entbindern (Braunling).

5 Mikrotribologische Eigenschaften

Bisher liegen nur verhältnismäßig wenige Untersuchungsergebnisse zum tribologischen Verhalten von Mikrosystemen vor, obwohl die Funktionsfähigkeit und Lebensdauer von beweglichen Mikrokomponenten wie z.B. Mikromotoren oder Mikroturbinen sehr stark vom Reibungs- und Verschleißverhalten bestimmt wird. Da die in makroskopischen Systemen gewonnenen Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf die Mikrotechnik übertragen werden können [11 - 14], wurden im Rahmen dieses Teilprojektes mikrotribologische Modelluntersuchungen zur Charakterisierung des Reibungs- und Verschleißverhaltens von un-

terschiedlichen Metall/Keramik-Paarungen im geschmierten, einsinnigen Gleitkontakt (Wellenlagerung der Mikrozahnringpumpe) durchgeführt.

Für die tribologischen Untersuchungen der pulververspritzgegossenen keramischen Materialien wurde zunächst, ausgehend von einer tribologischen Systemanalyse des Demonstrators "Mikrozahnringpumpe", ein am FZK-IMF I entwickeltes Mikrotribometer (Modellsystem Stift/Scheibe) modifiziert, so dass Reibungs- und Verschleissuntersuchungen in flüssigen Umgebungsmedien bei Gleitgeschwindigkeiten bis maximal 200 mm/s und minimalen Normalkräften von 25 mN durchgeführt werden konnten. Abb. 16 zeigt schematisch das für die Untersuchungen verwendete tribologische Modellsystem sowie die wichtigsten Versuchsparameter.

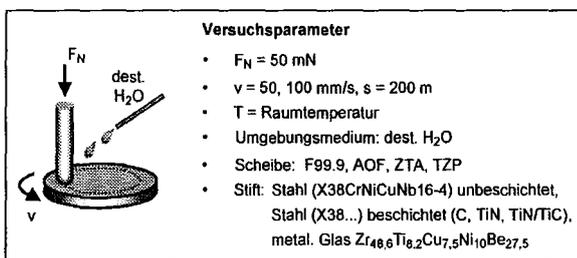


Abb. 16: Schematische Darstellung des tribologischen Modellsystems und der wichtigsten Versuchsparameter.

Bei einer Normalkraft von 50 mN und Gleitgeschwindigkeiten von 50 mm/s bzw. 100 mm/s wurde im einsinnigen, wassergeschmierten Gleitkontakt ein Gesamtgleitweg von 200 m zurückgelegt. Als Gegenkörper für die keramischen Scheiben (AOF, ZTA, TZP, F99.9) wurden Stifte aus dem Stahl X5CrNiCuNb16-4 sowie aus dem metallischen Glas $\text{Zr}_{48,6}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ verwendet. Zusätzlich wurden Stahlstifte (X5CrNiCuNb16-4) eingesetzt, auf die mittels Magnetronspultern C-, TiN- bzw. TiC/TiN-Schichten aufgebracht worden waren. Die Stifte waren standardmäßig mit einer balligen Stirnfläche ($r = 15 \text{ mm}$) versehen, so dass sich zu Versuchsbeginn eine Hertzsche Pressung zwischen 80 und 100 MPa ergab. Zusätzlich wurden unbeschichtete bzw. PVD-beschichtete Stahlstifte mit einem Stirnflächenradius von 0,6 mm eingesetzt, so dass die Hertzsche Pressung bei diesen Versuchen zu Beginn bei 700 bis 850 MPa lag. 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.

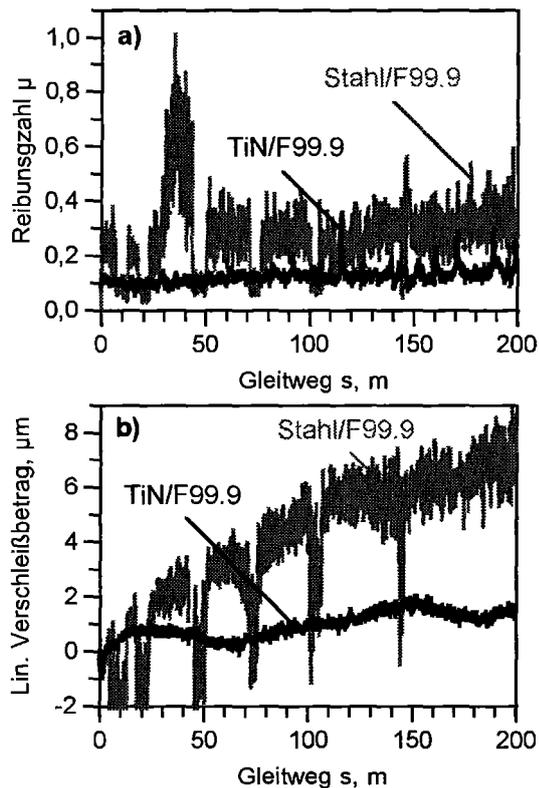


Abb. 17: (a) Reibungszahl und (b) linearer Verschleißbetrag in Abhängigkeit vom Gleitweg für die Paarungen Stahl/F99.9 und TiN/F99.9 ($F_N = 50 \text{ mN}$, $v = 50 \text{ mm/s}$, dest. H_2O).

In Abb. 17 sind exemplarisch (a) die Reibungszahl und (b) der lineare Verschleißbetrag der Paarungen Stahl/F99.9 und TiN/F99.9 bei einer Gleitgeschwindigkeit von 50 mm/s und einer Normalkraft von 50 mN in Abhängigkeit vom Gleitweg dargestellt. Für diese Untersuchungen wurden ballige Stahlstifte mit einem Stirnflächenradius von 0,6 mm eingesetzt. 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. 18 zeigt die Reibungszahlen im quasi-stationären Zustand sowie die nach Versuchsende an den Stahlstiften bestimmten Verschleißbeträge für die Paarungen der Referenzkeramik F99.9 mit unbeschichteten sowie 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 Stahl-

stift. Die niedrigsten Verschleißbeträge wiesen die mit TiN bzw. TiN/TiC beschichteten Stahlstifte auf. Sie lagen mit 1 bis 2 μm 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.

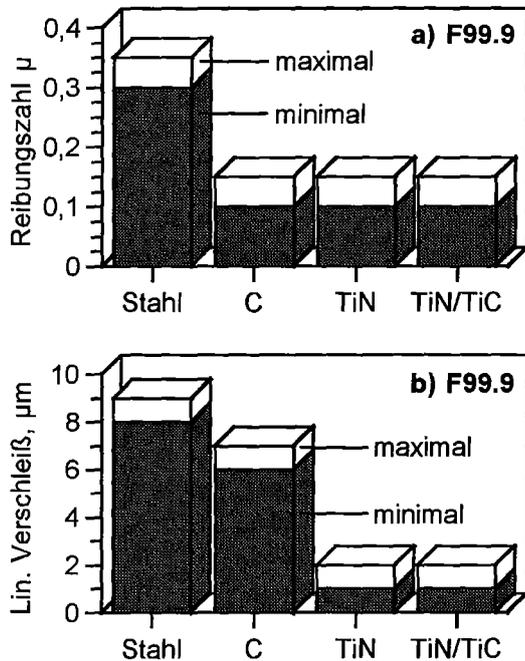


Abb. 18: (a) quasistationäre Reibungszahl und (b) linearer Verschleißbetrag der Stahlstifte für die Gleitpaarungen von F99.9 mit dem unbeschichteten bzw. PVD-beschichteten Stahl ($F_N = 50 \text{ mN}$, $v = 50 \text{ mm/s}$, dest. H_2O).

Abb. 19 zeigt die Reibungszahlen im quasistationären Zustand für die Paarungen der Referenzkeramik F99.9 sowie die mikropulverspritzgegossenen Keramiken AOF, ZTA und TZP mit unbeschichteten und TiN-beschichteten Stahlstiften sowie Stiften aus metallischem Glas. Diese Versuchsläufe wurden unter Wasserschmierung bei einer Gleitgeschwindigkeit von 100 mm/s mit einer Normalkraft von 50 mN durchgeführt. Die balligen Stifte wiesen einen Stirnflächenradius von 15 mm auf. Die niedrigsten Reibungszahlen zeigten alle Keramiken in Paarung mit den TiN-beschichteten Stahlstiften. Hier lagen die Reibungszahlen im Bereich um $\mu = 0,2$. Insbesondere bei den mikropulverspritzgegossenen Keramiken trat jedoch bei etwa 50% aller Versuchsläufe ein starker Anstieg der Reibungszahl auf Werte bis zu $\mu = 0,7$ auf. Dies konnte nicht auf ein Versagen der PVD-Schichten zurückgeführt werden, sondern vielmehr auf eine dünne Schicht aus kompaktierten Verschleißpartikeln, die sich in der Kontaktzone ausbildete. Kam es zum Ablösen dieser Schicht, sank die Reibungszahl wieder auf Werte um $\mu = 0,2$ ab. Für die Paarungen der Keramiken mit dem unbeschichteten Stahl X5CrNiCuNb16-4

bzw. dem metallischen Glas wurden etwa um einem Faktor von 2 höhere Reibungszahlen ermittelt.

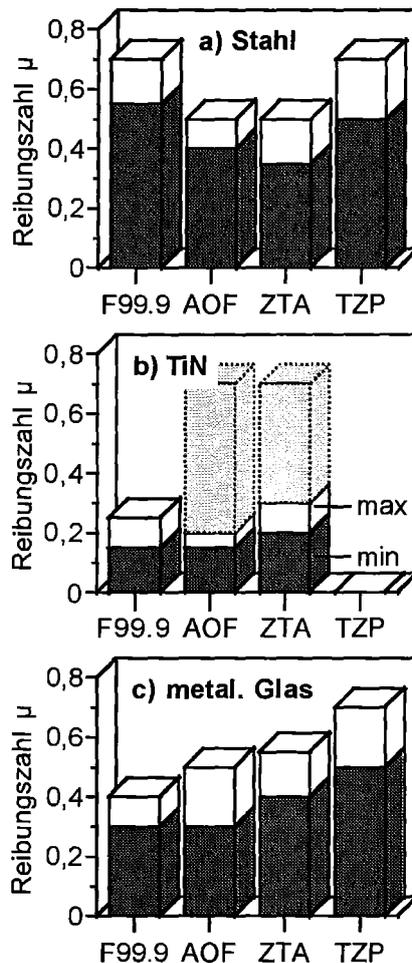


Abb. 19: (a) quasistationäre Reibungszahl für die Gleitpaarungen der Keramiken F99.9, AOF, ZTA und TZP mit den (a) unbeschichteten bzw. (b) PVD-beschichteten Stahlstiften (1.4542) sowie (c) den Stiften aus metallischem Glas ($F_N = 50 \text{ mN}$, $v = 100 \text{ mm/s}$, dest. H_2O , ballige Stifte mit $r = 15 \text{ mm}$).

Abb. 20 zeigt die Oberflächen von Stiften aus (a) metallischem Glas bzw. aus (b) TiN-beschichtetem Stahl nach der tribologischen Beanspruchung in Paarung mit der Keramik ZTA ($F_N = 50 \text{ mN}$, $v = 100 \text{ mm/s}$, dest. H_2O , ballige Stifte mit $r = 15 \text{ mm}$). Während der Glasstift eine starke Furchung der beanspruchten Oberfläche aufwies und ein linearer Verschleißbetrag von ca. 10 μm ermittelt wurde (Abb. 20a), konnte am TiN-beschichteten Stahlstift kein Verschleiß festgestellt werden. Es kam hier lediglich zu einer Glättung der tribologisch beanspruchten Oberfläche (Abb. 20b). An den unbeschichteten Stahlstiften wurde nach einer tribologischen Beanspruchung unter denselben Beanspruchungsbedingungen ein linearer Verschleißbetrag von ca. 2 μm gemessen. An den keramischen Scheiben konnte auch

bei diesen Versuchsläufen kein messbarer Verschleiß festgestellt werden.

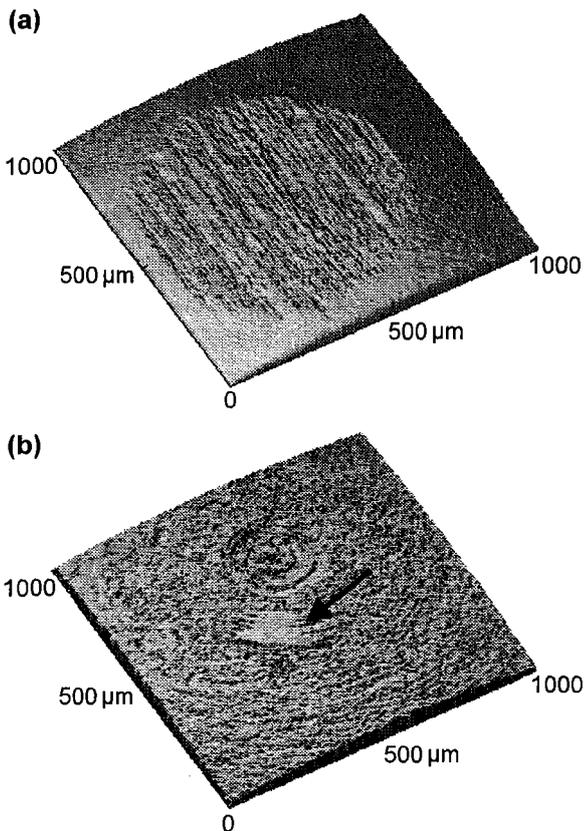


Abb. 20: Oberfläche eines Stiftes aus (a) metallischem Glas bzw. aus (b) TiN-beschichtetem Stahl nach der tribologischen Beanspruchung in Paarung mit der Keramik ZTA ($F_N = 50 \text{ mN}$, $v = 100 \text{ mm/s}$, dest. H_2O , ballige Stifte mit $r = 15 \text{ mm}$).

Die Verschleißmessungen dienen zur Verifikation und Auswertung der Modellentwicklung und Simulationsrechnungen zum Verschleiß des GKSS-Forschungszentrums [15]. Die Ergebnisse zeigten das hohe Potential der mikropulverspritzgegossenen keramischen Werkstoffe für tribologisch hochbeanspruchte Gleitkontakte in der Mikrotechnik auf. Die keramischen Prüfkörper wiesen in keiner der untersuchten Paarungen einen messbaren Verschleiß auf. Als nachteilig stellte sich jedoch heraus, dass es teilweise zu einem hohen Verschleiß an den metallischen Gegenkörpern kam. Insbesondere das metallische Glas zeigte einen bisher nur unbefriedigenden Verschleißwiderstand. Als Ausweg im Hinblick auf einen möglichst geringen Gesamtverschleiß der Gleitpaarungen bietet sich die PVD-Beschichtung der metallischen Gegenkörper an. Als besonders geeignet erwiesen sich hierbei TiN-Einlagenschichten sowie TiN/TiC-Viellagenschichten, die im Vergleich zu unbeschichtetem Stahl bzw. metallischem Glas nicht nur zu einer Erhöhung des Verschleißwiderstandes führten, sondern auch zu niedrigeren Reibungszahlen.

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Forschungsarbeiten wurden umfangreiche Untersuchungen an Werkstoffen durchgeführt, die für die Entwicklung einer Mikro-zahnringpumpe eingesetzt werden sollen. Diese Daten fließen direkt in die Auslegung und Werkstoffauswahl für die einzelnen Komponenten ein.

Die PVD-Beschichtung der tribologisch beanspruchten Komponenten mit TiN- bzw. TiN/TiC-Hartstoffschichten verbessert das Reibungs- und Verschleißverhalten deutlich. Dies konnte durch mikrotribologische Untersuchungen an entsprechenden Metall/Keramik-Gleitpaarungen 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, so dass die zur Herstellung der Komponenten notwendigen Entformungsvorgänge durchführbar sind. 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 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] Munz, D.; Fett, T.: "Ceramics - Failure, Material Selection, Design", Springer-Verlag, Heidelberg (1999).
- [4] Thoman, D.; Bain, L.; Antle, C.: "Influences on the Parameters of the Weibull Distribution"; Technometrics 11 (1969), p. 445.
- [5] Schmitt, R.; Fett, T.; Munz, D.: "Cyclic Fatigue of Zirconia"; Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 19 (1996), pp. 1411-1420.
- [6] Huber, N.; Aktaa, J.: "Mechanische Belastung einer Mikro-zahnringpumpe: Simulation und Bewertung"; dieser Tagungsband.
- [7] Rohde, M.: "Mikrostrukturen und Schichtsysteme prüfen"; Materialprüfung 38 (1996), S. 241.

- [8] Taylor, R.: "Heat Pulse Diffusivity Measurements", High Temp. - High Press. 13 (1979), p. 43.
- [9] Rohde, M.; Schulz, B.: "The Effect of the Exposure to Different Irradiation Sources on the Thermal Conductivity of Al₂O₃"; Journal Nuclear Materials 173 (1990), p. 289.
- [10] Touloukian, Y. (Ed.): "Thermophysical Properties of Matter"; Vol. 2", Plenum Press, New York (1970).
- [11] 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.
- [12] Komvopoulos, K.: "Surface Engineering and Microtribology of Microelectromechanical Systems"; Wear, 200 (1996), pp. 305-327.
- [13] Klaffke, D.: "Microtribology"; In: Proceeding Microsystem Technologies '94 (1994), pp. 183-187.
- [14] Bieger, T.; Wallrabe, U.: "Tribological Investigations of LIGA-microstructures"; Microsystem Technologies, 2 (1996), pp. 63-70.
- [15] Pfuff, M.; Brocks, W.: "Simulation von Kontakt und Verschleiß an keramischen Mikrosystembauteilen"; dieser Tagungsband.

Textur- und Eigenspannungsanalysen an Verschleißschutzschichten für Mikrozahnräder

S. Dieter*, A. Pyzalla***, W. Reimers***

*Hahn – Meitner – Institut Berlin, Abteilung Werkstoffe

**jetzt: Technische Universität Berlin, Institut Werkstoffwissenschaften und –technologien

Zusammenfassung

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Bauteilen werden durch die Textur und die Eigenspannungen wesentlich beeinflusst. Eine zerstörungsfreie Analyse der Textur und der Eigenspannungen kann sowohl in dünnen Schichten als auch in kompakten Proben unter Verwendung von Beugungsmethoden durchgeführt werden. Ziel der Untersuchungen war es, die Textur- und der Eigenspannungen an Probekörpern für Mikrobauteile, wie beispielsweise Zahnräder, zu ermitteln. Diese Mikrobauteile wurden durch Pulverspritzgießen hergestellt oder Wellen mit einer TiN-Einlagen- bzw. TiN-TiC-Viellagenschutzschicht beschichtet. Die Eigenspannungen an der Oberfläche der Massivproben sowie die Textur und die Eigenspannungen in den gesputterten TiN-Einlagen- und TiN-TiC-Viellagenschichten wurde unter Verwendung von Röntgenstrahlung bestimmt.

Die TiN - Einlagenschichten weisen stets Druckeigenspannungen auf, die je nach Substratmaterial (Duplexstahl oder Hartmetall) unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Dabei bildet sich auf beiden Substraten eine $\langle 111 \rangle$ -Faser-Textur aus, die auf dem Hartmetallsubstrat niedriger als auf dem Duplexstahlsubstrat ist. Die Keramikproben Al_2O_3 (Catamold AOF), $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Catamold ZTA) und ZrO_2 (Catamold TZP) zeigen nach der Sinterbehandlung geringe Druck- bzw. Zugeigenspannungen. Dabei traten in den Keramik-Proben starke Unterschiede zwischen der Anspritzseite und der gegenüberliegenden Probenseite auf. Die Art der Sinterbehandlung der Proben hat dabei keinen wesentlichen Einfluss auf die Eigenspannungen.

1. Einleitung

Die Eigenspannungen an der Oberfläche verschleißbeanspruchter Proben können die Verschleißbeständigkeit wesentlich beeinflussen [1]. Beispielsweise können Zugeigenspannungen bei Verschleißbeanspruchungen zur Reduzierung der Bauteillebensdauer führen [2].

Neue Herausforderungen auf dem Gebiet des Verschleißschutzes stellen Mikrobauteile dar. Die Textur und die Eigenspannungen in Mikrobauteilen und ihr Einfluss auf die Verschleißbeständigkeit ist bisher kaum untersucht worden. Ziel der hier dargestellten Untersuchungen war es, die Eigenspannungen an der Oberfläche von Probekörpern für Demonstrator-Komponenten zu ermitteln. Diese Teile wurden einerseits aus Al_2O_3 und ZrO_2 verstärktes Al_2O_3 bzw. tetragonalem polykristallinem ZrO_2 durch Pulverspritzgießen aus den Feedstocks Catamold AOF, ZTA bzw. TZP hergestellt [7]. Andererseits wurden Mikrowellen und plattenförmige Probekörper primär aus dem Stahl 17-4PH (Duplexstahl) hergestellt und zum Verschleißschutz TiN- bzw. TiN-TiC-Schichten aufgebracht [8].

2. Experimentelles

2.1 Probenherstellung

Die keramischen Probekörper wurden im Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) durch Micro PIM hergestellt. Im Anschluss an die Formgebung wurden die Proben gesintert. Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden zylinderförmige Proben mit ca. 8 mm Durchmesser und ca. 2 mm Höhe verwandt.

Die TiN-Einlagen bzw. TiN-TiC-Viellagenschichten wurden ebenfalls im Forschungszentrum Karlsruhe mit Hilfe des Magnetronsputterns auf Duplexstahl- und Hartmetallsubstraten abgeschieden. Die Gesamtschichtdicken auf dem Duplexstahl wie auch auf den Hartmetallsubstraten für die TiN-Einlagen- und für die TiN-TiC-Viellagenschicht betragen 3 μm .

2.2 Textur- und Eigenspannungsanalysen

Die Eigenspannungs- und Texturanalysen wurden auf Ψ -Diffraktometern unter Verwendung von Kobalt- $K\alpha$ -Strahlung (mittlere Eindringtiefe ca. 2 μm für TiN bzw. TiC und ca. 12 μm für

Al₂O₃) am Hahn-Meitner-Institut, Berlin, durchgeführt.

Die Eigenspannungen wurden parallel zur Oberfläche der Proben mit dem sin²ψ-Verfahren ermittelt [3]. Bedingt durch die Probensymmetrie und die Probenherstellung konnte davon ausgegangen werden, dass ein rotationssymmetrischer Eigenspannungszustand vorliegt. Für die Eigenspannungsanalyse wurden die mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \text{ und } \varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0}$$

- d₀: dehnungsfreier Netzebenenabstand
- d: Netzebenenabstand in Probe
- λ: Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- θ: Glanzwinkel

ermittelten Gitterdehnungen ε über das Hooke'sche Gesetz in Eigenspannungen umgerechnet.

$$E_{\varphi, \psi(hkl)} = \frac{1}{2} \cdot s_{2(hkl)} \cdot \sigma_{\varphi} \cdot \sin^2 \psi + s_{1(hkl)} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)$$

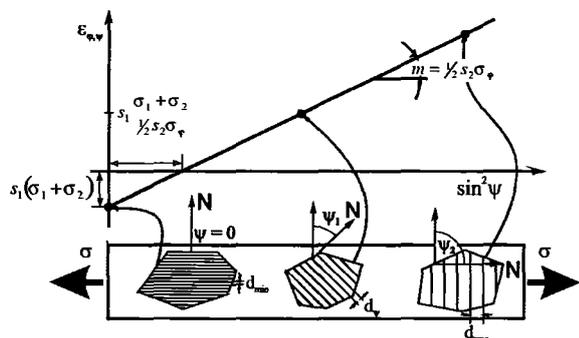


Abb. 1: Darstellung des sin²ψ-Verfahrens zur Ermittlung des Eigenspannungszustandes [4].

Zur Ermittlung der Textur wurden bei unterschiedlichen Azimuth- und Inklinationswinkeln die Integralintensitäten der Reflexe (111), (100) und (110) der TiN-Phase bestimmt. Hieraus wurden Polfiguren und die Orientierungsverteilungsfunktion der Kristallite nach [5] bestimmt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Textur

Die Texturanalyse an der TiN-Einlagenschicht auf dem Hartmetall-Substrat zeigt, dass eine starke <111>-Faser-Textur vorliegt (Abb. 2).

Die Linien in Abb. 2 sind Isointensitätslinien, wobei die durchgehende Linie die höchste Intensität repräsentiert. Der Texturindex der <111>-Faser ist 3.5. In diesem Fall sind keine anderen Texturkomponenten vorhanden.

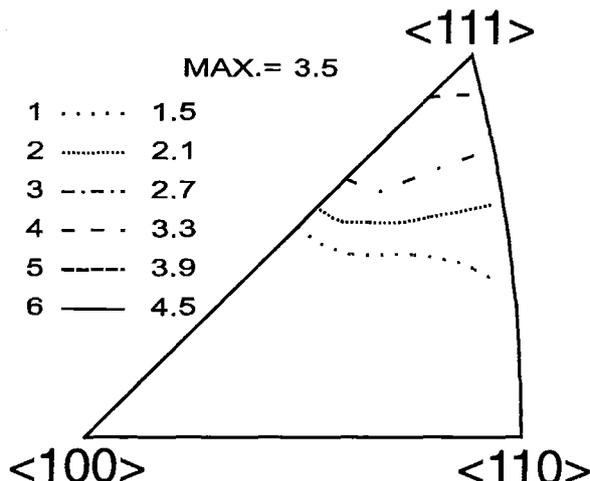


Abb. 2: Darstellung der inversen Polfigur für eine TiN-Einlagenschicht auf einem Hartmetallsubstrat.

Auch die TiN-Einlagenschicht auf dem Duplexstahlsubstrat zeigt eine <111>-Fasertextur (Abb. 3), aber mit einem, im Vergleich zu der TiN-Schicht auf dem Hartmetallsubstrat, höheren Texturindex von ~ 5.

Aus Abb. 3 ist ersichtlich, dass, wie bei dem Hartmetallsubstrat, für die TiN-Schicht auf dem Duplexstahl-Substrat keine weiteren Faser-Texturkomponenten vorhanden sind.

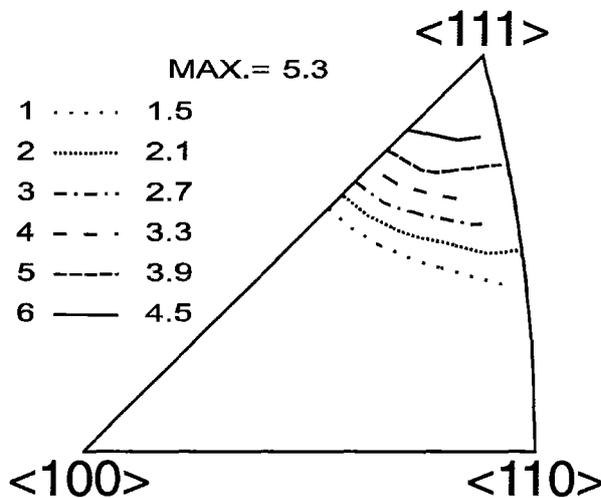


Abb. 3: Darstellung der inversen Polfigur für eine TiN-Einlagenschicht auf einem Duplex-Stahlsubstrat.

Die Ursache dafür, dass die <111>-Faser-Texturkomponente der TiN-Einlagenschicht auf dem Duplexstahlsubstrat deutlich stärker ausgeprägt ist als auf dem Hartmetallsubstrat, ist die geringere Differenz der Netzebenenabstände von TiN und der WC-Phase aus dem Hartmetallsubstrat. Deshalb ist zu vermuten, dass auf die WC-Kristallite jeweils TiN-Kristallite gerichtet aufwachsen. Die beobachtete statistische Orien-

tierungsverteilung der TiN-Kristallite ist dann darauf zurückzuführen, dass bereits die WC-Kristallite im Substrat hinsichtlich ihrer Orientierungen statistisch gleichverteilt sind.

Auf dem Duplexstahlsubstrat wächst die TiN-Schicht ohne Netzebenenanpassung mit der energetisch günstigsten Orientierung auf, da sich die Gitterkonstante a_{TiN} der TiN-Phase deutlich von der Gitterkonstanten des Austenits bzw. Ferrits unterscheiden. In diesem Fall wird das Wachstum der $\langle 111 \rangle$ -Orientierungen energetisch begünstigt.

Mit steigender Intensität der $\langle 111 \rangle$ -Faser-Texturkomponente werden auch die Schichteigenschaften senkrecht zur Oberfläche innerhalb der Schicht homogener, da der Anteil der Eigenschaften anderer Orientierungen sinkt.

3.2 Eigenspannungen

In den TiN-Schichten und in der Oberfläche des Duplexstahlsubstrats wurden stets Druckeigenspannungen ermittelt (Tab. 1).

Tab. 1: Tabelle der Eigenspannungen der TiN-Einlagen- bzw. TiN-TiC-Viellagenschichten und den Duplexstahlsubstraten.

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

Die Höhe der Druckeigenspannungen in den TiN-Einlagenschichten unterscheidet sich je nach Substrat um annähernd den Faktor 10 (-2490 MPa bzw. -280 MPa).

Die hohen Druckeigenspannungen von -2490 MPa treten in der TiN-Einlagenschicht auf dem Duplexstahlsubstrat auf. Ursächlich hierfür ist, infolge des homogeneren Substrats, die im Vergleich zum Hartmetallsubstrat bessere Schichthaftung der TiN-Schicht auf dem Duplexstahlsubstrat. Die stärkere Schichthaftung verbessert die Übertragung der Spannungen zwischen

Schicht und Substrat, die während des Sputterprozesses entstehen, z. B. durch unterschiedliche thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat.

Diese Abhängigkeit der tribologischen Eigenschaften von den Eigenspannungen wurde z.B. an TiN-Einlagen- und TiN-/TiAlN-Viellagenschichten in [6] dargestellt. Dagegen zeigen sich keine deutlichen Makrodruckeigenspannungsunterschiede in den Duplexstahlsubstraten mit der TiN-Einlagen- bzw. der TiN-/TiC-Viellagenschicht.

Die gesinterten Keramikproben, die mit den Feedstocks Catamold AOF, ZTA und TZP spritzgegossen wurden, zeigen geringe Druck- bzw. Zugeigenspannungen (Tab. 2).

Tab. 2: Tabelle der Eigenspannungen der gesinterten Keramikproben.

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

Zwischen dem Anspritzpunkt und der Rückseite der spritzgegossenen Keramik-Proben sind im Sinterzustand große Unterschiede zu erkennen. Diese Unterschiede können sowohl vom Pulverspritzgießen selbst als auch insbesondere aus der mechanischen Nachbearbeitung des Anspritzpunktes resultieren. Die Genauigkeit der Temperaturführung während des Sinter-Prozesses hat dagegen keinen Einfluss auf die Höhe der Eigenspannungen in den TZP-Proben.

4. Danksagung

Die Autoren möchten sich bei Herrn Dr. Gietzelt vom Forschungszentrum Karlsruhe für die Herstellung der Keramikproben und bei Herrn Dr. Leiste ebenfalls vom Forschungszentrum Karlsruhe für die Herstellung der beschichteten Metallproben bedanken. Besonderen Dank steht der Helmholtz-Gesellschaft Deutscher Forschungszentren für die Förderung dieser Untersuchung im Rahmen des HGF-Strategiefondsprojekts "MALVE" zu.

Literatur

- [1] Pyzalla, A.; Wang, L.; Wild, E.; Wroblewski, T.: "Changes in Microstructure, Texture and Residual Stresses on the Surface of a Rail resulting from Friction and Wear"; *Wear*, im Druck.
- [2] Tietz, H.-D.: „Grundlagen der Eigen­spannungen“; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1982).
- [3] Macherauch, E.; Müller, P.: *Z.: Angew. Physik* 13 (1961), S. 55.
- [4] Steeb, S.: „Röntgen- und Elektronenbeugung“; *Kontakt zum Studium* 144 (1985), S. 65-85.
- [5] Bunge, H. J.; et al.: "Program System ODF-Analysis"; Department of Physical Metallurgy (1993).
- [6] Andersen, K. N.; et al.: "Deposition, Microstructure and Mechanical and Tribological Properties of Magnetron Sputtered TiN/TiAlN Multilayers"; *Surface and Coatings Technology* 123 (2000), pp. 219-226.
- [7] Piötter, V.; Gietzelt, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.: „Herstellung von metallischen und keramischen Bauteilen durch Pulverspritzgießen“; dieser Tagungsband.
- [8] Leiste, H.; Rohde, M.; Schneider, J.; Fett, T.: „Dünnschicht­herstellung und Charakterisierung von Materialien für verschleißbeanspruchten Mikrobauteile“; dieser Tagungsband.

Simulation von Kontakt und Verschleiß an keramischen Mikrosystembauteilen

Michael Puff, Wolfgang Brocks

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht
Institut für Werkstofforschung

Zusammenfassung

Zur Abschätzung der Lebensdauer verschleißbeanspruchter Mikrobauteile ist die Simulation von Kontakt und Verschleiß von zentraler Bedeutung. Da die dem Verschleiß zugrunde liegenden mikroskopischen Mechanismen außerordentlich vielfältig und komplex sind, wurde im Hinblick auf eine ingenieurmäßige Anwendung ein einfaches phänomenologisches Modell benutzt, wonach Verschleiß als Bildung und Auspressen einer quasiviskosen Schicht zwischen zwei planparallelen Platten betrachtet wird. Die mit Hilfe dieses Modells ausgewerteten Untersuchungen am tribologischen Modellsystem Stift/Scheibe (durchgeführt am IMF I des Forschungszentrums Karlsruhe) und Simulationen zur Bauteilbelastung (am IMF II des Forschungszentrums Karlsruhe) liefern die Eingangsdaten für eine Abschätzung des Verschleißes im Demonstrator "Mikrozahnringpumpe".

1. Einleitung

Im Rahmen des Teilprojekts MALVE-B des HGF-Strategiefondprojekts "Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile" wurden Werkstoffe und Verfahren zur Herstellung verschleißbeanspruchter Mikrobauteile entwickelt. Die destruktive Bedeutung des Verschleißes ist für Mikrosysteme offensichtlich, führen doch wegen der Dimensionen dieser Systeme bereits geringe Beträge von Verschleiß zur Minderung ihrer Funktionsfähigkeit oder zum vollständigen Versagen. Verschleiß tritt an allen einander berührenden und relativ zueinander bewegten Oberflächen auf. Dies sind am Demonstrator "Mikrozahnringpumpe" die Gleitlager und die Oberflächen der zentralen Rotoren.

Die dem Verschleiß zugrunde liegenden mikroskopischen Mechanismen sind vielfältig und außerordentlich komplex untereinander korreliert [1,2]. Der Versuch einer quantitativen Beschreibung dieses komplexen Wechselspiels gelingt deshalb nur mit Hilfe idealisierender Annahmen [3]. Hierbei werden stochastisch verteilte Detail der Kontaktzone, wie durch Abrieb erzeugte Partikel oder die Ausrichtung von Oberflächenasperitäten, durch gemittelte Größen erfasst und deren zeitliche Änderung während des Verschleißvorgangs durch Evolutionsgleichungen beschrieben. Als ein besonderes Problem erweist sich jedoch die Verifizierung derartiger Modelle an einfachen Tribosystemen. Wegen der starken Streuung, die Messungen des Abriebs an Tribomodellsystemen aufweisen, ist ein Rückschluss von den Ergebnissen dieser Mes-

sungen auf die Kontaktzone charakterisierenden Größen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit möglich.

Im Hinblick auf eine ingenieurmäßige Anwendung, bei der es vor allem um die Übertragbarkeit zwischen Tribosystemen verschiedener Geometrie geht, wurde deshalb ein phänomenologisches Modell benutzt, das die inneren Eigenschaften der Kontaktzone summarisch mit Hilfe einer Größe erfasst, die sich aus dem im Modellsystem "Stift auf rotierender Scheibe" einfach zu messenden Abrieb nach vorgegebenem Reibweg ergibt. In diesem auf V. L. Popov [4] zurückgehenden Modell, das die üblichen Annahmen elastischen Verhaltens in Normalenrichtung zur Kontaktzone und viskosen Verhaltens in Tangentialrichtung beibehält, wird Verschleiß als Bildung und Auspressen einer viskosen Flüssigkeit zwischen zwei planparallelen Platten betrachtet. Hierdurch wird insbesondere der Transport von Abriebpartikeln innerhalb und aus der Reibschicht heraus berücksichtigt, der den Abrieb schließlich bewirkt. Die den Verschleiß bestimmenden inneren Eigenschaften der Kontaktzone werden durch eine Kombination von effektiver Zähigkeit bzw. Scherfestigkeit und Dicke der Triboschicht erfasst.

In den folgenden Abschnitten wird das Modell von Popov beschrieben und auf die Berechnung des Abriebs im Modellsystem "Stift auf Scheibe" angewendet. Zur Übertragung der dabei erzielten Ergebnisse auf den Verschleiß im Demonstrator "Mikrozahnringpumpe" werden die Navier-Stokes

Gleichungen für zähe Flüssigkeiten bei einfachen Geometrien (Quadrat, Rechteck, unendlicher Streifen endlicher Breite) der Kontaktflächen gelöst.

2. Modell

In der Kontaktzone zwischen zwei relativ zueinander bewegten Materialien entsteht durch Abrieb und/oder chemische und strukturelle Veränderungen der Oberflächen eine aus Abriebpartikeln, tribochemischen Produkten oder Reibflüssigkeit bestehende und im Vergleich zu den übrigen Dimensionen des Kontaktbereichs dünne Grenzschicht. Durch Stoßprozesse werden innerhalb dieser Schicht Abriebpartikel gebildet und weitertransportiert. Wegen der Dichte der Schicht ist die mittlere freie Weglänge dieser Partikel klein gegenüber der lateralen Ausdehnung der Schicht, so dass die meisten der neu gebildeten Partikel nach einigen Stoßvorgängen in die Oberflächen der am Reibvorgang beteiligten Materialien reintegriert werden. Einige der Partikel gelangen jedoch bis zum Rand der Reibschicht und werden aus ihr heraus transportiert. Nur diese der Reibschicht verloren gegangenen Partikel tragen zum Verschleiß der Materialoberflächen bei.

Die mechanischen Eigenschaften der Reibschicht sind auf Grund ihrer Zusammensetzung verschieden von den Bulk-Eigenschaften der am Reibvorgang beteiligten Materialien. Üblicherweise wird ihr Verhalten in der Richtung senkrecht zur Reibschicht als elastisch oder inkompressibel und tangential zur Reibschicht als viskos angenommen. Die idealisierende Modellannahme einer inkompressiblen, viskosen Flüssigkeit wird durch die oben dargelegte Beschreibung des Verschleißvorgangs als diffuser Transport von Abriebpartikeln aus der Kontaktzone heraus nahegelegt. Er entspricht dann dem Auspressen einer dünnen Schicht einer viskosen Flüssigkeit, die sich zwischen zwei zusammengedrückten planparallelen Platten befindet.

Schematisch ist diese Situation in Abb. 1 dargestellt. Zwischen zwei den in Kontakt stehenden Bauteilen entsprechenden planparallelen Platten, die mit der Kraft F aneinander gepresst werden und sich dabei mit der lateralen Geschwindigkeit v relativ zueinander bewegen, befindet sich die "viskose" Reibschicht, die durch die Kraft F seitlich herausgedrückt wird, so dass ihre Dicke abnimmt und die Platten sich mit der Geschwindigkeit v^* aufeinander zu bewegen. Da sich die Schicht durch Abriebprozesse ständig erneuert, wird durch diesen Auspressvorgang der Verschleiß der Materialoberflächen bewirkt, wobei v^* die lineare Verschleißgeschwindigkeit ist.

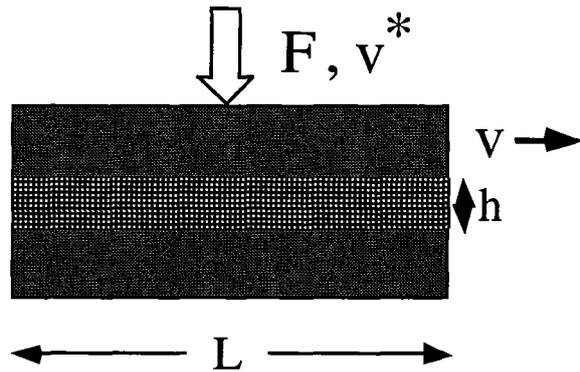


Abb. 1: Schematische Darstellung des Popovschen Verschleißmodells. Zwischen zwei mit der Geschwindigkeit v übereinander gleitenden Platten befindet sich die durch Reibung erzeugte viskose Grenzschicht der Dicke h . Diese wird durch die auf die Platten wirkende Kraft F herausgedrückt, so dass sich die Platten mit der linearen "Abriebgeschwindigkeit" v^* aufeinander zu bewegen.

Das seitliche Auspressen der Flüssigkeitsschicht geht mit einer lateralen Bewegung der Flüssigkeit einher, die durch die Navier-Stokes Gleichungen für inkompressible, zähe Flüssigkeiten bei kleiner Reynoldszahl beschrieben wird:

$$\begin{aligned} \eta \Delta \vec{u} - \text{grad } p &= 0 \\ \text{div } \vec{u} &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

wobei η die Zähigkeit der Reibflüssigkeit, p den Druck und \vec{u} den (ortsabhängigen) Vektor der Geschwindigkeit der Flüssigkeit bedeuten. Unter der Annahme, dass die Dicke h der Schicht klein gegen ihre laterale Ausdehnung L ist, lassen sich diese Gleichungen für einfache Geometrien der Kontaktfläche analytisch lösen [5]. Für einige derartige Geometrien sind die auf diese Weise berechneten Auspressgeschwindigkeiten als Funktion von Anpressdruck P , Zähigkeit η , Dicke h und lateraler Ausdehnung L im folgenden angegeben. So gilt für eine Kontaktfläche mit kreisförmigem Querschnitt und Durchmesser L

$$v^* = 2.667 \frac{P}{\eta} \left(\frac{h}{L} \right)^2 h, \quad (2)$$

für eine Kontaktfläche mit rechteckigem Querschnitt und den Kantenlängen l und L

$$v^* = \frac{\pi^6 P h^3}{48 \eta} \left(\sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(1-(-1)^m)^2 (1-(-1)^n)^2}{mn \left(\left(\frac{m}{l}\right)^2 + \left(\frac{n}{L}\right)^2 \right)} \right)^{-1}$$

(3)

und für eine Kontaktfläche, deren Querschnitt einem unendlichen Streifen der Breite L entspricht

$$v^* = \frac{P}{\eta} \left(\frac{h}{L} \right)^2 h. \quad (4)$$

Die Größe η stellt hier eine effektive Zähigkeit der idealisierten Flüssigkeit in der Reibschicht dar. Mit Hilfe eines einfachen Schichtenmodells lässt sie sich durch die Scherfestigkeit der Reibschicht und damit durch eine festkörperspezifische Größe ausdrücken. Hierzu stellt man die Reibschicht als eine Gesamtheit von dünneren, etwa atomaren, Schichten dar und nimmt an, dass eine Schwellenspannung σ_0 überwunden werden muss, um die Schichten in relative Bewegung zu versetzen. Ist diese Spannung überwunden, wirkt zwischen den Schichten nur noch die viskose Spannung

$$\sigma_0 = \eta \frac{\partial v}{\partial x} = \eta \frac{v}{h}, \quad (5)$$

wobei v die laterale Relativgeschwindigkeit der die Reibschicht begrenzenden Kontaktflächen und h die Dicke der Reibschicht ist. Vereinfachend wurde angenommen, dass der Gradient der Relativgeschwindigkeit innerhalb der Reibschicht konstant ist. Ersetzt man in den Formeln für die Auspressgeschwindigkeit v^* mit Hilfe der Beziehung zwischen σ_0 und η die Größe η durch σ_0 , dann tritt in ihnen neben den makroskopischen Größen P , v und L bzw. l nur noch die inneren Eigenschaften der Reibschicht charakterisierende Größe h^2/σ_0 auf, die aus Messungen des Abriebs an Modellsystemen entnommen werden kann.

3. Das tribologische Modellsystem "Stift auf Scheibe"

Zur tribologischen Charakterisierung verschiedener Materialpaarungen wurde am Forschungszentrum Karlsruhe, IMF I, der lineare Verschleißbetrag in Abhängigkeit vom Gleit- bzw. Reibweg mit Hilfe eines dort entwickelten Mikrotribometers (Modellsystem Stift/Scheibe) [6] gemessen. Bei einer Auflagekraft von 50 mN und einer Relativgeschwindigkeit von 50 mm/s wurden dabei für einen Stift mit einem Rundungsradius von 0.6 mm nach 200 m Gleitweg lineare Verschleißbeträge gemessen, die je nach

Materialpaarung zwischen etwa 1 μm und 10 μm betragen. Den geringsten Verschleiß wiesen dabei Keramikpaarungen auf (zu Einzelheiten siehe den unter [6] zitierten Statusbericht).

Bei der Anwendung der im 2. Abschnitt abgeleiteten Formeln für die lineare Abriebgeschwindigkeit auf das System "Stift auf Scheibe" ist bei senkrechter Auflage des Stifts von einer kreisförmigen Kontaktfläche auszugehen. Während des Abriebs vergrößert sich die Kontaktfläche, verringert sich also der Auflagedruck. Nimmt man als Anfangsbedingung eine Kontaktfläche an, wie sie sich aus der Hertzischen Pressung einer Kugel auf eine flache Unterlage ergibt, und vernachlässigt den Abrieb der Scheibe, eine Annahme, die durch die Messungen bestätigt wird, so ergeben sich die in Abb. 2 für verschiedene Werte des Parameters h^2/σ_0 wiedergegebenen Verläufe des linearen Abriebs der Stifte als Funktion des Reibwegs. Ein Abrieb von 1 μm nach 200 m Reibweg entspricht danach einem h^2/σ_0 von 0.23 $\mu\text{m}^4/\text{N}$, ein Abrieb von 10 μm einem Wert von 226 $\mu\text{m}^4/\text{N}$, der Zusammenhang zwischen Abrieb und h^2/σ_0 ist also nicht linear.

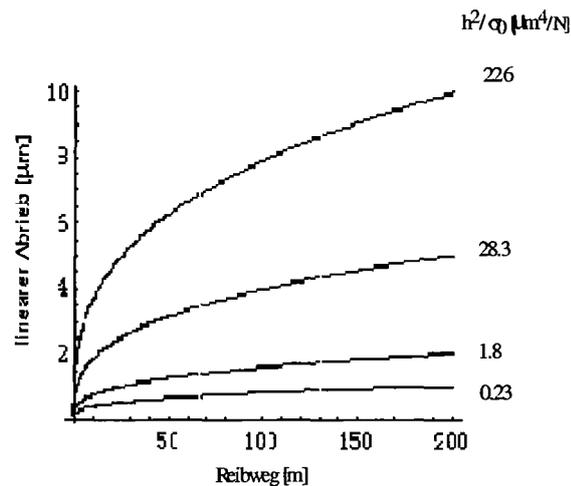


Abb. 2: Mit Hilfe von Gleichung (2) berechneter Abrieb des Stifts in Abhängigkeit vom Gleitweg. Die für die Materialpaarung charakteristische tribologische Größe h^2/σ_0 ist dabei jeweils so gewählt, dass sich nach 200 m Gleitweg ein Abrieb von 1 μm , 2 μm , 5 μm bzw. 10 μm ergibt.

Die Kurvenverläufe der Abb. 2 sind unter der Voraussetzung berechnet, dass h^2/σ_0 über den gesamten Reibweg konstant ist. Diese Bedingung ist während der Einlaufphase, in der sich sowohl die Zusammensetzung als auch die Dicke der Kontaktschicht verändern können, sicher nicht erfüllt. Andererseits sind zeitliche Änderungen von h^2/σ_0 wegen großer Streuung des gemessenen Abriebs aus der Messung nicht zu entnehmen. Geht man aber davon aus, dass die Einlaufphase kurz ist gegenüber der gesamten

Reibdauer und nach ihr stationäre Verhältnisse vorliegen, so erscheint die Annahme eines konstanten h^2/σ_0 durchaus gerechtfertigt.

4. Die Mikrozahnringpumpe

Verschleiß durch Reibung tritt in dem Demonstrator "Mikrozahnringpumpe" sowohl an den Gleitlagern als auch an den Oberflächen der zentralen Rotoren auf. Die Ergebnisse der vorangehenden Abschnitte sollen nun auf eine Abschätzung dieses Verschleißes angewendet werden.

Im Gleitlager kann die Kontaktfläche als unendlicher Streifen mit einer Breite, die der Dicke des Lagers entspricht, angesehen werden. Verschleiß tritt nur auf, wenn Abriebpartikel seitlich aus dem Lager heraustransportiert werden, also über den Rand des Streifens gelangen. Ein Transport in Gleitrichtung entspricht einer Bewegung der Partikel in Längsrichtung des Streifens und führt nicht zum Verschleiß. Die lineare Abriebgeschwindigkeit lässt sich demnach mit Hilfe der Gleichung (4) berechnen. Der Berechnung des Auflagedrucks P wird eine mittlere Kontaktkraft von 20 N zugrunde gelegt, die sich aus den Simulationen zur Bauteilbelastung am IMF II des Forschungszentrums Karlsruhe ergibt [7] (da die Gleichungen für die Abriebrate linear in diesen Kräften sind, genügt es, einen Mittelwert anzunehmen). Geht man bei einer Auflage ohne Spiel davon aus, dass die Kontaktfläche aus dem halben Umfang des Lagers und seiner Dicke gebildet wird, so erhält man bei einem Lagerdurchmesser von 0.5 mm und einer Dicke von 0.5 mm bei einer Höchstdrehzahl von 20000 Umdrehungen pro Minute Verschleißgeschwindigkeiten zwischen 0.084 $\mu\text{m}/\text{h}$ und 82.9 $\mu\text{m}/\text{h}$ für den in Abb. 2 gezeigten Bereich der Abriebkurven (h^2/σ_0 zwischen 0.23 und 226 $\mu\text{m}^4/\text{N}$). Bei den geringen Dimensionen des Lagers sind dies relativ hohe Verschleißraten, die die Verwendung verschleißbarer Materialpaarungen nahe legen (keramische Werkstoffe oder Beschichtungen).

Weist das Lager Spiel auf (etwa nach Verschleiß), erhöht sich die Verschleißrate, weil sich der Kontaktdruck wegen verringerter momentaner Kontaktfläche erhöht. Geht man in diesem Fall von Hertzscher Pressung aus, so erhält man bei einem Spiel von nur 1 μm und einem angenommenen E-Modul von 400 GPa für dasselbe Lager Verschleißgeschwindigkeiten zwischen 0.19 $\mu\text{m}/\text{h}$ und 190 $\mu\text{m}/\text{h}$ (h^2/σ_0 zwischen 0.23 und 226 $\mu\text{m}^4/\text{N}$).

Erhöht man die Dimensionen der Mikropumpe und damit den Durchmesser des Lagers, so verringert sich bei gleicher Kontaktkraft zwar der Kontaktdruck, gleichzeitig aber erhöht sich die Gleitgeschwindigkeit bei gleicher Umdrehungszahl, so dass sich bei unveränderter Dicke des

Lagers die Verschleißgeschwindigkeit nicht verändert. Das Lager verträgt in diesem Fall jedoch einen höheren Verschleiß.

An den Oberflächen der zentralen Rotoren sind die Verhältnisse wegen der komplexen und geometrieabhängigen Beziehungen zwischen Kontaktkräften und Gleitgeschwindigkeiten wesentlich komplizierter. Deshalb wurde hier nur eine Abschätzung der Verschleißgeschwindigkeit der Stirnflächen der Innenrotorzähne vorgenommen (wegen des dort minimalen relativen Rundungsradius sind dort die Kontaktdrücke am höchsten). Den Berechnungen wurden wieder die Ergebnisse der Simulationen zur Bauteilbelastung am IMF II des Forschungszentrums Karlsruhe zugrunde gelegt, die für ein Rotorsystem durchgeführt wurden, dessen Innenrotor drei und dessen Außenrotor vier Zähne aufweist [7]. Danach ist bei einer Drehzahl von 20000 Umdrehungen pro Minute, einem relativen Rundungsradius von 0.12 mm und einer Rotordicke von 0.5 mm von einer mittleren Kontaktkraft von etwa 10 N auszugehen. Der Kontaktdruck ergibt sich hieraus durch Anwendung der Hertzschen Formeln (der E-Modul wurde wie beim Gleitlager zu 400 GPa angenommen). Da die Kontaktfläche in diesem Fall ein Rechteck ist, wurde Gleichung (3) zur Berechnung der Verschleißgeschwindigkeit verwendet. Hierin entspricht L der Dicke des Rotors (0.5 mm) und l der Ausdehnung der Kontaktzone in Drehrichtung. Bei der Abschätzung von l ist zu beachten, dass der Kontakt zwischen Innen- und Außenrotor nicht nur an der Stirn der Zähne, sondern auch an deren Flanken gegeben ist, l also genähert durch den Rundungsradius r der Zähne bestimmt ist. Hier wurde $l = 1.5 r$ gesetzt, mit $r = 2$ mm ergibt sich demnach $l = 3$ mm. Die Gleitgeschwindigkeit v hängt von der Drehgeschwindigkeit, dem Abstand der Zahnstirn von der Drehachse (0.43 mm) und vom Verhältnis der Zahl der Zähne des Innenrotors zu der des Außenrotors ab (Relativbewegung zwischen Innenrotor und Außenrotor). Sie ergibt sich zu 225 mm/s. Schließlich ist zu berücksichtigen, dass die Zahnstirn während einer vollen Umdrehung nur zu einem Bruchteil in Kontakt mit der Innenfläche des Außenrotors steht, nämlich dem Verhältnis der Ausdehnung der Hertzschen Andruckfläche in Drehrichtung zum Umfang des Kreises, den die Zahnstirn während einer Umdrehung beschreibt. Mit den angegebenen Daten ergibt sich dieser Bruchteil zu 0.002. Aus dem Gesagten erhält man schließlich mit Hilfe von Gleichung (3) eine Verschleißgeschwindigkeit der Stirnflächen der Rotorzähne von 0.015 $\mu\text{m}/\text{h}$ bei einem Wert des Verschleißparameters h^2/σ_0 von 0.23 $\mu\text{m}^4/\text{N}$ (entsprechend den keramischen Materialpaarungen). Andere Werte von h^2/σ_0 ergeben entsprechend höhere Werte für die Verschleißgeschwindigkeit. Der gegenüber dem Gleitlager geringere Wert ergibt sich u. a. aus

den geringeren Kontaktkräften und der geringeren Gleitgeschwindigkeit der Rotorflächen gegeneinander.

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Ein einfaches Verschleißmodell, in dem Verschleiß als Bildung und Auspressen einer quasiviskosen Grenzschicht aus der Kontaktzone zwischen zwei in Reibkontakt stehenden Materialien beschrieben wird, wurde zur Auswertung von Verschleißmessungen an dem tribologischen Modellsystem Stift/Scheibe des IMF I des Forschungszentrums Karlsruhe verwendet. Dies ermöglicht die tribologische Charakterisierung von Materialpaarungen mit Hilfe eines aus dem Verschleißexperiment abzuleitenden effektiven Parameters. Unter Verwendung der Ergebnisse dieser Auswertung und der Ergebnisse von Simulationen zur Bauteilbelastung am IMF II des Forschungszentrums Karlsruhe wurde der Verschleiß an den Gleitlagern und Rotoroberflächen einer Mikrozahnringpumpe abgeschätzt. Die Ergebnisse belegen nachdrücklich, dass Verschleiß durch Reibung einen ernstzunehmenden, die Lebensdauer begrenzenden Faktor für verschleißbeanspruchte Mikrobauteile darstellt, und legen die Verwendung verschleißbarmer Materialpaarungen (keramische Werkstoffe oder Beschichtungen) und verschleißmindernder Kontaktflüssigkeiten nahe.

Das zur Verschleißsimulation verwendete Modell lässt sich auf beliebige Tribosysteme anwenden, deren Kontaktflächen einfache Geometrien

(Kreis, Rechteck, Streifen) aufweisen. Voraussetzung hierfür ist eine tribologische Charakterisierung der betrachteten Materialpaarungen durch z.B. Stift/Scheibe Messungen und eine begleitende Unterstützung durch Simulationen zur Bauteilbelastung.

Literatur

- [1] Rabinowicz, E.: "Friction and Wear of Materials"; John Wiley, New York (1965).
- [2] Zum Gahr, K.-H.: "Microstructure and Wear of Materials"; Elsevier, Amsterdam (1987).
- [3] Gödert, G.; Brocks, W.; Pfuff, M.: "Kontinuumsmechanisches Modell zur Beschreibung von Reibung und Verschleiß an keramischen Bauteilen"; FZKA 6528, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).
- [4] Popov, V. L.; Smolin, I. Yu.; Gerve, A.; Kehrwald, B.: "Simulation of Wear in Combustion Engines"; Computational Materials Science 19 (2000), p. 285.
- [5] Landau, L. D.; Lifshitz, E. M.: "Fluid Mechanics"; Pergamon Press, Oxford (1963).
- [6] Schneider, J.; Dieter, S.; Fett, T.; Leiste, H.; Pyzalla, A.; Reimers, W.; Rohde, M.: "Materialprüfung für verschleißbeanspruchte Mikrobauteile"; FZKA 6528, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).
- [7] Huber, N.; Aktaa, J.: "Strukturanalyse einer Mikrozahnringpumpe"; FZKA 6528, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).

Mechanische Belastung einer Mikrozahnringpumpe: Simulation und Bewertung

Norbert Huber, Jarir Aktaa

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung II

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Finite-Elemente Simulationen wurden Kontaktkräfte, Kontaktspannungen und Zugspannungszustände in den Bauteilen einer Mikrozahnringpumpe während des Betriebs 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. Die ermittelten maximalen Zugspannungen unterschreiten die gemessene Dauerfestigkeiten von Keramik um den Faktor 1.5 und von metallischen Gläsern um den Faktor 5.5. Somit kann sowohl ein spontanes Versagen als auch ein Versagen durch Ermüdung unter den eingeführten Annahmen für beide Werkstoffe ausgeschlossen werden. In den Simulationen hat es sich gezeigt, dass die Pumpe nur im befüllten Zustand betrieben werden darf, da sich die Zahnringe sonst verklemmen können.

1. Einleitung

Sowohl für tribologische Untersuchungen als auch für die Lebensdauerberechnung der Mikrozahnringpumpe 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.

2. Modellierung

2.1 Geometrie

Die Geometrie des Finite-Elemente Modells wurde anhand der CAD-Daten der Firma HNP 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 (s. Abb. 1). Die Verschiebungs-Randbedingungen sind in Abb. 2 dargestellt. Der äußere Rand des Gehäuses sowie die Drehachse des Innenrotors wurden durch eine Verschiebungsrandbedingung festgehalten. Zur Realisierung des Antriebes wurde die Achse mit einem zentrischen Loch verse-

hen, 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.

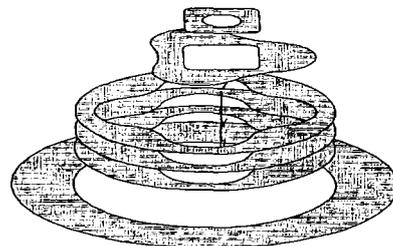


Abb. 1: Baukasten für verschiedene Spieleinstellungen.

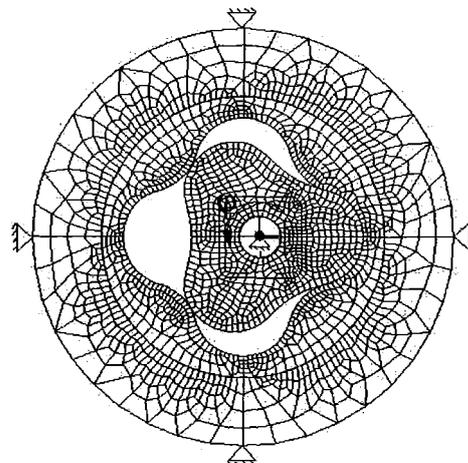


Abb. 2: Verschiebungs-Randbedingungen.

Die Achse wurde mit einer konstanten Winkelbeschleunigung 2 ms angetrieben, so dass die Umdrehungszahl von 20000 U/min nach genau $\varphi_0 = 120^\circ$ erreicht wird und der Innenrotor infolge seiner Symmetrie wie in der Ausgangsposition steht. Danach wurde mit konstanter Winkelgeschwindigkeit 3ms weitergedreht, wodurch eine volle Umdrehung des Innenrotors bei der Betriebsdrehzahl folgt.

2.2 Materialverhalten

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

Tab. 1: Materialparameter

Material	ρ [g/cm ³]	E [GPa]	ν [-]
Al ₂ O ₃	3.99	400	0.23
Stahl	7.8	210	0.3

Bei Simulationsrechnungen ohne Dämpfung hat sich gezeigt, dass sich im Außenrotor eine umlaufende Welle 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 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 ρc_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 η - kinematische Viskosität, ω - Drehfrequenz, l - Spalthöhe, r_i - Innenradius, r_a - Außenradius. Für Wasser ist $\eta = 1000 \cdot 10^{-12}$ MPas, womit $M = 4.034 \cdot 10^{-3}$ 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, wie er für die Paarung Keramik und beschichteten Stahl ermittelt wurde [3].

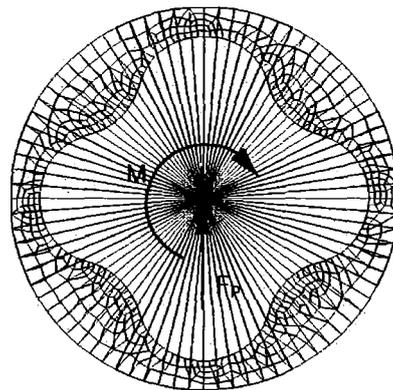


Abb. 3: Modellierung des Fluids durch Aufbringen von Last-Randbedingungen über Balkenelemente.

2. Ergebnisse

Zur Auswertung wurde für die drei Spielvarianten 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° periodisch wiederkehrender Kraftverlauf ein. Mit zunehmendem Spiel ergibt sich eine allmähliche Zunahme der Belastung infolge der wachsenden Imperfektion in der Kinematik.

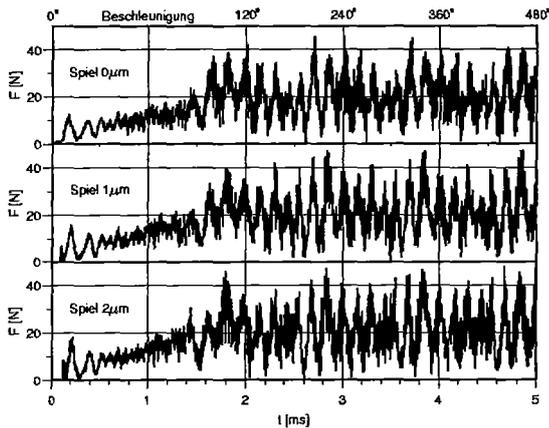


Abb. 4: Zeitlicher Verlauf der Reaktionskraft in der Achse.

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 φ abgezogen. Es zeigt sich, dass zeitweise zwei Kontakte existieren. Bei Erreichen der maximalen Kontaktkraft von etwa 30N existiert jedoch nur ein Kontakt. Der zugehörige effektive Krümmungsradius $R^* = (1/R_1 + 1/R_2)$ in Abb. 6 spiegelt die zugehörigen geometrischen Verhältnisse wieder. Je kleiner der effektive Krümmungsradius, desto höher sind die resultierenden Kontaktdrücke und damit auch der Verschleiß. Für die vorliegende Geometrie beträgt der kleinste effektive Krümmungsradius $R^*_{\min} = 0.13 \text{ mm}$.

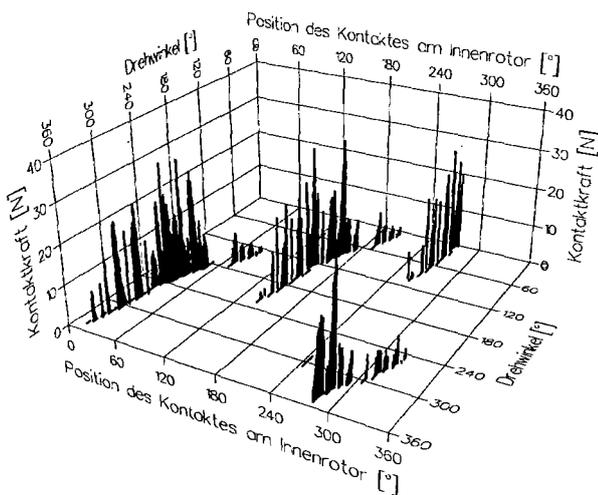


Abb. 5: Ausbildung der Kontaktkräfte.

Für $S_{IA} = 1 \mu\text{m}$ 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 7 und 8 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 kleiner $\sigma_1 = 193 \text{ MPa}$.

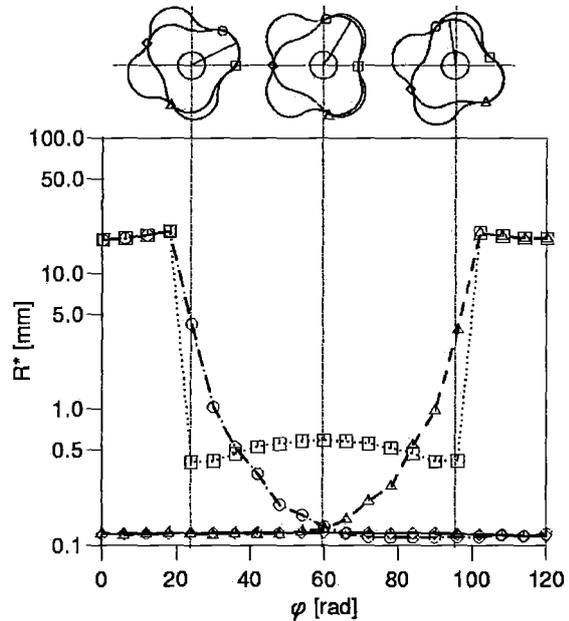


Abb. 6: Verlauf des effektiven Kontaktradius.

Alternativ zu der Al_2O_3 -Keramik kommen eher ZrO_2 -Keramik, weniger metallische Gläser für den Aufbau der Pumpe in Betracht. Deshalb wurde die Simulation identisch wiederholt, jedoch stellvertretend mit einem verminderten Elastizitätsmodul von $E = 210 \text{ GPa}$ für alle Bauteile (vergleiche experimentelle Werte für E-Modul [3]). Die maximalen und minimalen Hauptspannungen für die beiden Werkstoffe sind zum Vergleich in Tab. 2 aufgeführt. Daraus ergibt sich eine erheblich niedrigere Belastung, besonders bei den kleinsten Hauptspannungen, welche an den druckbelasteten Kontakten auftreten. Die maximalen Hauptspannungen reduzieren sich um etwa 20 MPa.

Die aus Festigkeitsmessungen [2] bestimmte kritische Zugspannung von $\sigma_c = 400 \text{ MPa}$ für ZrO_2 wird damit deutlich unterschritten. Auch die Dauerfestigkeit der Keramik [3] liegt um etwa 100 MPa höher als die maximale Hauptspannung, so dass auch Versagen durch Ermüdung unwahrscheinlich ist. Da es für Simulationen ohne Fluid (keine Dämpfung, $\mu = 0.8$) bei einigen Spielkombinationen zum Verklemmen kam, sollte die Pumpe jedoch vor Inbetriebnahme mit dem zu fördernden Fluid gefüllt werden. Im Fall der metallischen Gläser sind die Festigkeiten erheblich höher und die Belastungen niedriger (siehe Tab. 2

und [3]). So kann die Sicherheit gegen ein Versagen durch Ermüdung von 1,5 auf 5,5 durch Verwendung metallischer Gläser gesteigert werden.

Tab. 2: Hauptspannungen, Dauerfestigkeit und Sicherheit gegen Versagen durch Ermüdung.

	σ_3 [MPa]	σ_1 [MPa]	σ_D [MPa]	S
Keramik	-830	193	300	1.5
Met. Glas	-466	155	860	5.5

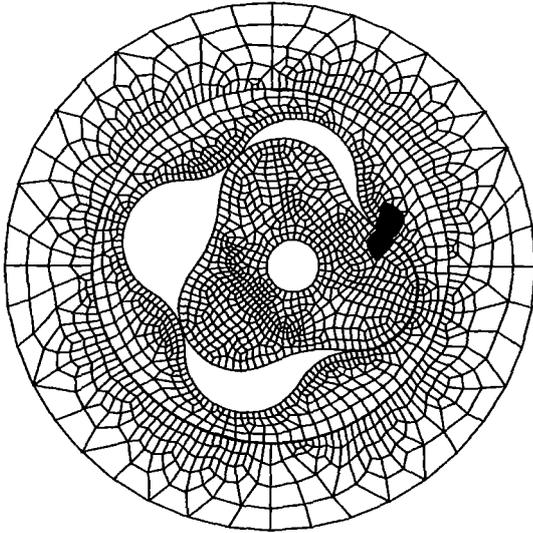


Abb. 7: Größte Druckspannungen (schwarze Bereiche: $\sigma_3 \leq -200$ MPa).

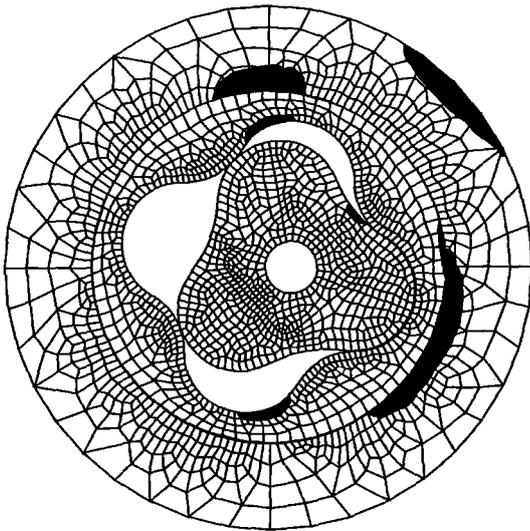


Abb. 8: Größte Zugspannungen (schwarze Bereiche: $\sigma_1 \geq 100$ MPa).

Danksagung

Unser Dank gilt der Firma HNP Mikrosysteme Parchim für die Bereitstellung der CAD-Daten.

Literatur

- [1] Beitz, W., 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 Mikrobauerteile“; in „Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile“, Bericht des Statuskolloquiums vom 25. Oktober 2000, FZKA 6528 (2000).
- [3] Leiste, H.; Rohde, M.; Schneider, J.; Fett, T.: „Dünnschichtherstellung und Charakterisierung von Materialien für verschleißbeanspruchte Mikrobauerteile“; dieser Tagungsband.

Herstellung verschleißbeständiger Mikrobauteile durch Mikro-Pulverspritzgießen

Thomas Gietzelt , Volker Piotter, Robert Ruprecht

Institut für Materialforschung III

Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 36 40, D-76021 Karlsruhe

Zusammenfassung

Im HGF-Strategiefondsprojekt MALVE-B wurden verschleißbeständige Mikrobauteile aus Metall und Keramik durch Mikro-Pulverspritzgießen hergestellt. Als Demonstratoren dienen ein Mikro-zahnrad-Formeinsatz (Firma Sarnatech Rolla AG) und eine Mikro Zahnringpumpe (Firma Hydraulik Nord Parchim Mikrosysteme).

Die Mikrobauteile wurden nach dem Spritzgießen vereinzelt, entbindert, gesintert. Anschließend wurden das Gefüge und die Oberflächenbeschaffenheit charakterisiert.

1. Einleitung

Oft verhindert die mangelhafte Verschleißbeständigkeit den Einsatz von Mikrosystemen in der Praxis. Außerdem erhöhen sich mit zunehmender Miniaturisierung die Anforderungen an die Fertigungsverfahren und der Aufwand, der zur Sicherstellung sehr kleiner Toleranzen erforderlich ist, was die Massenfertigung erschwert.

Durch Pulverspritzgießen können kompliziert geformte Teile aus schwer bearbeitbaren Materialien wie Keramik und Metall, in großen Stückzahlen wirtschaftlich gefertigt werden. Ziel des Projektes war die Herstellung von Mikrobauteilen aus verschleißbeständigen Materialien durch Mikro-Pulverspritzgießen (MicroPIM). Problematisch bei diesem Fertigungsverfahren ist, dass nach der Formgebung des Feedstocks die thermoplastische Komponente aus dem Grünteil entfernt wird. Der zurückbleibende Porenraum, der bis zu 50 Vol-% betragen kann, wird bei der Sinterbehandlung unter entsprechendem Schrumpf der Bauteile verdichtet, was zu nahezu porenfreien Bauteilen führt. Der lineare Schrumpf liegt in der Größenordnung von 16-22 %. Dieser muss bei der Herstellung des Formeinsatzes, welcher in das Spritzgießwerkzeug integriert wird, berücksichtigt werden, um Sollmaße einzuhalten.

Bisher scheiterte die Übertragung auf miniaturisierte Bauteile am Mangel geeigneter Prozeßtechnik inklusive der Handhabung und Vereinzelung. Auch erschienen die bei den gewählten Demonstratoren erforderlichen Toleranzen im Mikrometerbereich, bedingt durch die heute noch übliche Schwankungsbreite des Sinterschwundes pulverspritzgegossener Bauteile, nicht beherrschbar.

2. Design und Designanpassungen

Abb. 1 zeigt das Demonstratordesign. Das Sollmaß des Zahnkopfdurchmessers des Mikro-zahnrad-Formeinsatzes beträgt 480 µm. Um die

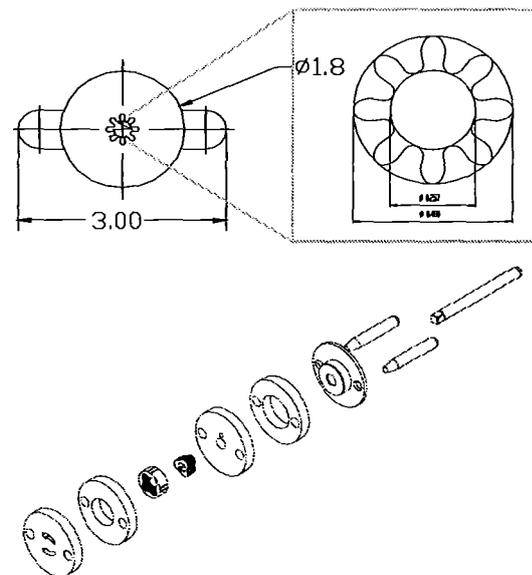


Abb. 1: Design Mikro-zahnrad-Form (Firma Sarnatech Rolla, oben) und Mikro-zahnringpumpe (Firma Hydraulik Nord Parchim Mikrosysteme, unten).

Schwankungsbreite des Schwundes zu kompensieren, wurden 24 verschiedene Aufmaße im Bereich von 18-23 % in Schritten von 0,25 % realisiert. Bezogen auf den Zahnkopfdurchmesser ergeben sich damit Abstufungen für gesinterte Teile von 1 µm. Der Bereich von 18-23 % Ausmaß deckt die Schwundmaße für Feedstocks auf der Basis von Aluminiumoxid, ZrO₂-verstärktem Aluminiumoxid und Edelstahl 17-4PH ab. Mit jedem dieser Feedstocks lassen sich folglich Mikro-zahn-

rad-Formeinsätze herstellen, bei denen der Zahnkopfdurchmesser 480 µm beträgt.

Die Abmessungen der Mikrozahlringpumpe betragen für die Gehäuseteile 3,2 mm Durchmesser. Der Innenrotor weist einen maximalen Außendurchmesser von 0,94 mm auf. Minimale Stegbreiten liegen im Bereich um 100 µm.

Das Design der Formeinsätze für die Mikrozahlringpumpe wurde für die Schwundmaße von Aluminiumoxid (16 %) und Zirkoniumoxid (22 %) ausgelegt. Um die engen Toleranzen zwischen den Rotoren sowie dem Außenrotor und der Rotoraufnahme zu gewährleisten, wurden außerdem mehrere Toleranzvariationen der Außenkonturen von Innen- und Außenrotor in Schritten von 2 µm Durchmesserunterschied vorgesehen, was Abb. 2 verdeutlicht [1, 2, 3].

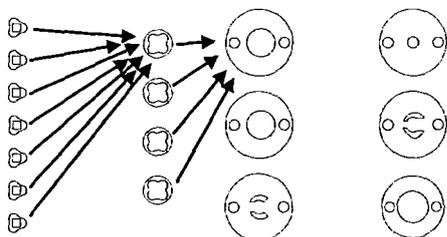


Abb. 2: Design der Mikrozahlringpumpe mit Variation der Rotorkonturen.

2.1 Formeinsatzherstellung

Für den Mikrozahlrad-Formeinsatz wurden Formeinsätze nach dem UV-LIGA-Verfahren hergestellt. Da die Dicke der Mikrozahlrad-Formeinsätze mit 460 µm spezifiziert war und zusätzliche Höhe des Grünlings bei der Vereinzlung verlorenging, wurde die Höhe des Formeinsatzes für den Mikro-Pulverspritzguss auf 650 µm festgelegt.

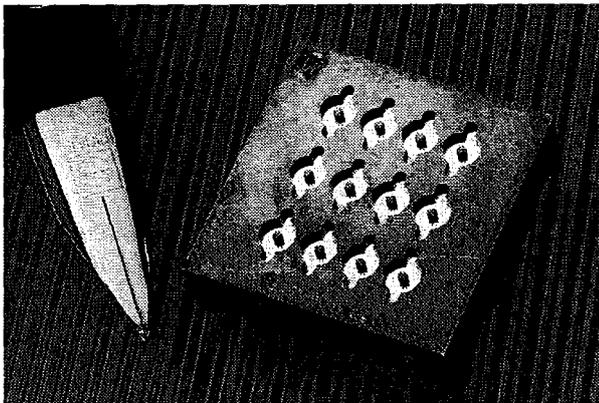


Abb. 3: Formeinsatz für das MicroPIM von zwölf Mikrozahlrad-Formen.

Die Mikrozahlringpumpe sollte eine Höhe von 500 µm haben. Da 650 µm Strukturhöhe ohnehin am fertigungstechnischen Limit für Formeinsätze liegt,

wurde die Strukturhöhe von 650 µm beibehalten. Formeinsätze für dieses Design wurden sowohl in UV-LIGA, als auch in LIGA-Technik realisiert. Abb. 3 zeigt einen UV-LIGA-Formeinsatz für die Mikrozahlrad-Form mit zwölf Maßvariationen.

3. Experimente

3.1 Abformung

Zur Evaluierung wurden alle Formeinsätze vor der Verwendung von Feedstocks mit PMMA abgemustert. Alle Formeinsätze bestanden diesen Test. Anschließend wurden die Formeinsätze beider Design mit folgenden in Tab. 1 aufgelisteten Catamold-Feedstocks der Firma BASF abgeformt:

Tab. 1: Verwendete Catamold-Feedstocks.

Catamold-Feedstock	Material
AO-F	Al ₂ O ₃
ZTA-FB	Al ₂ O ₃ / 20%ZrO ₂
TZP-A	ZrO ₂
17-4PHA	17-4PH (1.4542)

Bei der Abformung des LIGA-Formeinsatzes, Design Mikrozahlringpumpe, traten keine Probleme auf, ebenso bei dem UV-LIGA-Formeinsatz für das Design Mikrozahlrad-Formeinsatz. Es wurde unter Anwendung der in [8] beschriebenen Prozesstechnik sowohl eine fehlerfreie Formfüllung als auch eine vollständige Entformbarkeit erzielt.

Interessanterweise ließen sich bei dem UV-LIGA-Formeinsatz des Designs Mikrozahlringpumpe sämtliche Innen- und Außenrotoren nicht entformen, sondern rissen ab und verblieben in der Form. Da es sich im Vergleich zu dem Design Mikrozahlrad-Formeinsatz um sehr filigrane Strukturen mit kleinen Querschnitten bei vergleichsweise großen Strukturiefen handelt, muss davon ausgegangen werden, dass die Qualität von UV-LIGA-Formeinsätzen, im Gegensatz zu echten LIGA-Formeinsätzen, nicht ausreicht. Ob die unvollständige Entformung in einer größeren Rauheit oder gar Hinterschnitten der Seitenwände begründet liegt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

3.2 Vereinzlung

Keramische Mikroteile wurden im Grünzustand durch Stirnplanfräsen vereinzelt. Dazu wurden mit polykristallinem Diamant bestückte Werkzeuge verwendet. In Abb. 4 sind Komponenten einer Mikrozahlringpumpe aus Al₂O₃-Feedstock abgebildet.

Bei der Vereinzelung werden die sehr harten anorganischen Pulverpartikel aus der organischen Binderphase herausgerissen. Dieser Prozess ist sehr heterogen und keine Zerspanung im eigentlichen Sinne. Die Oberflächenqualität wird in erster Linie durch die Größe der anorganischen Partikel, sowie Drehzahl und Vorschub bestimmt.

Daher ist es nicht verwunderlich, dass Mikroteile aus 17-4PH mit deutlich größeren Pulverpartikeln im Grünzustand nicht erfolgreich vereinzel werden konnten. Durch Ausbruch der mehrere Mikrometern großen Pulverpartikel wurden Details der Mikrostruktur beschädigt. Ein Stirnplanfräsen des Substrates bei dem Werkstoff 17-4PH nach dem Sintern scheiterte an den durch den Zerspanungsprozess im Substrat induzierten Spannungen. Bei hinreichend dünnem Substrat verbog sich dieses, so dass die Spannkkräfte zur Fixierung nicht mehr ausreichten. Mikroteile aus 17-4PH wurden nach dem Sintern erfolgreich durch Drahterodieren vereinzel.

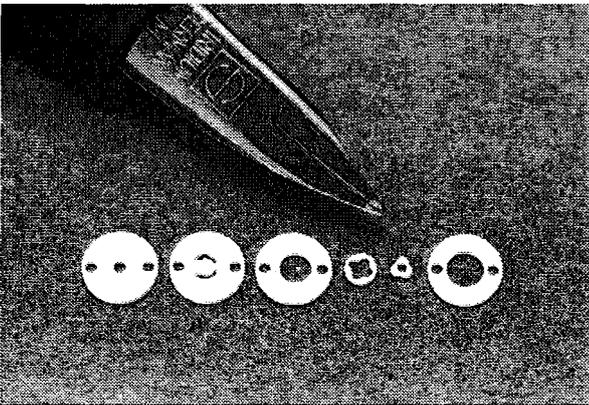


Abb. 4: Vereinzelte Komponenten für eine Mikro-zahnringpumpe aus Al_2O_3 -Keramik.

3.3 Sintern

Keramische Werkstoffe wurden entsprechend den Datenblättern der Firma BASF für die Catamold-Feedstocks gesintert. Tabelle 2 enthält das Sinterregime für Zirkoniumoxid.

Tab. 2: Sinterregime für Catamold TZP-A [1].

Rate / K/min	Setpoint / °C	Hold / h
1	270	1
2	600	1
5	800	
2	1500	1
3	50	

Abb. 5 zeigt eine gesinterte Mikro Zahnrad-Form aus Aluminiumoxid.

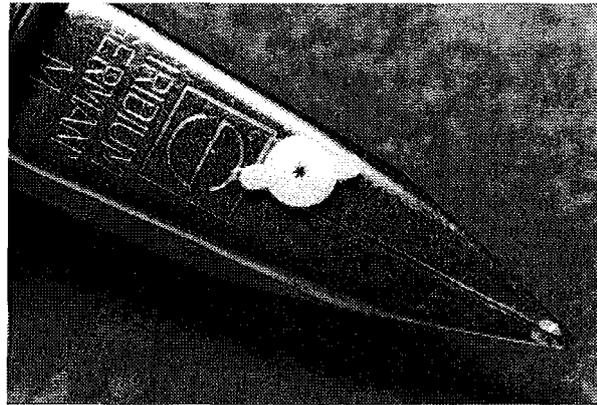


Abb. 5: Gesinterte Mikro Zahnrad-Form aus Al_2O_3 .

Der Stahl 17-4PH wurde unter reinem Wasserstoff gesintert. Bedingt durch die Verwendung eines Rohrofens war der maximale Temperaturgradient auf 3 K/min begrenzt, was das Sinterregime durch Aufheiz- und Abkühlphase zusätzlich verlängerte. Die Haltezeit von 3 h bei Sinter Temperatur wird damit begründet, dass die Legierung aus Elementpulvern gemischt ist. Zum Homogenisieren durch Diffusion ist bei großen Bauteilen diese lange Zeitdauer erforderlich.

Tab. 3: Sinterregime für Teile aus dem Feedstock Catamold 17-4PHA [1].

Rate / K/min	Setpoint / °C	Hold / h
5	600	1
5	1380	3
Ofenabkühlung		

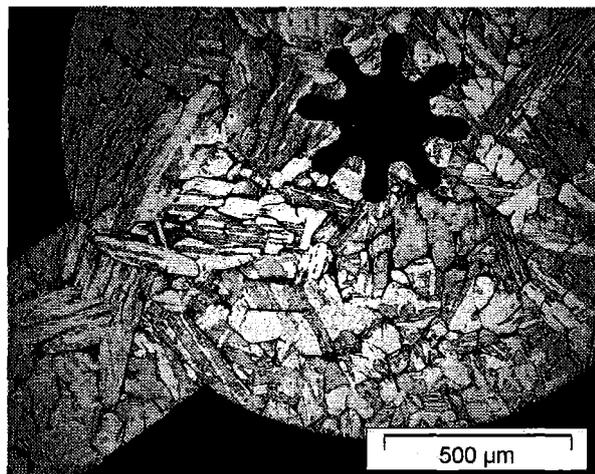


Abb. 6: Gefüge von 17-4PHA nach dem Sintern ähnlich Tab. 3 (3 K/min).

Es zeigte sich, dass bei diesem Sinterregime ein enormes Kornwachstum auftritt. Die Korngröße lag zwischen 100-140 µm.

Daher wurde der 17-4PHA-Feedstock modifiziert. Außerdem wurde die Sinter Temperatur von

1380°C auf 1360 °C gesenkt und die Haltezeit auf von 3 h auf 0,5 h verkürzt, was für Mikrobauteile ausreichend sein sollte. Aus Abb. 7 ist ersichtlich, dass die Korngröße des modifizierten 17-4PHA-Feedstocks nach dem Sintern mit dem verkürzten Regime drastisch zurückging. Sie lag zwischen 17-28 µm.

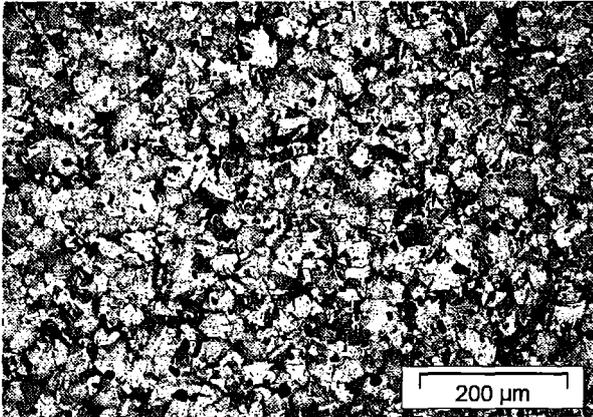


Abb. 7: Gefüge von modifiziertem 17-4PHA nach dem Sintern mit 0,5 h Haltezeit bei 1360 °C.

3.4 Charakterisierung

Die Oberflächentopografie von Demonstratorbauteilen wurde berührungslos mit einem optischen System bestimmt. Es zeigte sich, dass bei Teilen aus Aluminiumoxid Sinterverzug auftritt. Offenbar handelt es sich dabei um Orientierungserscheinungen, die durch das nicht sphärische Pulver während des Formfüllvorgangs entstehen und zu einem Dichtegradienten im Grünling führen.

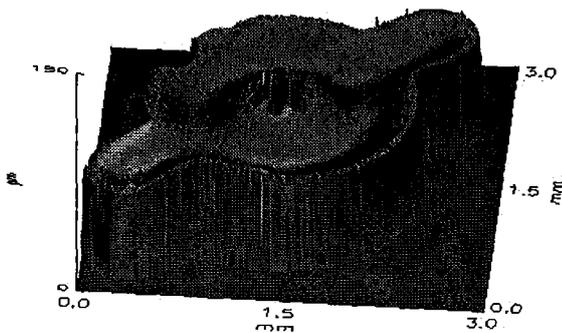


Abb. 8: Sinterverzug an Mikro Zahnrad-Form aus Aluminiumoxid infolge Dichtegradient im Grünling, abgeformt aus einem UV-LIGA-Formeinsatz.

Bei Zirkoniumoxid, welches eine sehr sphärische Partikelform aufweist, wurde dieser Effekt nicht beobachtet. Ein Sinterverzug war nicht nachweisbar. Sogar die feine Struktur am Formgrund des LIGA-Formeinsatzes wurde hervorragend abgeformt, wie Abb. 9 zeigt.

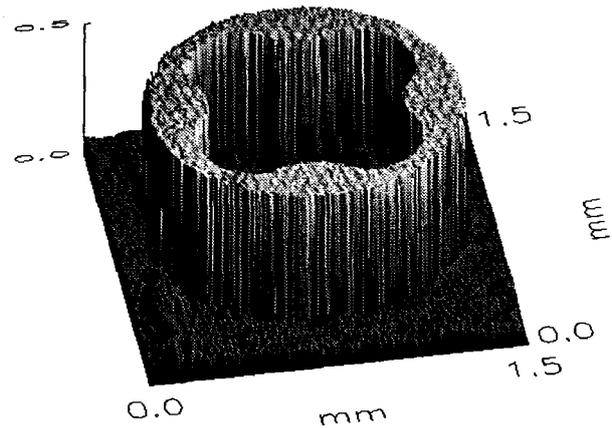


Abb. 9: Gesinterter Innenrotor der Mikro Zahnringpumpe aus Zirkoniumoxid, abgeformt aus einem LIGA-Formeinsatz.

3.5 Endbearbeitung

Für die Endbearbeitung von gesinterten Mikro Zahnrad-Formen wurde eine Vorrichtung entworfen, mit der auch keramische Mikroteile zum Schleifen oder Läppen gehalten werden können. Abb. 10 zeigt ein Beispiel einer bearbeiteten Mikro Zahnrad-Form [1, 2].

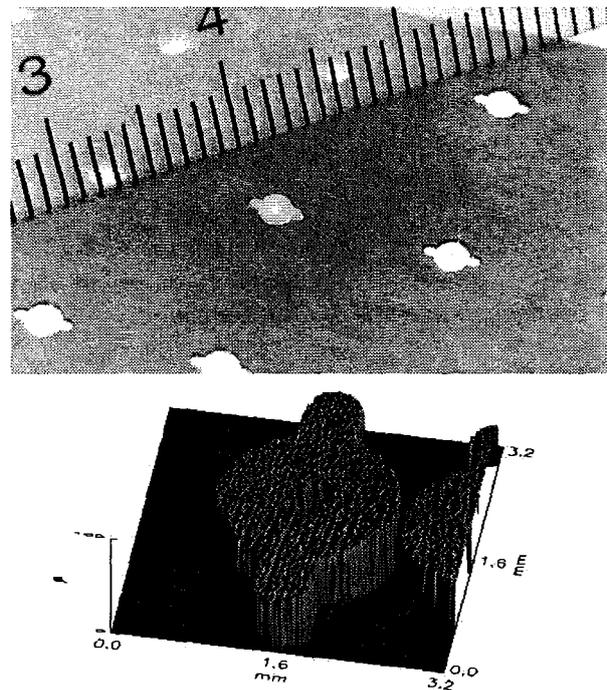


Abb. 10: Vorrichtung zur Halterung von Mikro Zahnrad-Formen und geschliffene Mikro Zahnrad-Form.

Die Komponenten einer Mikro Zahnringpumpe wurden durch Läppen endbearbeitet, da hier außerordentlich enge Toleranzen der Höhe der Rotoren einerseits und der Rotoraufnahme andererseits bei guter Oberflächenqualität erforderlich sind. Zwischenzeitlich verfolgt die Firma Hydraulik

Nord Parchim Mikrosysteme ein komplett verändertes Design, so dass kein Interesse an der Montage von Prototypen dieses Designs mehr besteht. Daher wurden Montageversuche mit einem selbst hergestellten Gehäuse am FZK durchgeführt.

4 Ergebnisse und Ausblick

Es konnten isolierte Mikrobauteile aus keramischen und metallischen Werkstoffen für verschleißbeanspruchte Anwendungen hergestellt werden.

Catamold-Feedstocks, die Aluminiumoxid enthalten (AO-F, ZTA), eignen sich nicht für das Pulverspritzgießen von Mikrobauteilen. Wie der Hersteller bestätigte, ist die Partikelform blättchenförmig und nicht globular. Dadurch entstehen Orientierungen, die zu anisotropen Schwindungen führen.

Die Mikro Zahnrad-Form konnte in den erforderlichen Abmessungen des Mikro Zahnrades und der spezifizierten Bauteilhöhe von 460 µm durch Mikro-Pulverspritzgießen hergestellt werden.

Nach erfolgreicher Herstellung von Komponenten für eine Mikro Zahnringpumpe ist im Rahmen eines derzeit diskutierten Folgeprojektes ein Redesign in Zusammenarbeit mit Firma Hydraulik Nord Parchim Mikrosysteme vorgesehen. Gegenwärtig wird seitens Firma Hydraulik Nord Parchim Mikrosysteme der Marktbedarf für ein solches keramisches Produkt untersucht.

Danksagung

Wir danken den Firmen Sarnatech Rolla und Hydraulik Nord Parchim Mikrosysteme für die Bereitstellung der Designs der Demonstratoren sowie unseren Kollegen der beteiligten HGF-Zentren Forschungszentrum Karlsruhe, HMI Berlin und GKSS Geesthacht für die konstruktive Zusammenarbeit.

Literatur:

- [1] Gietzelt, T.; Piotter, V.; Ruprecht, R.: Protokoll zu MALVE-B-HGF, Teilprojekt B „Verschleißbeanspruchte Mikrobauteile“; Projektbesprechung am 08.10.99, GKSS Geesthacht, IMFIII/PVT-Notiz Nr. 425/99.
- [2] Gietzelt, T.; Ruprecht, R.: Protokoll zu MALVE-B-HGF, Teilprojekt B: Verschleißbeanspruchte Mikrobauteile; Projektbesprechung am 13.04.00, FZK, IMFIII/PVT-Notiz Nr. 426/00.
- [3] Gietzelt, T.; Ruprecht, R.: Protokoll zu MALVE-B-Industrie, Teilprojekt B „Verschleißbeanspruchte Mikrobauteile“; Projektbesprechung am 13.09.00, FZK, IMFIII/PVT-Notiz Nr. 427/00.
- [4] Produktdatenblatt Firma BASF Catamold TZP-A.
- [5] Produktdatenblatt Firma BASF Catamold 17-4PHA.
- [6] Gietzelt, T.; Piotter, V.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: „Wear Resistant Microparts Made by Micro Powder Injection Molding“; HARMST 2001, Baden-Baden, 17.-19.06.01.
- [7] Gietzelt, T.; Piotter, V.; Ruprecht, R.; Haußelt, J.: Manufacturing of Isolated Ceramic Microstructures; accepted to be published in J. Microsystem Technologies, 10/2001, Vol. 5, No.1.
- [8] Piotter, V.; Gietzelt, T.; Müller, K.; Ruprecht, R.: „Herstellung von metallischen und keramischen Bauteilen durch Pulverspritzgießen“, dieser Tagungsband.

Keramischer Kompaktreaktor

Modulare keramische Mikroreaktoren für die chemische Mikroverfahrenstechnik

Regina Knitter

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung III

Zusammenfassung

Im HGF-Strategiefondsprojekt *Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile* (MALVE) wurden in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich, dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln, und AKZO Nobel, Arnheim, im Teilprojekt C keramische Mikroreaktorsysteme entwickelt und an einer heterogen katalysierten Hochtemperatur-Gasphasenreaktion, der oxidativen Methankopplung, erfolgreich erprobt. Die gewählte Fertigungsroute und das modulare Konzept der Reaktorsysteme erlauben durch die Austauschbarkeit der mikrostrukturierten Funktionsmodule vielseitige Einsatzmöglichkeiten für chemische Reaktionen bei Temperaturen von bis zu 1100°C, auch unter Beteiligung chemisch korrosiver Medien.

1. Einleitung

In den letzten 25 Jahren hat die Entwicklung von Mikrostrukturierungstechniken zur Miniaturisierung einer Fülle von mechanischen, optischen, thermischen und fluidischen Komponenten und Systemen geführt. Da die allermeisten dieser Strukturierungstechniken aber nur für ausgewählte Werkstoffe geeignet sind, führte dies in der Mikrosystemtechnik zwangsläufig zu einer Limitierung der zur Verfügung stehenden Materialpalette. Beispiele sind die LIGA-Technik zur Herstellung von Mikrostrukturen aus Polymeren und ausgewählten Metallen, die Silizium-Technologie, die mechanische Mikrobearbeitung von metallischen Werkstoffen und die Fotostrukturierung von Gläsern. Für einige Bereiche der Mikrotechnik sind jedoch die besonderen Eigenschaften von Keramiken, wie die hohe Härte oder die hohe thermische und chemische Beständigkeit von großem Interesse. Es sind aber genau diese Eigenschaften, die die Anwendung der etablierten Strukturierungstechniken für keramische Werkstoffe unmöglich oder ökonomisch nicht sinnvoll machen, und dadurch die Entwicklung von keramischen Mikrokomponenten verzögerten. So ist es auch nicht verwunderlich, dass trotz der recht großen Zahl von Mikrostrukturkomponenten, die bisher für den Einsatz in der chemischen oder thermischen Verfahrenstechnik vorgestellt wurden [1, 2], nahezu keine vollkeramischen Komponenten zu finden sind [3, 4]. Keramiken werden nur für einzelne Elemente oder Teile der Mikrosysteme verwendet [5-11], oder aber die vorgeschlagenen Herstellungsmethoden schränken die Designfreiheit und damit einen möglichen Einsatz der Komponenten von vorn herein stark ein [12-14].

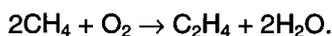
Schon früh wurde erkannt, dass das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Mikrostrukturkomponenten zu hohen Wärmeübertragungsleistungen führt, die den Einsatz der Komponenten als Wärmetauscher interessant erscheinen lässt [15, 16]. Der hohe Wärmetransport ermöglicht aber auch selbst bei stark exothermen Reaktionen eine isotherme Reaktionsführung [17] und einen kontrollierbaren Reaktionsverlauf explosiver Reaktionen [18]. Aufgrund der geringen Abmessung sind die Strömungsverhältnisse in Mikrokanälen fast immer laminar, und die Mischung der Medien erfolgt über Diffusion [2, 19]. Die hohen Stoff- und Wärmeübergänge und die engen Verweilzeitspektren in Mikroreaktoren ermöglichen gegenüber konventionellen Reaktoren eine sehr viel präzisere Prozesskontrolle und ließen dadurch insbesondere bei schnellen, heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen höhere Selektivitäten und Ausbeuten erwarten. In einer der ersten Arbeiten, in der dies nachgewiesen werden konnte, wurde ein metallischer Mikroreaktor verwendet [20, 21]. Für hohe Temperaturen und für Reaktionen unter Beteiligung korrosiver Medien sind die existierenden Systeme jedoch zumeist nicht oder nur bedingt einzusetzen. Hier ist der Einsatz von keramischen Komponenten die einzige Möglichkeit, der Mikroreaktionstechnik dieses Gebiet zu erschließen [3]. Zudem hat sich gezeigt, dass bei einigen Reaktionen metallische Komponenten durch ihre katalytische Aktivität den Reaktionsverlauf negativ beeinflussen können und zur Bildung unerwünschter Sekundärprodukte führen [22, 23].

2. Zielsetzung und Arbeitsprogramm

Ziel des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes MALVE war die Entwicklung und Erprobung eines – vorzugsweise modular aufgebauten – Kompaktreaktorsystems aus Keramik mit inneren Strukturabmessungen im Submillimeterbereich für den Einsatz in der chemischen Mikroverfahrenstechnik. Das Arbeitsprogramm bestand aus den Arbeitspaketen Technischer Entwurf, Werkstoffentwicklung, Bauteilentwicklung sowie Charakterisierung und Test, an denen jeweils mindestens zwei der Projektpartner beteiligt waren. Im Arbeitspaket Technischer Entwurf wurde zunächst die generelle Konzeption eines modularen Keramikreaktorsystems festgelegt und für eine gewählte Modellreaktion spezifiziert und ausgelegt. Bei der Werkstoffentwicklung stand die Auswahl des Matrixwerkstoffes, spezieller elektrisch leitfähiger Keramiken zur Beheizung des Reaktors und die Beschichtungsverfahren für den Katalysator im Vordergrund. Die Entwicklung von Formgebungs- und Mikrostrukturierungstechniken sowie die Aufbau- und Verbindungstechnik zur Fertigung der Reaktorsysteme bildeten den Schwerpunkt der Bauteilentwicklung. Im Arbeitspaket Charakterisierung und Test wurde schließlich das thermische Verhalten der Reaktoren und ihr Einsatz unter Betriebstemperaturen untersucht.

3. Ergebnisse

Als Modellreaktion zur Erprobung des Mikroreaktorsystems wurde in Abstimmung mit dem Industriepartner die Umsetzung von Methan zu Ethylen, die oxidative Methan-Kopplung mit Lithiumaluminat (LiAlO_2) als Katalysator ausgewählt:



Bei dieser heterogen katalysierten Reaktion handelt es sich um eine schnelle Gasphasenreaktion, die im Temperaturbereich zwischen 700 und 1000°C stark exotherm verläuft. Die direkte Umsetzung von Methan zu Ethylen ist in den letzten 20 Jahren intensiv untersucht worden, da Ethylen eines der wichtigsten Produkte der Petrochemie ist und z. B. zur Herstellung von Polyethylen verwendet wird. Trotz der Untersuchung der Reaktion mit einer sehr großen Zahl verschiedener Katalysatoren und verschiedenen Reaktorkonzepten, ist es nicht gelungen, bei hohen Methanumsätzen eine hohe Selektivität von Ethylen zu erreichen und die Vielzahl der Sekundärprodukte zu unterdrücken [24-26]. Insbesondere muss der Kontakt des Eduktgasgemisches mit heißen Metallflächen vermieden werden, da sonst die partielle bzw. die Totaloxidation des Methans begünstigt wird und verstärkt CO und CO_2 gebildet werden [22].

Für die keramischen Mikroreaktoren wurde ein modulares Konzept gewählt, das sich dadurch auszeichnet, dass in ein Reaktorgehäuse modulare Funktionselemente eingelegt werden können. So konnte ein Mikroreaktorsystem realisiert werden, das einerseits zum schnellen Screening von Katalysatoren, andererseits aber auch allgemein für Gasphasenreaktionen geeignet ist. Aluminiumoxid wurde als Material für das Reaktorsystem wegen seiner thermischen und chemischen Beständigkeit gewählt. Die Formgebung der keramischen Komponenten erfolgte über eine Rapid Prototyping Prozesskette [27], die sowohl die präzise Fertigung mikrostrukturierter Komponenten als auch die Herstellung relativ großer Bauteile wie dem Reaktorgehäuse ermöglicht [28]. In dieser Prozesskette werden ausgehend von einem dreidimensionalen CAD-Modell die Urmodelle unter Berücksichtigung der zu erwartenden Sinterschwindung in einer Rapid Prototyping Anlage z. B. durch Stereolithographie gefertigt. Die Urmodelle werden in Silikonformen umkopiert, die dann direkt als Abformwerkzeuge im Niederdruck-Spritzguss eingesetzt werden. Diese Prozesskette ermöglicht insbesondere in der Designentwicklungsphase und für Vorserien eine schnelle und kostengünstige Fertigung keramischer Bauteile, da die zeit- und kostenintensive mikromechanische Herstellung der Werkzeuge entfällt [29].

Es wurden zwei Modelle von Mikroreaktoren für den Einsatz bei Temperaturen bis 1100°C entwickelt [30]. Ein einfaches Modell A, das für das schnelle Katalysatorscreening mit einem austauschbaren, mikrostrukturierten Katalysatorträger bestückt werden kann (Abb. 1) und ein Modell B, ausgelegt für Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen mit modularen, auswechselbaren Funktionselementen. Die für das Reaktorsystem zunächst entwickelten Funktionselemente wurden für die derzeit gewählte Modellreaktion, die oxidative Kopplung von Methan, ausgelegt [31]. Hier wurde

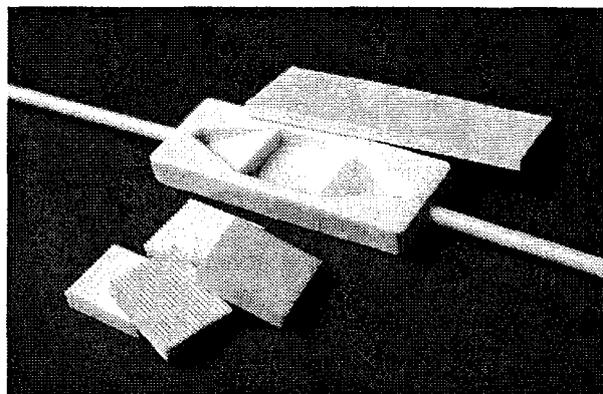


Abb. 1.: Keramischer Mikroreaktor (Modell A) aus Aluminiumoxid mit austauschbaren, mikrostrukturierten Katalysatorträgern. Das Reaktorgehäuse hat eine Grundfläche von 68 mm x 25 mm.

durch ein Modul eine getrennte Zuführung und Aufheizung der Eduktgase bis zur Katalysatorzone realisiert (Abb. 2). Das modulare Design und die flexible Fertigung gestatten es jedoch, den Reaktor schnell an spezielle Anforderungen durch Auswechseln der Funktionselemente anzupassen [32]. So wurden bereits Module für einen statischen Mischer sowie verschieden strukturierte Katalysatorträger gefertigt, die z. B. bei gleicher Durchflussmenge eine variable Verweilzeit der Medien im Reaktor ermöglichen (Abb. 3).

Um auch nach dem Einsatz den Austausch der Komponenten zu gewährleisten, wird das Gehäuse nur durch Anpressen eines Deckels über ein Klammersystem verschlossen. Die Medienzufuhr- und -ableitung erfolgt über kommerzielle Keramikrohre, die mit einem Glaslot permanent mit dem Reaktorgehäuse verbunden werden. Für die Verbindungstechnik wurden zwei verschiedene Glaslote erprobt, die beide eine Einsatztemperatur der Reaktoren von mindestens 1100°C gestatten. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das neu entwickelte Glaslot dem kommerziellen in Verarbeitung und Anwendbarkeit deutlich überlegen ist [33].

Zur direkten Beheizung des Keramikreaktors wurden zwei verschiedene Konzepte verfolgt, in denen eine elektrisch leitfähige Keramik aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ (ATN) als Widerstandsheizer eingesetzt wurde [34]. Zum einen wurden massive Heizelemente über die Rapid Prototyping Prozesskette hergestellt [35], die im direkten Stromdurchfluss zur Beheizung des Reaktorgehäuses eingesetzt wurden. Zum anderen wurden ATN-Schichten durch Siebdruck auf die Rückseite der Katalysatorträger aufgebracht, mit denen der Reaktor induktiv beheizt werden kann. Mit beiden Konzepten konnte im Reaktorinneren eine Temperatur von 1000°C erzielt werden [36]. Für beide Heizkonzepte wurden thermomechanische Rechnungen nach der Methode der Finiten Elemente durchgeführt, die für die induktive Beheizung geringere Thermospannungen und eine homogenere Spannungsverteilung ergaben.

Für den gewählten Katalysator aus LiAlO_2 wurden verschiedene Beschichtungsmethoden untersucht. Neben der Beschichtung der Katalysatorträger durch Magnetronspütern [37] wurden nasschemische Beschichtungen über Schlickerguss, Sol-Gel-Technik [33] und in situ Zersetzung von Metallsalzlösungen [37] erzeugt. Alternativ zur Beschichtung der Al_2O_3 -Katalysatorträger wurden auch massive, mikrostrukturierte Katalysatoreinsätze aus LiAlO_2 hergestellt [38].

Die Erprobung der Mikroreaktoren erfolgte sowohl in einer vollautomatisierten Katalysator-testanlage bei der Firma AKZO Nobel [39] als auch in einem eigenen Versuchsstand [40]. Die beiden Mikroreaktormodelle wurden über mehrere Wochen in einem Rohrofen im Temperaturbereich zwischen

750 und 1000°C bei Normaldruck betrieben und waren über den gesamten Zeitraum gasdicht. Die oxidative Kopplung von Methan zu Ethylen wurde mit den verschiedenen Katalysatorvarianten in Abhängigkeit von Temperatur, Durchfluss und Zusammensetzung des Eduktgasgemisches untersucht. In Blindversuchen ohne Katalysator konnte

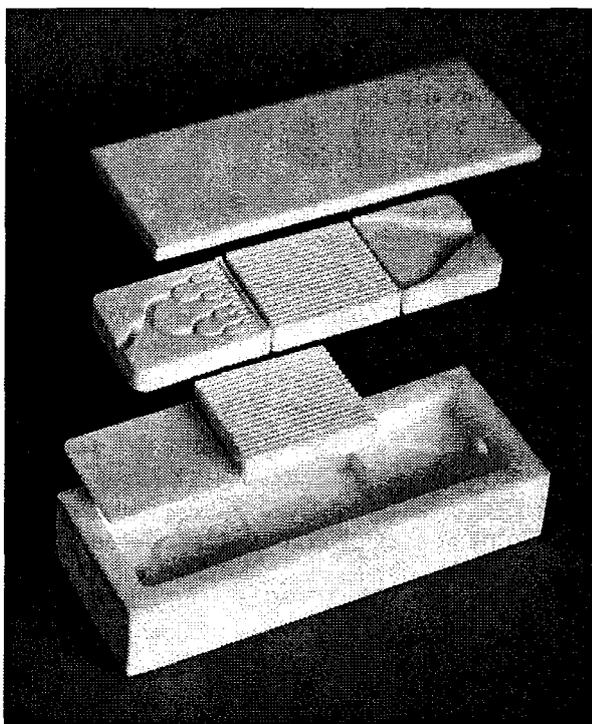


Abb. 2: Keramisches Mikroreaktorsystem (Modell B) aus Aluminiumoxid mit auswechselbaren, mikrostrukturierten Funktionselementen, die hier speziell auf die Modellreaktion abgestimmt sind. Das Reaktorgehäuse hat eine Grundfläche von 68 mm x 25 mm.

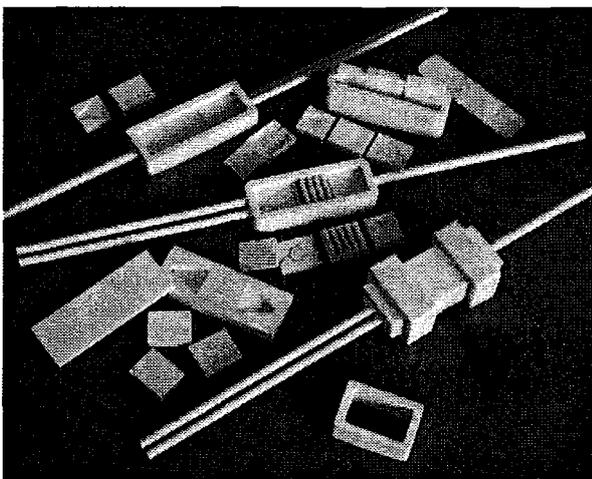


Abb. 3: Verschiedene Varianten des modularen Mikroreaktorsystems mit auswechselbaren Funktionselementen, die in jedes Gehäuse integriert werden können.

gezeigt werden, dass das verwendete Reaktormaterial für die Modellreaktion keine katalytische Aktivität besitzt. Wie in der Literatur beschrieben [25], zeigte sich aber auch im Mikroreaktor, dass die Steigerung der Ethylenselektivität einer Maximierung des Methanumsatzes entgegenläuft, so dass insgesamt nur geringe Ethylenausbeuten zu beobachten sind. Gelegentlich auftretende Verkokungen konnten durch Pyrolyse unter Luft leicht beseitigt werden. Kein Reaktor versagte während des Einsatzes unter Betriebsbedingungen, und es wurden auch nach mehreren Wochen im Betrieb keinerlei thermisch oder chemisch bedingte Veränderungen beobachtet.

4. Ausblick

Das im Rahmen des HGF-Strategiefondsprojektes MALVE entwickelte modulare Mikroreaktor-system ist das erste vollkeramische System, das in der Mikroverfahrenstechnik für Reaktionen bis 1100°C oder auch unter sehr korrosiven Bedingungen wie z. B. in der Chlorchemie eingesetzt werden kann. Unter Normaldruck kann es ohne zusätzliche Dichtung gasdicht betrieben werden. Für Versuche unter erhöhtem Druck besteht die Möglichkeit, das Reaktorgehäuse mit dem entwickelten Glaslot [33] permanent zu verschließen. Bei Temperaturen bis 1000°C können für Drücke bis 1,3 bar auch Golddichtungen eingesetzt werden [40], wobei die Austauschbarkeit der Module erhalten bleibt.

Die als induktiv gekoppelte Widerstandsheizung eingesetzte elektrisch leitfähige Keramik ermöglicht eine schnelle und gezielte Aufheizung der Reaktionszone, wobei durch die kurze Ansprechzeit aber auch eine zyklische Temperaturführung realisierbar sein sollte.

Das Mikroreaktorsystem wurde erfolgreich an der oxidativen Methankopplung als einer heterogen katalysierten Hochtemperatur-Gasphasenreaktion erprobt. Bei einer weiteren heterogen katalysierten Gasphasenreaktion, der Oxidation von Isopren, verliefen erste Versuche erfolgversprechend, da das keramische System im Gegensatz zu metallischen Mikroreaktoren keine katalytische Aktivität zeigte und somit die Reaktion nicht beeinflusste [41]. Der modulare Aufbau des Systems und die flexible Fertigungsroute erlauben es, den Reaktor schnell an spezielle Reaktionsbedingungen anzupassen. Durch Austausch der Funktionselemente kann so bspw. der Gasfluss und die Verweilzeit im Reaktor verändert werden.

Die Austauschbarkeit der Katalysatorträger machen das System für das Katalysatorscreening interessant, da dadurch nicht nur das Katalysatormaterial sondern auch die Geometrie der Reak-

tionszone schnell variiert werden kann. Während bei vielen Systemen der komplette Innenraum des Mikroreaktors z. B. durch Imprägnieren mit dem Katalysator aktiviert wird, kann bei austauschbaren Katalysatorträgern gezielt nur die Reaktionszone beschichtet werden [vgl. 42]. Dies ermöglicht aber auch den Einsatz anderer, bisher nicht zugänglicher Beschichtungstechniken oder die Verwendung von Katalysatormaterialien, die eine besondere, z. B. thermische Nachbehandlung erfordern.

Mit dem modularen Mikroreaktor ist ein System entwickelt worden, das im F+E-Bereich für kinetische Untersuchungen, zur Prozessintensivierung und zum Benchmarking sowie zum Katalysatorscreening flexibel eingesetzt werden kann. Das keramische Reaktorsystem ermöglicht den Einsatz bei sehr hohen Temperaturen auch unter korrosiven Bedingungen. Die Anpassung der Reaktorkomponenten für Flüssigphasenreaktionen ist geplant, eine Weiterentwicklung des Systems zur Herstellung von Nischenprodukten „on demand“ oder „on site“ oder für den mobilen Einsatz ist denkbar.

Viele der im Rahmen des Projektes entwickelten Verfahren und Prozesse sind darüber hinaus für andere Anwendungen einsetzbar. Die nasschemischen Beschichtungsverfahren sind sehr variabel bzgl. der chemischen Zusammensetzung der Schichten und können für eine Vielzahl von Materialien eingesetzt werden. Das neu entwickelte Glaslot kann für die verschiedensten Einsatzbereiche zum Fügen temperaturbelasteter Keramikverbindungen angewendet werden und ist nicht auf Aluminiumoxid beschränkt [43]. Auch der zum Fügen der elektrisch leitfähigen Keramik entwickelte Prozess [35] kann allgemein zum Fügen von ND-spritzgegossenen Keramiken im Grünzustand genutzt werden, wenn deren Sinterverhalten und ggf. Wärmeausdehnungskoeffizienten aufeinander abgestimmt sind. Die zur Fertigung der Keramikkomponenten etablierte Rapid Prototyping Prozesskette eignet sich generell zur Herstellung keramischer Mikrokomponenten vom Funktionsmodell bis zur Vorserie und ist bereits an einer Reihe verschiedener Keramiken demonstriert worden [28]. Durch die Verwendung unterschiedlicher Rapid Prototyping Verfahren konnte gezeigt werden, dass die Qualität und Auflösung der Keramikbauteile in erster Linie durch die Qualität der Urmodelle bestimmt wird [44], dass aber auch sehr feine Details und hohe Aspektverhältnisse realisierbar sind [45].

Danksagung

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sei für die Förderung des Projektes im Rahmen des HGF-Strategiefonds gedankt. Dank gilt 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. Zu besonderem Dank verpflichtet sind wir dem Institut für Mikroverfahrenstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe für die Fertigung der Urmodelle durch Stereolithographie sowie für die Bereitstellung des Versuchsstandes und die Unterstützung bei der Erprobung der Mikroreaktoren. Nicht unerwähnt bleiben sollte aber auch die engagierte Koordination und Vertretung auf der Ebene des Gesamtprojektes von Herrn Prof. Dr. Zum Gahr, die tatkräftige Unterstützung von Frau Howell und die gute Kooperation zwischen den Teilprojekten mit Herrn Dr. Ruprecht (Teilprojekt B) und Herrn Dr. Seemann (Teilprojekt A).

Literatur

- [1] Wegeng, R. S.; Call, C. J.; Drost, M. K., "Chemical System Miniaturization", Proc. AIChE Spring National Meeting, New Orleans, February 25-29, 1996, 1-13.
- [2] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H., "Microreactors", Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [3] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Lehr, H., "Microreactors for Chemical Synthesis and Biotechnology – Current Developments and Future Applications", in: Manz, A.; Becker, H. (Eds.) *Microsystem Technology in Chemistry and Life Science*, Springer-Verlag, Berlin, 1999, 233-252.
- [4] Knitter, R., "Keramische Kompaktreaktoren für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik", in: *Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6528 (2000) 105-112.
- [5] Hessel, V.; Ehrfeld, W.; Freimuth, H.; Haverkamp, V.; Löwe, H.; Richter, T.; Stadel, M.; Wolf, A., "Fabrication and Interconnection of Ceramic Microreaction Systems for High Temperature Applications", IMRET 1, February 23-25, 1997, Frankfurt, in: Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology*, Springer, Berlin, 1998, 146-157.
- [6] 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.
- [7] Knitter, R.; Bauer, W.; Fechner, 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Vesper, G.; Friedrich, G.; Freygang, M.; Zengerle, "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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.

- [14] Provin, C.; Monneret, S.; Le Gall, H.; Rigneault, H., "New Process for manufacturing ceramic microfluidic devices for microreactor and bioanalytical applications", IMRET 5, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, in Book of abstracts, 133-135. Paper to be published in: W. Ehrfeld (Ed.): *Microreaction Technology, Proceedings of the 5th Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin.
- [15] Schubert, K.; Bier, W.; Linder, G.; Seidel, D., "Herstellung und Test von kompakten Mikrowärmeüberträgern", *Chemie Ingenieur Technik* 61 (1989) 172-173.
- [16] 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.
- [17] 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) DEHEMA Monographs Vol. 132, VCH, 1996, 29-52.
- [18] Hagendorf, U.; Janicke, M.; Schüth, F.; Schubert, K.; Fichtner, M., "A Pt/Al₂O₃ Coated Microstructured Reactor/Heat Exchanger for the Controlled H₂/O₂-Reaction in the Explosion Regime", IMRET 2, March 9-12, 1998, New Orleans, USA, in: *Process Miniaturization, Topical Conference Preprints, AIChE*, 1998, 81-87.
- [19] Golbig, K.; Hohmann, M.; Schwalbe, T., "Microreactors in Chemical Synthesis", *Proc. MICRO.tec 2000*, Vol.1, VDE-Verlag, Berlin, 2000, 361-363.
- [20] Wießmeier, G., "Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystemen für selektive, heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen", Shaker-Verlag, Aachen, 1997.
- [21] 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.
- [22] Keller, G. E.; Bhasin, M. M., "Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane", *J. Catalysis* 73 (1982) 9-19.
- [23] Walter, S.; Joannet E.; Schiel, M.; Boulet, I.; Philipps, R.; Liauw, M. A., "Microchannel Reactor for the Partial Oxidation of Isoprene", IMRET 5, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, in Book of abstracts, 85-87. Paper to be published in: W. Ehrfeld (Ed.): *Microreaction Technology, Proceedings of the 5th Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin.
- [24] Langguth, J.; Dittmeyer, R.; Hofmann, H.; Tomandl, G., "Keramische Hochtemperatur-Protonenleiter als Membrankonzept für die oxidatische Kopplung von Methan", *Chemie Ingenieur Technik* 69 (1997) 354-358.
- [25] Baerns, M.; Buyevskaya, O., "Simple chemical processes based on low molecular-mass alkanes as chemical feedstocks", *Catalysis Today* 45 (1998) 13-22.
- [26] Zeng, Y.; Lin, Y. S., "Oxygen Permeation and Oxidative Coupling of Methane in Yttria Doped Bismuth Oxide Membrane Reactor", *J. Catalysis* 193 (2000) 58-64.
- [27] 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.
- [28] Knitter, R.; Göhring, D.; Ritzhaupt-Kleissl, H.-J.; Haußelt, J., "Schnelle Fertigung mikrostrukturierter Keramikbauteile", *Keramische Zeitschrift* 51 (1999) [12] 1064-1069.
- [29] Knitter, R.; Bauer, W.; Göhring, D.; Haußelt, J., "Manufacturing of Ceramic Microcomponents by a Rapid Prototyping Process Chain", *Adv. Eng. Mater.* 3 (2001) [1-2] 49-54.
- [30] Göhring, D.; Knitter, R., "Rapid Manufacturing keramischer Mikroreaktoren", *Keram. Z.* 53 (2001) [6] 480-484.
- [31] Knitter, R.; Göhring, D.; Bram, M.; Mechnich, P.; Broucek, R., "Ceramic Microreactor for High-Temperature Reactions", IMRET 4, 4th International Conference on Microreaction Technology, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, Georgia, *Topical Conference Proceedings* 455-460.
- [32] Risthaus, P.; Göhring, D.; Knitter, R.; Hansjosten, E., "Design und Fertigung keramischer Mikroreaktoren", Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikro-technischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.

- [33]Menzler, N. H.; Bram, M.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D., "Gasdichtes Fügen keramischer Komponenten und Katalysatorbeschichtungen", Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [34]Knitter, R.; Lurk, R.; Rohde, M.; Stolz, S.; Winter, V., "Heating Concepts for Ceramic Microreactors", IMRET 5, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, in Book of abstracts, 129-130. Paper to be published in: W. Ehrfeld (Ed.): Microreaction Technology, Proceedings of the 5th Int. Conf. on Microreaction Technology, Springer Verlag, Berlin.
- [35]Winter, V.; Lurk, R., "Vollkeramische Heizelemente", in: Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6528 (2000) 129-133.
- [36]Stolz, S.; Lurk, R.; Rohde, M.; Winter, V., "Heizkonzepte für keramische Mikroreaktoren", Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [37]Mechnich, P., "Oxidische Katalysatorschichten für mikrostrukturierte keramische Katalysatorträger", Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [38]Knitter, R.; Odemer, C., "Massive Katalysatoreinsätze für keramische Kompaktreaktoren", in: Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6528 (2000) 151-155.
- [39]Broucek, R.; Lebens, P., "Fast catalyst testing at high temperature in a ceramic microreactor", in: Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6528 (2000) 157-161.
- [40]Göhring, D.; Pfeifer, P.; Lebens, P.; Broucek, R., "Untersuchungen zur oxidativen Methanokopplung in keramischen Mikroreaktoren", Abschlusspräsentation Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [41]Dr. P. Lebens, AKZO Nobel, Arnheim, und S. Walter, LTC1, Uni Erlangen, pers. Mitteilung.
- [42]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.
- [43]Menzler, N.H.; Bram, M.; Buchkremer, H.P.; Stöver, D., "Development of a gastight sealing material for ceramic components", to be published in J. Eur. Cer. Soc.
- [44]Knitter, R., Bauer, W., Göhring, D.; Risthaus, P., "Fabrication of Ceramic Microcomponents by RP Process Chains", Euro RP 2001, June 7/8, 2001, Paris, France, Proceedings.
- [45]Bauer, W.; Knitter, R.; Bartelt, G.; Göhring, D.; Hansjosten, E., "Replication Techniques for Ceramic Microcomponents with High Aspect Ratios", HARMST 01, 4th Int. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology, June 17-19, 2001, Baden-Baden, Germany, Book of Abstracts 145-146. Paper to be published in Microsystem Technol.

Design und Fertigung keramischer Mikroreaktoren

Peter Risthaus*, Dieter Göhring*, Regina Knitter*, Edgar Hansjosten**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

*Institut für Materialforschung III und **Institut für Mikroverfahrenstechnik

Zusammenfassung

Keramische Mikroreaktoren können aufgrund ihrer guten thermischen und chemischen Beständigkeit das Anwendungsspektrum innerhalb der Mikroverfahrenstechnik, das von metallischen oder polymeren Systemen abgedeckt wird, entscheidend erweitern. Die kosten- und zeitaufwendige Herstellung mikrostrukturierter keramischer Komponenten verhinderten bisher jedoch den Einsatz vollkeramischer Systeme in der Mikroreaktionstechnik. Für Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen oder Reaktionen unter korrosiven Bedingungen wurde ein Keramik-gerechtes, modulares Design entworfen und darauf aufbauend ein keramisches Mikroreaktorsystem entwickelt. Für die schnelle und flexible Herstellung keramischer Mikroreaktoren und -komponenten wurde eine Rapid Prototyping Prozesskette etabliert, die die schnelle Bereitstellung eines präzisen Polymermodells, z. B. durch die Stereolithographie, mit der keramischen Abformung durch Niederdruckspritzguss kombiniert. Dadurch können insbesondere in der Produktentwicklung Zeit- und Kosteneinsparungen erzielt werden und eine schnelle Bereitstellung von keramischen Mikrobauteilen vom Funktionsmuster bis hin zur Kleinserie erreicht werden.

1. Einleitung

Angestoßen von den Entwicklungen in der Chip-technologie, setzt sich der Trend der Miniaturisierung in anderen Bereichen fort. Auch auf dem Gebiet der thermischen und chemischen Verfahrenstechnik wurde das Potential des Einsatzes von Mikrostrukturkomponenten erkannt [1]. Die Miniaturisierung von Reaktoren ermöglicht eine genauere und schnellere Temperaturregelung, kurze, definierte Verweilzeiten der Reaktanden sowie höhere Wärmeübertragungsleistungen aufgrund des günstigen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses. Die in der Mikroverfahrenstechnik vornehmlich eingesetzten Materialien sind - wie in der Mikrosystemtechnik allgemein - vor allem Silizium, ausgewählte Metalle, Polymere und Glas. Bei Verwendung dieser Materialien besteht der Vorteil, dass hier bereits Mikrostrukturierungstechniken etabliert sind, oder sich aus makroskopischen Verfahren ableiten lassen. Im Bereich der Mikroverfahrenstechnik sind Komponenten aus diesen Materialien jedoch nur bedingt geeignet, wenn hohe Temperaturen oder korrosive Medien bei der Reaktion eine Rolle spielen. Für diese Fälle bietet sich der Einsatz von keramischen Systemen an.

Die Entwicklung und Fertigung keramischer Mikrostrukturkomponenten erfordert neben einem Keramik-gerechten Design aber auch die Verfügbarkeit geeigneter Formgebungs- und Mikrostrukturierungstechniken, sowie entsprechender Aufbau- und Verbindungstechniken. Da die für die

oben genannten Materialien etablierten Formgebungsverfahren auf keramische Werkstoffe aufgrund deren spezifischen Eigenschaften nicht übertragbar sind, wurden in den letzten 10 Jahren Keramik-adäquate Formgebungs- und Mikrostrukturierungstechniken entwickelt, die zwar zumeist aus der Formgebung makroskopischer Bauteile abgeleitet sind, aber an die besonderen Randbedingungen bei der Formgebung im Mikrometerbereich angepasst werden mussten [2, 3]. Mit wenigen Ausnahmen erfolgt die Formgebung keramischer Mikrobauteile über die pulvertechnologische Abformung einer Negativform im grünen, d. h. ungesinterten Zustand.

Etwa im gleichen Zeitraum nahm das Interesse an generativen, werkzeuglosen Herstellungsverfahren von Prototypen immer mehr zu. Ausgehend von dem 1986 von C. W. Hull patentierten Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler Polymer-Bauteile durch Stereolithographie [4], wurden eine Vielzahl von Rapid Prototyping Verfahren entwickelt, und auch die Palette der zu bearbeitenden Materialien immer mehr erweitert. So existieren bereits auch eine Reihe von „Solid-Freeform-Fabrication“ Techniken zur werkzeuglosen Herstellung von keramischen Prototypen. Einige dieser Methoden wie das Laserunterstützte Sintern (SLS) [5, 6], Laminiertechniken (LOM) [7], Fused-Deposition of Ceramics (FDC) [8-10] und Multi-Jet-Solidification (MJS) [11, 12] haben jedoch nur eine begrenzte Auflösung, und die Bauteile wei-

sen, bedingt durch den schichtweisen Aufbau, eine recht hohe Oberflächenrauigkeit auf [13, 14]. Aber auch die Stereolithographie wurde auf keramische Werkstoffe erweitert [15, 16], und diese Methoden bieten bisher die höchste Auflösung [17-20] für die Herstellung von Keramik-Polymer Compositen. Allerdings stellt die sich an die Formgebung anschließende thermische Behandlung zum Entwachsen und Sintern der Bauteile gerade bei den hochauflösenden Methoden noch immer eine Herausforderung dar [18-20]. Zudem ist mit steigender Auflösung die herstellbare Bauteilgröße zumeist sehr limitiert. Bei allen generativen Verfahren zur Herstellung keramischer Bauteile kann der schichtweise Aufbau des Grünkörpers zu einer Delamination des Bauteils während der thermischen Behandlung führen, und geringe Gründichten und Dichteinhomogenitäten im Grünteil können leicht Verwerfungen im gesinterten Bauteil verursachen. Zur Herstellung von Funktionsmodellen mikrostrukturierter Keramikbauteile, die die Eigenschaften des späteren Serienproduktes aufweisen, sind diese Methoden daher momentan noch nicht geeignet.

2. Formgebung der Mikroreaktoren

Für die im Rahmen des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes *Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile (MALVE)* angestrebte Entwicklung eines modularen keramischen Reaktorsystems musste eine Fertigungsmethode gewählt werden, die auf der einen Seite die Fertigung der vergleichsweise großen Reaktorgehäuse erlaubt, aber auch die präzise Formgebung der mikrostrukturierten Einlegeteile ermöglicht. Da die Funktionsüberprüfung nicht an Designmodellen sondern nur an Funktionsmodellen unter Einsatzbedingungen (bis 1000°C) erfolgen konnte, musste der Formgebungsprozess auch die schnelle Fertigung von Funktionsmodellen zulassen und flexibel für Designänderungen sein. Es wurde daher eine Rapid Prototyping Prozesskette (RPPC, engl. Rapid Prototyping Process Chain) gewählt, in der z. B. die Stereolithographie als schnelle und kostengünstige Quelle für Urmodelle mit der hohen Abformpräzision des Niederdruckspritzgießens kombiniert wird [21]. Die Herstellung keramischer Mikrokomponenten beginnt mit dem Design eines 3D-CAD-Modell. Mit diesen Daten wird in einem Rapid Prototyping Prozess schichtweise ein dreidimensionales Bauteil erzeugt. Dieses Urmodell wird in Silikon umkopiert, und die so erhaltene Silikonform wird dann direkt als Werkzeug für den ND-Spritzguss eingesetzt. Nach dem Entbindern und Sintern erhält man das fertige Keramikbauteil. Die einzelnen Stufen der RPPC sind in Abb. 1 dargestellt. Ein Vorteil der RPPC besteht in der Variabilität bei der Modellpräparation. Prinzipiell kann jede Methode zur Herstellung der Urformen

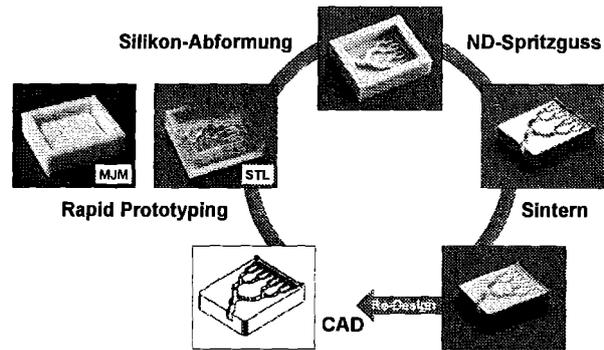


Abb. 1: Die Rapid-Prototyping-Prozesskette zur Abformung keramischer Bauteile.

genutzt werden, solange die erforderliche Genauigkeit erreicht werden kann.

2.1 Formenherstellung

Am Anfang der Prozesskette steht die Erstellung von 3D-CAD-Zeichnungen der gewünschten Bauteile, bei denen die zuvor bestimmte Schwindung der Keramik berücksichtigt wird. Für die Bereitstellung der für den Mikroreaktor erforderlichen Urformen wurde hauptsächlich eine kommerzielle Stereolithographieanlage (FS-REALIZER, Fa. Fockele & Schwarz) eingesetzt. Die aus dem CAD-Modell erzeugten Daten werden zur Steuerung eines Lasers genutzt, der schichtweise ein flüssiges Monomer belichtet und dadurch polymerisiert. Nach dem Belichten der ersten Schicht, wird das Bauteil im flüssigen Monomerbad abgesenkt, bevor die nächste Schicht belichtet wird. So wird nach und nach das dreidimensionale Urmodell aus Polymer aufgebaut. Die Stereolithographieanlage besitzt einen Festkörperlaser mit einem Lichtstrahldurchmesser von 100 µm und erreicht eine Positioniergenauigkeit von 10 µm. Bei diesem Laserdurchmesser können sowohl Bauteile von mehreren Zentimetern Größe (z. B. Reaktorgehäuse) als auch kleine, mikrostrukturierte Bauteile in kurzer Zeit aufgebaut werden. Für die Herstellung der Epoxydmodelle wurde die Konstruktionsplattform in 100 µm Schritten abgesenkt, in der Anlage sind 50 µm Schritte aber ebenfalls möglich.

Alternativ wurden einige Urmodelle aus Thermopolymer mittels Multi-Jet Modeling (MJM) (ACTUA 2100, 3D Systems) hergestellt. Das MJM ist eine Technologie, bei dem dreidimensionale Modelle durch schichtweises Auftragen kleiner Schmelztröpfchen eines thermoplastischen Materials aufgebaut werden. Bei den hier verwendeten Modellen betrug die Tröpfchengröße ca. 90 µm bei einer Schichtdicke von 120 µm. Bei Bedarf kann die Schichtdicke auf 40 µm reduziert werden.

Für noch höher aufgelöste Mikrostrukturen wurden Komponenten über die RMPD-Technik (Rapid

Micro Product Development) der Fa. MicroTEC aus Acrylaten hergestellt. Die minimale Auflösung beträgt ca. 5 μm bei einer minimalen Schichtdicke von 1 μm [22, 23].

2.2 Niederdruckspritzguss

Beim Niederdruckspritzgießen, auch unter dem Begriff Heißgießen bekannt, wird das keramische Ausgangspulver in ein thermoplastisches Bindemittel gerührt und zu einem fließfähigen Schlicker homogenisiert. Als Binder kommen hierbei niedrigschmelzende Wachse und Paraffine zum Einsatz [24-26], die eine Abformung bereits bei Temperaturen von ca. 70°C und Drücken von 0,2 MPa ermöglichen. Damit sind die Anforderungen beim Niederdruckspritzgießen geringer als beim Hochdruckspritzgießen, bei dem bei Verarbeitungstemperaturen von über 120°C und Einspritzdrücken von 35 MPa [27, 28] hochschmelzende thermoplastische Kunststoffe eingesetzt werden müssen. Während beim Niederdruckspritzgießen Formen aus Silikon verwendet werden können, sind beim Hochdruckspritzgießen Werkzeuge aus Metall nötig, die über kostenintensive Verfahren, wie bspw. der mechanischen Mikrofertigung hergestellt werden müssen. Wegen der geringeren Werkzeugkosten beim ND-Spritzguss ist dieses Verfahren bei kleinen bis mittleren Stückzahlen zu favorisieren.

Die Bereitstellung der keramischen Niederdruck-Spritzgussmassen ist im Vergleich zu den Hochdruckspritzgussmassen relativ einfach. Der Ablauf besteht darin, dass Paraffin und ein Dispergator bei ca. 80°C aufgeschmolzen und nach und nach Aluminiumoxidpulver ($d_{50} = 1,2 \mu\text{m}$, MR 52, Martinswerk) zugegeben und mit einem Dissolverrührer ca. 1 Stunde lang dispergiert werden. Mit zunehmender Pulvermenge, die bereits dem geschmolzenem Binder untergerührt wurde, wird es zunehmend schwieriger, die letzten Teilmengen zuzufügen, ohne dabei schwer zu zerstörende Agglomerate zu erzeugen. Mit dieser Methode der Feedstockaufbereitung wurden Feststoffgehalte von maximal 67 Vol.% für die Aluminiumoxidmasse erreicht. Eine höhere Pulverbeladung wurde durch die Mischung und Homogenisierung der Feedstock-Komponenten mittels einer kommerziellen Kryomühle (SPEX CertiPrep 6800 Freezer/Mill) (Abb. 2) erzielt. In der mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kryomühle werden das Keramikpulver und der bei den niedrigen Temperaturen versprödete organische Binder mit einem magnetisch betriebenen Metallbolzen mühelos homogenisiert. Anschließend wird der kalte Ansatz bis über den Schmelzpunkt des Binders erwärmt und kurz mit einem Dissolverrührer aufgerührt. Es wurden Keramikmassen mit einem Feststoffgehalt zwischen 62 Vol.% und 70 Vol.% her-

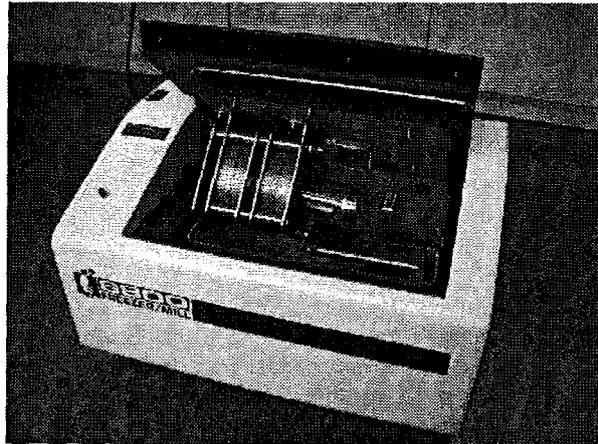


Abb. 2: Kryomühle zur Homogenisierung der Spritzgussmassen.

gestellt und mit gerührten Massen von 62 Vol.% bis 67 Vol.% Pulver verglichen.

Das Befüllen der Silikonformen mit dem Keramikschlicker erfolgt mit einer kommerziellen Heißgießanlage der Fa. Peltzman (Minneapolis, USA), bei der das Werkzeug vor dem Befüllen evakuiert werden kann. Bei kleineren Ansätzen erfolgt die Befüllung manuell. Dazu wird die Silikonform auf 100°C erwärmt und die ebenfalls warme Keramikmasse eingefüllt. Anschließend werden durch mehrmaliges Evakuieren in einem beheizbaren vibrierenden Exsikkator die Luftschlüsse entfernt. Nach dem Abkühlen der Formen werden die Bauteile entformt und ggf. im Grünzustand nachbearbeitet (z. B. Entfernung eines Angusskanals).

Nach dem Entformen müssen die Grünkörper zunächst entbindert werden, d. h. die organischen Bestandteile müssen durch langsames Erwärmen der Bauteile entfernt werden. Kleine Bauteile werden dazu auf poröse, saugfähige Aluminiumoxidplatten oder auf extrudierte Cordieritkeramikfilter gelegt und in einem Kammerofen mit Luftumwälzung in mehreren Stufen langsam bis auf eine Endtemperatur von 500°C geheizt. Größere Bauteile, wie das Reaktorgehäuse, werden in einem Schüttbett aus porösem Al_2O_3 -Granulat ebenfalls im Kammerofen entbindert. Die Aufheizraten und Haltezeiten bei der Entbinderung richten sich nach Größe und der Geometrie der Bauteile. Um Risse zu vermeiden, müssen dickwandige Bauteile langsamer entwacht werden als dünnwandige und kleine Teile. Wandstärken über 10 mm, extreme Dickenunterschiede sowie Ecken und Kanten sollten aufgrund möglicher Rissbildung vermieden werden. Nach dem Entbindern haben die Bauteile noch eine ausreichende Stabilität, um von den Filtern oder aus dem Schüttbett auf Al_2O_3 -Platten gesetzt zu werden. Das abschließende Sintern erfolgt in einem Hochtemperaturkammerofen bei 1700°C [3].

3. Design der Mikroreaktoren

Es wurden zwei Mikroreaktormodelle für den Einsatz bei Temperaturen bis 1100°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 Methankopplung, ausgelegt wurde (Modell B) [29]. Da aufgrund der spezifischen Eigenschaften keramischer Werkstoffe und deren durch Formgebung und Verbindungstechnik bestehenden Randbedingungen das Design existierender, z. B. metallischer Mikroreaktoren nicht übertragbar war, musste zunächst ein Keramikgerechtes Design entworfen werden. Hierbei wurde versucht, ein modulares Konzept zu realisieren, das vielseitige Einsatzmöglichkeiten des Reaktorsystems erlaubt, aber dabei die erforderliche Aufbau- und Verbindungstechnik auf ein Minimum reduziert.

3.1 Mikroreaktor Modell A

Für das Testen verschiedener Katalysatoren (Screening) wurde ein einfach aufgebautes Reaktormodell entworfen, bei dem der Katalysatorträger schnell ausgetauscht werden kann (Abb. 3). Diese Katalysatoren werden reversibel in einer zentralen Vertiefung im Reaktorgehäuse eingepasst. Vor und hinter der Reaktionszone befinden sich keilförmig ansteigende Bereiche, die einen konstanten Gasfluss im Reaktor ermöglichen. Die Gaszu- bzw. -abfuhr erfolgt durch kommerzielle Keramikrohre aus Aluminiumoxid, mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einem Außendurchmesser von 4 mm, die mit einem Glaslot am Reaktor befestigt werden [30].

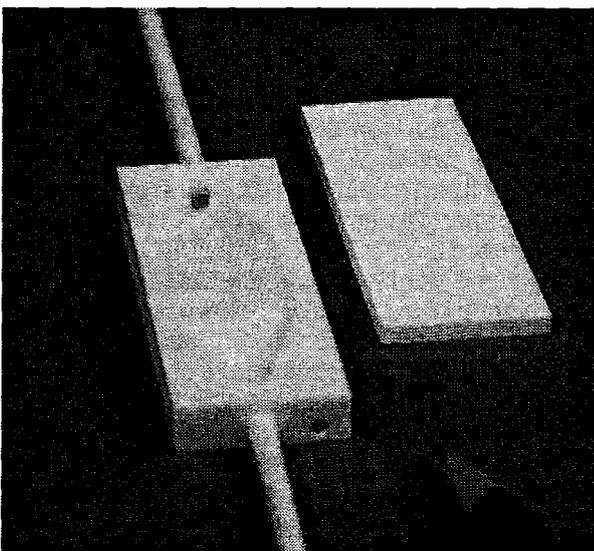


Abb. 3: Keramischer Mikroreaktor Modell A mit mikrostrukturierten Katalysatorträgern und einer Bohrung für ein Thermoelement.

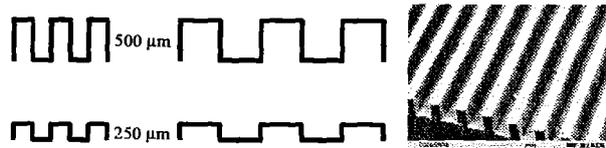


Abb. 4: Variationen der Kanalbreiten und -höhen auf den Katalysatorträgern.

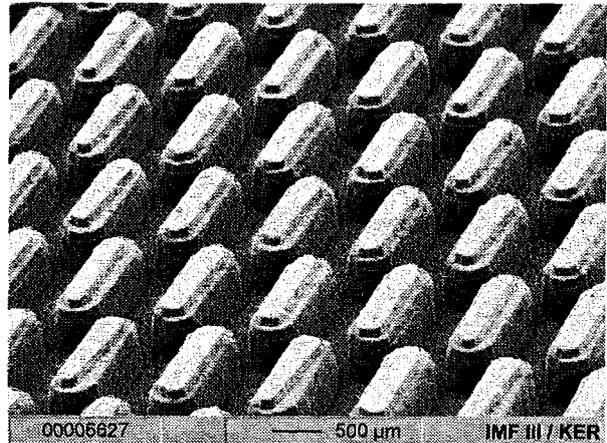


Abb. 5: Versetzte zäpfchenförmige Mikrostrukturierung auf einem Katalysatorträger.

Als Katalysatorträger stehen verschieden strukturierte Modelle zur Verfügung. Vier haben kanalförmige Vertiefungen, bei denen die Kanalhöhe und -breite zwischen 250 µm und 500 µm variiert (Abb. 4). In einem weiteren Modell strömen die Gase durch auf der Oberfläche versetzte Zäpfchen (Abb. 5) oder Halbkugeln. Alle Katalysatorträger haben die Abmessungen 21 mm (Länge) x 17,5 mm (Breite) x 5 mm (Höhe).

Für Anwendungen unter Normaldruck wird die Abdichtung des Reaktorgehäuses durch Anpressen einer geschliffenen Keramikplatte erreicht, die mittels eines Klammersystems fixiert wird [31]. Zur Temperaturmessung kann ein Thermoelement durch eine Bohrung von außen bis dicht an die Katalysatoren herangeführt werden, ohne in den Reaktionsraum selbst einzudringen.

3.2 Mikroreaktor Modell B

Der Mikroreaktor Modell B (Abb. 6) zeichnet sich dadurch aus, dass die Eduktgase erst unmittelbar vor der Reaktionszone miteinander vermischt werden, um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu minimieren. Deshalb verfügt das Reaktormodell B über zwei getrennte Gaszuleitungen, bestehend aus Aluminiumoxid-Keramikrohren mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einem Außendurchmesser von 4 mm.

Die Fixierung der Keramikrohre am Modell B erfolgt wie bei Modell A über ein an die Aluminiumoxidkeramik angepasstes Glaslot [30]. Innerhalb

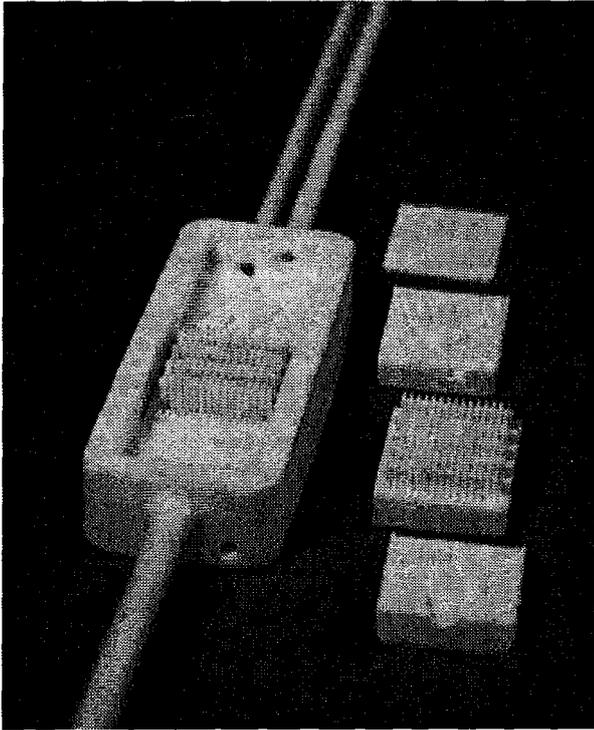


Abb. 6: Keramischer Kompaktreaktor Modell B mit mikrostrukturierten Einlegeteilen und einer Bohrung für ein Thermoelement.

des Reaktors werden die Eduktgase über zwei übereinanderliegende und durch ein Plättchen getrennte Verteilerstrukturen zur Reaktionszone geleitet. Erst direkt vor den Katalysatoren werden die Gase zusammengeführt und vermischt. Im Gegensatz zu Modell A bietet dieses Modell die Möglichkeit, zwei Katalysatorträger zu integrieren, die so angeordnet werden, dass immer ein Steg des einen Trägers auf den Kanal des anderen Trägers trifft. Für Reaktor B steht neben den zuvor schon erwähnten Katalysatorträgern noch ein weiteres Modell zur Verfügung, das aufgrund seiner Abmessungen nur für den Reaktor B verwendet werden kann. In diesem ist die Reaktionszone dadurch verlängert, dass die Gase auf Kanalbahnen zu Auf- und Abbewegungen gezwungen werden, wobei die Durchmischung und die Verweilzeit der reagierenden Gase erhöht wird. Bei dieser Variante verzahnen zwei strukturierte Teilhälften miteinander und ergeben die auf- und absteigende Kanalstruktur (Abb. 7).

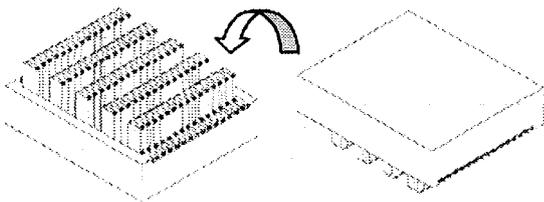


Abb. 7: Katalysatorträger aus zwei Komponenten.

Der Reaktionszone schließt sich ein düsenförmiger Gasauslass an, der in ein angelötetes Keramikrohr mündet. Das Auslassrohr hat einen Innendurchmesser von 3 mm und einen Außendurchmesser von 5 mm. Das effektive Volumen beträgt bei der Standardversion 650 mm^3 . Im Reaktormodell B mit den integrierten Gaseinlass- und Auslassmodulen besteht ebenfalls eine Bohrung bis an die Reaktionszone, durch die ein Thermoelement eingelassen werden kann. Die Abdichtung erfolgt wie beim Modell A über das Anpressen eines geschliffenen Keramikdeckels mit dem keramischen Klammersystem.

Anders als bei Modell A, bei dem lediglich der Katalysatorträger in der zentralen Vertiefung ausgetauscht werden kann, besteht bei Modell B die Möglichkeit, zusätzlich auch den Ein- und Auslassbereich durch verschiedene Komponenten zu ersetzen. Der modular aufgebaute Reaktor B kann somit durch leichte Änderungen auch für andere Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. So kann beispielsweise die Verteilerstruktur durch einen neu entwickelten Mischer ersetzt (Abb. 8) werden.

Für die gewählte Modellreaktion, die oxidative Methankopplung, sowie für andere Reaktionen, bei denen ein vorzeitiges Vermischen der Edukte vor der eigentlichen Reaktionszone zu unerwünschten Nebenprodukten führt, wurde speziell

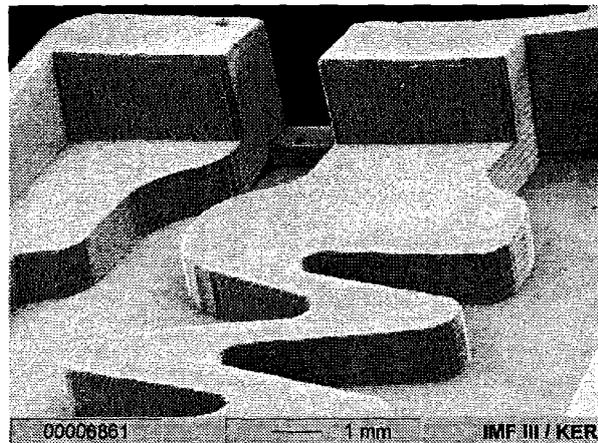
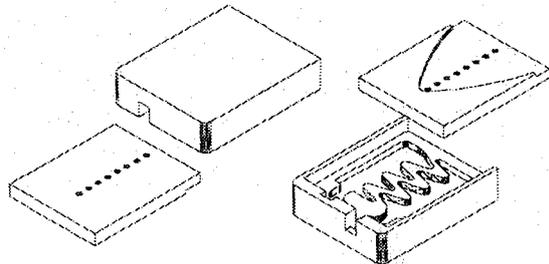


Abb. 8: (oben) Schematische Darstellung des aus mehreren keramischen Komponenten bestehenden Fluid-Mischers, (unten) Detail einer Mischerkomponente.

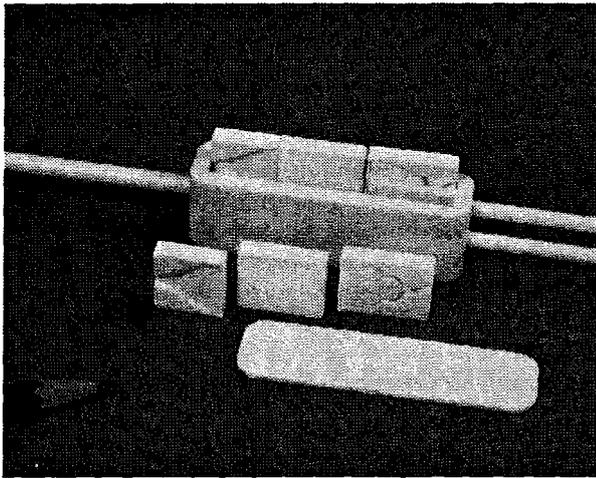


Abb. 9: Keramischer Mikroreaktor Modell B, um 90° gedrehte Variante, bei der das Trennplättchen fest mit dem Reaktorgehäuse verbunden ist.

eine weitere Variante des Modells B entwickelt, bei der die Einlegeteile vertikal in das Reaktorgehäuse eingesetzt werden. Dabei ist das Trennplättchen zwischen den beiden Verteilerstrukturen am Einlass fest mit dem Gehäuse verbunden (Abb. 9). Damit wird gegenüber der Standardversion ein möglicher Bypass weitestgehend ausgeschlossen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Abformung besonders feiner Details in Keramik ist eine genaue Prozesssteuerung unerlässlich. Nach der Optimierung der Entbinder- und Sinterparameter wurde durch eine Erhöhung des Feststoffgehaltes in den keramischen Massen eine höhere Dichte in den gesinterten Bauteilen angestrebt.

Die Viskosität der kryogemahlene Massen ist höher als bei den gerührten Massen, wie der Vergleich der 62 Vol.-%-tigen Ansätze zeigt. Die niedrigere Viskosität wäre für den Niederdruckspritzguss zwar von Vorteil, aber im Vergleich zeigt sich, dass die kryogemahlene Massen bei gleichem Feststoffgehalt im Grünzustand eine höhere Sinterdichte erreichen (Tab. 1). Zusätzlich konnte der maximale Feststoffgehalt des Feedstocks mit der Kryomethode auf 70 Vol.-% erhöht werden, was bei der gegebenen Rezeptur mit der Rührermethode unmöglich war. Durch die Erhöhung des Feststoffgehaltes konnte auch die Sinterdichte erhöht werden (Tab. 1), jedoch verändern sich die Viskositäten und Fließgrenzen der Schlicker mit zunehmender Pulverbeladung (Abb. 10). Die zum

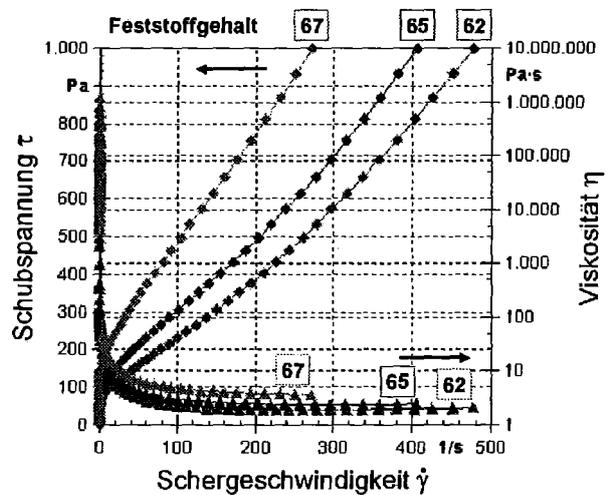


Abb. 10: Schubspannung und Viskositäten in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit für kryogemahlene Feedstocks mit unterschiedlichen Feststoffgehalten.

Tabelle 1: Dichte und Schwindung der verschiedenen keramischen Feedstocks

Feststoffgehalt [Vol.%]	Feedstock vom Rührer			Feedstock aus der Kryomühle		
	[g/cm ³]	[% th. Dichte]	[% lin. Schw.]	[g/cm ³]	[% th. Dichte]	[% lin. Schw.]
62	3,70	92,8	12,6	3,74	93,8	12,9
65	3,76	94,3	11,7	3,80	95,2	11,9
67	3,83	95,9	11,3	3,86	96,7	11,5
69	-	-	-	3,89	97,4	10,9
70	-	-	-	3,94	98,7	10,8

Tabelle 2: Viskosität und Fließgrenze der verschiedenen keramischen Feedstocks

Feedstock	62 Vol.% vom Rührer	62 Vol.% aus der Kryomühle	65 Vol.% aus der Kryomühle	67 Vol.% aus der Kryomühle
Viskosität η [Pa s]	1.8	2.3	3.0	4.8
Fließgrenze [Pa]	12	13	29	71

----- bei einer Schergeschwindigkeit von 100 /s -----

Niederdruckspritzgießen nötigen rheologischen Eigenschaften wie Strukturviskosität und Fließgrenze bleiben bei den getesteten Ansätzen erhalten. Steigt der Feststoffgehalt im Feedstock an, erhöht sich die Viskosität und die Fließgrenze. Wie Tabelle 2 und Abbildung 10 zeigen, liegen die Viskositäten bei allen drei Ansätzen (62 Vol.%, 65 Vol.% und 67 Vol.%) in einem Bereich, bei der die Massen für den Niederdruckspritzguss ausreichend fließfähig sind. Auch die Fließgrenzen liegen jeweils so, dass einerseits beim manuellen Abformen die im Schlicker eingeschlossenen Luftblasen aufsteigen können, andererseits die abgeformten Bauteile während des Entbinderungsprozesses stabil genug sind und nicht umfallen oder zerlaufen. Der höhere Feststoffgehalt, der durch den Einsatz der Kryomühle erreicht wurde, beeinflusste die Abformung der Komponenten deutlich. Besonders für die kritischen großen Bauteile, wie dem Reaktorgehäuse, konnte die Tendenz zur Rissbildung während der Entbinderung reduziert werden. Desweiteren werden aber auch kleine Bauteile mit hohen Aspektverhältnissen durch den optimierten Feedstock während des Entbinderns stabilisiert. Aufgrund der geringeren Schwindung bei hohen Feststoffgehalten in den Grünbauteilen verziehen sich dünnwandige Strukturen weniger und zeigen daher keine Wölbungen im gesinterten Bauteil.

Messungen der Reproduzierbarkeit der Abmessungen an den Strukturierungsdetails erbrachten eine Standardabweichung von 0,2 %.

Die hohe Abformqualität der Prozesskette zeigt sich besonders im direkten Vergleich von polymerer Urform, der Silikonform und der gesinterten Keramik, wie am Beispiel eines Ausschnittes der Verteilerstruktur aufgezeigt (Abb. 11). Zum besseren Vergleich ist das REM-Bild der Silikonform gespiegelt wiedergegeben und die Bildgröße wurde auf einen einheitlichen Ausschnitt angepasst. Im vorderen Bereich der Verteilerstruktur sind Fehler an den Wänden zu erkennen, die auf eine fehlerhafte Lasersteuerung bei der Herstellung der Urform zurückzuführen sind. Dieser Fehler wird über die Abformung in Silikon bis zum Keramikbauteil weitergegeben. Eine fehlerfreie Verteilerstruktur, dargestellt in Abb. 11d, wurde durch die erneute Herstellung der Urform erreicht.

Der Ausschnitt aus einer Verteilerstruktur zeigt die präzise Wiedergabe der in der Stereolithographieform enthaltenen, durch die Herstellung bedingte, Schichtstruktur (Abb.12). Die damit immer vorhandene Rauigkeit der senkrechten Wände der Urformen wird durch den Umkopierschritt auf die Silikonformen übertragen. Letztendlich treten alle Strukturdetails der Urformen, einschließlich der Schichtstruktur, übertragen durch die Silikonform, in den Keramikbauteilen auf. Oberflächenrauigkeiten führen zu Problemen einerseits beim Ab-

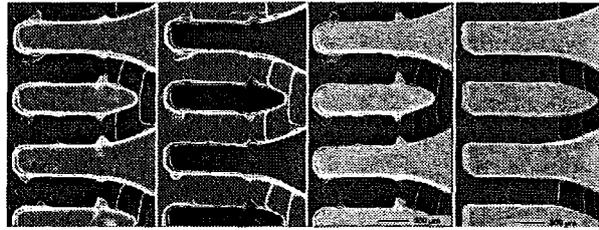


Abb. 11: Vergleich der Replikationsstufen in Polymer (a), Silikon (b) und Keramik (c). Fehlerfreie Keramik (d) (v. l. n. r.).

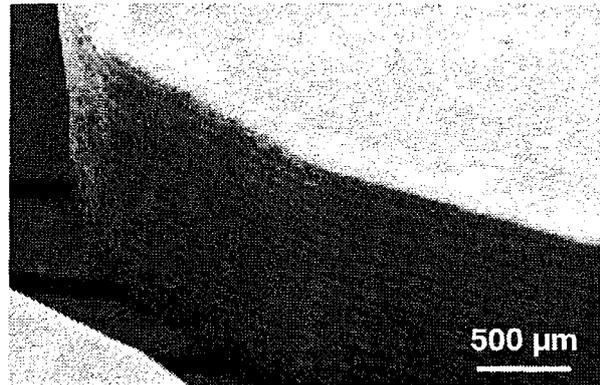


Abb. 12: Detail einer Verteilerstruktur, abgeformt in Al_2O_3 von einer stereolithographischen Urform.

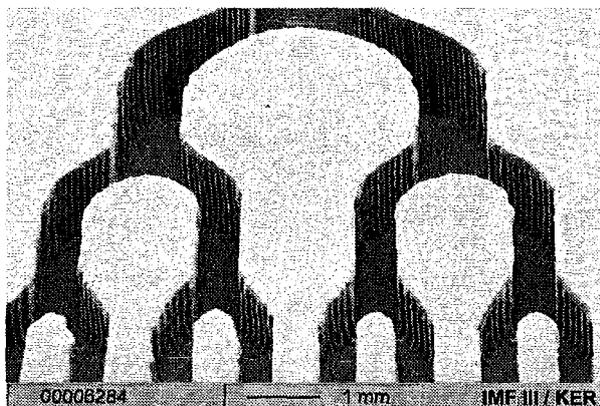
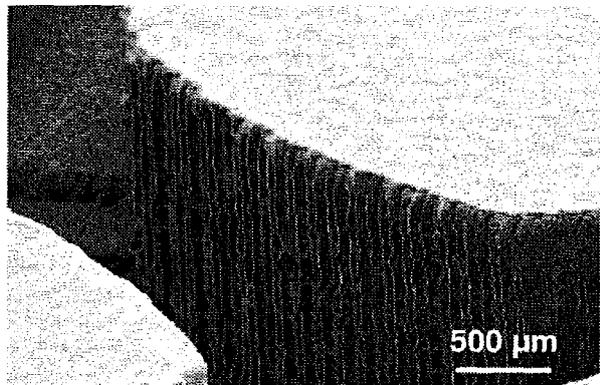


Abb. 13: (oben) Detail aus einer über MJM abgeformten keramischen Verteilerstruktur (unten).

formen der Silikonformen vom Urmodell, andererseits beim Entformen der Keramikgrünkörper aus den Silikonformen. In beiden Fällen kann es besonders bei freiliegenden Strukturen mit hohem Aspektverhältnis, wie Säulen oder dünnen Wänden dazu kommen, dass diese feinen Strukturen beim jeweiligen Entformungsschritt herausbrechen [32].

Abb. 13 zeigt das Bild einer Verteilerstruktur, die über ein MJM-Modell abgeformt wurde. Die Oberflächenrauigkeit insbesondere der vertikalen Wände ist höher als bei dem Bauteil, dessen Urform aus der Stereolithographie stammt (vgl. Abb. 12 und 13). Die hier zu erkennende vertikal ausgerichtete Streifung ist auf die geringere Auflösung in x-y-Ebene zurückzuführen, und überwiegt hier die durch die Schichtstruktur des Urmodells hervorgerufene horizontale Streifung der senkrechten Wände.

Die Oberflächenqualität sowie die zu erreichende Auflösung wird vorwiegend durch die Güte der Urformen bestimmt. Eine verbesserte Oberflächengüte und Strukturdetails bis zu 50 µm wurden mit der RMPD-Technik in Teststrukturen umgesetzt und in Keramik abgeformt (Abb. 14), um die Grenzen der Abformgenauigkeit auszuloten. Erst bei Strukturgrößen unterhalb von ca. 50 µm beginnt sich bei dem hier verwendeten Keramikpul-

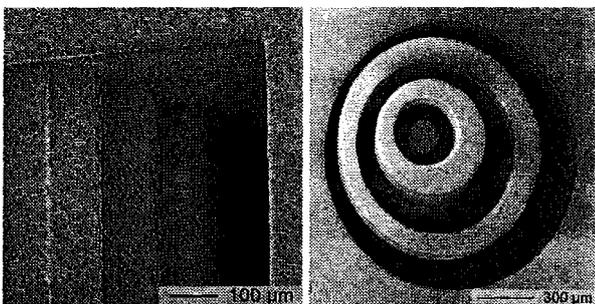


Abb. 14: Details einer Teststruktur abgeformt über eine RMPD-Urform, links: Al_2O_3 , rechts: ZrO_2 .



Abb. 15: Keramische Mikrobauteile hergestellt über die Rapid Prototyping Prozesskette.

ver langsam der Einfluss der Korngröße in der gesinterten Keramik bemerkbar zu machen. Falls erforderlich kann in dem Fall durch Verwendung eines feineren Keramikpulvers eine verbesserte Wiedergabe feinsten Details erreicht werden [32].

Die Rapid Prototyping Prozesskette ist nicht auf Aluminiumoxid beschränkt, sondern wurde bereits für eine Vielzahl von Keramiken zur schnellen Herstellung von Mikrobauteilen eingesetzt [21, 32]. So wurden bspw. neben Aluminiumoxid und Aluminiumoxid / Titanitrid, auch Zirkoniumoxid, Hydroxylapatit, Bleizirkonat-Titanat und Bariumtitanat verwendet (Abb. 15).

5. Ausblick

Die Entwicklung des keramischen Mikroreaktors ist ein Beispiel für die erfolgreiche Anwendung der Rapid Prototyping Prozesskette. Während der Entwicklung des Designs wurde eine Vielzahl an Formwerkzeugen benötigt, um dem modularen Charakter des Reaktors gerecht zu werden. Da das Design nicht an Designmodellen verifiziert werden kann, sondern nur unter den Einsatzbedingungen der gewählten Modellreaktion, war die Herstellung von Funktionsmodellen unerlässlich. Zudem ist mit der gewählten Herstellungsmethode sowohl die Herstellung relativ großer Bauteile, wie dem Reaktorgehäuse, als auch kleiner, mikrostrukturierter Komponenten möglich. Ein Vorteil der Prozesskette ist die Variabilität der Urformen, die als Basis für das Abformwerkzeug eingesetzt werden können. Die Verwendung von Rapid Prototyping Verfahren zur Herstellung der Urmodelle kann die Kosten einer Produktentwicklung und die Zeit zur Bereitstellung von Funktionsmustern signifikant reduzieren. Innerhalb weniger Tage ist die Modifikation des Designs vorhandener Bauteile oder die Fertigung eines Prototyps möglich. Wie die Vielzahl der bereits verwendeten Keramiken zeigt, erlaubt die Prozesskette Modifikationen des Feedstocks oder des Materials innerhalb kurzer Zeit, im Gegensatz zu generativen Prozessen, deren Betriebsparameter zumeist sehr genau auf ein bestimmtes Material abgestimmt werden müssen.

Die über ND-Spritzguss abgeformten Mikroreaktoren zeigen auch als Prototyp bereits die Eigenschaften eines konventionell hergestellten Keramikbauteils. Probleme durch Inhomogenitäten, wie sie beispielsweise bei den Solid-Freeform-Technologien auftreten können, wie Delamination, starke und ungleichmäßige Schwindung, treten entweder gar nicht erst auf oder können durch eine sorgfältige Massenaufbereitung vermieden werden.

Die hier vorgestellte Rapid Prototyping Prozesskette bietet die besten „Allround“-Eigenschaften, die für die Entwicklung eines keramischen Mikroreaktors erforderlich waren. 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 Herrn Dr. Anurjew für die Erstellung der 3D-CAD-Zeichnungen, Herrn Dörzapf für die mechanische Nachbearbeitung der Keramiken und die Photographien sowie Herrn Laub für die REM-Untersuchungen. Dank gilt auch Herrn Reus, Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule Nürnberg, für die Fertigung der Urmodelle über MJM.

Literatur

- [1] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H., "Microreactors", Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [2] Bauer, W.; Knitter, R., "Formgebung keramischer Komponenten", Galvanotechnik 90 (1999) [11] 3122-3130.
- [3] Göhring, D.; Knitter, R. "Rapid Manufacturing keramischer Kompaktreaktoren", in: Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6528 (2000) 121-127.
- [4] Hull, C. W., "Apparatus for the Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography", U.S. Patent 4,575,330, 1986.
- [5] Subramanian, K.; Vail, N.; Barlow, J.; Marcus, H., "Selective Laser Sintering of Alumina with Polymer Binders", Rapid Prototyping J. 1 (1995) [2] 24-35.
- [6] Petzold, J., "Neue formenfreie Herstellung von Porzellanmustern", cfi/Ber. DKG 78 (2001) [3] D10-D13.
- [7] Kochan, D.; Himmer, T., "Rapid Prototyping für keramische Bauteile durch LOM", cfi/Ber. DKG 76 (1999) [10] D7-D12.
- [8] Bandyopadhyay, A.; Panda, R. K.; Janas, V. F.; Agarwala, M. K.; Danforth, S. C.; Safari, A., "Processing of Piezocomposites by Fused Deposition Techniques", J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) [6] 1366-1372.
- [9] Lous, G. A.; Cornejo, I. A.; McNulty, T. F.; Safari, A. Danforth, S. C., "Fabrication of Piezoelectric Ceramic/Polymer Composites Transducers Using Fused Deposition of Ceramics" J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) [1] 124-128.
- [10] Allahverdi, M.; Danforth, S. C.; Jafari, M.; Safari, A., "Processing of Advanced Electroceramic Components by Fused Deposition Technique", J. Eur. Cer. Soc. 21 (2001) 1485-1490.
- [11] Greulich, M.; Greul, M.; Pintat, T. "Fast, functional prototypes via multiphase jet solidification". Rapid Prototyping J. 1 (1995) [1] 20-25.
- [12] Lenk, R. "Rapid Prototyping – Fertigungsverfahren für die schnelle Bereitstellung keramischer Funktionsmuster", Technische Keramische Werkstoffe (Hrsg.: J. Kriegesmann) 38. Erg.-Lfg. (1997), Kapitel 3.4.2.1.
- [13] Heinrich, J. G., "New Developments in the Solid Freeform Fabrication of Ceramic Components", cfi/Ber. DKG 76 (1999) [5] 29-35.
- [14] Cawley, J. D., "Solid freeform fabrication of ceramics", Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 483-489.
- [15] Griffith, M. L.; Halloran, J. W., "Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography", J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) [10] 2601-608.
- [16] Doreau, F.; Chaput, C.; Chartier, T., "Stereolithography for Manufacturing Ceramic Parts", Adv. Eng. Mater. 2 (2000) [8] 493-496.
- [17] Varadan, V. K.; Jiang, X.; Varadan, V. V., "Microstereolithography and Other Fabrication Techniques for 3D MEMS", John Wiley & Sons, Chichester, 2001.
- [18] Zhang, X.; Jiang, X. N.; Sun, C., "Microstereolithography of polymeric and ceramic microstructures", Sensors and Actuators 77 (1999) 149-156.
- [19] Dufaud, O.; Corbel, S., "Stereolithography of PZT ceramic suspensions", Euro RP 2001, June 7/8, 2001, Paris, France, Proceedings.
- [20] Provin, C.; Monneret, S.; Le Gall, H.; Rigneault, H., "New process for manufacturing ceramic microfluidic devices for microreactor and bioanalytical applications", in Book of abstracts of the 5th Int. Conf. on Microreaction Technology, IMRET 5, Strasbourg, France, May 2001, 133- 135.
- [21] Knitter, R.; Göhring, D.; Ritzhaupt-Kleissl, H.-J.; Haußelt, J., "Schnelle Fertigung mikrostrukturierter Keramikbauteile", Keramische Zeitschrift 51 (1999) [12] 1064-1069.

- [22] Götzen, R., "3D-Strukturen schnell umgesetzt", F&M, 106 [3] (1998), 134-136.
- [23] Reinhardt, A.; Götzen, R., "Microsystems Production with Rapid Micro Product Development (RMPD)", TCT'99, Nottingham, UK, October 12-13, 1999, Conference Proceedings, 123.
- [24] Peltsman, I.; Peltsman, M., "Process, Machinery, and Tooling for Hot Molding of Ceramic Under Low Pressure", Ceram. Eng. Sci. Proc. 2 (1981) [9-10] 1006-101.
- [25] Lenk, R., "Hot Moulding – An Interesting Forming Process / Heißgießen – ein interessantes Formgebungsverfahren", cfi/Ber. DKG 72 [10] (1995), 636-642.
- [26] Güther, M., Liebich, R., "Spritzgießen keramischer Werkstoffe", Silikatechnik, 40 (1989), 62-65.
- [27] Mutsuddy, B. C., Ford, R. G., "Ceramic Injection Molding", Materials Technology Series, Chapman & Hall, 1995.
- [28] Rak, Z. S., "New Trends in Powder Injection Moulding – Neue Trends im Pulverspritzgießen", cfi/Ber. DKG 75 [13] (1998), 19-26.
- [29] Knitter, R.; Göhring, D.; Bram, M.; Mechnich, P.; Broucek, R., "Ceramic Microreactor for High-Temperature Reactions", IMRET 4, 4th International Conference on Microreaction Technology, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, Georgia, Topical Conference Proceedings 455-460.
- [30] Menzler, N. H.; Bram, M.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D., "Gasdichtes Fügen keramischer Komponenten und Katalysatorbeschichtungen", Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [31] Göhring, D.; Pfeifer, P.; Lebens, P.; Broucek, R., "Untersuchungen zur oxidativen Methan-kopplung in keramischen Mikroreaktoren", Abschlusspräsentation Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [32] Knitter, R., Bauer, W., Göhring, D.; Risthaus, P., "Fabrication of Ceramic Microcomponents by RP Process Chains", Euro RP 2001, June 7/8, 2001, Paris, France, Proceedings.

Heizkonzepte für keramische Mikroreaktoren

Stefan Stolz*, Ralf Lurk*, Magnus Rohde**, Volker Winter*

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

*Institut für Materialforschung III und **Institut für Materialforschung I

Zusammenfassung

Für Hochtemperaturanwendungen in einem Mikroreaktorsystem ist zur Optimierung der Ausbeute bei chemischen Reaktionen die genaue Temperaturkontrolle im Inneren des Reaktors von entscheidender Bedeutung. Mit Mikroreaktorsystemen, die mit Hilfe eines Rohrofens beheizt werden, sind bestenfalls homogene Temperaturverteilungen im Reaktor erreichbar. Mit Heizelementen, die im Reaktor integriert sind, besteht die Möglichkeit der lokalisierten Beheizung. Darüber hinaus bietet eine integrierte Heizung eine effizientere Beheizung und eine bequemere Handhabung. Eine ohmsche Widerstandsheizung wurde zum Einen mittels direkter Kontaktierung und zum Anderen als Induktionsheizung zur Beheizung eines modularen keramischen Mikroreaktorsystems entwickelt. Die Untersuchungen wurden durch FEM-Rechnungen unterstützt. Die Temperatur- und Spannungsverteilungen wurden simuliert und mit den experimentellen Messungen verglichen.

1. Einleitung

Der Einsatz von Mikroreaktoren bei hohen Temperaturen oder für Reaktionen mit aggressiven Reaktanten stellt große Anforderungen an die Reaktormaterialien. Für diese Anwendungen sind Keramiken besonders interessant, da sie im Vergleich zu anderen Materialien eine hohe thermische und chemische Beständigkeit besitzen. Ein modulares keramisches Mikroreaktorsystem für Hochtemperaturgasphasenreaktionen [1, 2], hergestellt über eine Rapid-Prototyping Prozesskette [3] wurde für die folgenden Untersuchungen ausgewählt. Das aus Aluminiumoxid hergestellte Reaktorsystem besteht aus einem Reaktorgehäuse und austauschbaren inneren Komponenten. In Abbildung 1 ist ein Modell dargestellt bei dem zwei Gasströme mittels Verteilerstrukturen getrennt in den Reaktionsraum, der zwei Katalysatorträgerplättchen enthält, geleitet werden. In der Auslasszone schließen sich zwei weitere Elemente an die Katalysatorträgerplättchen an.

Für viele chemische Reaktionen ist zum Initialisieren oder Aufrechterhalten einer Reaktion, auch einer exothermen Reaktion, thermische Energie nötig. Die Integration von Heizelementen in das Reaktorsystem hat im Vergleich zu einer externen Wärmequelle den Vorteil, dass im Reaktor die Temperatur genau kontrolliert und die Temperaturverteilung genauer eingestellt werden kann. Jedoch verursacht eine interne Wärmequelle besonders bei einem keramischen Reaktor Probleme aufgrund von thermischen Spannungen. Diese müssen durch Material- und Designwahl gelöst werden.

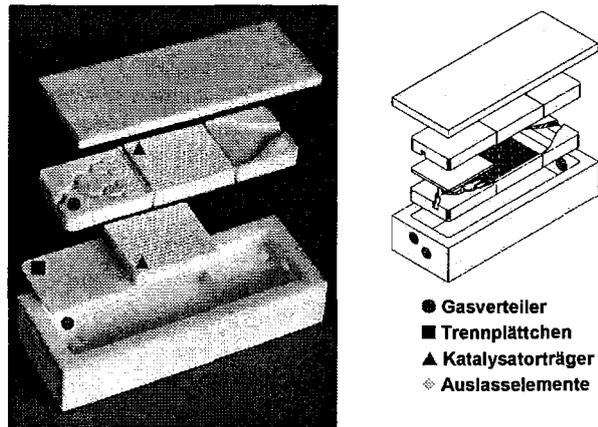


Abb. 1: Modularer keramischer Mikroreaktor. (L 68 mm; B 25 mm)

Zur Beheizung des Aluminiumoxidreaktors wurde ein elektrisch leitfähiger Partikelkomposit aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ gewählt. Eine wichtige Eigenschaft beider Materialien ist ihr ähnlicher thermischer Ausdehnungskoeffizient. Das Kompositmaterial kann deswegen unabhängig vom Verhältnis der beiden Komponenten hergestellt werden, ohne dass während des Betriebs als Heizelement kritische thermische Spannungen entstehen [4]. Aluminiumoxid wird dabei als elektrisch isolierende Matrix eingesetzt und besitzt gute thermomechanische Eigenschaften, sowie, verglichen mit den meisten Metallen und Legierungen eine überlegene Stabilität gegenüber korrosiven Medien. Der Komposit muss jedoch mit einer Schutzschicht

versehen werden, da das elektrisch leitende Titanitrid bei Temperaturen oberhalb 400°C oxidiert.

Der elektrische Widerstand kann über den Gehalt an TiN in den Kompositmischungen über mehrere Größenordnungen eingestellt werden. Die Temperatur kann aufgrund des linearen Zusammenhangs des Widerstands mit der Temperatur einfach geregelt werden.

2. Experimentelles

Für Anwendungen des modularen keramischen Kompaktreaktors bei Temperaturen um 1000°C wurden zwei verschiedene Heizkonzepte getestet [5]. Untersucht wurden eine Widerstandsheizung mit direkt kontaktierten massiven Heizelementen und eine induktive Beheizung. Die massiven Heizer aus Al_2O_3 / TiN bestehen aus einer zentral gelegenen Heizzone mit relativ niedriger Leitfähigkeit und zwei äußeren Zonen höherer Leitfähigkeit zur Reduzierung der Temperatur an den elektrischen Kontakten. Für die Induktionsheizung wurden Al_2O_3 / TiN Schichten mit konstantem TiN Gehalt eingesetzt.

Die keramischen Heizer wurden über zwei verschiedene Wege hergestellt. Die Heizer zur Beheizung mittels direkter Kontaktierung wurden über Niederdruckspritzguss, ähnlich wie die Reaktorkomponenten hergestellt [3]. Zur Herstellung der Induktionsheizung wurden mittels Siebdrucktechnik Schichten auf Aluminiumoxidträgern erzeugt [6]. Während die massiven Heizer an der Reaktoraußenseite befestigt werden, werden die induktiven Heizer in das Reaktorrinnere integriert. Beide Heizkonzepte wurden mittels FEM Simulationen in Bezug auf Temperatur- und Spannungsverteilung im Reaktorsystem untersucht.

2.1 Herstellung von massiven Heizelementen über Niederdruckspritzguss

Zur Herstellung der massiven Heizelemente wurde eine Rapid-Prototyping Prozesskette genutzt. Hierbei werden die einzelnen Komponenten unter Berücksichtigung der Schwindung beim Sintern als dreidimensionales CAD Modell entworfen und als Polymermodell mittels Stereolithographie aufgebaut. Die Polymermodelle werden in Silikon abgegossen. Die entstandene Form kann dann direkt beim Niederdruckspritzguss eingesetzt werden.

Der beim Niederdruckspritzguss eingesetzte keramische Feedstock entsteht durch Mischen von Paraffin, Dispergierungsmittel und 60 - 64 vol.% keramischem Pulver. Das keramische Pulver ist dabei eine Mischung aus TiN und Al_2O_3 . Die Kontaktzonen und die Heizzone wurden getrennt abgeformt, im Grünzustand gefügt und anschließend in Stickstoffatmosphäre bei 1750°C für 2 Stunden

gesintert. Die Kontaktzonen und Heizzone enthalten 40 bzw. 20 vol.% TiN. Die Heizzone wurde so ausgelegt, dass sie sich über die Reaktionszone des Reaktors erstreckt. Als Oxidationsschutz wurde auf die gesinterten Teile eine Schicht aus Aluminiumoxid per Siebdruck aufgebracht und anschließend bei 1750°C gesintert. Zur elektrischen Kontaktierung wurden Nickeldrähte mit Hilfe eines Aktivlots angelötet.

2.2 Herstellung von Dickschicht Heizelementen über Siebdruck

Zur induktiven Beheizung des Reaktorsystems wurden homogene Al_2O_3 / TiN Schichten mit 50 vol.% TiN in Dickschichttechnik per Siebdruck aufgebracht. Die Siebdruckpasten wurden durch Mischen von Terpeneol (Lösungsmittel), Ethylcellulose (Bindemittel) und 35 vol.% keramischem Pulver hergestellt und direkt auf die gesinterten Katalysatorträgerplättchen aus Aluminiumoxid gedruckt. Durch mehrmaliges Drucken mit zwischenzeitlichem Trocknen der Schichten konnte eine Schichtdicke von 300 µm erreicht werden. Anschließend wurden die Schichten bei 1850°C in Stickstoffatmosphäre für 10 min gesintert.

2.3 Simulation

Mit Hilfe eines Finiten Elemente Modells (FEM) wurde der Einfluss der beiden Heizkonzepte auf das thermische Verhalten des Mikroreaktors untersucht. Dabei wurde der modulare Aufbau des Reaktors in das numerische Modell integriert. Für jedes Modul wurde ein eigenes Finite Elemente Netz erzeugt. Der Austausch der thermischen Energie zwischen den Modulen wurde mittels thermischer Oberflächenwechselwirkungen modelliert. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass bei Designänderungen eines Moduls nicht das gesamte FE Modell neu erstellt und berechnet werden muss. Diese Methode ist ein sehr flexibles Verfahren zur Untersuchung des thermischen Verhaltens des Reaktors. Es ist ebenfalls geeignet zur Vorhersage von durch Designänderungen hervorgerufenen Auswirkungen auf die Temperaturverteilung im Mikroreaktor und die dadurch induzierten Spannungen.

Das Finite Elemente Modell des keramischen Reaktors ist in Abbildung 2 dargestellt. Während das FE Netz mit dem Programm FEMGEN/FEMVIEW (FEMSYS LTD) erzeugt wurde, ist die Temperaturverteilung mit dem FE Programm ABAQUS berechnet worden. Da das FE Netz für jede Reaktorkomponente einzeln erzeugt wurde, ist die thermische Kopplung zwischen den einzelnen Teilen über eine thermische Kontaktleitfähigkeit zwischen benachbarten Oberflächen realisiert worden. Wärmeverluste über außenliegende Flächen wurden ebenfalls im Modell mitberücksichtigt.

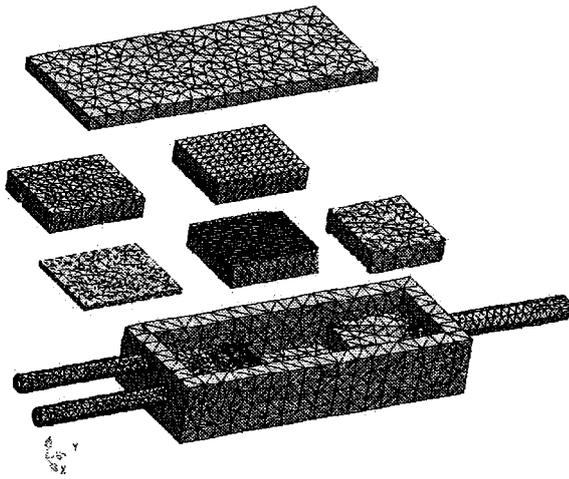


Abb. 2: FE Netz der Module des keramischen Reaktors.

3. Ergebnisse und Diskussion

Heiztests der hergestellten Heizelemente wurden einzeln und in Kombination mit dem keramischen Mikroreaktor durchgeführt. Ein über Niederdruck-spritzguss hergestelltes massives Heizelement ist in Abbildung 3 dargestellt. Die rechteckige Heizzone enthält zwei Einsparungen zur Verringerung der thermischen Spannungen.

Die Heizer wurden bis zu einer Temperatur von 1200°C an Luft betrieben. Dabei wurde bei 1000°C eine Leistung von 120 Watt erzeugt (Abb. 4). Die Temperaturen der Kontaktzonen blieben aufgrund des geringeren Widerstands während des Betriebs unter 400°C.

Zwei dieser Heizelemente wurden zu Heizversuchen über und unter dem Reaktorgehäuse angebracht und in Reihe geschaltet. Vorversuche haben die Notwendigkeit einer thermischen Isolierung des Reaktorsystems zur Verringerung von Wärmeverlusten gezeigt. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen, das sich in einem Bohrloch im Reaktorgehäuse nahe an den Katalysatorträgern befand. Die elektrische Spannung wurde schrittweise zur Minimierung von thermischen Spannungen im Reaktor erhöht. Im verwendeten Versuchsaufbau wurde mit einer Leistung von 250 Watt eine Temperatur von 1000°C erreicht. Die Temperatur wurde dabei nicht durch einen durch den Reaktor geleiteten Luftstrom von 250 ml/min beeinflusst.

Zur induktiven Beheizung wurden die per Siebdruck beschichteten Katalysatorträgerplättchen zunächst unabhängig vom Reaktor in das Magnetfeld einer Kuperspule gebracht, die an einen 3 kW Hochfrequenzgenerator angeschlossen wurde. Eine Temperatur von über 800°C konnte auf der beschichteten Seite mit einem Pyrometer gemessen werden. Bei Heiztests mit in den Reaktor

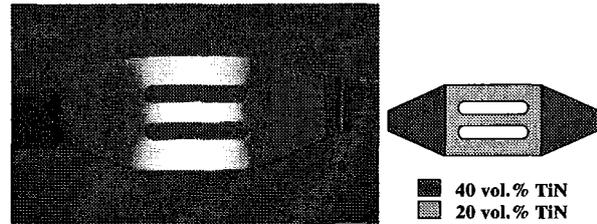


Abb. 3: Al_2O_3/TiN Heizelement im Betrieb bei ca. 1000°C. Die Kontaktzonen und die Heizzone enthalten 40 bzw. 20 vol.% TiN.

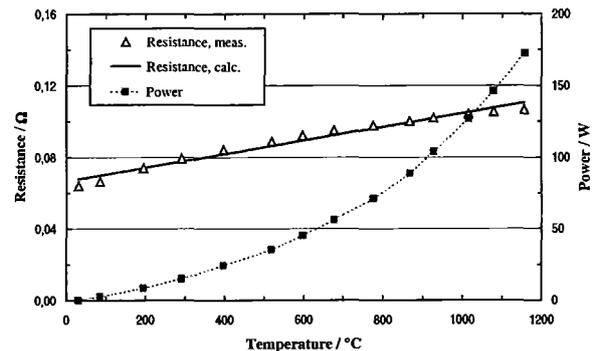


Abb. 4 Widerstands- und Leistungserhöhung als Funktion der Temperatur für ein einzelnes massives Heizelement.

integrierten Katalysatorträgerplättchen konnte eine Temperatur von über 1000°C im Reaktorinneren erreicht werden.

Der Temperaturanstieg in den Kanalstrukturen der Katalysatorträger im Reaktor wurde für beide Heizkonzepte mit dem FE Modell berechnet. In Abb. 5 ist der Temperaturanstieg als Funktion der Zeit für beide Heizkonzepte dargestellt. Obwohl die gemessenen Temperaturen durch Wärmeverluste an der thermischen Isolierung beeinflusst werden, stimmen die berechneten Temperaturen bei entsprechender Heizleistung gut mit den gemessenen Werten überein. Im Falle der induktiven Beheizung kann kein Vergleich zwischen berechneten und tatsächlichen Werten gemacht werden, da die tatsächlich eingekoppelte Leistung nur grob abgeschätzt werden kann.

Zusätzlich wurden Rechnungen zur Abschätzung der im Reaktor auftretenden thermisch induzierten Spannungen durchgeführt. Die von Mises Vergleichsspannung wurden anhand der zuvor bestimmten Temperaturverteilungen ermittelt. Dabei wurden entsprechend einer Temperatur von 1000°C, ein Elastizitätsmodul von 360 GPa, eine Poissonzahl von 0,24 und ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von $8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ verwendet [7]. Die Simulationsergebnisse der thermischen Belastung für den Fall der massiven Heizelemente ist für eine Maximaltemperatur von 900°C nach 30 min in Abb. 6 (unten) dargestellt.

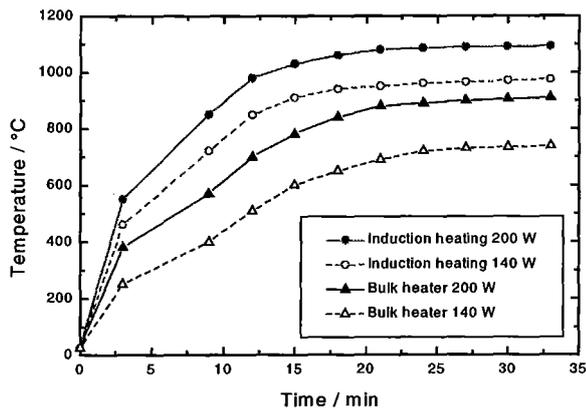


Abb. 5: Temperaturanstieg in der Reaktionszone als Funktion der Zeit in der Kanalstruktur des Katalysatorträgerplättchens.

Das aus den FE Rechnungen erhaltene mittlere Spannungsniveau liegt zwischen 100 und 150 MPa. Nur an Ober- und Unterseite können, hervorgerufen durch die massiven Heizelemente, Zonen mit Spannungen zwischen 200 und 250 MPa beobachtet werden. Kritische Spannungen können nur an den äußeren Kanten des Reaktors beobachtet werden, da typische Zugspannungswerte die zum Versagen führen für Aluminiumoxid in diesem Temperaturbereich zwischen 250 und 280 MPa liegen. Abschätzungen der kritischen Bruchspannung, basierend auf Risszähigkeitswerten [7] im Temperaturbereich zwischen 500 und 1000°C und einer typischen Risslänge (10-40 µm) in Aluminiumoxid ergeben jedoch, dass Bruchspannungen erst oberhalb 300 MPa kritisch sind.

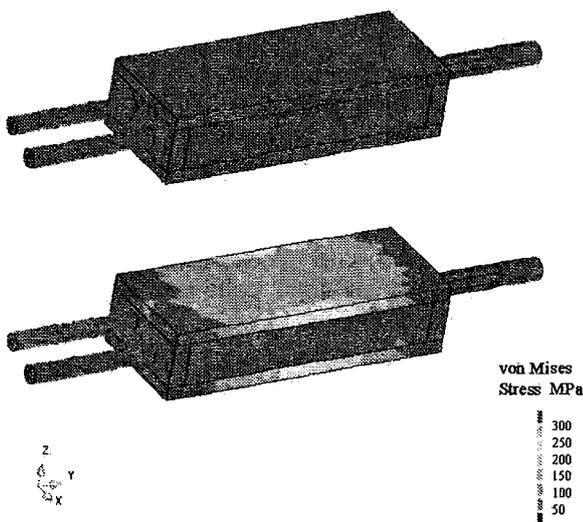


Abb. 6: Berechnete Spannungsverteilung (von Mises Vergleichspannung) an der Außenseite des Reaktors bei thermischer Belastung durch induktiv beheizte Schichten im Reaktorinneren (oben) und durch Beheizung mit massiven Heizelementen von außen (unten).

Im Falle der Induktionsheizung sind die Spannungen aufgrund der Temperaturbelastung im Vergleich zu dem Fall mit massiven Heizern erheblich reduziert (Abb. 6, oben).

Die massiven Heizelemente bieten den Vorteil einer einfachen Handhabung und Temperaturkontrolle und ermöglichen es, den Reaktor bei einer Temperatur von 1000°C zu betreiben. Die Größe der Heizer kann je nach Bedarf angepasst werden, jedoch ist es wegen der durch Temperaturgradienten hervorgerufenen thermomechanischen Spannungen nicht möglich, ein gezieltes, lokalisierendes Beheizen von unterschiedlichen Bereichen des Reaktorgehäuses zu realisieren. Weiterhin ist ihr Einsatz beschränkt, da eine Integration ins Innere des Reaktors eine gasdichte elektrische Kontaktierung durch das Reaktorgehäuse erfordern würde.

Die induktive Beheizung ermöglicht ohne die Notwendigkeit elektrischer Anschlüsse die Integration einer Heizquelle in den Reaktionsraum. Desweiteren kann die leitfähige Beschichtung nicht nur auf die Katalysatorträgerplättchen sondern auch auf andere Teile, beispielsweise im Einlass- oder Auslassbereich gedruckt werden. Durch Variation der Leitfähigkeit der Schicht und des elektromagnetischen Feldes, kann die Temperaturverteilung je nach Anwendung eingestellt werden.

4. Zusammenfassung

Keramische Heizelemente aus Al_2O_3/TiN sind geeignet, um einen Aluminiumoxid Mikroreaktor bei Temperaturen von mindestens 1000°C zu betreiben. Zusätzlich zu massiven Heizelementen, die unter und über dem Reaktor als Heizplatten angebracht werden können, wurden Heizschichten direkt auf im Reaktorinneren befindliche Komponenten, in diesem Fall Katalysatorträgerplättchen, gedruckt und getestet. Besonders in den Reaktionsraum integrierte und mittels elektromagnetischer Induktion betriebene Heizelemente sind geeignet um die Reaktionszone effizient zu beheizen. Das bedeutet, dass die Temperaturverteilung im Reaktor im Vergleich zu einer externen Heizquelle genauer kontrolliert werden kann. Diese Eigenschaft bietet Vorteile für eine Vielzahl chemischer Reaktionen.

Literatur

- [1] Knitter, R.; Göhring, D.; Bram, M.; Mechnich, P.; Broucek, R., "Ceramic Microreactor for High-Temperature Reactions", IMRET 4, 4th International Conference on Microreaction Technology, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, Georgia, Topical Conference Proceedings 455-460.

- [2] Risthaus, P.; Göhring D.; Knitter, R.; Hansjosten, E., "Design und Fertigung keramischer Mikroreaktoren", Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [3] Knitter, R.; Bauer, W.; Göhring, D.; Haußelt, J., "Manufacturing of Ceramic Microcomponents by a Rapid Prototyping Process Chain" Adv. Eng. Mater. 3 [1-2] 49-54.
- [4] Winter, V.; Knitter, R., "Al₂O₃ / TiN as a Material for Micro Heaters" Micro Mat, 16.-18. April, Berlin, in: B. Michel, T. Winkler (eds.) Proceedings Micro Materials, ddp goldenbogen, Dresden, 1997, 1015-1017.
- [5] Knitter, R.; Lurk, R.; Rohde, M.; Stolz, S.; Winter, V., "Heating Concepts for Ceramic Microreactors", IMRET 5, 5th Int. Conf. on Microreaction Technology, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, Book of abstracts 129-130. Paper to be published in: W. Ehrfeld (Ed.): Microreaction Technology, Proceedings of the 5th Int. Conf. on Microreaction Technology, Springer Verlag, Berlin.
- [6] Stolz, S.; Bauer, W.; Ritzhaupt-Kleissl, H.-J.; Haußelt, J., "Ceramic Thick Films for Heating Applications" Electroceramics VII, 7th Int. Conf. on Electronic Ceramics and Their Applications, Portoroz, Slovenia, September 3-6, Abstract Book 222.
- [7] Murno, R. G., "Evaluated Material Properties for a sintered α -Alumina" J. Am. Ceram. Soc. 80 [8] 1919-1928.

Gasdichtes Fügen keramischer Komponenten und Katalysatorbeschichtung

Norbert H. Menzler, Martin Bram, Hans Peter Buchkremer, Detlev Stöver

Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik IWW-1

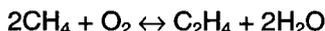
Zusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden Kooperationsprojekts ist es gelungen keramische Trägerstrukturen mittels Schlickergießen und Sol-Gel-Technologie mit Katalysatormaterial zu beschichten. Während sich bei der anschließenden Sinterung das durch Sol-Gel aufgebrachte Material in die gewünschte Verbindung Lithiumaluminat umwandelte, ist dies mittels des Schlickergießens nicht gelungen. Hierbei entsteht zusätzlich eine aluminiumreiche Fremdphase. Die Sol-Gel-Technik führt zu homogenen Beschichtungen sowohl von vertikalen als auch von horizontalen Flächen, so dass auch kompliziert geformtere Strukturen beschichtet werden können.

Die gasdichte Fügung der Zu- und Ableitungsrohre gelang durch die Entwicklung einer Fügemasse auf der Basis keramischer Rohstoffe. Die im Vierstoffsystem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ befindliche Masse schmilzt gut auf und kann gezielt zur Kristallisation von Wollastonit gebracht werden. Durch die Entstehung eines teilkristallinen Werkstoffs sind dessen thermische und mechanische Eigenschaften gegenüber einem vergleichbaren rein amorphen Material besser. Dies wurde vor allem durch 4-Punkt-Biegeversuche bei 1000°C , welche im Einsatzbereich des Reaktors liegt, gezeigt. Die Fügemasse erreicht Festigkeitswerte von ca. 100 MPa und E-Moduli von über 200 GPa. Die Gasdichtigkeit der Fügestelle war sowohl unter Raumtemperaturbedingungen als auch bei höheren Temperaturen gegeben. Somit ist das Ziel, eine gasdichte Fügemasse zu entwickeln, erreicht worden.

1. Katalysator-Beschichtung

Die Modellreaktion für den keramischen Kompaktreaktor an welcher dessen Einsatzfähigkeit gezeigt werden soll, ist die katalytisch aktivierte oxidative Kopplung von Methan zu Ethylen. Die Grundreaktion dieser chemischen Umsetzung lautet:



Diese Reaktion verläuft unter Normaldruck bei Temperaturen von ca. $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ stark exotherm ab. Für die katalytische Aktivierung der Umsetzung wurde als Katalysator seitens des Industriepartners AKZO Nobel Lithiumaluminat, LiAlO_2 vorgeschlagen. Das Lithiumaluminat sollte mittels dreier Beschichtungsvarianten, Schlickerguss, Sol-Gel-Technologie und Magnetronspütern aufgebracht werden. Das Forschungszentrum Jülich (FZJ) bearbeitete die Varianten Schlickerguss und Sol-Gel-Beschichtung. Durch die Auswahl dieser beiden Varianten konnte ein Vergleich zwischen einer in der Keramiktechnologie etablierten und gut untersuchten Technik, dem Schlickergießen, und einer neueren, innovativen Technologie, der Sol-Gel-Technik, gezogen werden.

Schlickerherstellung

Der Schlicker aus Pulver und Aceton wurde, unter Zugabe von ZrO_2 -Mahlkugeln, in einer PE-Flasche auf einer Rollenbank gemischt und homogenisiert. Der Schlicker wurde nach der Homogenisierung mittels Pipette auf die Trägerplatten aufgebracht. Bei den Katalysatorträgern handelte es sich um Platten aus Al_2O_3 mit unterschiedlicher Geometrie. Zum Einsatz kamen foliengegossene dünne, ebene Platten, foliengegossene dicke, ebene Platten und durch Stereolithographie und Niederdruckspritzgießen seitens des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) hergestellte Bauteile mit Kanalstruktur (U-Struktur). Durch diese U-Struktur entstehen sowohl horizontale als auch vertikale zu beschichtende Flächen. Anhand dieser Bauteile wurde das Verfahren qualifiziert. Die beiden anderen planaren Platten dienten der Untersuchung, ob das Beschichtungsverfahren auch auf andere Geometrien übertragbar ist.

Nach dem Aufbringen des Schlickers auf die Bauteile wurden die Proben getrocknet und anschließend gesintert. Als maximal nötige Sinter-temperatur wurde 1200°C ermittelt. Die Phasen- ausbildung durch die Sinterung wurde anhand von Röntgendiffraktogrammen untersucht. Es zeigte sich, dass bei dieser Sintertemperatur neben dem erwünschten LiAlO_2 auch als aluminiumreiche Fremdphase LiAl_5O_8 gebildet wurde (Abbildung 1).

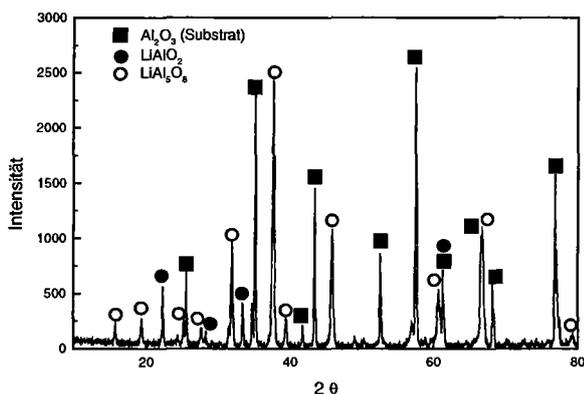


Abb. 1: Röntgendiffraktogramm schlickergegossene Beschichtung nach Sinterung auf Al_2O_3 -Substrat.

Diese Fremdphase ist katalytisch nicht aktiv und daher unerwünscht. Die Bildung der Fremdphase konnte auch durch eine Variation der Sinterbedingungen nicht vollständig verhindert werden, so dass festzuhalten ist, dass durch die Schlickerbeschichtung kein einphasiges Lithiumaluminat erreicht werden konnte.

Sol-Gel-Herstellung

Zur Herstellung des LiAlO_2 durch Sol-Gel-Technologie wurde auf Valenzuela et al. [1] zurückgegriffen. Bei diesem Verfahren werden die Ausgangsstoffe Lithium-Methylat (LiOCH_3) und sekundäres Aluminium-Butoxid ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) in Isopropylalkohol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) gelöst und mit salpetersaurer Lösung gleichzeitig gefällt. Das so entstandene Gel wird analog zum Schlickerguss mittels Pipette auf die Trägerplatten aufgebracht, getrocknet und anschließend gesintert. Als zur Erzielung von einphasigem LiAlO_2 optimales Sinterprogramm hat sich folgendes erwiesen:

RT \rightarrow 800°C, 3 K/min

800°C, 4h halten

800° \rightarrow 1000°C, 2 K/min

1000°C, 1h halten

1000°C \rightarrow RT, 3 K/min

Mit diesem Sinterprogramm erhält man phasenreines Lithiumaluminat (Abbildung 2). Die über die Sol-Gel Route hergestellte Suspension wurde analog zum Schlicker ebenfalls an allen drei Trägergeometrien getestet.

Charakterisierung der Beschichtung

Wesentliches Verfahren zur Charakterisierung der hergestellten Katalysatorschichten ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Anhand der Abbildung 3 ist der Vergleich zwischen der Schlickerbeschichtung und der Sol-Gel-Beschichtung dar-

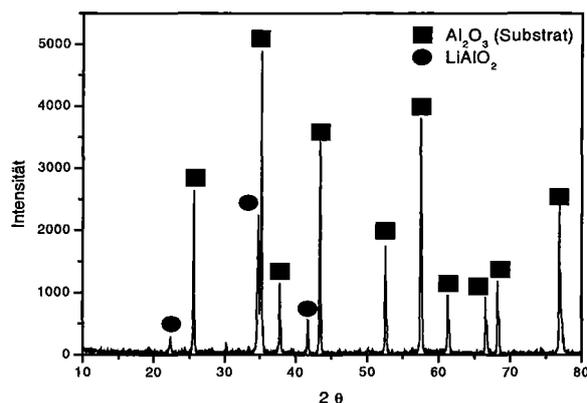


Abb. 2: Röntgendiffraktogramm Sol-Gel-Beschichtung nach Sinterung auf Al_2O_3 -Substrat.

gestellt. Abbildung 3a und b zeigt eine schlickerbeschichtete Kanalstruktur Probe. Man erkennt dass sich in den Tälern des Substrates Risse in der Beschichtung gebildet haben welche wahrscheinlich bereits während der Trocknung entstanden und auf die dort erhöhte Schichtdicke zurückzuführen sind. Darüber hinaus kann man an den planen „Bergflächen“ erkennen, dass die Beschichtung ungleichmäßig ist. Anhand des Bildes 3b, welches einen vergrößerten Ausschnitt des Bildes 3a darstellt, zeigt sich dass die vertikalen Flächen im Bereich des Bodens recht gut und homogen beschichtet sind, während mit zunehmender Höhe die Beschichtung ungleichmäßiger wird und das Substrat nicht mehr vollständig bedeckt. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 3c eine Beschichtung mittels Sol-Gel-Technik zu sehen. Man findet weder in den Tälern noch auf den Rücken der Substratstruktur Risse in der Schicht. Auch die vertikalen Flächen (Abbildung 3d) sind homogener. Schichtinhomogenitäten zeigen sich nur an den erhabenen Enden der U-Struktur.

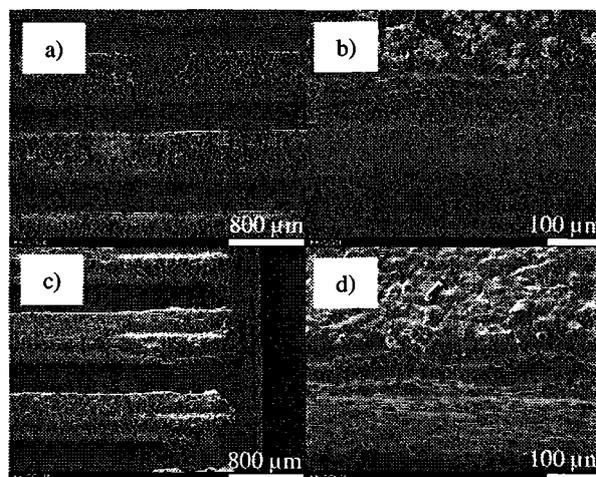


Abb. 3: (a+b) Schlicker- bzw. (c+d) Sol-Gel-beschichtete Kanalstrukturen.

Zusammenfassung Katalysator-Beschichtung

Zur Beschichtung von Al_2O_3 -Trägerplatten standen zwei Verfahren, das Schlickergießen und die Sol-Gel-Technik zur Verfügung. Die zu beschichtenden Plattengeometrien waren einerseits durch Stereolithographie hergestellte U-Struktur-Platten und andererseits foliengegossene planare Träger. Eine Beschichtung, Trocknung und anschließende Sinterung der Substrate mittels Schlickergussverfahren, bei welchem auf kommerziell erhältliches LiAlO_2 zurückgegriffen wurde führt nicht zum Ziel, da neben der erwünschten Lithiumaluminat-Phase immer auch eine unerwünschte aluminiumreiche Fremdphase LiAl_5O_8 entstand. Die Beschichtung mittels Sol-Gel-Technik liefert, bei hoher Reinheit der Substrate, nach Sinterung bei max. 1000°C immer das gewünschte Katalysatormaterial Lithiumaluminat. Es kann somit festgehalten werden, dass eine Beschichtung von Trägerstrukturen im keramischen Kompaktreaktor erfolgreich durchgeführt wurde.

2. Gasdichte Fügung der Zu- und Ableitungsrohre

Die Anforderungen welche an das Reaktorgehäuse bezüglich der Modellreaktion gestellt werden, z.B. Inertheit, Temperaturbeständigkeit, Gasdichtigkeit und Stabilität gelten in gleicher Weise auch für die Rohrsysteme in welchem die Edukte zugeleitet und die Produkte abgeleitet werden. Da das Rohrmaterial dem des Reaktorgehäuses entspricht ist der kritische Punkt im Gesamtsystem die Verbindungsstelle Rohr/Reaktor. Eine direkte Herstellung des Reaktors mit angeschlossenen Rohren über die Stereolithographie und Niederdruckspritzgießen ist nicht möglich, so dass die Rohre nachträglich gefügt werden müssen. Zur Fügung stehen prinzipiell folgende Werkstoffe zur Verfügung:

- Metallische Lote
- Stabile Glaslote
- Kristallisierende Glaslote
- Composit-Glaslote
- Amorphe Lote auf der Basis keramischer Rohstoffe

Metallische Lote, stabile und kristallisierende Glaslote scheiden aufgrund deren maximal möglicher Einsatztemperaturen aus.

Composit-Glaslote

Composit-Glaslote beinhalten im Unterschied zu den kristallisierenden Glasloten bereits in ihren Rohstoffen eine Kristallphase. Diese Kristallphase verhält sich während der Schmelze der übrigen Bestandteile inert und verfügt in der Regel über einen Ausdehnungskoeffizienten, der nahe Null oder sogar negativ ist. Erreicht wird dies durch die

Zumischung von z.B. β -Eukryptit, Cristobalit oder Zirkonsilicat [2]. Die maximale Zugabemenge an Kristallphase beträgt ca. 30 Masse%. Composit-Glaslote können im Einsatz bis auf Temperaturen aufgeheizt werden unter welchen sie zuvor erschmolzen wurden. Die höchste erzielbare Einsatztemperatur ist 1330°C [Produktinformation Firma Schott]. Aufgrund der hohen möglichen Einsatztemperatur können derartige Lote für die Anwendung im Kompaktreaktor eingesetzt werden.

Amorphe Lote auf der Basis keramischer Rohstoffe

In den 70er Jahren wurden in den USA gasdichte Fügwerkstoffe auf der Basis keramischer Rohstoffe für den Einsatz in der Energietechnik von Hauth [3, 4, 5] entwickelt. Diese können je nach Zusammensetzung bei Temperaturen von bis zu 1500°C verwendet werden. Zu deren Herstellung werden keramische Rohstoffe wie Kaolin, Quarz, Feldspat, Wollastonit oder Bentonit verwendet. Aufgrund der hohen möglichen Einsatztemperaturen können auch diese Werkstoffe für die Fügung der Rohre an den Reaktor verwendet werden.

Zusammenfassung Werkstoffauswahl

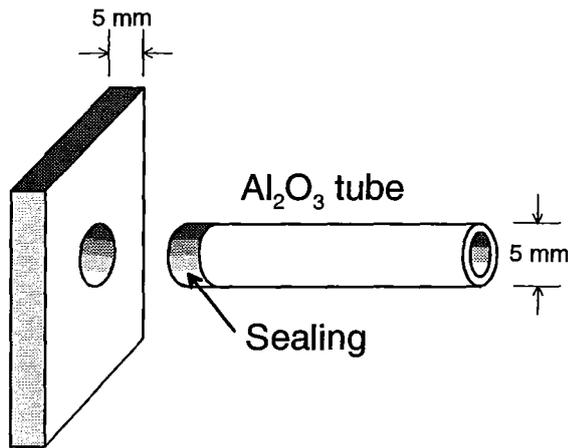
Die Minimalanforderung an die Fügemasse für den keramischen Kompaktreaktor ist die Beständigkeit bei Temperaturen von bis zu 1000°C . Auf der Basis obiger Werkstoffdarstellung erreichen diese Anforderung nur Composit-Glaslote und Werkstoffe aus keramischen Rohstoffen. Es wurden deshalb folgende Materialien ausgewählt:

- ein Composit-Glaslot der Firma Schott, Landshut und
- ein zu entwickelnder Werkstoff aus keramischen Rohstoffen.

Fügung

Für die Fügeversuche wurde auf eine vereinfachte Probengeometrie zurückgegriffen (Abbildung 4). Es handelt sich um ein Al_2O_3 -Plättchen der Abmessungen $2 \times 2 \text{ cm}^2$ mit einem für ein Rohrstück vorgesehenen Loch in der Mitte. In dieses Loch wird ein Al_2O_3 -Rohrstück der Länge 3 cm, welches mit Fügemasse bestrichen wurde, geschoben, getrocknet und anschließend geschmolzen. Die Spaltweite liegt, je nach Zentrierung des Rohres, zwischen 10 und $70 \mu\text{m}$.

Die ersten Fügeversuche mittels des Glaslots zeigten, dass die Haftung Fügemasse/Bauteil schlecht ist. Dies konnte durch eine Variation der Zusammensetzung der Fügemasse (Binder-, Lösungsmittel-, Pulveranteil) nicht verbessert werden. Erst eine Verringerung des Feinanteils im Glaslotpulver mittels Sedimentation führte zu guten Haftergebnissen.



Al_2O_3 platelet

Abb. 4: Vereinfachte Probengeometrie für die Durchführung der Fügeversuche.

Nach Einführung dieses Sedimentationsschrittes gelang es, Reaktoren reproduzierbar gasdicht zu fügen. Diese Experimente wurden alle mit der selben Charge des Glaslotpulvers durchgeführt. Nachdem diese aufgebraucht war, wurde eine neue Charge des gleichen Pulvers bestellt. Nach Durchführung der analogen Herstell- und Verarbeitungsverfahren wurde jedoch festgestellt, dass das Pulver dieser Charge sich völlig anders verhielt als das Pulver der vorhergehenden Charge. Es kam erneut zu massiven Haftungsproblemen und dem Effekt des „Zusammenrollens“ der Fügungsmasse in Folge der Oberflächenspannung. Es war nicht mehr möglich, Probengeometrien/Reaktoren zu fügen. Da bereits parallel Versuche mit Fügungsmassen auf der Basis keramischer Rohstoffe mit ersten Erfolgen begonnen wurden, wurde auf die weitere Verwendung des Glaslotpulvers verzichtet, da es mit diesem aufgrund der hohen chargenabhängigen Eigenschaften nicht möglich war, im technischen Maßstab reproduzierbar zu fügen.

Amorphe Lote auf der Basis keramischer Rohstoffe

Versuche von Hauth [4] aus den 70er Jahren zur Fügung von großvolumigen keramischen Bauteilen haben gezeigt, dass es möglich ist, diese gasdicht zu fügen und bei Temperaturen von bis zu 1500°C zu betreiben. Es wurde deshalb, in Ergänzung zu den Versuchen mit Glasloten, begonnen, Fügungsmassen nach dieser Literaturstelle herzustellen. Zur Herstellung derartiger Massen werden klassische keramische Rohstoffe wie Kaolin, Quarz, Feldspat, Wollastonit und Bentonit benötigt. Nach Hauth können damit zwei verschiedene Lote mit Einsatztemperaturen von 1300°C oder 1500°C hergestellt werden.

Es wurden zunächst die Rohstoffe beschafft und anschließend die Herstellung, Verarbeitung und Charakterisierung nach Literatur durchgeführt. Es gelang problemlos, die Massen herzustellen. Anschließend wurden, zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Fügungstelle, gezielt Kristallisationsversuche gefahren. Ziel war es, aus der Fügungsmasse Mullit oder Wollastonit auskristallisieren zu lassen. Hierzu war es notwendig, einen weiteren, neuen Rohstoff, Nephelinsyenit, einzusetzen.

Rohstoffe

Zum Einsatz kamen folgende Rohstoffe:

- Quarz, gemahlen
- Kaolin Oka
- Kalifeldspat FS 900 L
- Wollastonit TREMIN 283
- Nephelinsyenit TREMINEX 958
- Bentonit TIXOTON

Alle Qualitäten wurden bei den Herstellern/Vertreibern in der Körnung $< 100 \mu\text{m}$ bestellt. Die wesentlichen Bestandteile der Rohstoffe sind SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O und CaO . Zunächst wurde entsprechend der Literatur eine Standardzusammensetzung mit folgenden Mengenanteilen hergestellt: Feldspat: 50 Masse%, Wollastonit: 30 Masse%, Kaolin: 10 Masse%, Quarz: 10 Masse%. Dieser Versatz wurde mit 70 ml destilliertem Wasser pro 100 g Feststoff vermischt und anschließend auf der Rollenbank mit ZrO_2 -Mahlkugeln für 2h gemischt und homogenisiert.

Auf der Basis dieses Standards wurde nun eine Reihe von unterschiedlichen Versätzen mit unterschiedlichen Zielsetzungen variiert. Es sollte z.B. die maximal nötige Menge an Flüssigkeit ermittelt werden. Zusätzlich wurde untersucht, inwieweit durch den Zusatz von Additiven die Viskosität beeinflusst werden kann, welches Sinterregime optimal ist, durch welche Zusammensetzungen es möglich ist, aus der amorphen Masse eine Kristallphase gezielt auszukristallisieren und wie der Zusammenhang Sinterregime/Kristallisation ist.

Sinterung

Die Standardzusammensetzung wurde mit folgendem Temperaturprogramm gesintert:

- RT \rightarrow 400°C , 5 K/min
- 400°C , 30 min halten
- $400^\circ\text{C} \rightarrow 1300^\circ\text{C}$, 5 K/min
- 1300°C , 180 min halten
- $1300^\circ\text{C} \rightarrow$ RT, 5 K/min

Abbildung 5 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Struktur der Standardprobe nach län-

gerer Haltezeit bei 1300°C. Man erkennt neben der amorphen Phase eine kristalline Varietät. XRD-Untersuchungen ergaben, dass es sich um Wollastonit handelt.



Abb. 5: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der Standardprobe.

Beim späteren Betrieb des Reaktors sind chemische Reaktionen vorgesehen, welche unter erhöhten Drücken durchgeführt werden, oder bei welchen Überdruck entsteht. Es ist deshalb von entscheidender Bedeutung, dass die Gasdichtigkeit der Fügeverbindungen ebenfalls unter erhöhten Drücken erhalten bleibt und dass die Rohre nicht aus dem Reaktorgehäuse herausgedrückt werden. Hierzu muss zum einen eine gute Haftung Fügemaaterial/Bauteil vorhanden sein, zum anderen muss bei einem amorphen Material, wie es in diesem Anwendungsfall vorliegt, gewährleistet sein, dass die Viskosität des Werkstoffs nicht zu niedrig ist, damit ein derartiges Herausdrücken verhindert wird. Die Haftung zwischen den Bauteilen aus Aluminiumoxid und dem Fügemaaterial war in allen Zusammensetzungen und unter allen Herstell- und Prozessbedingungen gegeben, so dass dieser Punkt unkritisch ist. Es sollte nun noch sichergestellt werden, dass das Herausdrücken der Rohre verhindert wird. Hierzu wurden aus der Fügemaasse gezielt Kristallphasen ausgeschieden, um zum einen eine in-situ Faserverstärkung des Fügemaaterials zu erreichen und zum zweiten, um durch eine Verhakung der Kristallite die mechanische Festigkeit nochmals zu erhöhen.

Wie oben bereits angedeutet findet grundsätzlich beim Abkühlen der Fügemaasse eine Kristallisation von Wollastonit statt. Ziel war zunächst statt Wollastonit Mullit $Al[AlSiO_5]$ auszukristallisieren, da dieser aufgrund seiner guten mechanischen Eigenschaften als Faserverstärkungselement bekannt ist. In seiner theoretischen Zusammensetzung enthält Mullit 63% Aluminiumoxid und 37% Siliciumoxid (bzw. 33% Al). Eine Fügemaasse der

Standardzusammensetzung enthält hingegen nur knapp 13% Aluminiumoxid. Aus diesem Grunde kristallisiert bevorzugt Wollastonit aus. Es wurde nun versucht einen Ersatz für einen der Rohstoffe zu finden, welcher in seiner Grundzusammensetzung einen höheren Al_2O_3 -Anteil aufweist. Die wesentlichen Al_2O_3 -Träger sind Kaolin und Kalifeldspat. Kaolin kann in der Masse aufgrund seiner Bildsamkeitswirkung und der Erhöhung der Trockenbiegefestigkeit nicht ersetzt werden. Es ist jedoch aus der Keramischen Industrie bekannt, dass man Feldspat durch Nephelinsyenit ersetzen kann. Der Gehalt an Al_2O_3 im Nephelinsyenit ist um ca. 28% höher als im Kalifeldspat (Feldspat 18%, Nephelin 23%). Es wurde deshalb eine Probenreihe untersucht in welcher der Feldspatanteil sukzessive durch Nephelinsyenit ersetzt wurde (Proben D1 bis D4). Abbildung 6 zeigt den Einfluss des Nephelingehtes auf das Kristallisationsverhalten der Fügemaasse.

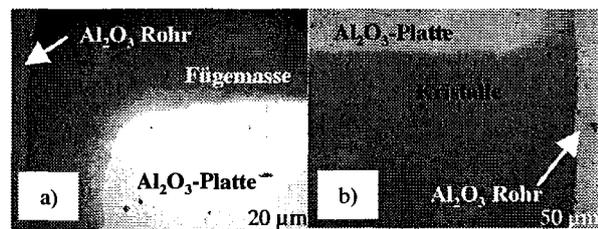


Abb. 6: Kristallisationsversuch; a) Standardprobe b) Probe mit 50% Nephellin.

Zusammenfassung Sinterung und Kristallisation

Aufgrund einer Vielzahl von Versuchen hat sich gezeigt, dass die Fügemaasse auf der Basis keramischer Rohstoffe durch geeignete Zusammensetzung und Temperaturführung zur gezielten Kristallisation von Wollastonit neigt. Als beste Zusammensetzung hat sich eine Masse aus 50% Nephelinsyenit, 30% Wollastonit, 10% Quarz und 10% Kaolin erwiesen. Das optimale Sinterprogramm beinhaltet zwei Temperaturstufen; die erste bei 1300°C dient dem optimalen Fließen der Glasmasse und die zweite Stufe bei 1000°C dient der Kristallisation des Wollastonits. Eine Auskristallisation von Mullit konnte durch kein Parametervariation erreicht werden.

Werkstoffcharakterisierung

Die Fügemaasse wurde hinsichtlich ihres thermischen, chemischen und mechanischen Verhaltens charakterisiert. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der optimierten Zusammensetzung beträgt $\alpha_{20-700^\circ C} = 7,6 \times 10^{-6} K^{-1}$ und ist somit an den Koeffizienten des Aluminiumoxids gut angepasst. Anhand von drei Versuchen wurde das thermische Verhalten der Fügemaasse untersucht.

Bei zehnfacher Zyklisierung von RT auf 1000°C und wieder auf RT mit 5 K/min zeigte sich, dass die Kristallisation in der Fügemasse fortschreitet. Das Entstehen von Rissen konnte nicht beobachtet werden. In einem Thermoschockversuch wurde eine Probengeometrie auf 1000°C aufgeheizt und anschließend in einem Wasserbad abgeschreckt. Es traten Risse sowohl in der Fügemasse als auch im Substrat auf, so dass man davon ausgehen kann, dass beide Werkstoffe über eine vergleichbare Thermoschockbeständigkeit verfügen. Die optimierte Fügemasse wurde zusätzlich in einem 300stündigen Auslagerungsversuch bei 1000°C hinsichtlich ihres Langzeitverhaltens untersucht. Wie zu erwarten schreitet die Kristallisation fort. Nach 300 h kann man davon ausgehen, dass die Kristallisation abgeschlossen ist und der Volumenanteil beträgt ca. 50%.

Das chemische Verhalten wurde im Rahmen einer 12-stündigen Lagerung der Probengeometrie in 40%iger Flußsäure charakterisiert. Nach dieser Zeit war die Verbindung immer noch fest und gasdicht. Die Masse hatte sich nur oberflächlich verändert (Opazität, Aufrauung).

Die mechanischen Eigenschaften der optimierten Verbindung wurden im Vergleich zum Standardmaterial untersucht. Es zeigte sich im 4-Punkt-Biegeversuch, dass das Standardmaterial nur bei RT zu messen ist, da bereits bei geringer Auflast ab 700-800°C eine Durchbiegung der mit Fügemasse bestrichenen Probestäbchen stattfindet, so dass eine Messung bei 1000°C nicht möglich war. Die Festigkeit bei RT war ca. 300 MPa. Der optimierte Werkstoff konnte, aufgrund der verstärkenden Wirkung der Kristallisation, auch bei 1000°C gemessen werden. Die Festigkeiten schwankten zwischen 80 und 120 MPa, die E-Moduli lagen bei ca. 200 GPa. Der Fügeworkstoff erreicht somit bei Einsatztemperatur ungefähr ein Drittel der Festigkeit des Substratmaterials. Durch das Fortschreiten der Kristallisation kann dessen Festigkeit auch noch zunehmen.

Gasdichtigkeit

Die Gasdichtigkeit der Fügeverbindung wurde seitens des FZK beurteilt. Hierzu wurden Versuche bei Raumtemperatur und bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Die Raumtemperatur-Versuche wurden anhand eines „bubble-point“-Tests unter Wasser durchgeführt. Für die Hochtemperatur-Versuche wurde der Reaktor aufgeheizt und die durchströmende Gasmenge vor und nach dem Reaktor mittels Gasdurchflussmessern bestimmt. Die Reaktoren waren unter allen Bedingungen gasdicht.

3. Zusammenfassung

Katalysatorbeschichtung

Die Beschichtung der unterschiedlichen Katalysatorträger-Geometrien mittels des Sol-Gel-Verfahrens verlief positiv. Es gelingt sowohl horizontale als auch vertikale Flächen homogen zu beschichten. Die anschließende Sinterung führt zur Erzielung der gewünschten Lithiumaluminatphase. Dies konnte durch das Schlickergießverfahren nicht erreicht werden. Hier entsteht, aufgrund der hohen notwendigen Sintertemperatur, eine unerwünschte, aluminiumreiche, nicht katalytisch aktive Fremdphase.

Fügung

Zur Erzielung einer gasdichten Verbindung zwischen dem Reaktorgehäuse und den Gaszu- und ableitungsrohren wurden zwei Werkstoffe untersucht. Ein kommerziell erhältliches Composit-Glaslot ist prinzipiell zur Fügung geeignet, weist aber in seinen Eigenschaften eine starke Chargenabhängigkeit auf, so dass eine Reproduzierbarkeit nur eingeschränkt gegeben ist. Aus diesem Grunde scheidet dieses Material aus. Der zweite Fügeworkstoff besteht aus einer teilkristallinen Masse auf der Basis keramischer Rohstoffe. Die Zusammensetzung lässt sich im Vierstoffsystem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ darstellen. Der Werkstoff ist bei RT und Einsatztemperatur des Reaktors (1000°C) gasdicht, mechanisch stabil, thermisch beständig und weitgehend chemisch inert. Der Ausdehnungskoeffizient ist an den Fügeworkstoff Aluminiumoxid angepasst.

Ausblick

Der für diesen Anwendungsfall neu entwickelte Fügeworkstoff weist eine Vielzahl sehr interessanter Eigenschaften auf, die ihn auch für andere Bereiche der Ingenieur- und Naturwissenschaften interessant machen. Die Variabilität hinsichtlich seiner Zusammensetzung und der Sinterparameter lassen eine gezielte Steuerung von Eigenschaften zu. So ist, nach einer Anpassung seines Ausdehnungsverhaltens, für den Einsatz als Fügematerial in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) zu denken. Desweiteren können andere keramische Werkstoffe wie Porzellane, Mullitkeramiken u.ä. gefügt werden.

Literatur

- [1] Valenzuela M. A., Jimenez-Becerril J., Bosch P., Bulbulian S., Lara V. H., "Sol-gel synthesis of lithium aluminate", J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 79, No. 2 (1996), 455-460.

- [2] Schiffner U., "Verschmelzen von Gläsern für Elektrotechnik und Elektronik", in HVG Fortbildungskurs 1995 "Fügen von Glas", Hütten-technische Vereinigung der Deutschen Glas-industrie, Frankfurt, 15-21.
- [3] Hauth W. E., Stoddard S. D., "Joining of technical ceramics", Int. Colloq. on Joining of Ceramics, Glass and Metals, Baden-Baden, Germany (1980), 49-52.
- [4] Hauth W. E., "Ceramic-to-ceramic sealing of large shapes", Amer. Ceram. Soc. Bull. Vol. 58, No. 6 (1979), 584-586.
- [5] Hauth W. E., "Verbinden technischer Keramik, Joining of technical ceramics", cfi/Ber. DKG 59, Nr. 1 (1982), 12-16.

Oxidische Katalysatorschichten für mikrostrukturierte keramische Katalysator-träger

Peter Mechnich

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Köln, Institut für Werkstoff-Forschung

Zusammenfassung

Mikrostrukturierte Al_2O_3 -Kanalstrukturen, die als Katalysatorträger innerhalb modular aufgebauter, keramischer Kompaktreaktoren dienen, wurden mit Katalysatoren aus LiAlO_2 beschichtet. Dabei wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Die Beschichtung durch Kathodenzerstäubung liefert Schichten hoher Güte, ist jedoch hinsichtlich Materialien und Prozesstechnik unflexibel. Beschichtungen aus flüssigen Precursoren sind aufgrund ihrer Flexibilität bei der Synthese besonders geeignet für das Screening von katalytisch aktiven Materialien, dabei insbesondere für Metalloxide.

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]. Aufgabe des Instituts für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln war die Entwicklung und Charakterisierung von Katalysatorschichten für den mikrostrukturierten keramischen Katalysatorträger, welcher eine wichtige Funktion im modular aufgebauten keramischen Kompaktreaktor übernehmen soll. Als Material wurde zunächst nach Maßgabe des Industriepartners die Verbindung LiAlO_2 ausgewählt, die auf die vom Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) gelieferten polykristallinen Al_2O_3 -Katalysatorträger aufgebracht werden sollte.

2. Herstellung von Katalysatorschichten durch Kathodenzerstäubung

Die Herstellung der LiAlO_2 -Katalysatorschichten erfolgte in einer Laborsputteranlage des Instituts für Werkstoff-Forschung des DLR. Das Sputtertarget aus phasenreinem, kristallinem LiAlO_2 wurde als Einzelanfertigung zugeliefert. Die vom FZK gelieferten Al_2O_3 -Katalysatorträger wurden auf einer drehbaren Probenhalterung befestigt und unter variablen Zeiten und Sputterleistungen beschichtet. Es zeigte sich, dass zuerst nichtkristalline Schichten abgeschieden werden. Diese Schichten wurden anschließend durch Wärmebehandlung bei 1000°C kristallisiert. Die mikrostrukturelle Charakterisierung ergab, dass nach der Wärmebehandlung eine geschlossene Bedeckung der Al_2O_3 -Kristalle des Trägers mit nanoskaligen Kristallen des Katalysators vorliegt (Abb.1).



Abb. 1: LiAlO_2 -Sputterschicht auf Al_2O_3 -Substrat nach Wärmebehandlung (1000°C , 30 min).

Die Herstellung der Katalysatorschichten durch Kathodenzerstäubung zeigte, dass diese Methode zwar zu nahezu ideal strukturierten Schichten führt, aber von beträchtlichem Aufwand bei gleichzeitig geringer Flexibilität bei den Katalysatormaterialien gekennzeichnet ist. Aus diesem Grund wurde das ursprüngliche Arbeitspaket um eine alternative Beschichtungstechnik erweitert.

3. Herstellung von Katalysatorschichten durch nasschemische Methoden

Anhand von Vorexperimenten zeigte sich, dass die Beschichtung der Katalysatorträger mittels einer in situ Zersetzung von flüssigen Precursoren vielversprechend ist. Als Precursoren wurden wässrige Lösungen von Aluminium- und Alkalinitraten verwendet, die mit einer angepassten Menge eines organischen Reduktionsmittels (z.B.

$C_3H_5(OH)_3$, Propantriol, Glycerin) versetzt und homogenisiert wurden. Bei der Erwärmung dieser Precursoren zerfallen die organischen Komponenten in situ zu CO_2 , NO_x und H_2O . Als Residuum fällt ein homogenes, röntgenamorphes Alkali-Aluminium-Oxid an [3,4]. Ein besonderes Charakteristikum dieser Synthesemethode ist die inhärent hohe Porosität des Syntheseprodukts, da die bei der Reaktion entstehenden volatilen Reaktionsprodukte zu einem Aufschäumen der Precursorlösung führen. Durch Anwendung dieser Methode konnten hochporöse $LiAlO_2$ -Schichten auf dem Katalysatorträger aufgebracht werden (Abb. 2).

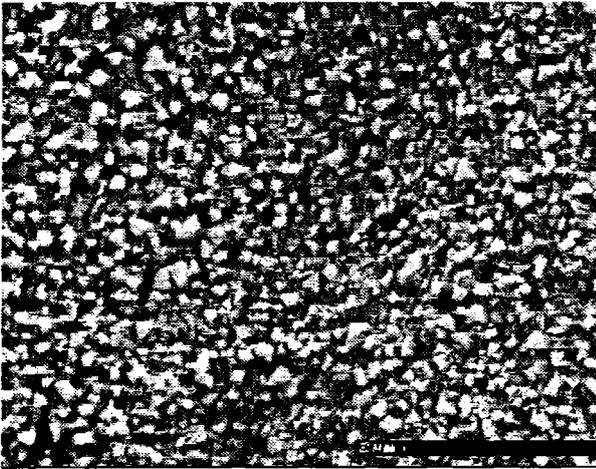


Abb. 2: $LiAlO_2$ -Schicht aus der Flüssigphase. Deutlich sind kleine Kristalle innerhalb der hochporösen Schicht.

Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist die große Flexibilität bei der Auswahl der oxidischen Katalysatormaterialien. Neben reinem Al_2O_3 wurden auch $NaAlO_2$ und diverse Alkalialuminate mit $\beta-Al_2O_3$ Struktur hergestellt. Im Rahmen der Arbeiten mit dieser Beschichtungstechnik zeigte sich, dass besonders das Aufsprühen der flüssigen Precursoren auf vorgeheizte Substrate vielversprechend ist. Diese Methode zeigt ein hohes Potential für die Evaluation von oxidischen Katalysatoren, da die entsprechenden Schichten schnell und kostengünstig hergestellt werden können. Insbesondere in Verbindung mit der Precursorsynthese nach Methoden der kombinatorischen Chemie ist der Einsatz dieser Technik zur Herstellung von Katalysatorschichten denkbar ("Katalysator-Screening").

4. Bestimmung der aktiven Oberfläche

Von besonderer Bedeutung für den erfolgreichen Einsatz der Katalysatormodule im keramischen Kompaktreaktor ist die zur Verfügung stehende, freie Oberfläche der Katalysatorschichten. Daher wurden diese Oberflächen mit geeigneten Metho-

den, insbesondere durch Gasabsorptionsmessungen ("BET-Methode") quantifiziert. Ein sich für diese Analysemethode grundsätzlich problematisch auswirkender Faktor ist die Tatsache, dass auf den mikrostrukturierten Al_2O_3 -Katalysatorträgern ein vergleichsweise geringer Anteil an Katalysatormaterial aufgebracht wird, zur Gasabsorptionsmessung jedoch relativ hohe Probenmengen benötigt werden. Daher wurden vom FZK speziell angefertigte, sehr dünne Folien aus artgleichem Al_2O_3 -Material analog zu den mikrostrukturierten Substraten beschichtet. Durch diese Variation der Versuchsparameter war es möglich, das Mengenverhältnis Substrat/Katalysator zugunsten des Katalysators zu verschieben. Diese dünnen Folien wurden dann mittels standardisierter Gasabsorptionsmethoden am Forschungsinstitut für anorganische Werkstoffe-Glas/Keramik (FGK), Höhr-Grenzhausen, analysiert. Es zeigte sich jedoch, dass auch mit diesen modifizierten Versuchsparametern die aufgebrachte Menge an Katalysatormaterial für eine Messung mit der BET-Methode zu gering war, d.h. die Oberfläche der Proben lag unterhalb des Messbereichs des Analysegerätes.

5. Ausblick

Beide bei der Entwicklung von oxidischen Katalysatorschichten für modulare, keramische Kompaktreaktoren verfolgte Verfahren sind von Interesse: Die Beschichtung aus einer Flüssigphase kann in frühen Entwicklungsstadien zur Identifikation geeigneter Katalysatormaterialien dienen, die Beschichtung durch Kathodenzerstäubung führt zu einer hohen Beschichtungsgüte, die besonders von Interesse ist, sobald das Katalysatormaterial für eine bestimmte Anwendung festgelegt wurde. Eine geeignete Methode zur schnellen Schichtcharakterisierung mit Gas-Absorptionsmethoden muss noch entwickelt werden.

Literatur

- [1] Knitter, R.; Göhring, D.; Bram, M.; Mechnich, P.; Broucek, R., "Ceramic Microreactor for High-Temperature Reactions", IMRET 4, 4th International Conference on Microreaction Technology, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, Georgia, Topical Conference Proceedings 455-460.
- [2] Hodge, J. D., "Powder Processing and Crystallization of Beta and Beta' Aluminas", Cer. Bull. 62[2] (1983) 244-248.
- [3] Mazza, D.; Vallino, M.; Busca, G., "Mullite-Type Structures in the System Al_2O_3 - Me_2O ($Me=, Na, K$) and Al_2O_3 - B_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc. 75[7] (1992) 1929-1934.

Untersuchungen zur oxidativen Methankopplung in keramischen Mikroreaktoren

Dieter Göhring*, Peter Pfeifer**, Paul Lebens***, Reinhard Broucek***

*Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung III

** Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Mikroverfahrenstechnik

***Akzo Nobel Chemicals Research, Arnheim, Niederlande

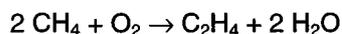
Zusammenfassung

Die im Rahmen des Teilprojektes C des HGF-Strategiefondsprojektes *Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile (MALVE)* gefertigten keramischen Mikroreaktoren wurden anhand einer exothermen Gasphasenreaktion erprobt. Als Modellreaktion diente die oxidative Kopplung von Methan zu Ethylen. Als Katalysatormaterial wurde Lithiumaluminat, LiAlO_2 , verwendet, das entweder als dünne Schicht auf einem Katalysatorträger aus Al_2O_3 aufgebracht wurde, oder als Massivmaterial Verwendung fand. Die verschiedenen Katalysatortypen wurden auf ihre Aktivität im Temperaturbereich zwischen 750°C und 1000°C und bei CH_4/O_2 -Volumenverhältnissen von 1.0 bis 10.0 untersucht. Die höchsten C_2H_4 -Ausbeuten erzielten die massiven LiAlO_2 -Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 950°C . An den keramischen Reaktorsystemen konnten während des gesamten Versuchszeitraumes keine Veränderungen beobachtet werden.

1. Einleitung

In der chemischen Reaktionstechnik werden zunehmend Reaktorkomponenten mit Abmessungen im Milli- bis Mikrometerbereich eingesetzt. Diese Mikrostrukturapparate versprechen eine genauere und schnellere Temperaturregelung, kurze, definierte Verweilzeiten der Reaktanden sowie eine enorme Wärmeübertragungsleistung aufgrund der günstigen Oberflächen zu Volumenverhältnisses. Einen Überblick über den aktuellen Stand der Mikroreaktoren wird in [1] gegeben. Die Verwendung keramischer Materialien für die Mikroreaktorsysteme kann der Mikroverfahrenstechnik weitere Einsatzbereiche eröffnen, in denen hohe Anforderungen an die thermische oder chemische Resistenz der Mikroreaktoren gestellt werden.

Im Rahmen des HGF-Strategiefondsprojektes MALVE [2] wurden für Anwendungen im Bereich von bis zu 1000°C keramische Mikroreaktoren entwickelt [3,4] und anhand einer Modellreaktion erprobt. Als Modellreaktion zur Erprobung des Reaktorsystems wurde in Abstimmung mit dem Industriepartner die Umsetzung von Methan zu Ethylen, die oxidative Kopplung von Methan (OCM), ausgewählt, die unter Normaldruck im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1000°C stark exotherm abläuft:



$$\Delta H_R = -147 \text{ kJ/mol CH}_4$$

Aufgrund der riesigen Methanvorkommen und des großen Bedarfs in der chemischen Industrie an C_2 -Kohlenwasserstoffen als Ausgangsstoffe für zahlreiche Produkte, ist die direkte Umsetzung von Methan zu Ethylen von großem Interesse. Die OCM ist deshalb eine der am intensivsten untersuchte, heterogen katalysierte Reaktion. Einen guten Überblick über die aktuellen Arbeiten gibt [5]. Trotz großer Anstrengungen und Untersuchung einer Vielzahl an Katalysatoren [6-8] ist es in den letzten 20 Jahren nicht gelungen, Ausbeuten von über 25 % zu erzielen [9,10]. In den letzten Jahren wurde daher eher versucht, durch neue Reaktorkonzepte, wie beispielsweise den Membranreaktoren [11-13], Ausbeutesteigerungen zu erzielen, die aber bisher auch zu keinen merklichen Steigerungen führten.

Die oxidative Methankopplung wurde als Modellreaktion für die keramischen Reaktorsysteme gewählt, da die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion zum einen bei sehr hohen Temperaturen abläuft und zum anderen metallische Reaktoren für diese Reaktion nicht geeignet sind. Experimente mit Reaktoren aus Edelstahl zeigten, daß an deren Oberfläche bei Temperaturen über 800°C die Umsetzung von Methan zu CO_2 katalysiert wird [14,15].

2. Experimentelles

Für die Untersuchungen standen zwei Reaktorsysteme zur Verfügung. Ein einfach aufgebautes Modell (Modell A) und ein Modell, das speziell für Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen, wie die OCM ausgelegt wurde (Modell B).

Um einen Austausch der verschiedenen Katalysatoren zu ermöglichen, wurden die Reaktorgehäuse durch Anpressen einer Deckelplatte verschlossen, die mit einem Klammersystem fixiert wurde [16]. Abbildung 1 zeigt ein Reaktormodell B mit Klammersystem.

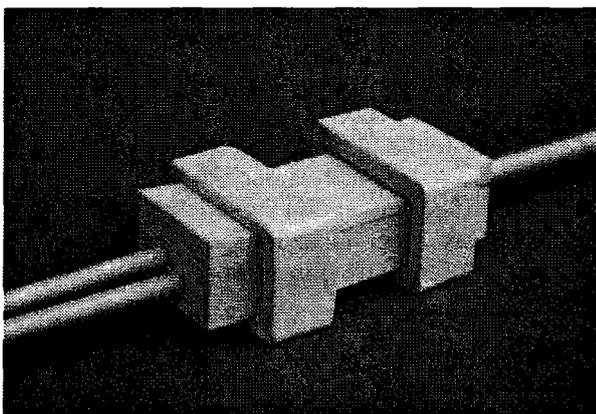


Abb. 1: Keramischer Mikroreaktor mit Klammersystem.

Für die OCM wurde als Katalysatormaterial Lithiumaluminat, LiAlO_2 , ausgewählt, das entweder als dünne Schicht auf einem Katalysatorträger aus Al_2O_3 aufgebracht wurde (Typ B), oder als Massivmaterial mit unterschiedlicher Porosität (Typ M) Verwendung fand. Insgesamt wurden vier unterschiedlich hergestellte Katalysatoren untersucht, sowie ein unbeschichteter Katalysatorträger aus Al_2O_3 (U). Die Herstellung der Katalysatortypen kann [17-19] entnommen werden. In Tabelle 1 sind die verwendeten Katalysatoren und ihre Herstellungsmethoden aufgeführt. Der massive, poröse Katalysator M2 wurde durch Abformung eines Schwammes mit einer Foliengießmasse hergestellt.

Der Foliensatz, bestehend aus Ethanol, kommerziell erhältlichem LiAlO_2 , sowie geringen Zusätzen an Verflüssiger, Plastifizier- und Bindemittel, besitzt einen Feststoffanteil von 77 Gew%. Nach dem Sintern bei 1350°C liegt eine Keramik mit einer offenen Porosität von ca. 75 % vor.

Im Zentrum des Versuchsaufbaus stand der keramische Mikroreaktor, der mittels eines Rohrofens (Horst) beheizt wurde. Mit zwei Thermoelementen (NiCr-Ni) konnte die Temperatur sowohl an der Reaktoraußenwand, als auch im Reaktor gemessen werden. Die Gaszuführung wurde durch Mass Flow Regler (Brooks) gesteuert. Während beim Reaktormodell A Methan, synthetische Luft und Stickstoff vor dem Reaktor gemischt wurden, erfolgte die Mischung im Reaktormodell B erst kurz vor der Reaktionszone. Bei diesem Modell wurden Methan und Stickstoff durch den einen Einlaß, und die synthetische Luft durch den anderen Einlaß in den Reaktor geleitet. Der Anschluß der keramischen Reaktorrohre an das metallische Swagelok-System erfolgte über Teflonrohre, die mit Teflonband abgedichtet wurden. Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Versuchsanlage.

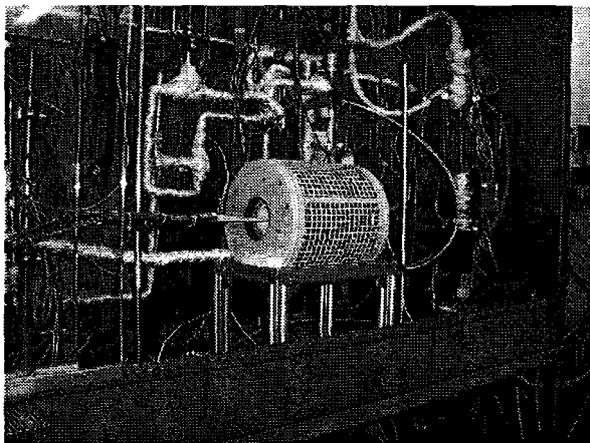


Abb. 2: Ausschnitt aus der Versuchsanlage.

Tabelle 1: Verwendete Katalysatoren aus LiAlO_2 und ihre Herstellungsmethoden.

Katalysator	Herstellungsmethode
B1	Naßchemische Beschichtung über einen Sol-Gel-Prozess mit Aluminium-sec-butoxid und Lithiummethylat als Ausgangsstoffen [17].
B2	Naßchemische Beschichtung durch in situ Zersetzung von Metallsalzlösungen [18].
M1	Massiver Katalysatoreinsatz aus LiAlO_2 (17 % Porosität), hergestellt über mechanische Strukturierung eines Sinterkörpers [19].
M2	Massiver, poröser Katalysatoreinsatz aus LiAlO_2 , hergestellt durch Abformung einer Schwammstruktur.
U	Unbeschichteter Katalysatorträger aus Al_2O_3 .

Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wurde in einer beheizten Rohrleitung einem Gaschromatographen (Agilent 6890 Series) mit einer 1 ml Probenschleife zugeführt. Die Auftrennung des Gasgemisches erfolgte über eine Pora-Plot Q Säule und eine Molsieb 5A Säule. Mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) wurden H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , Ethan, Ethylen, Acetylen und Propan quantitativ analysiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen zur oxidativen Methankopplung wurden mit den Reaktormodellen A und B durchgeführt. Beide Reaktormodelle wurden bei Atmosphärendruck in einem Temperaturbereich von 750-1000°C eingesetzt. An den keramischen Reaktorsystemen konnten während des mehrwöchigen Versuchszeitraumes keine Verschleißerscheinungen und kein Gasaustritt festgestellt werden, womit gezeigt werden konnte, daß die Verbindung zwischen Reaktorgehäuse und dem mit einem Haltesystem fixierten Deckel bei Atmosphärendruck gasdicht ist.

Zur Untersuchung der Dichtigkeit des Reaktorsystems bei höheren Drücken wurde bei unterschiedlichen Temperaturen (25, 500, 1000°C) und Drücken (1.0–1.8 bar) der Gasvolumenstrom vor und nach dem Reaktorsystem bestimmt. Für die Versuche wurde das Reaktormodell A verwendet, da hier die Anschlußrohre durch Swagelok-Anschlüsse mit Teflondichtringen abgedichtet werden konnten. Die Untersuchung ergab, daß die Verbindung von Reaktorgehäuse und Deckel bis zu einem Druck von 1.2 bar gasdicht ist. Wie die Abbildung 3 zeigt, ist bei höheren Temperaturen der Gasverlust geringer, was zum einen auf die höhere Viskosität von Gasen bei höheren Temperaturen und zum anderen auf eine bessere Anpressung von Deckel und Reaktorgehäuse durch das Klammersystem zurückzuführen ist.

Für Anwendungen des Reaktorsystems bei höheren Drücken wurde eine Golddichtung getestet, die zwischen Reaktorgehäuse und Deckel gespannt wird. Mit dieser Dichtung kann bei höheren Drücken der Gasverlust deutlich reduziert werden, wie Abbildung 3 zeigt. Allerdings gelingt es auch damit nicht, das Reaktorsystem über 1.3 bar gasdicht zu bekommen. Für Anwendungen bei höheren Drücken müssen entweder die Oberflächen von Reaktorgehäuse und Deckel noch besser poliert, oder das Reaktorsystem mit einem Glaslot verschlossen werden, was jedoch die Möglichkeit nimmt, die Katalysatoren auszutauschen.

Der Druckverlust für die 16 500 x 500 µm großen Mikrokanäle ist sehr gering. Der Druckverlust liegt bei 1000°C und einem Gesamtgasfluß von 100 ml/min nur bei etwa 3 mbar (Abb. 4).

Das Reaktormodell B lieferte bei identischen Reaktionsbedingungen etwas höhere Ethylenausbeuten als das Reaktormodell A, weshalb für weitere Untersuchungen zur oxidativen Methankopplung auf das Reaktormodell B zurückgegriffen wurde. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen [20] wurden in den Reaktorsystemen selbst bei höheren Methangehalten des Reaktionsgasgemisches nur sehr geringe Koksabscheidungen beobachtet werden.

In einer ersten Versuchsreihe wurden die in Tabelle 1 vorgestellten Katalysatoren sowie ein nicht beschichteter Katalysatorträger aus Al_2O_3 auf ihre Aktivität bzgl. der OCM im Reaktormodell B untersucht. Messungen wurden im Temperaturbereich von 850-1000°C, bei $CH_4:O_2$ -Volumenverhältnissen von 1.0, 2.0 und 4.0 durchgeführt. Der Gesamtgasstrom betrug 100 ml/min, was bei einer Reaktionstemperatur von 1000°C einer Verweildauer des Reaktionsgasgemisches am Katalysator von 25 ms entspricht. Die höchsten Ausbeuten an Ethylen mit 4.5 % wurden mit dem massiven Katalysator M1 erzielt. Wie zu erwarten war, steigt der Umsatz mit zunehmender Reaktionstemperatur an. Bei 950°C erreicht die Selektivität für Ethylen ein Maximum, so daß hier auch die größten Ausbeuten gemessen werden. Ein $CH_4:O_2$ -Verhältnis von 1.0 zeigt die höchste Ethylenaus-

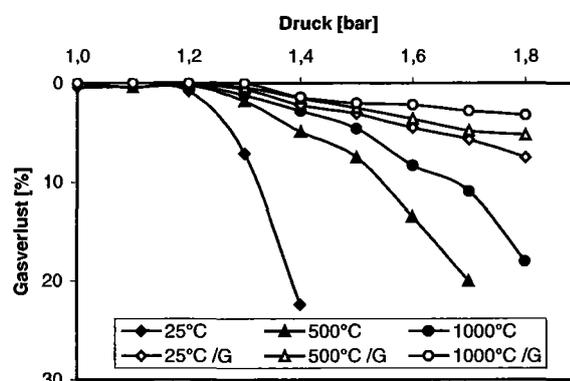


Abb. 3: Gasverlust bei verschiedenen Drücken bei einem Gasstrom von 100 ml N_2 / min mit (offene Symbole) und ohne Golddichtung (geschlossene Symbole).

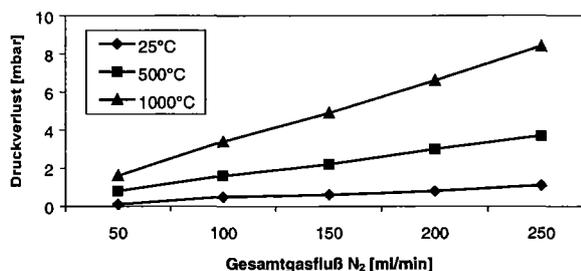


Abb. 4: Druckverlust bei verschiedenen Gesamtgasflüssen für 25, 500 und 1000°C.

beute, allerdings liegt hier die Selektivität nur bei 8.7 Prozent. Ein ähnliches Ergebnis wird auch mit einem $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnis von 2.0 erzielt, bei einer Selektivität von 14.5 Prozent. Noch höher ist die Selektivität bei einem $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnis von 4.0, jedoch liegt hier der maximale Umsatz nur bei 18.0 Prozent, so daß keine Ausbeuten über 3.5 Prozent erreicht werden. Abbildung 5 zeigt die Ethylenselektivität in Abhängigkeit vom Umsatz an Methan für den massiven Katalysator M1 bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnissen.

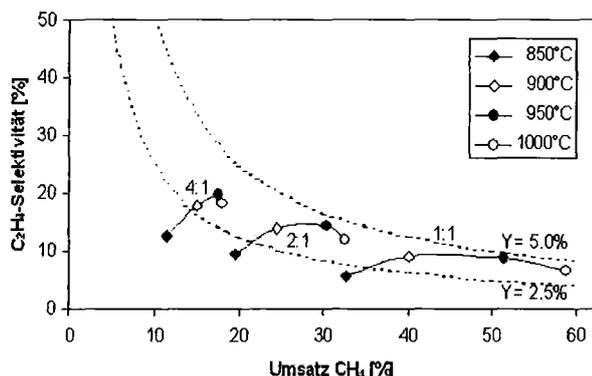


Abb. 5: Ethylenselektivität in Abhängigkeit vom Methanumsatz für den massiven Katalysator M1 bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnissen. Die punktierten Linien entsprechen Ethylenausbeuten (Y) von 2,5 bzw. 5%.

Etwas geringere Ausbeuten werden mit dem massiven, porösen Katalysator M2 erzielt. Auch hier liegt das Maximum bei 950°C. Auffällig ist allerdings, daß bei diesem Katalysatortyp die OCM erst bei höheren Temperaturen richtig anzuschlagen scheint. Unterhalb von 900°C wird nur etwa ein Drittel des Umsatzes erreicht, der mit dem massiven Katalysator M1 erzielt wird. Dieses Ergebnis überrascht, da beide Katalysatoren aus dem selben Material gefertigt wurden. Entscheidenden Einfluß auf die Wirkung des Katalysators dürfte somit die Strukturierung der Katalysatoren haben. Während beim Katalysator M1 der Gasfluß durch Mikrokanäle erfolgt, wird bei Katalysator M2 das Reaktionsgas durch eine Porenstruktur geleitet.

Die Katalysatoren B1 und B2, die über naßchemische Beschichtungsverfahren hergestellt wurden, liegen bei den Ethylenausbeuten deutlich unter den Ergebnissen der massiven Katalysatoren. Bei 950°C, einer Reaktionstemperatur bei der die massiven Katalysatoren die höchsten Ausbeuten zeigten, wird maximal eine Ethylenausbeute von 1.5 Prozent erreicht. Wird die Temperatur auf 1000°C erhöht, steigt bei diesen Katalysatoren jedoch, im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Katalysatoren, die Ethylenausbeute weiter an.

Nahezu keine Aktivität ist im Blindversuch mit einem unbeschichteten Katalysatorträger zu beobachten. Selbst bei einer Reaktionstemperatur von 950°C ist kein nennenswerter Umsatz festzustellen. Der Katalysatorträger und ebenso das aus dem selben Material hergestellte Reaktorsystem zeigen für die OCM keine katalytische Aktivität. Ein Vergleich der verschiedenen Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 950°C zeigt Abbildung 6.

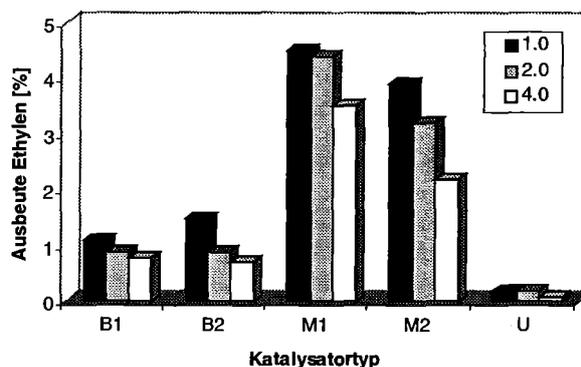


Abb. 6: Ethylenausbeute verschiedener Katalysatortypen bei einer Reaktionstemperatur von 950°C und $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnissen von 1.0, 2.0 und 4.0.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die beiden massiven Katalysatoren M1 und M2, die in der ersten Versuchsreihe die höchsten Ethylenausbeuten erzielten, weiteren Experimenten unterzogen. Als Reaktor wurde wieder das Modell B verwendet. Variiert wurden bei dieser Versuchsreihe die Temperatur (900-950°C), das $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnis (2.0; 5.0; 10.0) und der Gesamtgasstrom (70; 100; 150 ml/min). Bei allen Messungen wurde der Methanstrom von 20 ml/min konstant gehalten und entsprechend der Luft- und der Stickstoffstrom verändert.

Eine Steigerung des Gesamtgasflusses und somit kürzere Verweilzeiten des Gasgemisches am Katalysator führten bei den massiven Katalysatoren M1 bei allen untersuchten Temperaturen und $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnissen zu einer geringeren Ethylenausbeute. Ein anderes Verhalten zeigten hier die massiven, porösen Katalysatoren M2. Während bei einer Reaktionstemperatur von 900°C ebenfalls ein Abfall der Ethylenausbeute bei größeren Volumenflüssen beobachtet werden konnte, zeigte der gleiche Katalysator bei 950°C den gegenteiligen Effekt. Veranschaulicht wird dieses Ergebnis in Abbildung 7.

Der poröse Katalysator M2 scheint durch seine größere Oberfläche die geringere Verweilzeit des Gasstromes bei größeren Durchflüssen zu kompensieren, während beim Katalysator M1 die höheren Gasdurchflüsse zu einem Abfall der Ethylenausbeute führen.

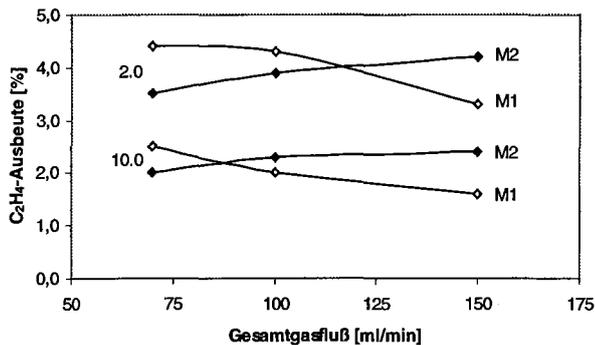


Abb. 7: C_2H_4 -Ausbeute gegen Gesamtgasfluß bei einer Reaktionstemperatur von $950^\circ C$ und $CH_4:O_2$ -Verhältnissen von 2.0 und 10.0 für die massiven Katalysatoren M1 und M2.

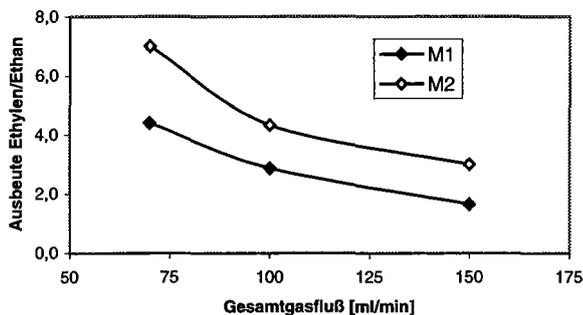


Abb. 8: Quotient aus C_2H_4 - und C_2H_6 -Ausbeute gegen Gesamtgasfluß bei einer Reaktionstemperatur von $950^\circ C$ und einem $CH_4:O_2$ -Verhältnis von 2.0 für die massiven Katalysatoren M1 und M2.

Der Katalysator M1 führt bei einem $CH_4:O_2$ -Verhältnis von 2.0 zu höheren Ethylenausbeuten, fördert aber auch die Bildung von Ethan. Bei höheren Durchflüssen wird der Ethylenanteil geringer, während der Ethananteil nahezu konstant bleibt, was zu einem geringeren Ethylen/Ethan-Quotienten führt, der in Abbildung 8 aufgetragen ist.

Der Katalysator M2 zeigt ein ähnliches Verhalten, fördert jedoch etwas weniger die Bildung von Ethan, so daß der Ethylen/Ethan-Quotient bei entsprechenden Messungen über dem des Katalysators M1 liegt.

Höhere Ethylenausbeuten, als die zuvor schon in der ersten Versuchsreihe beschrieben, konnten in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden. Die bei der OCM erreichten Ethylenausbeuten von 4.5 % liegen jedoch in der Größenordnung, die bei vielen neuen Reaktorsystemen beschrieben werden [12,13]. Um die Ausbeute zu steigern sind neben Katalysatoroptimierungen auch Veränderungen am Reaktorsystem und an den Versuchsbedingungen denkbar.

4. Ausblick

Die im Rahmen des HGF-Strategiefondsprojektes MALVE entwickelten keramischen Reaktorsysteme wurden anhand einer exothermen Gasphasenreaktion hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit untersucht. An beiden Reaktorsystemen konnten während des mehrwöchigen Untersuchungszeitraumes unter den gewählten Versuchsbedingungen keine Verschleißerscheinungen beobachtet werden. Die unter Normaldruck durchgeführten Untersuchungen konnten ohne zusätzliche Dichtung gasdicht bis in den Temperaturbereich von $1000^\circ C$ durchgeführt werden. Für höhere Drücke wurde eine Golddichtung getestet, die bei Temperaturen von $1000^\circ C$ für Drücke bis 1.3 bar einsetzbar ist. Für Anwendungen unter höherem Druck muß das Reaktorsystem mit einem Glaslot verschlossen werden [17], was jedoch die Möglichkeit nimmt, die Katalysatoren auszutauschen. Die keramischen Reaktorsysteme zeigten in Blindversuchen mit unbeschichteten Katalysatorträgern keine katalytische Aktivität, was die keramischen Reaktorsysteme selbst für Reaktionen interessant macht, die unter thermischen und korrosiven Gesichtspunkten in metallischen Mikroreaktoren durchgeführt werden könnten.

Literatur

- [1] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H., "Microreactors", Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [2] Zum Gahr, K.-H. (Hrsg.), "Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftlich Berichte FZKA 6528, Oktober 2000.
- [3] Göhring, D.; Knitter, R., "Rapid Manufacturing keramischer Mikroreaktoren", Keram. Z. 53 (2001) [6] 480-484.
- [4] Knitter, R.; Göhring, D.; Bram, M.; Mechnich, P.; Broucek, R., "Ceramic Microreactor for High-Temperature Reactions", IMRET 4, 4th International Conference on Microreaction Technology, AIChE Spring Meeting, March 5-9, 2000, Atlanta, Georgia, Topical Conference Proceedings 455-460.
- [5] Baerns, M.; Buyevskaya, O., "Simple chemical processes based on low molecular-mass alkanes as chemical feedstocks", Catalysis Today 45 (1998) 13-22.
- [6] Amenomiya, Y.; Briss, V. I.; Golezinowski, M.; Galuszka, J.; Sanger, A. R., "Conversion of Methane by Oxidative Coupling", Catal. Rev. Sci. Eng. 32 (1990) 163-227.

- [7] Choudhary, V. R.; Mulla, S. A. R.; Uphade, B. S., "Oxidative coupling of methane over alkaline earth oxides deposited on commercial support precoated with rare earth oxides", *Fuel* 78 (1999) 427-437.
- [8] Hong, J. H.; Yoon, K. J., "Oxidative coupling of methane over calcium chloride-promoted calcium chlorophosphate", *Applied Catalysis A: General* 205 (2001) 253-262.
- [9] Hutchings, G. J.; Scurrrell, 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.
- [10] 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.
- [11] Coronas, J.; Santamaría, J., "Catalytic Reactors Based on Porous Ceramic Membranes", *Catalysis Today* 51 (1999) 377-389.
- [12] Zeng, Y.; Lin, Y. S., "Oxygen Permeation and Oxidative Coupling of Methane in Ytria Doped Bismuth Oxide Membrane Reactor", *Journal of Catalysis* 193 (2000) 58-64.
- [13] Lu, Y.; Dixon, A. G.; Moser, W. R.; Hua Ma, Y.; Balachandran, U., "Oxidative coupling of methane using oxygen-permeable dense membrane reactors", *Catalysis Today* 56 (2000) 297-305.
- [14] Keller, G. E.; Bhasin, M. M., "Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane", *Journal of Catalysis* 73 (1982) 9-19.
- [15] Lane, G. S.; Wolf, E. E. "Methane Utilization by Oxidative Coupling" *Journal of Catalysis* 113 (1988) 144-163.
- [16] Risthaus, P.; Göhring D.; Knitter, R.; Hansjosten, E., "Design und Fertigung keramischer Mikroreaktoren", Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [17] Menzler, N. H.; Bram, M.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D., "Gasdichtes Fügen keramischer Komponenten und Katalysatorbeschichtungen", Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [18] Mechnich, P., "Oxidische Katalysatorschichten für mikrostrukturierte keramische Katalysatorträger", Abschlusspräsentation, Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, am 23. Okt. 2001, dieser Tagungsband.
- [19] Knitter, R.; Odemer, C., "Massive Katalysatoreinsätze für keramische Kompaktreaktoren", in: *Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6528 (2000) 151-155.
- [20] Broucek, R.; Lebens, P., "Fast catalyst testing at high temperature in a ceramic microreactor", in: *Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6528 (2000) 157-161.

Anhang

Liste der am HGF-Strategiefondsprojekt „Material- und Verfahrensentwicklung für mikrotechnische Hochleistungsbauteile“ beteiligten Institute

Forschungszentrum Karlsruhe

Institut für Materialforschung I
Institut für Materialforschung II
Institut für Materialforschung III
Institut für Mikroverfahrenstechnik
Institut für Mikrostrukturtechnik

Forschungszentrum Jülich

Institut für Festkörperforschung
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV I)

Hahn-Meitner-Institut Berlin

Abteilung Werkstoffe

GKSS Forschungszentrum Geesthacht

Institut für Werkstoffforschung

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln

Institut für Werkstoff-Forschung

Liste der beteiligten Industriepartner

ATMEL Germany Heilbronn

HNP Mikrosysteme Parchim

Sarnatech Rolla Grenchen

Männer Bahlingen

Schunk Sintermetalltechnik Gießen

Metallico Thale

FRIATEC Mannheim

Akzo Nobel Chemicals Research Arnheim

Liste der Autoren

Name	Seite
Aktaa, J.	25, 89
Amos, D.	43
Bram, M.	125
Brocks, W.	83
Broucek, R.	135
Buchkremer, H P.	125
Dieter, S.	35, 79
Enders, M.	43
Fergen, I.	19
Fett, T.	69
Gerling, R.	55
Gietzelt, T.	47, 59, 93
Göhring, D.	109, 135
Hansjosten, E.	109
Haußelt, J.	47
Huber, N.	89
Knitter, R.	101, 109
Langer, I.	43
Lebens, P.	135
Leiste, H.	69
Lurk, R.	119
Macht, M. P.	35, 35
Mechler, S.	65
Mechnich, P.	133
Menzler, N.H.	125
Müller, K.	59
Pfeifer, P.	135
Pfuff, M.	83
Piotter, V.	59, 93
Pyzalla, A.	35, 79
Reimers, W.	35, 79
Risthaus, P.	109
Rohde, M.	69, 119
Ruprecht, R.	47, 59, 93
Schimansky, F.-P.	55
Schneider, J.	69
Seemann, K.	7, 19
Seidel, M.	65
Stolz, S.	119
Stöver, D.	125
Suzuki, S.	65
Wanderka, N.	35
von der Weth, A.	25
Winter, V.	119
Zum Gahr, K.-H.	1
Zumkley, T.	65