

Lothar Spieß, Edda Rädlein, Peter Schaaf (Hrsg.)

Thüringer Werkstofftag 2010

Werkstofftechnik Aktuell

Schriftenreihe aus dem Fakultätsübergreifenden Institut für
Werkstofftechnik (IWT) an der TU Ilmenau

Herausgegeben von Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Peter Schaaf
und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein

Band 2

Die vorliegende Schriftenreihe "Werkstofftechnik Aktuell" berichtet über aktuelle Forschungsergebnisse aus dem Institut für Werkstofftechnik (IWT) der TU Ilmenau. Die ausgewählten Texte spiegeln die breit gefächerten materialwissenschaftlichen und werkstofftechnischen Themen, die am IWT bearbeitet werden, wieder. Für weitere Informationen und Rückfragen können Sie sich gerne an das Institut (www.tu-ilmenau.de/wt) wenden oder das Institut persönlich besuchen. Über Ihre Anregungen, konstruktive Kritik und Ihre Kontaktaufnahme würden wir uns sehr freuen. Das IWT steht wissenschaftlichen Zusammenarbeiten stets aufgeschlossen gegenüber.

Thüringer Werkstofftag 2010

Technische Universität Ilmenau,
24. März 2010

Wissenschaftliche Beiträge

Herausgegeben von
Lothar Spieß, Edda Rädlein
und Peter Schaaf



Universitätsverlag Ilmenau
2010

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag

Herstellung und Auslieferung

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

www.mv-verlag.de

ISSN 1868-6532 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-939473-74-9 (Druckausgabe)

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2010100079

Titelfoto:

Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer überhitzten Si₃N₄ Schicht.

© IWT, Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, 2010

Inhaltsverzeichnis

	V
Vorwort	VII
Partner und Sponsoren	VIII
Vorträge	
Zukunftsherausforderung Ressourceneffizienz	
Matthias Machnig, Thüringer Minister für Wirtschaft, Arbeit und Technologie	IX
Werkstoffe – Schlüsselement für Systeminnovationen	
Dr. Wolfgang Rossner, Siemens AG München	1
Innovative Werkstoffforschung an der TU Ilmenau	
Univ.-Prof. Dr. Peter Schaaf, Direktor Institut für Werkstofftechnik, TU Ilmenau	2
„Smarter Faden“ - ein Grundbaustoff für smarte Produkte	
Klaus Richter, richter+partner GmbH, Weimar	3
Drucksensoren auf der Basis nicht-ferroelektrischer polykristalliner Piezoelektrika	
Univ.-Prof. Dr. Christian Rüssel, Otto-Schott-Institut, FSU Jena	4
Alternative Rohstoffe für Glasprodukte	
B. Hamann, Ing.-Büro GlasPartner, Ilmenau	5
SiCer – ein innovativer Substratwerkstoff für MEMS	
Univ.-Prof. Dr. Jens Müller, IMN MacroNano, Ilmenau	6
Hybridkonstruktionen – Transparente Tragelemente aus Glas-Kunststoff	
Dr.-Ing. J. Hildebrand, Bauhaus Universität Weimar, Stahlbau	7
Optimierte Kühlung von Spritzgussformen durch Vakuumlöten	
D. Müller, K. Fortwinkel, H+W Arnstadt GmbH, Arnstadt	8
Werkstoffveredlung durch innovative Beschichtungen von Werkzeugoberflächen	
Dr.-Ing. Frank Barthelmä, GFE Schmalkalden e.V.	9
Energieeffiziente Sauerstoff-Separation mit mischleitenden Membranen	
Dr. R. Kriegel, FhG Keramische Technologien u. Systeme, Hermsdorf	15
Hochleistungswerkstoffe für UV-Lampen zur Desinfektion und Härtung	
Dr. Susanne Schiermeyer, uv-technik Speziallampen GmbH, Wümbach	21
Nanostrukturierte Materialien in Mikrosystemen	
Univ.-Prof. Dr. Martin Hoffmann, Direktor IMN Macro Nano, TU Ilmenau	27
Mikrofluidik Plattform Thüringen. Segmented-Flow: Nanomaterialien und Biotechnologie	
Dr. A. Groß, IMN MacroNano, TU Ilmenau	33
Herstellungsverfahren für dotierte Kieselgläser zur Realisierung neuartiger Faserlaser	
St. Grimm, Institut für Photonische Technologien, Jena	35
Lasergestütztes Konditionieren korrosionsfester Stähle	
Prof. Dr. Andreas Emmel, Arges GmbH, Wackersdorf	41
Darstellung von Fehlerquellen bei der Schadensanalyse an Hand praktischer Beispiele	
M. Hofmann, Werkstofftechnik, Schwarzta	49
Zwei-Photonen-Polymerisation zur Herstellung komplexer Mikrostrukturen	
Prof. Dr. Klaus Liefieith, iba Heiligenstadt	59
EDX-Neuentwicklungen für die hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie	
A. Gutzmann, Oxford Instruments GmbH, Wiesbaden	65
Poster	
P1 UV-Transparente Anti-Schmutz-Funktionalisierung von Quarzglasrohroberflächen	
U. Brokmann, D. Raab, E. Rädlein, S. Schiermeyer, K.-H. Meyer	71
P2 Vergleich von Korrosionstests für Glasemails in Architekturanwendungen	
U. Brokmann, D. Raab, G. Tünker, E. Rädlein	75
P3 Batch-taugliche Fertigungsansätze für feinwerktechnische Systemkomponenten	
T. Mache, Ch. Jakob, L. Dittrich, M. Hoffmann	79
P4 Piezoelektrisch angeregte MEMS aus epitaktischen AlGaIn/GaN-Heterostrukturen	
K. Tonisch, F. Niebelschuetz, K. Brueckner, C. Buchheim, R. Goldhahn, et.al.	85

P5	Graphenprozessierung für Transistoren: Materialanalytische Fragestellungen R. Göckeritz, M. Endlich, R. Koch, M. Himmerlich, J.A. Schaefer, F. Schwierz et.al.	91
P6	Grenzflächenmodifikation und Materialeigenschaften in Heterostrukturen Th. Stauden, K. Tonisch, F. Niebelschütz, P. Masri, J. Pezoldt	99
P7	Sondierung neuer Applikationsfelder abbaubarer Phosphatglasfasern M. Helmerich, D. Mächler, M. Wallrodt, D. Stachel	105
P8	Werkstoffmix für BioMEMS - Interaktion von Bio-Mikrosystemen mit deren Werkstoffen C. Schilling, U. Fröber, R. Fischer, M. Stubenrauch, M. Hoffmann, H. Witte	109
P9	Herstellung und Charakterisierung von Gläsern im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{+X}$ A. Ludwig, J. Töpfer, D. Litzkendorf, St. Grimm	115
P10	Struktur und Oberflächenmorphologie von gesputterten TiO_2 -Schichten L. Spieß; Th. Kups; I. Hotovy; V. Rehacek; M. Wilke	121
P11	Schichteigenschaftsbestimmung an Hartmetallen L. Spieß; H. Westphal, M. Tümmeler, D. Schmidt, M. Wilke; Th. Kups	127
P12	Darstellung der Eigenschaftsverteilung in einer einatzgehärteten Randschicht M. Hofmann, G. Teichert, L. Spieß	133
P13	Mechanische Eigenschaften von LTCC-Grünfolien und ihre Strukturierung durch Prägen H. Bartsch de Torres, J. Müller	139
P14	Glas-Kunststoff-Sandwichelemente mit transluzenten Zwischenschichten A. Gypser, B. Wittor, M. Wolf, J. Hildebrand	143
P15	Untersuchung zur Phasenausbildung von Platiniliziden mittels PVD R. Grieseler, H. Romanus, P. Schaaf, E. Remdt, L. Spieß	149
P16	Elektromagnetische Beeinflussung laminarer Strömungen U. Krieger, B. Halbedel	155
P17	Untersuchung der relativen komplexen Permittivität und Permeabilität C. Rabe, B. Halbedel, P. Quiroz, D. Schlayer	161
P18	Absorbermaterialien für hochfrequente elektromagnetische Felder B. Halbedel, M. Naß	169
P19	Modulare Vorrichtung zur Thermoanalyse in magnetischen Gleichfeldern U. Lüdke, B. Hamann, U. Schadewald	176
P20	Selbststrukturierende Oberflächen von Verbundschichten bei Hochtemperaturanwendungen S. Günschmann, J. Wilden, V. Drescher, M. Hopfeld, E. Remdt, P. Schaaf et. al.	177
P22	Einsatzmöglichkeiten von Quarzglas für spritzgusstechnische Anwendungen K. Hecht, J. Bliedtner, M. Rost, H. Müller, T. Schmidt, C. Steinbauer	183
P23	Structural Characterization of Metal-Ceramic Coatings by Electron Microscopy Th. Kups, A. Knote, H. Kern, E. Remdt, L. Spieß	189
P24	Erhöhung der Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit passivierter Trommelware M. Wilke, U. Schmidt, M. Lerp, F. Schütter, H. Romanus, E. Remdt, G. Teichert	195
P25	Schweißen von Glas mittels Laserstrahl - Potenzial für neue Anwendungsgebiete M. Göbel, J. Hildebrand, F. Werner, H. Müller, Th. Schmidt, J. Bliedtner	196
P26	Nanolaminare MAX-Phasen als Hochtemperatur-Funktionsschichten M. Hopfeld, M. Wilke, C. Lange, Th. Kups, E. Remdt, P. Schaaf	197
P27	Rohstoffanalytik und Qualitätssicherung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse B. Hamann, R. Schramm	198
P28	Anwendung von faserverstärkten Klebstoffen M. Göbel, F. Werner, T. Friedrich	199
P29	Realisierung von aerostatischen Führungsflächen auf hydraulisch gebundenem Beton M. Berg, T. Erbe, R. Bernau, K. Bode, A. Dimmig-Osburg, R. Theska	200

Namensregister

Vorwort

Von der Gelenkwelle bis zur Solarzelle, Werkstoffe spielen für die Thüringer Industrie und Ihre Innovationskraft eine äußerst wichtige Rolle. Solarkraftwerke, „grüne“ Fahrzeuge, Energieeffizienz, regenerative Energien, langzeitstabile und gut verträgliche medizinische Implantate, Hochleistungswerkstoffe mit neuen Funktionalitäten, das sind alles technische Errungenschaften, die ohne den intelligenten Einsatz geeigneter Werkstoffe nicht denkbar sind.

Innovation, d.h. die Umsetzung neuer technischer Konzepte setzt deutliche Verbesserungen vorhandener Werkstoffe voraus. Dies geschieht teilweise durch geeignete Kombinationen von Werkstoffen in Verbunden oder durch völlig neue Werkstoffentwicklungen, etwa durch Abschauen von der Natur (Bionik, Biomimetik), oder durch das theoretische Design neuer Werkstoffe von der Nanoskala ausgehend.

Bei der Entwicklung von innovativen Werkstoffen spielen Werkstoff-Ingenieure eine unverzichtbare Rolle. Sie spannen mit ihrem fachübergreifenden Wissen den Bogen von den physikalisch-chemischen Grundlagen über die Herstellungstechnologien bis hin zur Anwendung von Werkstoffen in komplexen Systemen. Damit sind sie Ansprechpartner sowohl für Grundlagenforscher, die ihre neuen Ideen und Entdeckungen in technische Anwendungen umsetzen wollen, als auch für Produktentwickler, die optimierte Werkstoffe für den praktischen Einsatz auswählen.

„Zwei von drei Innovationen gehen auf neue Werkstoffentwicklungen zurück“ und „Werkstoffe sind einer der großen Innovationsmotoren der Wirtschaft“, so die VDI Nachrichten. Daran lässt sich die Bedeutung der Werkstoffe auch und speziell für die thüringische Wirtschaft abschätzen. Es ist das traditionelle Ziel des nunmehr 8. Thüringer Werkstofftages, die Thüringer Industrie und die Thüringer Forschungsinstitutionen zu einem intensiven Erfahrungsaustausch zusammenzubringen, neue Entwicklungen, Notwendigkeiten und Trends vorzustellen und Anknüpfungspunkte für weitere Kooperationen aufzuzeigen.

Wissenschaftler und Praktiker aus der Industrie, aus klein- und mittelständischen, innovativen Unternehmen, aus Universitäten und Fachhochschulen und aus außeruniversitären Forschungseinrichtungen haben unter dem Motto „Innovation durch Werkstoffe“ neuste Ergebnisse aus der Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Werkstoffe, der Materialwissenschaft und der Werkstofftechnologie, aber auch der Anwendung von neuen Werkstoffen hierzu für diesen Tagungsband eingereicht.

Dieser gedruckte „Thüringer Werkstofftag 2010“ enthält die eingereichten Beiträge und Zusammenfassungen mit den jeweiligen Ansprechpartnern und Adressen und soll damit als Thüringer Nachschlagewerk im Bereich der Werkstoffe eine Kontaktaufnahme und Kooperationsanbahnung auch über den Werkstofftag hinaus ermöglichen. Über viele neue innovative Thüringer Forschungs- und Entwicklungsprojekte würden wir uns sehr freuen.

Wir bedanken und bei allen Autoren, Unterstützern und Sponsoren, die diesen Tagungsband ermöglicht haben.

Univ.-Prof. Dr. Peter Schaaf
Direktor des Instituts für Werkstofftechnik der TU Ilmenau

Partner und Sponsoren

Wir bedanken uns bei folgenden Partnern für die ideelle und materielle Unterstützung für die Durchführung des Thüringer Werkstofftages 2010:



MATERIALFORSCHUNGS- UND -PRÜFANSTALT AN DER BAUHAUS-UNIVERSITÄT WEIMAR



Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften an der TU Ilmenau



Thüringer Bezirksverein AK Werkstofftechnik

Wir bedanken uns bei folgenden Sponsoren:

WWW.LINN-HIGH-THERM.DE



uv-technik
Speziallampen GmbH

uv-technik, Speziallampen GmbH
OT Würzburg
Gewerbestraße 041-1
98254 Würzburg, Thür.
DEUTSCHLAND

Telefon: +49 (0)36785 520-0
Telefax: +49 (0)36785 520-21

www.uvtechnik.com

uv-technik | Speziallampen GmbH | Gewerbestraße 041-1 | 98254 Würzburg, Thür. | Deutschland

StrahlenSchutzSeminar in Thüringen e.V.

www.ssstev.de



Zukunftsherausforderung Ressourceneffizienz

Matthias Machnig

Thüringer Minister für Wirtschaft, Arbeit und Technologie

Die Werkstofftechnik ist derzeit und künftig von strategischer Bedeutung für die Entwicklung innovativer Produkte und damit für die Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der Wirtschaft. Die meisten Produktinnovationen sind ohne vorausgehende Material- und Werkstoff-Entwicklung nicht denkbar. Immer komplexere Materialkombinationen auf der Basis von zum Teil knappen und kostenintensiven Rohstoffen werden die Leitmärkte der Zukunft bestimmen. Mittlerweile betragen die Materialkosten bereits über 40% des BIP der Industrieländer. Nicht mehr die Lohnkosten mit durchschnittlich ca. 20% sind der dominierende Kostenfaktor, sondern Rohstoff- und Materialeffizienz werden die strategischen Faktoren der Unternehmensführung. Die Arbeitslohnfindung verliert somit ihre alleinige Bedeutung für den Kosten- und Preiswettbewerb zwischen Unternehmen und Standorten mit ganz neuen Perspektiven für den Arbeitsmarkt von morgen und die Wohlstandssicherung.

Für Deutschland, das als rohstoffarmes Land dem Druck der Rohstoffmärkte besonders ausgesetzt ist, beziffert die Deutsche Materialeffizienzagentur ein Einsparvolumen von 100 Mrd. €/a in der gewerblichen Wirtschaft bei einer Material- und Rohstoffeffizienzsteigerung von 20 %.

Neben den klassischen Fragen der Funktionalität von Werkstoffen treten deshalb zunehmend Forderungen nach effizientem Einsatz der Ressourcen und Verfahren beispielsweise durch Nanostrukturierung und Einsatz dünner Schichten aber auch nach Recycelbarkeit bzw. Kreislaufwirtschaft in den Vordergrund.

Rohstoff- und Materialeffizienz und Kreislaufwirtschaft werden deshalb immer mehr selbst zu bedeutenden Leitmärkten der Zukunft.

Prozess- und Produktinnovationen auf der Basis Neuer Werkstoffe setzen sowohl in der FuE-Phase als auch bezüglich der Herstellungsverfahren eine hohe Investitionsintensität voraus. Thüringen kann das Wachstum in die Zukunftsmärkte nur durch ein kluges Zusammenspiel von öffentlichen und privaten Investitionen meistern. Deshalb wird die Investitionsförderung, vorrangig in die grünen Technologien, zum Kernelement der Thüringer Wirtschaftspolitik und die Profilierung Thüringens als „Grüner Motor Deutschlands“, d. h. als dynamischer Standort für innovative, ressourcenschonende Technologien und erneuerbaren Energien vorantreiben

Die auf Innovation und Effizienz ausgerichtete, angewandte Material- und Werkstoffforschung in Thüringen wird ihrerseits vom Strukturwandel hin zu einer ökologischen Industriepolitik profitieren. Wir werden die Haushaltsmittel für die Förderung der Verbundforschung aufstocken, um einerseits die Partnerschaft zwischen Wissenschaft und Wirtschaft weiter zu stärken und andererseits die Entwicklungsdynamik auch im Bereich der Neuen Werkstoffe zu beschleunigen. Die Thüringer Werkstofftage haben als Plattform für diesen Austausch zwischen Wirtschaft und Wissenschaft eine wichtige Funktion.

All diese Zukunftsherausforderungen setzen Investitionen in die Instrumente aber vor allem in die Köpfe voraus. Der Mangel an qualifizierten Nachwuchskräften im technisch- naturwissenschaftlichen Bereich wird Thüringen das Wachstum der Zukunft kosten, wenn heute nicht entschieden dagegen angegangen wird und zwar auf allen gesellschaftlichen Ebenen. Auch hierzu kann der Werkstofftag einen wertvollen Beitrag leisten.

Werkstoffe – Schlüsselemente für Systeminnovationen

W. Rossner

Siemens AG – Corporate Technology, Otto-Hahn-Ring 6, 81739 München

Abstract

Werkstoffe, insbesondere Hochleistungswerkstoffe für strukturtragende und funktionelle Komponenten, liefern stetige und wertvolle Beiträge zum technischen und wirtschaftlichen Fortschritt in allen Industriebereichen. Herausragende werkstoffbasierte Innovationen in der Systemtechnik sind z. B. supermagnetische Schichten für Hard-Disk-Leseköpfe, optisch funktionelle Polymere für organische LEDs, piezokeramische Aktoren für die Kraftstoffeinspritzung in Fahrzeugen, Superlegierungen und Schutzschichten für Gasturbinen sowie Röntgenleuchtstoffe für die medizinische Röntgenbildgebung, um nur einige zu nennen. Außerordentlichen technischen und wirtschaftlichen Einfluss gewinnen Werkstoffe, wenn entsprechende Bauteile oder Module Schlüsselfunktionen in einem Systems übernehmen und die Leistungsmerkmale des gesamten technischen Systems bestimmen. In dieser Rolle generieren Werkstoffe im Vergleich zu Einzelbauteilen einen überproportionalen Mehrwert. Sie agieren als Wertemultiplikator, der über die industrielle Wertschöpfungskette, vom Rohstoff zum Produkt, bis zu 10000 betragen kann.

Erfolgreiche Werkstoffe werden auch in Zukunft eine Vielfalt von Anforderungen erfüllen müssen, die sich zusätzlich zu den technischen Zielsetzungen durch die verstärkte Einbeziehung der Nachhaltigkeit im gesamten Lebenszyklus ableiten. So rücken neben der evolutionären Steigerung des Leistungsvermögens, der Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit auch Lebensdauer, Ressourcenschonung, Energieeffizienz und Wiederverwendung stärker in den Vordergrund. Einen entscheidenden Erfolgsfaktor bei Systeminnovationen bildet die Integration der meist für die spezifische Applikation, oder auch gar für ein markenspezifisches Produkt, maßgeschneiderten Komponenten in die konzipierte oder bereits vorhandene Systemauslegung.

Die moderne Werkstoffentwicklung ist stärker denn je eine höchst interdisziplinäre Aufgabe, die nach detailliertem physikalischem und chemischem Verständnis, vom Bauteil bis zum atomaren Bereich, verlangt. Neuartige Werkstoffarchitekturen, insbesondere im Mikro- und Nanobereich, Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde mit multifunktionalen Eigenschaften sowie selbst adaptierende Werkstoffe sind nur einige Beispiele auf der Wunschliste der Systementwickler. Neben evolutionären Verbesserungen werden auch radikale Fortschritte erwartet, um den zentralen globalen Herausforderungen zu Klimawandel, Globalisierung, Urbanisierung und demografischen Entwicklung wirksam zu begegnen. Somit werden alle Systemindustrien von der Energie- bis zur Medizintechnik, von der Umwelt- bis zur Infrastrukturtechnik von den Fortschritten der Werkstofftechnik profitieren, aber auch abhängen.

Technische Innovationen, insbesondere auf Systemebene, werden zunehmend komplexer. Sie finden immer seltener in 'isolierten' Umgebungen, sondern viel mehr in einem multidisziplinären und globalen Umfeld statt. Allein die ‚gute‘ Idee ist nicht ausreichend. Wirksame Innovationen beruhen auf der Symbiose von ausgeprägtem fachlichem Wissen, hoher Kreativität, fundierten Applikationskenntnissen und aktiver unternehmerischer Umsetzung. Nicht zuletzt muss dies auch ein Leitfaden sein für die Ausbildung an Universitäten und Hochschulen, um im zunehmend globaleren Wettbewerb mit den besten Absolventen aufwarten zu können. **Bild 1** Röntgendiffraktogramm Multilayersystem mit Platin als Deckschicht QRO getempert (10 min).

Innovative Werkstoffforschung an der TU Ilmenau

P. Schaaf

TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik und Institut für Mikro- und Nanotechnologien,
Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

Abstract

Im Vortrag werden die wesentlichen Akteure und die wesentlichen Inhalte der innovativen Werkstoffforschung an der TU Ilmenau vorgestellt.

Neben dem Institut für Werkstofftechnik der TU Ilmenau sind dies insbesondere das

- Institut für Mikro- und Nanotechnologien,
- das Institut für Mikro- und Nanoelektronik,
- das Institut für Elektrische Energie- und Steuerungstechnik,
- das Institut für Energie-, Antriebs-, und Umweltsystemtechnik,

sowie alle Fakultäten der TU Ilmenau.

Darüber hinaus findet Werkstoffforschung auch in interdisziplinären und thüringenweiten Forschungsclustern (MiT, Mikrotechnik, OptoNet, Automotive, PolymerMat, usw.) statt.

Insbesondere ist auch der Kontakt zu regionalen und überregionalen Industriepartnern für die Werkstoffforschung ein wichtiger Bereich.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit werden ausgewählte Themen angesprochen.

„Smarter Faden“ - ein Grundbaustoff für smarte Produkte

K. Richter

¹richter+partner GmbH, Goetheplatz 5, 99423 Weimar

Abstract

Es wird das Projekt "Smarter Faden" vorgestellt. Die im Abschluss befindliche Projektstudie als Gemeinschaftsprojekt der Einrichtungen: TU Ilmenau, IOF Jena, IPHT e.V. Jena, TITV e.V. Greiz, TITK e.V. Rudolstadt und INNOVENT e.V. Jena ist eine bisher einmalige Forschungs Kooperation führender Thüringer Einrichtungen zum Thema „Smarte Textilien“. Es werden erste Ergebnisse der Projektkonzeption vorgestellt und auf die Möglichkeiten der Mitwirkung der Thüringer Industrie an der nachfolgenden Grundlagenforschung hingewiesen. Es wird die vielfältige Verwendung des "Smarten Fadens" als smart material in den unterschiedlichsten Branchen erläutert, insbesondere die nicht textile Anwendung herausgestellt und die innovativen Chancen für verschiedenste Produktapplikationen aufgezeigt.

Im Rahmen der weltweit wachsenden Bedeutung der technischen smarten Textilien mit außergewöhnlich hohen Zuwachsraten soll in Thüringen auf Grundlage des vorhandenen Wissenstandes (TITK e.V., TITV e.V. und INNOVENT e.V.) und den in Angriff genommenen komplexen Forschungsaufgaben (IOF und IPHT e.V.) sowie der international erreichten Bedeutung des Fahrzeug- und Maschinenbaus sowie der starken Position der optischen, opto-elektronischen und medizinischen Industrie in Thüringen (TU Ilmenau) eine führende Position in der Forschung und Entwicklung sowie der technischen Umsetzung für smarte Textilien erreicht werden.

Der innovative Ansatz in diesem Projekt steht in der Entwicklung von multifunktionalen Fadenstrukturen, die im Gegensatz zur derzeitigen Forschung und Entwicklung in der Nutzung modernster Technologie- und Materialansätze vielfältige Funktionen auf kleinstem Raum realisieren. Multipliziert wird diese konzipierte Funktionalität durch die technologische Nutzung der textilen Flächenbildung, die dann die Voraussetzung für die fast unendlich vielfältige Kombination dieser Funktionen zu komplexen Einheiten ermöglicht. Die kleine aber feine Textilindustrie in Thüringen bietet die Voraussetzung der textiltechnischen Umsetzung auch in Thüringen. Die Wertschöpfung wird in allen führenden Branchen Thüringens erfolgen. Die in der Studie „Smarter Faden“ erarbeiteten Konzepte gehen von der partiellen Funktionalisierung der textilen Fadenstrukturen aus. So wird bereits bei der Fadenbildung, dem Spinnen, funktionell orientierter, aus mehreren Komponenten bestehender Materialmix, zur Anwendung kommen. Hierbei können auch nanotechnologische Modifizierungen eingesetzt werden. Über ein- und mehrstufige Beschichtungen mittels innovativer Technologien, wie Plasma- und Galvanotechnik, mit unterschiedlichster Eigenschaften, werden textile Faden-Basisstrukturen entwickelt. Diese besitzen die differenzierte elektrisch leitenden und halbleitenden, sensorischen und aktorischen Eigenschaften. Durch die Bearbeitung mit optischen Verfahren können diese einzelnen Segmente auf dem Faden strukturiert und zu völlig neuen funktionalen Elementen entwickelt werden. Innovative textile Verarbeitungstechniken bilden aus diesen neuartigen smarten Fadenstrukturen sogenannte smarte textile Flächengebilde verschiedenster Dimensionen aus.

Dieser Gesamtprozess wird in einem Grundlagenforschungsprojekt bearbeitet. Die Thüringer Industrie ist aufgerufen und eingeladen sich an diesem Projekt über den zu gründenden Wirtschaftsbeirat gestaltend zu beteiligen.

Drucksensoren auf der Basis nicht ferroelektrischer polykristalliner Piezoelektrika

M. Nagel, W. Wisniewski, Ch. Rüssel

Otto-Schott-Institut, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fraunhoferstr. 6, 07743 Jena.

Abstract

Der Wirkungsgrad moderner Verbrennungsmotoren hängt ganz wesentlich von der Regelung und Steuerung des Brennstoffs, der Luft und der Ventile ab. Allerdings mangelt es allgemein an Sensoren, die in der Lage wären, den Verlauf der Verbrennung in Verbrennungsraum zu detektieren. Da neben chemischen Sensoren vor allem Drucksensoren hierzu in Frage kommen, sind speziell Piezosensoren gefragt, die hohe Meßfrequenzen erlauben. Hierzu können übliche Drucksensoren, beispielsweise auf der Basis von PZT nicht verwendet werden, da sie zu hohe Dielektrizitätskonstanten besitzen. Am Otto-Schott-Institut wird stattdessen das Konzept verfolgt, nichtferroelektrische Materialien mit vergleichsweise niedrigen Dielektrizitätskoeffizienten zu verwenden. Da nicht ferroelektrische Materialien naturgemäß nicht gepolt werden können, müssen zur Erzielung von Piezoelektrizität gerichtete Strukturen aus permanenten Dipolen hergestellt werden. Hierzu kommen primär zwei Produktionsweise in Frage: die der Oberflächenkristallisation von Gläsern oder die elektrochemisch induzierte Kristallisation. Bei der Oberflächenkristallisation werden stark gerichtete Strukturen erhalten, noch stärker, nahezu Einkristall ähnliche und dendritische Strukturen werden bei elektrochemisch induzierten Kristallisation erhalten. Die Orientierungen wurden mit Hilfe von EBSD quantifiziert und den piezoelektrischen Eigenschaften gegenüber gestellt.

Alternative Rohstoffe für Glasprodukte

M. Schulz¹, B. Hamann², und Ch. Schneider³

¹ Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar, D-99423 Weimar

² Ing.-Büro GlasPartner, D-98693 Ilmenau

³ Lafarge Cement Technical Center Vienna GmbH, A-1061 Wien

Alternative Rohstoffe für Glasprodukte aus alkalischen Prozess-Stäuben der Zementindustrie

Stäuben und/oder Staubgemischen haftet der Nachteil an, dass durch den hohen Anteil an feinen Partikeln spezielle Vorkehrungen bei der Lagerung und beim Transport erforderlich sind. Auch bei der Verarbeitung von Stäuben (z. B. in Sinter- oder Schmelzprozessen) kann die Korngröße nicht beliebig klein gewählt werden, da in Abhängigkeit vom Aufbau und Gasdurchsatz der verwendeten Aggregate staubförmige Partikel wieder ausgetragen werden. Stäube sollten deshalb erfahrungsgemäß agglomeriert werden damit sie möglichst vollständig im thermischen Prozess verbleiben. Dieses Ziel kann beispielsweise durch eine hydraulische Festigkeitsbildung oder mechanische Formgebung erreicht werden.

Alkalische Nebenprodukte mit hydraulischen Eigenschaften entstehen bei der Herstellung von Bindemitteln, z. B. bei der Zementherstellung. Im Verlauf der Produktion werden dabei energiereiche Stäube aufgewirbelt und an verschiedenen Stellen abgesaugt, in Staubabscheidern vom Gas- oder Luftstrom getrennt und je nach technologischen und chemischen Voraussetzungen in die Produktion zurückgeführt oder ausgeschleust. Während die Staubabscheidung in Abgasfilteranlagen des Klinkerbrennprozesses der Emissionsminderung dient, werden Bypass-Anlagen aus verfahrenstechnischen Gründen betrieben, um die Bildung von Kreisläufen flüchtiger Bestandteile bzw. deren Kondensation in kälteren Anlagenteilen zu minimieren. Bestimmte Abgasströme können auf Grund der chemischen Staubzusammensetzung dem Produktionsprozess nicht wieder hinzugefügt werden. Solche alkalischen Prozess-Stäube werden daher gezielt aus dem Produktionsprozess ausgeschleust.

Glasgemenge enthalten in der Regel Alkaliverbindungen, welche die Funktion von Flussmitteln ausüben. Als weiterer Bestandteil von Glasgemengen hat der Sand einen bedeutenden Einfluss auf die Glasherstellung. Das Einschmelzverhalten des Gemenges wird u. a. wesentlich von der Korngröße und zum Teil von der kristallographischen Beschaffenheit des Glassandes bestimmt. Mit dem Einsatz der hochenergetischen, alkalischen Prozess-Stäube in Glasgemengen können sowohl die alkalischen Bestandteile als auch die hydraulischen Eigenschaften dieser Stäube wirkungsvoll genutzt werden. Diese Stäube lassen sich als Gemengebestandteil vor dem Einlegen in das Schmelzaggregat anfeuchten und somit zu einer hydraulischen Festigkeitsbildung anregen, die z. T. mit einer Reaktion des Glassandes verbunden ist. Nach dem Abbinden können transportstabile, gut dosierbare und verstaubungsarme Granalien für Schmelzen bereitgestellt werden. Derartige Gemenge führen zu einer Intensivierung des Schmelzprozesses und zu einer Senkung des Energiebedarfs [1].

Neben den „klassischen“ Glasschmelzprozessen eignen sich die alkalischen Prozess-Stäube zum Recyclen von Abfällen künstlicher oder natürlicher Mineralfasern. Zum Wiedereinführen der faserigen und staubförmigen Mineralfaserabfälle in den Produktionsprozess können sie, unter Nutzung der hydraulischen Abbindeigenschaften mit alkalihaltigen Stäuben gemischt, angefeuchtet und zu Formkörpern verfestigt ohne Verstaubung recycelt werden.

SiCer – ein innovativer Substratwerkstoff für MEMS

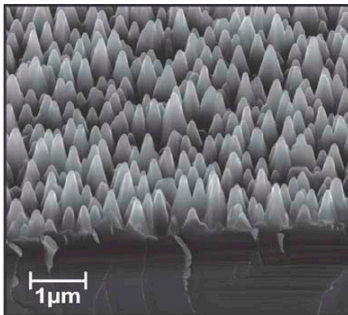
M. Fischer¹, H. Bartsch¹, B. Pawlowski², S. Barth², M. Hoffmann¹ and J. Müller¹

¹ TU Ilmenau, Institut für Mikro- u. Nanotechnologien, Gustav-Kirchhoff-Str. 7, 98693 Ilmenau

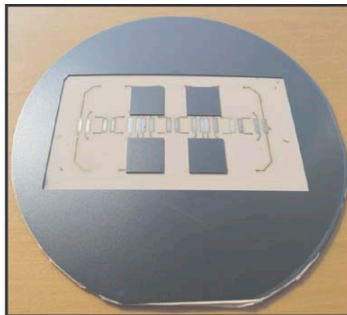
² Hermsdorfer Institut für Technische Keramik, Michael-Faraday-Str. 1, 07629 Hermsdorf

Abstract

Es wird ein Silizium-Keramik-Verbundsubstrat vorgestellt [1], was auf einem neuartigen Bondverfahren zwischen nanoskaligem, modifiziertem Black Silicon und einer an Silizium adaptierten Niedertemperaturkeramik (LTCC) basiert. Das neuartige Verbundsubstrat erlaubt die vorteilhafte Kombination der Silizium-MEMS-Technologie mit der LTCC-Technologie und stellt dadurch die Grundlage für ein neues Konzept der Mikro-Nano-Integration dar. Eine selbstorganisiert strukturierte, nanoskalige Waferoberfläche wird dabei mit Hilfe eines Laminierprozesses mit einem ungebrannten, durch LTCC-Technologien vorprozessierten Keramikgrünkörper in Verbindung gebracht. Ein anschließender Drucksinterprozess erzeugt einen äußerst belastbaren Silizium-Keramik-Verbund. Durch Optimierung der Prozessführung und der Geometrien der nanostrukturierten Grenzflächen werden Bondfestigkeiten von deutlich über 5000 N/cm² erreicht. Das Verbundsubstrat kann in Wafer-Form (z.B. 100 mm) gefertigt werden und ist somit kompatibel zu den meisten MEMS-Technologien. Nach dem Sintern fungiert die Keramik als Trägersystem so dass der Silizium-Layer nur eine elektronische Funktionalität gewährleisten muss und dadurch sehr dünn ausgeführt sein kann.



Nanostrukturierte Si-Oberfläche



Prozessiertes Verbundsubstrat

Literatur

- [1] M. Fischer, H. Bartsch de Torres, B. Pawlowski, R. Gade S. Barth, M. Mach, M. Stubenrauch, M. Hoffmann and J. Müller, Silicon on Ceramics - A New Integration Concept for Silicon Devices to LTCC, Journal of Microelectronics and Electronic Packaging (2009) 6, 1-5

Hybridkonstruktionen – Transparente Tragelemente aus Glas-Kunststoff

F. Werner¹, J. Hildebrand¹, A. Nechwatal², K. Müller²

¹Bauhaus-Universität Weimar, Professur Stahlbau, Marienstraße 7a, 99423 Weimar

²Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V., Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt

Abstract

Hybride Bauteile ermöglichen die optimierte Nutzung unterschiedlicher Werkstoffeigenschaften in einer Konstruktionsform. Innovative Klebtechnik bietet z.B. die kraft- und stoffschlüssige Verbindung von sprödem Glas mit duktilen Werkstoffen zu Hybridelementen. Transparente Kunststoffschichten zwischen Glasscheiben in Kombination mit Klebstoffschichten können die Übertragung von Schubkräften in optimierten Trägerquerschnitten übernehmen und sorgen für notwendige Resttragfähigkeiten. Diese Art von zusammengesetzten Querschnitten erhöht die Sicherheit und die Leistungsfähigkeit von konstruktiven Glasbauteilen. Im Rahmen eines DFG-Forschungsprojektes wurden innovativ geklebte Hybridbauteile experimentell und numerisch untersucht. Werkstoffuntersuchungen an Glas, Kunst- und Klebstoffen schaffen die Grundlagen komplexer Betrachtungen. Tragfähigkeitsprüfungen und Klimabelastungen an Bauteilen realer Größe dienen der Kalibrierung und Verifizierung der numerischen Simulationen. Realisierte und teilweise länger erprobte Ausführungsbeispiele verdeutlichen die Erweiterung des Einsatzes von tragendem Glas.



Gekrümmter Bereich einer Treppenwanne aus Glas-Kunststoff-Hybridelementen



Verbindungsvariante aus Polycarbonat als Schraubenelement bei einer Aussteifung

Optimierte Kühlung von Spritzgussformen durch Vakuumlöten

D. Müller, K. Fortwingel

H+W Arnstadt GmbH, August-Broemel-Str. 7, 99310 Arnstadt

Abstract

Beim Spritzgießen von Kunststoffteilen wird die Stückzahlausbringung und damit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses wesentlich von der Wärmeabfuhr aus der Formkavität bestimmt. In der Regel werden wassergekühlte Formplatten bzw. -einsätze hierzu verwendet. Hier stößt man im konventionellen Formenbau an Grenzen, da die Kühlkanäle in das massive Material gebohrt werden und man somit nur „gerade“ Abschnitte erzeugen kann.

In den letzten Jahren wurde ein Verfahren entwickelt, welches mit geteilten Formeinsätzen arbeitet. In der Teilungsebene können nun die Kühlkanäle eingefräst werden. Der große Vorteil ist die Freiheit in der Gestaltung des Kühlkanals, welcher jetzt optimal auf die Geometrie und die notwendige Wärmeabfuhr aus dem gespritzten Kunststoffteil abgestimmt werden kann.

Nach diesem Schritt werden die Platten zusammengefügt und in einem Hochtemperaturvakuumofen verlötet. Hierbei kommen meistens Kupferbasislote zum Einsatz. Durch optimale Prozessgestaltung ist es möglich, im gleichen Zyklus direkt anschließend an den Lötprozess noch ein Härten durchzuführen.

Werkstoffveredelung durch innovative PVD-Beschichtungen von Werkzeug- und Bauteiloberflächen

F. Barthelmä; H. Frank; P. Mahr

GFE - Gesellschaft für Fertigungstechnik und Entwicklung Schmalkalden e.V. Näherstiller Straße 10, 98574 Schmalkalden

Abstract

Hartstoffbeschichtungen werden zur heute vielfach zur Veredelung von Werkstoffoberflächen eingesetzt. Das betrifft insbesondere den Verschleißschutz und die Verlängerung der Werkzeugstandzeit, die Einstellung definierter Gleit- und Reibeigenschaften, die Verbesserung der Temperaturbeständigkeit oder auch die Anpassung der Optik. Die Vielfalt sog. „Standard-Schichten“ hat dabei in den letzten Jahren enorm zugenommen. Der Trend geht hierbei weiter in Richtung sog. „Flexibler Beschichtungen“ von TiN über Nanocomposite bis hin zu oxidischen und oxinitridischen sowie DLC - Schichten. Die mehrfache Funktionalisierung der Schichten durch angepasste Schichtsysteme nimmt dabei immer mehr in ihrer Bedeutung zu. Durch Anpassung der Schichtwerkstoffe und Schichtstrukturen an die speziellen Anwendungen können so die die Werkzeug- und Bauteiloberflächen entsprechend veredelt werden.

Mit Hilfe des PVD-Verfahrens konnten in der GFE verschiedene Problemstellungen der Industrie, bspw. hinsichtlich Verschleiß-, Standzeit-, oder Reibwertoptimierung durch entsprechende Beschichtungslösungen geklärt und neue Ansätze der Werkstoffveredelung erarbeitet und getestet werden. Die erzielten Fortschritte der innovativen Schichten liegen hierbei im Zusatz entsprechender Legierungselemente, der Entwicklung funktioneller Mehrlagensysteme oder dem Hinzu-fügen verschiedener funktioneller Elemente wie Oxide, Oxinitride oder Nanostrukturen.

1 EINLEITUNG

Hartstoffbeschichtungen werden heute vielfach zur Veredelung von Werkstoffoberflächen eingesetzt. Das betrifft insbesondere den Verschleißschutz, die Einstellung definierter Gleit- und Reibeigenschaften, die Verbesserung der Temperaturbeständigkeit oder auch die Anpassung der optischen Eigenschaften. Die Vielfalt sog. „Standard-Schichten“ wie TiN, CrN, TiAlN oder TiCN, die bei den jeweiligen Anwendern eingesetzt werden können, hat dabei in letzten Jahren enorm zugenommen [1].

Allerdings sind hier noch Leistungsreserven bei der Entwicklung hochharter und verschleißbeständiger Beschichtungen vorhanden [2]. Im Bereich der Hartstoffbeschichtung geht der Trend dabei in Richtung sog. „Flexibler Beschichtungen“ von TiN über Nanocomposite bis hin zu oxidischen und oxinitridischen sowie DLC-Schichten [3]. Die mehrfache Funktionalisierung der Schichten durch angepasste Schichtsysteme nimmt dabei immer mehr in ihrer Bedeutung zu. Durch Anpassung der Schichtwerkstoffe und Schichtstrukturen an die jeweiligen Anwendungen können so die Werkzeug- und Bauteiloberflächen entsprechend veredelt werden [4].

2 „STANDARD“-HARTSTOFFSCHICHTEN

Heute ist eine Vielzahl an „Standard“ Hartstoffschichten am Markt, die zur Oberflächenveredelung von Werkzeugen und Bauteilen in den unterschiedlichsten technischen Bereichen zum Einsatz kommen können. So liegen die Einsatzschwerpunkte dieser Schichten neben dem verbesserten Verschleißschutz durch eine hohe Härte vor allem in den Bereichen der Reibungsminderung und der Dekoration. **Tabelle 1** fasst eingesetzte Hartstoffschichten und Schichtsysteme zusammen, wie sie auch in der GFE Schmalkalden zur Werkstoffveredelung abgeschieden werden können und zeigt deren Eigenschaften sowie möglichen Einsatzgebiete.

Tabelle 1: „Standard“-Hartstoffschichten, Eigenschaften und Einsatzgebiete [5]

Schicht	Härte	Reibwert	Oxidations- beständigkeit	typ. Aufbau	optimale Dicke	wichtige Eigenschaften	typischer Einsatz
	[HV0,05]		[°C]		[µm]		
TiN ZrN	2100 2600	0,65	550 650	Mono- schicht	2-6	golden verschleißbeständig	Universal-Verschleißschutz dekorative Anwendungen
CrN	2800	0,56	700	Mono- schicht	1-10	silbern, verschleißbeständig korrosionsbeständig reibungsmindernd hohe Oberflächengüte	Verschleiß- Korrosionsschutz Umform- und Stanzwerkzeuge Tribologische Anwendungen dekorative Anwendungen
TiCrN	3100	0,57	750	Multi- layer	1-4	verschleißbeständig vermindert Anhaftungen reibungsmindernd temperaturstabil	Verschleiß- Korrosionsschutz, Trockenbearbeitung, HSC Aluminiumbearbeitung dekorative Anwendungen
TiAlN	3600	0,65- 0,79	850	Multi- layer	2-4	schwarzviolett sehr verschleißbeständig sehr temperaturstabil	Universal-Verschleißschutz Trockenbearbeitung, HSC dekorative Anwendungen
TiON ALON AlN	1600- 2200	0,63- 0,76	550-800	Mono- schicht	1-3	transparent bis blauschwarz verschleißbeständig korrosionsbeständig	Verschleiß- Korrosionsschutz Isolation dekorative Anwendungen
DLC	1530- 6000	0,05- 0,20	600	Mono- schicht	1-3	anthrazitfarben verschleißbeständig stark reibungsmindernd	Tribologische Anwendungen Korrosionsschutz dekorative Anwendungen

3 INNOVATIVE SCHICHTSYSTEME ALS PROBLEMLÖSUNGEN FÜR DIE INDUSTRIE

Neben konventionellen Schichtsystemen werden neue Beschichtungslösungen durch Anpassung an die jeweiligen Problemstellungen entwickelt. Ansätze der Werkstoffveredelung liegen neben der Abscheidung von Multifunktionsschichten vor allem in der Entwicklung neuer innovativer Werkstoffkonzepte. Neben den üblichen Hartstoffschichten sind hier vor allem nanostrukturierte sowie oxidhaltige Schichten und diamantartige Schichtsysteme (DLC) von großer Bedeutung. Neben den Schichtwerkstoffen sind aber auch die Eigenspannungen der Schicht und die Haftfestigkeit auf unterschiedlichen Werkstoffen von Bedeutung.

3.1 NANOSTRUKTURIERTE SCHICHTSYSTEME

Heute eingesetzte Hartstoffschichten weisen zunehmend komplexere Strukturen auf. Analog zur Einwicklung kompakter Materialien entstehen vermehrt Lösungen als Verbundwerkstoffe, welche in Form von nanostrukturierten Schichten oder Nano-

composites angeboten werden (**Bild 1**). Bei Nanocomposites sind nanokristalline Körner in eine amorphe Siliziumnitrid-Matrix eingebettet. Hierdurch wird das Wachstum und die Verschiebung der nanokristallinen Körner unterbunden und somit die Schichthärte erhöht. Ebenso wirkt die Siliziumnitridumhüllung wärmeisolierend, daher ist auch die Warmfestigkeit wesentlich höher als bei konventionellen Schichten. **Bild 2** zeigt die Härte von Nanocomposite-Schichten im Vergleich zu konventionellen Hartstoffschichten.

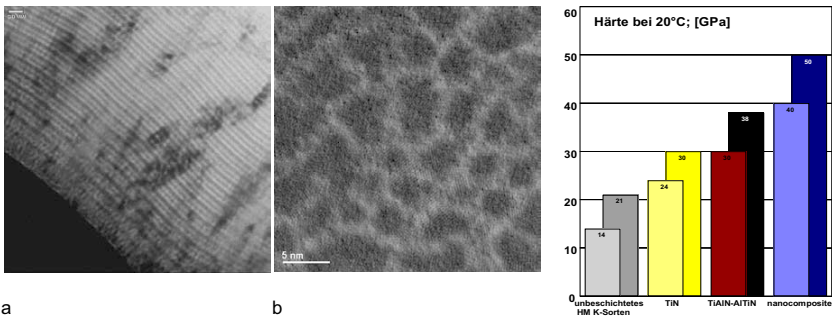


Bild 1: Nanostrukturierte Schichten (a: Nanolayer, b: Nano-composite) [5]

Bild 2: Härte von Nanocomposites im Vergleich zu konventionellen Hartstoffschichten [6]

Durch eine Kombination nanostrukturierter Schichten mit konventionellen Hartstoffschichten kann die Schichtstruktur zusätzlich an spezielle Aufgabenstellungen angepasst werden. Die in der GFE vorhandenen Beschichtungsanlagen sind dabei geeignet, Schichtsysteme mit mehreren funktionellen Lagen (TripleSystem) abzuscheiden. Mögliche Systeme können hierbei aus einer Haftvermittlerschicht, einer zähen, stark aluminiumhaltigen Hartstoffschicht und einer sehr verschleißbeständigen Nanocomposite-Schicht mit einer hohen Warmhärte bestehen (**Bild 3**).

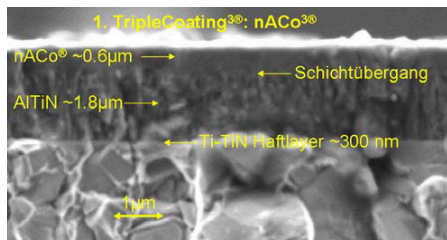


Bild 3: TripleSystem^{3D} der Firma PLATIT [7]

3.2 KOHLENSTOFFHALTIGE UND DIAMANTARTIGE SCHICHTEN

Üblicherweise eingesetzte Hartstoffschichten zum Verschleißschutz, wie Nanocomposite-Schichten, CrN oder TiCN zeichnen sich zwar teilweise durch eine hohe Na-

nohärte von bis zu 40 GPa aus, allerdings beträgt der Reibwert gegen Stahl etwa 0,2-0,35 (**Bild 4**). Kohlenstoffhaltige und diamantartige Schichten (DLC) hingegen haben einen niedrigen Reibwert können dadurch zu einer Verbesserung der Gleit- und Reibeigenschaften führen. Vorteile amorpher Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen Strukturen (DLC) sind dabei neben dem geringern Reibkoeffizient die hohe Härte die hervorragende Resistenz gegen chemische Einwirkung.

Verschiedene abgeschiedene Varianten von DLC-Beschichtungen weisen dabei geringe Reibwerte gegen Stahl auf und sind für tribologische Anwendungen sehr gut geeignet (**Bild 4**). Die Varianten liegen hierbei in der DLC-Struktur (metallhaltig DLC, siliziumhaltig, metallfreie) als auch in der Haftschrift, auf der die DLC abgeschieden wird (CrN, Nanocomposite). Mit entsprechenden Schichtoptimierungen lassen sich so DLC-Schichten abscheiden, die einen geringen Reibwert von 0,1 und sehr hohe Härten von bis zu 55 GPa aufweisen. Durch solch ein Eigenschaftsprofil können die Anwendungsbereiche der DLC-Schichten deutlich erweitert werden.

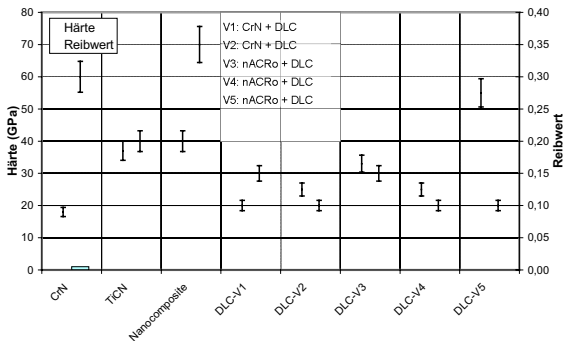


Bild 4: Härte und Reibwert einiger kohlenstoffbasierter Schichten im Vergleich mit „Standard“-Hartstoffschichten

3.3 OXINITRIDISCHE SCHICHTEN

Die Entwicklung komplexer oxinitrischer Strukturen vor allem im Nanometerbereich ist ein weiterer Trend, um innovative Schichtsysteme abzuschneiden. Die Vorteile liegen dabei vor allem in der Verbesserung der chemischen und thermischen Beständigkeit durch die eingelagerten oxidische Komponenten sowie der Reduzierung der Adhäsionsneigung, vor allem beim Zerspanen. Auf kommerziell erhältlicher Anlagentechnik konnten oxinitridische Schichten auf Basis der Werkstoffsysteme Zr-O-N und Cr-Al-O-N reproduzierbar abgeschieden werden.

Im Vergleich zu den rein nitridischen Hartstoffschichten (ZrN, AlCrN) die zum Zerspanen von Titan oder Magnesium bzw. zum Fräsen eingesetzt werden können, konnten die Eigenschaften der Schichtsysteme zum Teil erheblich verbessert werden. **Bild 5** dokumentiert die Härte verschiedener Oxinitridschichten im Vergleich zur

reinen Nitridschicht. Hierbei wurde die Schichtstruktur, der Sauerstoffanteil und die Schichtzusammensetzung, aber auch der Grundwerkstoff variiert und dadurch einen Nanohärte von bis zu 59 GPa erreicht.

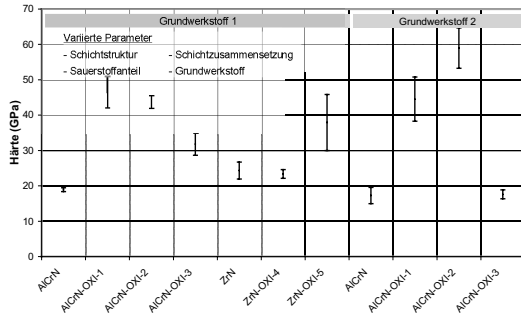


Bild 5: Härte verschiedener Oxinitrid-Varianten im Vergleich zu reinen Nitridschichten auf unterschiedlichen Grundwerkstoffen

3.4 BESCHICHTUNG KERAMISCHER WERKSTOFFE

Keramische Schneidstoffe zeichnen sich im Allgemeinen durch sehr gute Verschleißigenschaften auf. Allerdings werden, bedingt durch die Werkstoffeigenschaften der Keramiken (z.B. ungenügende Schichthaftung), häufig nur unbeschichtete Schneidstoffe eingesetzt, wodurch diese Werkstoffe stärker dem Verschleiß, unerwünschten Reaktionen bei hohen Temperaturen oder auch thermischer Überlastung ausgesetzt werden.

Am Beispiel des kubischen Bornitrids wurden verschiedene Konzepte untersucht, Schichten hafter abzuscheiden, um so das Verschleißverhalten der CBN-Werkzeuge durch eine Beschichtung zu verbessern. Schwerpunkte waren die Entwicklung von Haftvermittlerschichten und die Anpassung der Eigenspannungen im Schichtverbund, um so verschleißfeste Schichten zu erzeugen.

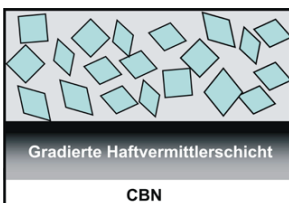


Bild 6: Anbindungsvariante beim Beschichten von CBN

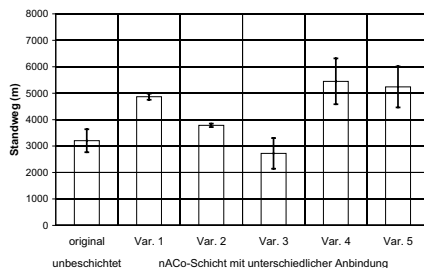


Bild 7: Standweg beschichteter CBN-Werkzeuge bei Variation der Anbindung im Vergleich zu unbeschichteten CBN [8]

Die Untersuchungen zeigten, dass durch den Einsatz entsprechender eigenspannungsoptimierter Haftvermittlerstrukturen, wie z.B. **Bild 6** dargestellt, haffteste Schichten abgeschieden werden können. In Zerspanuntersuchungen wurde der Nachweis erbracht, dass entsprechend angepasste Schichtstrukturen zu einer deutlichen Erhöhung des Standweges der beschichteten CBN-Werkzeuge führen (**Bild 7**).

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die Vielfalt sog. „Standard-Schichten“ hat in den letzten 30 Jahren enorm zugenommen. Treiber dieser Entwicklung waren die jeweiligen Anforderungen der Anwender. Der Trend geht hierbei weiter in Richtung sog. „Flexibler Beschichtungen“ von TiN über Nanocomposite bis hin zu oxidischen und DLC - Schichten-Schichten. Mit neuester Anlagentechnik ist es möglich, solche flexible und innovative Schichtsysteme reproduzierbar abzuscheiden. Mit Hilfe des PVD-Verfahrens konnten verschiedene Möglichkeiten der Verschleiß-, Standzeit- oder Reibwertoptimierung durch entsprechende Beschichtungslösungen gezeigt und neue Ansätze der Werkstoffveredlung erarbeitet und getestet werden.

Vor allem die Abscheidung nanostrukturierter Schichtsysteme und die mehrfache Funktionalisierung der Oberflächen durch entsprechende Schichtsysteme werden in ihrer Bedeutung zunehmen. Hierfür wurden Beispiele nanolagige oder nanostrukturierte Schichtsysteme vorgestellt. Ebenso konnte gezeigt werden, dass Triple-Schichtsysteme mit mehreren funktionalen Lagen abscheid- und einsetzbar sind. Aber auch die Entwicklung komplexer nitridischer und oxinitrischer Strukturen und die Abscheidung diamantartiger Schichten ist ein Trend, um hochharte und hochfeste Schichtsysteme abzuscheiden. Beispiele solcher Strukturen mit verbesserten Eigenschaften konnten gezeigt werden. Neben den Schichtwerkstoffen und Schichtsystemen spielt zunehmend auch die Hafffestigkeitsoptimierung der Schichten eine bedeutende Rolle.

Literatur

- [1] Cselle, T, u. a.: TripleCoatings – eine neue Generation von PVD-Schichten für Zerspanwerkzeuge, Spanende Fertigung, Vulkan Verlag Essen, 2008, pp. 258-268
- [2] Weinert, D.: Hochleistungszerspanung ist Gradmesser; Dortmunder Fachgespräche 2009, www.industrie-forum.net, 17.08.2009
- [3] Fraunhofer- Institute für Schicht- und Oberflächentechnik IST, Werkstoff- und Strahltechnik IWS und Produktionstechnik und Automatisierung IPA; Untersuchung zu „Produktionstechnik zur Erzeugung funktionaler Oberflächen“; gefördert durch BMBF; ISBN 978-3-00-024076-8
- [4] Cselle, T., Morstein, M. u.a.: Auf zu neuen Ufern – Oxidische und DLC-Schichten auch als Upgrade; Werkzeug und Technik 109, September 2009 (2009)
- [5] Compendium 2009/2010- PLATIT AG, Selzach, 2009, download www.platit.com
- [6] S. Reich, M. Schadewald, M. Bornemann: PVD-Nanocomposite-Beschichtungen für die Zerspanungs- und Umformtechnik; Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Vol. 38, No. 2 (2007) pp. 108 – 111
- [7] A. Lümkmann: Nanocomposite Coatings and Triple Coatings on High Performance Tools with Dedicated Edge Preparation; ICTCMF, GP-1, San Diego, April 2009
- [8] H. Frank; S. Reich: Nanocomposite-Beschichtungen auf CBN-Werkzeugen; Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Vol. 39, No. 12 (2008) S. 954-957

Energieeffiziente Sauerstoff-Separation mit mischleitenden Membranen

R. Kriegel

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Institutsteil Hermsdorf, Michael-Faraday-Str. 1, 07629 Hermsdorf

Abstract

Der Einsatz von Sauerstoff für Verbrennungsprozesse ermöglicht die Einsparung von Primärenergie und damit die Minderung von CO₂-Emissionen, aber auch die Abtrennung von CO₂ in der Kraftwerkstechnik. Eine effiziente Alternative zur konventionellen O₂-Herstellung ist die O₂-Separation mit mischleitenden keramischen Membranen. Geeignete Materialien wie BSCF5582 weisen zwar unzureichende Stabilität gegenüber Rauchgasen auf, können aber bereits für die Erzeugung von Rein-O₂ genutzt werden. Dies belegen Tests über 1500 h in einem Demonstrator. Insgesamt ergeben sich für O₂-Erzeugung mit mischleitenden keramischen Membranen im Vakuumbetrieb wesentliche Vorteile gegenüber einem Druck- oder Kombibetrieb.

1 EINLEITUNG

Bereits in den 80er Jahren wurde gezeigt, dass die Energieeffizienz industrieller Verbrennungsprozesse durch die Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff deutlich erhöht werden kann [1, 2]. Ursachen dafür sind die höheren Verbrennungstemperaturen und der bessere Wärmeübergang auf das Brenngut durch den erhöhten Anteil mehratomiger Gase im Abgas. Es resultieren geringere Abgastemperaturen und Abwärmeverluste sowie eine Steigerung des verbrennungstechnischen Wirkungsgrades. Die damit einhergehende Einsparung von Primärenergie [1, 2] führt zur Senkung des CO₂-Ausstoßes. Insbesondere bei hohen Verbrennungstemperaturen und überstöchiometrischer Verbrennung sind Einsparungen bis zu 80 % der Primärenergie möglich [2]. Darüber hinaus können auch Schwachgase und heizwertarme Brennstoffe effizienter genutzt werden. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt primär von Kostenverhältnis des Primärenergieträgers zum Sauerstoffpreis ab. Aufgrund der steigenden Brennstoffpreise werden Öfen in der Glas- und Stahlindustrie heute z. T. mit O₂ befeuert (z. B. Linde AG: REBOX®-Oxyfuel).

Bei der Verbrennung fossiler Energieträger mit Sauerstoff (Oxyfuel) enthält das Abgas vor allem kondensierbares Wasser und CO₂. Damit eröffnet sich ein Weg zur CO₂-Abtrennung im Kohlekraftwerk, indem die Kohle in einem Gemisch aus Sauerstoff (16 - 25 Vol%) und rezirkuliertem Rauchgas (Temperaturbegrenzung!) verbrannt wird. Angesichts der in Deutschland bis 2020 zu erneuernden Kraftwerkskapazität von ca. 40000 MW [3] wurden deshalb innerhalb des CooreTec®-Programms [3] mehrere entsprechend ausgerichtete Forschungsprojekte initiiert [4 - 6]. Vattenfall

betreibt seit September 2008 ein Oxyfuel-Pilotkraftwerk [7], der Sauerstoff wird über kryogene Luftzerlegung bereitgestellt.

Die großtechnische Erzeugung von Sauerstoff benötigt elektrische Energie von minimal $0,4 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ O}_2$ (kryogene Luftzerlegung) [3] bzw. $0,36 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ O}_2$ (Druckwechsel-Adsorption, max. ca. 95 Vol% O_2). Durch den Eigenbedarf der Luftzerlegungsanlage wird der Kraftwerk-Wirkungsgrad um ca. 8 - 10 Prozentpunkte gesenkt [8], bei Verbrennungsprozessen wird das Potential zur Energie-Einsparung limitiert.

Eine energieeffiziente Alternative zum Linde-Verfahren ist die O_2 -Separation bei hohen Temperaturen mit gemischt leitenden keramischen Membranen [3]. Im Kohlekraftwerk soll dadurch die Wirkungsgrad-Absenkung auf ca. 3 - 5 Prozentpunkte beschränkt werden [9]. Das Verfahren basiert auf der simultanen ionischen und elektronischen Leitfähigkeit komplexer Oxide, deren Kristallgitter hochbewegliche O-Vakanzen enthält. Bereits geringe Unterschiede der O_2 -Partialdrücke auf beiden Seiten einer keramischen Membran bewirken deshalb einen Durchsatz von hochreinem Sauerstoff. Bild 1 zeigt schematisch die Erzeugung von Rein- O_2 (A), die Anreicherung von Sauerstoff in Luft (B) und die O_2 -Anreicherung von Rauchgas (C). Von A nach C steigen die Anforderungen an das Management der Gase, da diese druckdicht bei hoher Temperatur an die Membran gebracht und wieder abgeführt werden müssen. Bei Kontakt mit dem Rauchgas müssen die Membranmaterialien darüber hinaus stabil gegen CO_2 , SO_2 und Aschepartikel sein oder diese Komponenten müssen entfernt werden.

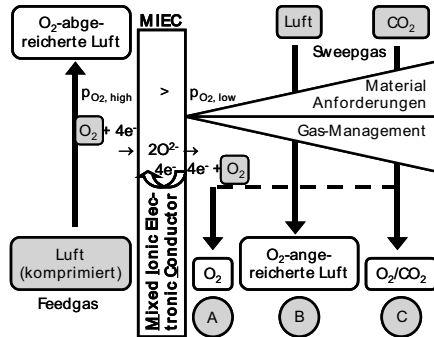


BILD 1: VERFAHRENSVARIANTEN ZUR O_2 -ERZEUGUNG MIT GEMISCHT LEITENDEN MEMBRANEN

Mischleitende keramische Membranen basieren i. A. auf komplexen Oxiden des Perowskit-Typs mit der allgemeinen Formel ABO_3 (A - Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, Lanthanide; B - 3d-/4d-Nebengruppenelemente, Mg, Ga) bzw. auf strukturell verwandten Oxiden (K_2NiF_4 -Typ, Brownmillerit). Die höchsten O_2 -Flüsse weisen Materialien der Zusammensetzungen $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ auf, bei denen häufig Co und Fe durch Cu, Zn, Zr, Nb oder Ti teilweise substituiert werden. Die hohen Erdalkali-Gehalte implizieren bereits, dass diese Materialien im Einsatz (ca. $750 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$) weder CO_2 - noch SO_2 -stabil sind. Für den Betrieb mit Rauchgas müssen demnach andere Materialien entwickelt oder die bekannten mit Schutzschichten stabilisiert werden. Aus diesem Grund werden am IKTS vielfältige Material-Substitutionen durchgeführt und hinsichtlich ihrer O_2 -Permeation und Stabilität bewertet.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Material-Substitution: Die Pulversynthese der Mischleiter erfolgt nach der konventionellen Mischoxidmethode aus Carbonaten und Oxiden. Es folgen Nassmahlung, Trocknung, Sinterung und erneute Mahlung und Klassierung, um Pulver geeigneter Kornfraktionen für die keramische Formgebung zu erhalten. Strategien zur Erhöhung der CO₂-Stabilität basieren vor allem auf der Substitution des Ba durch Sr und von Co/Fe durch Nb, Ta, Mn, Ti, Zr. Im ersteren Fall wird die Stabilität der Erdalkalicarbonate gesenkt, im letzteren die Stabilität der Perowskitphase durch Einbau hochstabiler B-Kationen erhöht. Der Einbau 4- und 5-wertiger B-Ionen senkt jedoch die Konzentration der O-Vakanzen im Kristallgitter und damit auch die O₂-Permeation.

Membran-Komponenten: Für das Material-Screening werden i.A. flache scheibenförmige Proben der unterschiedlichen Zusammensetzungen trocken gepresst. Aus etablierten Materialien werden durch steifplastische Extrusion Rohrmembranen bzw. durch Foliengießen Flachmembranen hergestellt. Für nachfolgende Beschichtungen werden am IKTS bevorzugt Schlicker verwendet, die über Tauchung oder Elektrophorese aufgebracht werden. Neben kompakten, monolithischen Membranen werden auch asymmetrische Membranen entwickelt, die zur Maximierung des O₂-Flusses aus einer dünnen Trennschicht auf porösem Träger bestehen.

O₂-Permeation: Die Messung der O₂-Permeation erfolgt am IKTS durch Bilanzierung des O₂-Gehaltes eines Sweepgases vor und nach Membrankontakt unter Verwendung von O₂-Sensoren [10]. Die O₂-Permeation dicker Membranen folgt i. A. der bekannten Wagner'schen Gleichung.

$$j_{O_2} = \frac{RT}{16 F^2 x} \int_{p_{O_2}(h)}^{p_{O_2}(l)} \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} d \ln(p_{O_2}) \quad (1)$$

j_{O_2} - exp. O₂-Fluss, R - Gaskonstante, F - Faradaykonstante, x - Membrandicke,
T - absolute Temperatur, $\sigma_{e, i}$ - elektronische & ionische Leitfähigkeit,
 p_{O_2} - O₂-Partialdruck, (h)igh - Hochdruckseite, (l)ow - Niederdruckseite

Die treibende Kraft für den O₂-Transport ist demnach das logarithmische Verhältnis der O₂-Partialdrücke $\ln\{p_{O_2}(h)/p_{O_2}(l)\}$. Der O₂-Fluss steigt außerdem mit sinkender Membrandicke, jedoch kann der Austausch des O₂ an der Membranoberfläche geschwindigkeitsbestimmend werden. Daraus resultiert eine kritische Schichtdicke, bei deren Unterschreitung kein merklicher Anstieg des O₂-Flusses mehr erreicht wird. Dieser Effekt wird durch Gl. 1 ebenso wenig abgebildet wie die Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit (und damit des O₂-Flusses) mit der Temperatur (Arrhenius-Aktivierung).

Bild 2 a) zeigt experimentelle O₂-Flüsse verschiedener Materialien. Trotz identischer Messbedingungen liegen die Messwerte bei unterschiedlichen Triebkräften, da der durchtretende O₂ den O₂-Gehalt im Sweep- und Feedgas verändert und damit ebenso die wirkende Triebkraft. Die Messung selbst wirkt also auf den Transportprozess zurück. Für die Bewertung der O₂-Permeation werden am IKTS daher nur auf identi-

sche Triebkraft und Dicke (1 cm) normierte spezifische O₂-Permeabilitäten herangezogen, wie sie in Bild 2 b) zu sehen sind. Durch multilineare Regression werden daraus die Parameter einer modifizierten Wagner'schen Gleichung identifiziert und für die Modellierung der O₂-Permeation unterschiedlicher Membranmaterialien eingesetzt.

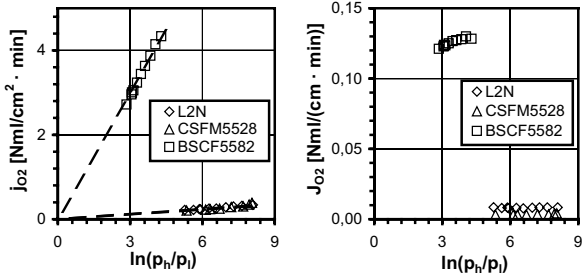


BILD 2: A) O₂-FLUSS UND B) SPEZIFISCHE O₂-PERMEABILITÄT IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TRIEBKRAFT, 900 °C, LUFT/N₂, L2N-LA₂NiO_{4+δ}, CSFM5582-CA_{0,5}SR_{0,5}FE_{0,2}MN_{0,8}O_{3+δ} UND BSCF5582-BA_{0,5}SR_{0,5}CO_{0,8}FE_{0,2}O_{3+δ}

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Triebkraft der O₂-Separation ist von den Prozessbedingungen abhängig. Im einfachen Fall der Erzeugung von Rein-O₂ kann man auf der Niederdruckseite den Absolutdruck des Sauerstoffs ansetzen, auf der Überdruckseite den O₂-Partialdruck der Luft. Für das Kraftwerk wird z. B. ein Kombiprozess (Druck-Vakuum-Betrieb) mit einem Luftdruck von 10 bar und einem Druck des Rein-O₂ von ca. 0,4 bar diskutiert [9]. Der Vergleich unterschiedlicher Materialien muss also bei der entsprechenden Triebkraft von $\ln(p_H/p_L) \approx 1,65$ erfolgen. Im Vergleich zu den Labormessungen in Bild 2 a) sinkt also der O₂-Fluss deutlich ab.

Für den Vergleich unterschiedlicher Materialien bei definierten Prozessbedingungen wurde am IKTS eine Materialdatenbank aufgebaut. Bild 3 zeigt den damit modellierten O₂-Fluss unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur für den obigen Kombiprozess. Offensichtlich zeigt bei Temperaturen unterhalb 800 °C SCN91 (SrCo_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ}) den höchsten O₂-Fluss, oberhalb hingegen BSCF5582. Ursache ist die etwas geringere Aktivierungsenergie des SCN91 von 0,60 eV gegenüber 0,85 eV beim BSCF5582.

Von den in Bild 3 gezeigten Materialien ist nur CSCFM5528 CO₂-stabil, es könnte also mit Rauchgas als Sweepgas (C in Bild 1) eingesetzt werden. Beim gleichen Feed-Druck von 10 bar Luft resultiert für die Anreicherung des CO₂ (1 bar) auf 20 Vol% O₂ mit $\ln(p_H/p_L) = 2,35$ eine deutlich höhere Triebkraft als für die

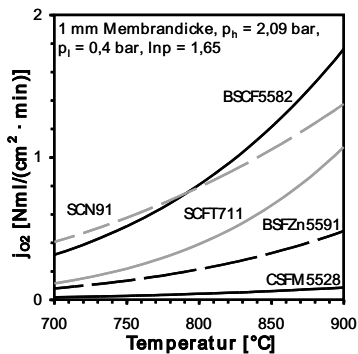


BILD 3: MODELLIERTER O₂-FLUSS IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR FÜR 10 BAR LUFT/0,4 BAR O₂, 1 MM DICKE

Erzeugung von Rein-O₂ im Druckbetrieb ($\ln(p_h/p_l) = 0,74$; 10 bar Luft/1 bar O₂). Der resultierende, um den Faktor 3,2 (2,35/0,74) höhere O₂-Fluss beim OxyCoal-Prozess [5] wird jedoch durch den typischerweise wesentlich geringeren O₂-Fluss CO₂-stabiler Materialien zunichte gemacht. Gegenwärtig werden deshalb erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung CO₂-stabiler Membranen mit hohem O₂-Fluss unternommen.

Für die Nutzung der verfügbaren, nicht CO₂-stabilen High-flux-Materialien bietet sich die Übertragung der Abgaswärme auf die Luft an. Für eine energieeffiziente Betriebsweise erscheint die Kompression der Gase kritischer als die erforderliche Prozesswärme, da Wärme bei industriellen Verbrennungsanlagen meist im Überschuss zur Verfügung steht bzw. mit effizienten Wärmetauschern zurückgewonnen werden kann. Die Kompressionsenergie muss hingegen meist durch elektrisch angetriebene Kompressoren oder Pumpen erzeugt werden, was zusätzliche Kosten verursacht oder beim Kraftwerk den Wirkungsgrad senkt.

Die Gewinnung von Rein-O₂ (Variante A in Bild 1) kann im Vakuumbetrieb (Hochdruck: 1 bar Luft; Niederdruck: <0,2 bar O₂), im Druckbetrieb (Hochdruck: >4,8 bar Luft; Niederdruck: 1 bar O₂) bzw. durch deren Kombination erfolgen. Dabei ist zu berücksichtigen dass nur ein Teil des O₂ durch die Membran abgetrennt werden kann, da ansonsten die Triebkraft gleich Null wird. Im Feedgas muss also nach dem Membrankontakt zumindest der gleiche O₂-Partialdruck herrschen wie auf der Niederdruckseite, so dass stets ein Luft-Überschuss erforderlich ist. Beim Vakuumbetrieb wird nur der durchtretende O₂ komprimiert, die Kompressionsenergie ist also unabhängig vom Luft-Überschuss. Im Druckbetrieb muss, bezogen auf den O₂-Fluss, mindestens die 5-fache Gasmenge (Luft : O₂ = 5 : 1) komprimiert werden, jeglicher Luftüberschuss kommt hierbei multiplikativ hinzu. Der Energiebedarf des Vakuumbetriebs liegt deshalb größtenteils unterhalb der kryogenen Luftzerlegung, während für einen effizienten Druckbetrieb die Kompressionsenergie zurück gewonnen werden muss [11]. Außerdem fungiert beim Vakuumbetrieb die Membran selbst als Druckbehälter, es ist nur eine gasdichte O₂-Abführung erforderlich. Der Druckbetrieb benötigt hingegen einen äußeren Druckbehälter sowie 3 Gaszu- bzw. -ableitungen.

Innerhalb der Helmholtz-Allianz Mem-Brain [6] sollte die Machbarkeit und technische Umsetzbarkeit der Hochtemperatur-O₂-Separation durch einen Demonstrator nachgewiesen werden. Aufgrund der oben genannten Vorteile [11] wurde das Gerät auf Vakuumbetrieb ausgelegt. Es enthält 19 Membranrohre aus BSCF5582, die mittels RAB-Verfahren (Reactive Air Brazing) einseitig verschlossen wurden. Aus dem Außendurchmesser von 10 mm und einer wirksamen Länge von ca. 35 cm resultieren ca. 0,2 m² Membranfläche. Damit erzeugt das transportable, elektrisch beheizte Gerät bei ca. 20 mbar Entnahmedruck ca. 170 Normliter Rein-O₂ pro Stunde. Mittlerweile hat das Gerät bei 20 Zyklen (Aufheizen/Betrieb/Abkühlen, 5 K/min) über 1500 Betriebsstunden Rein-O₂ erzeugt, ohne dass es im Betrieb zu Ausfällen kam [12]. Sporadische Schäden an den Membranrohren traten beim Transport auf, Rissbildungen nach Langzeitbetrieb können auf chemisch induzierte Spannungen [13] durch schnelle Lastwechsel zurückgeführt werden.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Trotz der eingeschränkten Stabilität der High-Flux-Materialien (gegenüber CO_2 und SO_2) ist bei vorhandenem Abwärmepotential die O_2 -Separation mit mischleitenden keramischen Membranen eine energieeffiziente Alternative zu konventionellen Verfahren der O_2 -Erzeugung. BSCF-Membranen zeigen bisher über 1500 h keine merklichen Alterungs- oder Degradationseffekte. Für den Einsatz an industriellen Pilotanlagen sollte bevorzugt der Vakuumbetrieb zum Einsatz kommen, wobei bei ausreichend Abwärme der Ersatz mechanischer Vakuumpumpen durch Dampfstrahlpumpen zu erwägen ist.

Danksagung

Ich danke Herrn M. Schulz für die Messung der O_2 -Permeation. Bei der Helmholtz-Gesellschaft (Helmholtz-Allianz Mem-Brain, HA-104) und dem BMWI (FKZ 0327803K) bedanke ich mich für die finanzielle Förderung.

Literatur

- [1] Hoffmann, G.W., Jeschar, R., Pötke, W.: Sauerstoffanreicherung der Brennluft an einem Stoßofen. Stahl und Eisen 105 (1985) 22, S. 158-164
- [2] Jeschar, R.; Specht, E.; Bittner, H.-G.: Brennstoff- und Kosteneinsparung durch Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft in Industrieöfen, Stahl und Eisen 108 (1988) 18, S. 835-840
- [3] CooreTec-Report, Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke. Bericht der COORETEC-Arbeitsgruppen, BMWI-Dokumentation Nr. 527, ISSN 0342-9288; <http://www.cooretec.de>
- [4] <http://www.adecos.de>
- [5] <http://www.oxycostal.de>
- [6] <http://www.membrain-allianz.de>
- [7] http://www.vattenfall.de/www/vf/vf_de/225583xberx/228407klima/228587co2-f/1441026diexp/index.jsp
- [8] S. Hellfritsch, M. Beckmann: Energetische Bewertung der CO_2 -Abscheidung aus Braunkohlekraftwerken mit Oxyfuel-Prozess, 40. Kraftwerkstechn. Koll., Dresden 14./15.10.2008.
- [9] M. Modigell: Oxyfuel combustion by means of high temperature membranes for oxygen separation, Vortrag 10. Jülicher Werkstoffsymp., Jülich 15./16.06.2009
- [10] I. Voigt, U. Pippardt, W. Burckhardt, R. Kriegel, M. Schulz, E. Sommer, W. Reuner, M. Kanis: High temperature oxygen separation with ceramic membranes. Proc. of 11. Aachener Membran Kolloquium, Aachen (2007), S. 133-144
- [11] R. Kriegel, W. Burckhardt, I. Voigt, M. Schulz, E. Sommer: Benefits of the vacuum process for oxygen production from air using $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, 10. Intern. Conf. Inorg. Membranes, 18-22.08.2008, Tokyo, Japan, Poster Session I-P8.pdf, ISBN 978-4904353-01-1
- [12] R. Kriegel: Portable demonstration unit for oxygen production using BSCF membrane tubes, AlChE, in preparation

M. Schulz: FEM-Simulation der Sauerstoffpermeation durch MIEC Membranen im Vakuumbetrieb und Vergleich mit experimentellen Daten, Vortrag DKG-Jahrestagung, 22.03.-24.03.2010, Hermsdorf

Hochleistungswerkstoffe für UV-Lampen zur Desinfektion und Härtung

S. Schiermeyer, K.-H. Meyer, T. Maaß

uv-technik Speziallampen GmbH, Gewerbegebiet Ost 1, 98704 Wümbach

Abstract

UV-Strahlung wird im Wellenlängenbereich von 100 bis 380 nm ausgesendet, wobei zwischen UV-A-Strahlung (315 bis 380nm), UV-B-Strahlung (280 bis 315nm) und UV-C-Strahlung (100 bis 280 nm) unterschieden wird. Die Nutzung dieser Strahlung für technische Anwendungen erfolgt mittels geeigneter UV-Lampen, wobei zur Härtung Wellenlängenbereiche oberhalb 280nm, zur Desinfektion der UVC-Bereich von 240 bis 280 nm und für Oxidationsprozesse VUV Wellenlängen bis unterhalb 200nm wirksam sind. Die zwei meist genutzten Lampentypen sind die Niederdruckentladungslampen und die Mitteldrucklampen. Die UV-Niederdruckentladungslampen haben ihren Hauptemissionsbereich bei einer Wellenlänge von 253,7 nm, können aber auch abhängig vom eingesetzten Quarzglas bei 184,9 nm emittieren. UV-Mitteldrucklampen emittieren ein kontinuierliches Spektrum zwischen 200 und 400 nm. Das wird erreicht durch spezielle Gasdrücke und Füllungen. Die Effizienz und Lebensdauer der Lampen ist zum großen Teil auch abhängig von den verwendeten Werkstoffen. Verschiedene werkstoffbezogene Herausforderungen an das Lampenkörpermaterial Quarzglas und dessen funktionale Beschichtungen zur Verhinderung der Quecksilberdiffusion in die Quarzglasrohrwand werden vorgestellt und diskutiert.

1 EINLEITUNG

Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts wurden die ersten Quecksilberdampflampen aus Quarzglas zur Desinfektion des Trinkwassers genutzt. Inzwischen gibt es ein breites Anwendungsfeld von UV-Strahlung emittierenden Gasentladungslampen. Die beiden meist genutzten Lampentypen, die Niederdruck- und die Mitteldruckentladungslampen, unterscheiden sich hauptsächlich:

- im Spektrum der emittierten Strahlung
- im Wirkungsgrad der Erzeugung von UV-Strahlung
- in der Leistung der erzeugten Strahlung

Aufgrund der Wirkspektren der emittierten Strahlung gibt es abhängig vom Lampentyp folgende Hauptanwendungsgebiete:

- Trink- und Abwasserdesinfektion
- Luftdesinfektion
- Oberflächendesinfektion
- Härtung von Kunststoffen, Farben und Lacken, Klebstoffen (Vernetzung)
- Unterstützung von chemischen Prozessen in der Chemie- und Pharmaindustrie

Die Funktions- und Wirkungsweisen dieser Speziallampen erfordern hinsichtlich der verwendeten Materialien besondere Eigenschaften bezüglich Transparenz im UV, Temperaturstabilität, UV-Strahlenbeständigkeit, elektrischer Eigenschaften etc..

2 UV-NIEDERDRUCKLAMPEN UND MATERIALIEN

Prinzipiell bestehen Gasentladungslampen aus einem mit Quecksilber und einem Startgas gefülltem Gefäß und Elektroden, die vakuumdicht eingequetscht sind. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen in der Geometrie des Entladungsgefäßes, dem Elektrodenaufbau und -durchführung, der Füllung und dem Sockel. Die hauptsächlich verwendeten Werkstoffe sind folgende Materialien:

- Entladungsgefäß - Quarzglas ($T_g=1100\text{ °C}$, $T_s=ca.2000\text{ °C}$, Transmission v. 180-380 nm, thermischer Ausdehnungskoeffizient $=0,5 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$)
- Elektroden- Wolfram ($T_s=3422\text{ °C}$, niedriger Dampfdruck)
- Einschmelzfolien – Molybdän ($T_s=2600\text{ °C}$)

Beispiele für verschiedene UV- Niederdruckstrahler sind in Bild 1 dargestellt.

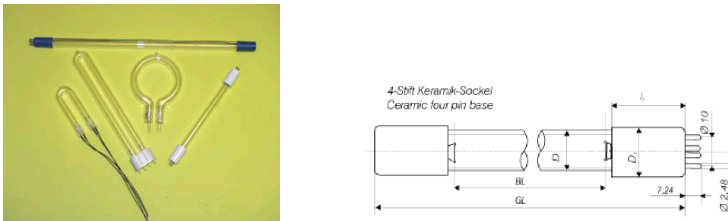


Bild 1: Beispiele von handelsüblichen UV-Niederdruckstrahlern

Im Inneren des Entladungsgefäßes befinden sich ein Edelgas bzw. auch deren Mischungen und Quecksilber. Die Edelgase stellen die Elektronentemperatur ein, ermöglichen das Verdampfen von Quecksilber und schützen die Elektroden vor Wolframabtrag. Die Elektroden sind gewöhnlich Doppel- oder Dreifachwendeln aus einigen μm dickem Wolframdraht. Zur Senkung der Austrittsarbeit der Elektronen sind die Wendeln mit einer Emittierpaste aus Bao, CaO, SrO und zusätzlichen Dotierungen versehen. Bild 2 gibt einen Überblick vom Aufbau Elektrode-System-Quetschung



Bild 2: Ausschnitt aus einer ND-Elektrode (links), Elektrode mit Molybdänfolie und W-Draht (Mitte) und in Quarzglas eingequetschtes System (rechts)

Die Vorteile von Quecksilber bestehen in seiner niedrigen Ionisierungs- und Anregungsenergie und seinem hohen Dampfdruck (0,8 Pa bei 313 K) bei niedriger Temperatur. Die hauptsächlichsten Emissionslinien liegen bei 253,7nm und 184,9 nm [1]. In Bild 2 ist das Spektrum eines Niederdruckstrahlers dargestellt.

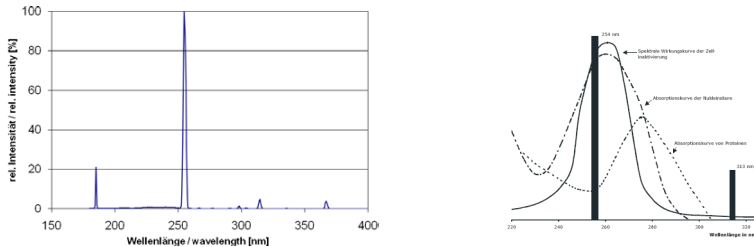


Bild 3: Spektrum eines UV-Niederdruckstrahlers mit S-, N-Quarz (links) und zum Vergleich eine Inaktivierungskurve (rechts)

Desinfektionsprozesse mit UV-Licht deaktivieren Bakterien, Viren und Parasiten auf effiziente Weise ohne schädliche Nebenprodukte. In der Inaktivierungskurve (Bild3 rechts) sind die Zusammenhänge zwischen dem Absorptionsmaximum der DNS/RNS bei 265 nm, verschiedenen photochemischen Reaktionen in Molekülen, Enzymen und Proteinen und der Strahlcharakteristik eines Niederdruckstrahlers dargestellt.

2.1 QUARZMATERIALIEN

Wie bereits erwähnt besteht das Material des Lampenkörpers im Allgemeinen aus Quarzglas. Aufgrund des Einsatzes als UV-Strahler bestehen folgende Hauptanforderungen an das Glasmaterial:

- hohe Transparenz im UV über große Zeiträume (>10000h)
- hohe mechanische Festigkeit (keine Risse oder Defektstellen)

Die UV-Transparenz kann z.B. über das Herstellungsverfahren, die verwendeten Rohstoffe und Zusätze eingestellt werden. Prinzipiell gibt es 4 Verfahren zur Quarzglasherstellung – die Elektrische Schmelze von Quarzsanden, das Plasmaschmelzverfahren aus Bergkristall bzw. synth. Rohstoffen, die Flammenhydrolyse aus SiCl_4 und das Schmelzen von hochreinen Quarzkristallen in einer Knallgasflamme (H_2/O_2). Das Herstellungsverfahren bestimmt die Endstruktur des Quarzglases, wie z.B. den OH-Gehalt und die Defektstellen und diese wiederum beeinflussen die Transparenz im UV und die Langzeitstabilität des Glases bei UV-Strahlenbelastung. Im Bild 4 ist die Transmission verschiedener Quarzgläser in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt.

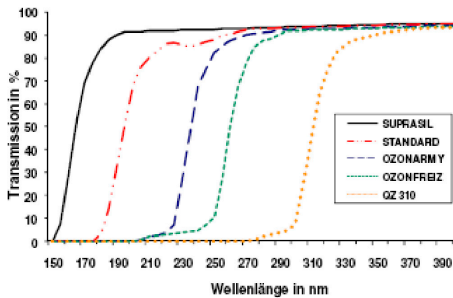


Bild 4: Transmission verschiedener Quarzgläser in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Vergleicht man die Transmissionskurven der verschiedenen Gläser in Bild 4 miteinander, so wird ersichtlich, dass je nach Anwendung für die Herstellung ozonbildender (Transparenz bei 185 nm) oder ozonfreier (keine Transparenz bei 185 nm) UV-Lampen das entsprechende Glas verwendet werden muss. Für ozonbildende Lampen mit einer hohen Transparenz bei 185nm wird synthetisch geschmolzener S-Quarz oder über die Plasmaschmelze hergestelltes PS-Quarz verwendet.

2.2 VERLÄNGERUNG DER LEBENSDAUER VON UV-NIEDERDRUCKKLAMPEN DURCH BESCHICHTUNG

Abhängig von der Strahlungseffizienz der UV-Niederdrucklampen neigen diese dazu, nach wenigen tausend Betriebsstunden durch ein sogenanntes Vergrauen der Quarzglaswand an Strahlungsintensität zu verlieren. Die Ursache ist das Eindiffundieren von Quecksilber in die Glaswand. Das vermindert zum einen die Transparenz des Glases im entsprechenden Wellenlängenbereich und zum anderen fehlt das Quecksilber für den Entladungsprozess. Durch eine funktionale Beschichtung der inneren Glasrohroberfläche, ist es möglich, diesen Prozess zu stoppen und die Lebensdauer der Lampen zu erhöhen. Die Hauptanforderungen an eine funktionale Beschichtung zur Verhinderung der Quecksilberdiffusion in die Quarzglaswand sind eine hohe Transparenz im UV, chemische und thermische Stabilität gegenüber dem Plasma in der Lampe und Dichtigkeit. Diese Anforderungen sind zum einen über die Chemie des Beschichtungsmaterials, aber auch die Technologie des Beschichtungsprozesses einstellbar.

2.3 ENTWICKLUNG EINES GEEIGNETEN FUNKTIONALEN SCHICHTSYSTEMS

Es wurden verschiedene Versuche mit über ein Tauchverfahren aufgebrachtene Sol-Gel-Systemen aus Yttriumoxid und Aluminiumoxid auf Quarzglas durchgeführt. Bild 5 zeigt REM-Aufnahmen des Substrates und beschichteter Proben.

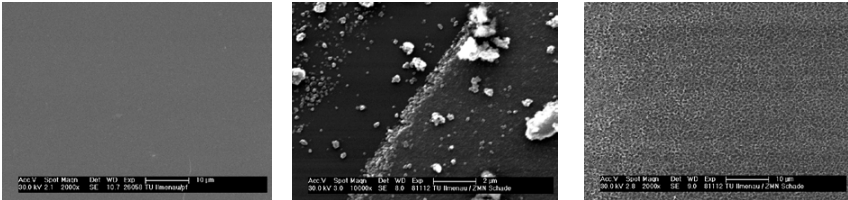


Bild 5: REM-Aufnahme einer Quarzglasoberfläche (links) mit Al_2O_3 beschichtet (mitte) und mit Y_2O_3 beschichtete (rechts)

Zur besseren Lokalisierung wurde die Al_2O_3 -Schicht eingeritzt. Die REM-Aufnahmen (Bild 5) zeigen eine gleichmäßige, unauffällige Oberfläche des Substrates (links). Abgesehen von den Krümeln, verursacht durch das Ritzen, sieht die Aluminiumschicht visuell gleichmäßig und dicht aus. Im Vergleich dazu hat die Yttriumoxidschicht einen sehr porösen Habitus. Lebensdauererests an beschichteten Niederdrucklampen zeigten bei den mit Yttrium beschichteten Lampen keine Wirkung, was auf die hohe Porosität der Schicht zurückzuführen ist. In Bild 6 ist die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Zeit an mit verschiedenen Aluminiumoxidschichten versehener Lampen dargestellt.

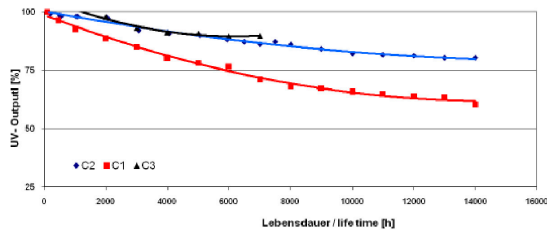


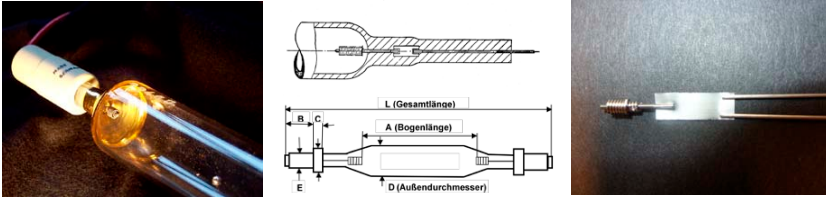
Bild 6: Lebensdauerkurven mit unterschiedlichen Aluminiumoxidschichten versehener UV-Niederdrucklampen

Während das UVC -Output von unbeschichteten Lampen nach ca. 8000h auf ca. 50 Prozent zurückgeht, konnte im Vergleich dazu mit den verschiedenen, verbesserten Schichtsystemen C1 bis C3 ein UVC-Output von noch ca. 70 bis 87% nach 8000 h erreicht werden. Die Schicht C3 wird favorisiert und eingesetzt.

2.4 UV-MITTELDRUCKLAMPEN

Die UV-Mitteldruckstrahler unterscheiden sich im Vergleich zu Niederdruckstrahlern in ihrem breitem UV-Spektrum zwischen 185 und 400 nm.

Bild 7 zeigt einige Besonderheiten eines Mitteldruckstrahlers, wie den kompakten Stiftelektrodenaufbau (rechts) und eine Handeinschmelzung (obere Skizze Mitte).



7: Aufbau eines Mitteldruckstrahlers (links und Mitte) und entsprechendes Elektrodensystem (rechts)

Durch einen hohen elektrischen Leistungseintrag von ca. 1 bis 20 KW erhöht sich der Quecksilberdampfdruck in der Lampe und es kommt zu einer Änderung des Spektrums. Bild 7 zeigt das Spektrum eines UV-Mitteldruckstrahlers.

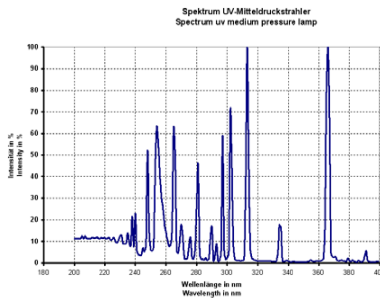


Bild 7: Spektrum eines UV-Mitteldruckstrahlers

Dadurch erweitern sich die spezifischen Einsatzgebiete solcher UV-Mitteldrucklampen. Ein herausragender Vorteil der dieser Lampen besteht in der hohen spezifischen UVC-Leistung von ca. 80 bis 240 W/cm gegenüber den UV-Niederdrucklampen mit ca. 1bis 2 W/cm. Diese hohen UVC-Leistungen stellen eine große Herausforderung an die verwendeten Materialien bezüglich Temperaturstabilität (Wandtemperaturen bis 950°C) und UVC-Strahlenstabilität dar.

3 ERGEBNISSE UND ZUSAMMENFASSUNG

Die Nutzung der UV-Strahlung, erzeugt mittels verschiedener UV-Lampen, ist eine effektive Methode zur Desinfektion und Modifizierung unterschiedlicher organischer und anorganischer Substanzen. Bei der Auswahl der Materialien zur Herstellung dieser UV-Lampen sind die physikalischen und chemischen Anforderungen bezüglich Transparenz, UV-Strahlenresistenz, Temperaturstabilität, Thermischer Dehnung streng zu beachten. Durch Funktionalisierung der Innenoberfläche des Lampenkörpermateriails kann die Lebensdauer der Lampen merklich erhöht werden.

Literatur

[1] J.R. Coaton, A.M. Marsden. Lamps and Lighting, Fourth Edition, 1997, ISBN:0470235896 (Wiley)

Nanostrukturierte Materialien in Mikrosystemen: Silicium-Gras als Werkstoff

M. Hoffmann

Technische Universität Ilmenau, IMN MacroNano®, Fachgebiet Mikromechanische Systeme,
Max-Planck-Ring 12, 98693 Ilmenau

Abstract

Die Nutzung von nanostrukturierten Werkstoffen bietet neue Chancen für neue Mikrosysteme durch Nutzung von Nanoeffekten. Am Beispiel des Si-Grases, das in einem selbstmaskierenden Prozess durch Ätzen erzeugt wird, werden exemplarisch einige Applikationen aufgezeigt.

1 NANOSTRUKTUREN ALS WERKSTOFF

In den letzten Jahren wurden zahlreiche neue Verfahren zur Erzeugung von Nanostrukturen auf Oberflächen entwickelt und deren Eigenschaften intensiv untersucht. Spätestens die Diskussion des Lotuseffekts hat dieses Thema auch einer breiten Öffentlichkeit bekannt gemacht. Besonders aber in Kombination mit Mikrosystemen bieten Nanostrukturen neue Perspektiven, da sie völlig neue Eigenschaften einbringen, wenn sie als funktionaler Bestandteil eingebracht werden.

Nanostrukturen können sowohl geordnet, z. B. als Gitter für wellenlängenselektive optische Elemente, als auch durch selbstorganisierende Prozesse wie die „Mottenaugenstrukturen“ als Entspiegelung optischer Oberflächen erzeugt werden. Doch beschränken sich die möglichen Einsatzgebiete bei weitem nicht auf die Optischen Technologien. Auch die Mikrofluidik, die Bio-Mikrosystemtechnik, die Aufbau- und Verbindungstechnik sowie die Mikrosensorik profitieren vom Einsatz der Nanostrukturen.

In den folgenden Abschnitten wird exemplarisch am Beispiel des nanostrukturierten Silicium-Grases (auch bekannt als 'Black Silicon' bzw. 'Black Si') die Vielzahl möglicher Anwendungen präsentiert, aber es soll auch aufgezeigt werden, welche Herausforderungen bis zu einer kommerziellen Nutzung als hoch spezialisierter Werkstoff hierbei noch zu lösen sind. Die Fragestellungen reichen von der Grundlagenuntersuchung bis zur Geräteentwicklung und Qualitätskontrolle.

2 NANOSTRUKTURIERTES SILICIUM IN MIKROSYSTEMEN

Silicium lässt sich durch selbstmaskierende Ätzprozesse mit einer sehr dichten Nadelstruktur versehen, ohne dass dazu lithografische Prozesse benötigt werden. Die einkristalline Struktur des Siliciums bleibt in den Nadeln erhalten. Erste Untersuchungen zu diesem Thema wurden bereits in den 80er-Jahren unternommen und sind in einer ganzen Serie von Veröffentlichungen dokumentiert [i, ii, iii], allerdings immer unter dem Aspekt, die Bildung von Nadeln (auch als Black Si bezeichnet, da der Wa-

fer durch die Nadeln tief schwarz erscheint) zu vermeiden bzw. die Bildung zu nutzen, um besonders anisotrope (nadelfreie) Tiefätzprozesse zu optimieren. Ähnliche Nadeln können auch im Si-Tiefätzprozess, auch als Bosch-Prozess bekannt, beobachtet werden. Im IMN MacroNano® gilt das besondere Interesse seit einigen Jahren der gezielten Herstellung und Nutzung von Si-Nanostrukturen. Einige Beispiele seien im Folgenden vorgestellt. Hier nicht weiter dargestellt werden soll die Nutzung von „Black Si“ als Absorber in Solarzellen, einer der heute am weitesten verbreiteten Nutzungen von nanostrukturiertem Silicium.

2.1 ANWENDUNG IN DER MIKROFLUIDIK / MIKROREAKTIONSTECHNIK

Zahlreiche chemische Reaktionen werden durch den Einsatz von Katalysatoren erheblich beschleunigt bzw. erst ermöglicht. In der Regel hat die Intensität der Wechselwirkung von Katalysator und Reaktanden einen großen Einfluss auf die Ausbeute. Darüber hinaus muss bei vielen Reaktionen Energie zu- oder abgeführt werden. Dies ist in Mikroreaktionssystemen sehr viel einfacher zu realisieren.

Mikroreaktoren werden nochmals effizienter, wenn die Oberflächen durch Nanostrukturen modifiziert werden können. Diese sorgen für eine extreme Vergrößerung der Oberfläche als Katalysatorträger, eine bessere Durchmischung der Strömung, um einen laminaren Fluss zu verhindern und somit für eine effiziente Umsetzung von Reaktionen mit hoher Ausbeute. Gleichzeitig kann die für die Reaktion benötigte Energie leichter zu- oder abgeführt werden. Das folgende Bild zeigt einen Mikroreaktor mit nanostrukturierten fluidischen Kanälen und einer platinbeschichteten Reaktionskammer (dunkle Fläche). Für die Beispielreaktion von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser konnte eine Ausbeute von 100% erreicht werden [iv].

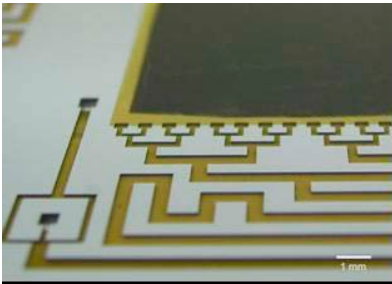


Bild 1 Mikroreaktionssystem mit Platin-Katalysator

2.2 Bio-MEMS

In Bio-Mikrosystemen ergeben sich völlig neue Anwendungen durch die Herausforderung, die in Organen die Zellen umgebende Extrazelluläre Matrix nachzubilden. Zellen, die ohne diese Matrix z. B. frei in fluidischen Bioreaktoren kultiviert werden, verlieren teilweise ihre spezifischen Eigenschaften.

Nanostrukturen können hier für viele unterschiedliche Zwecke eingesetzt werden: sie können das Adhieren von Zellen unterbinden, aber auch stark fördern. Darüber hinaus erlauben Nanostrukturen einen allseitigen Austausch der Stoffwechselprodukte bei gleichzeitiger Adhäsion auf einem festen Träger. Idealerweise ist dieser Träger eine dreidimensionale Nanostruktur.

Parallel dazu können die Nanostrukturen für eine bio- bzw. zellkompatible Aufbau- und Verbindungstechnik eingesetzt werden. Der Verzicht auf Hilfs- bzw. Klebstoffe

sowie eine modulare Bauweise erleichtern den Einsatz im Labor und Klinikalltag wesentlich.

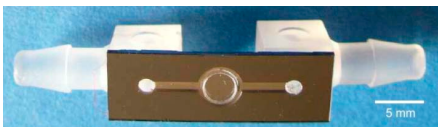
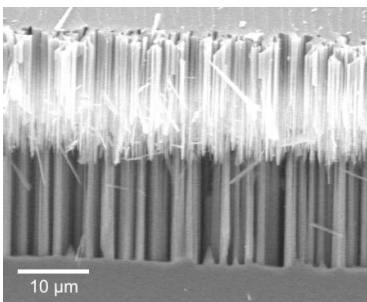


Bild 2 zeigt ein Bio-Mikrosystem mit integrierten Polymer-Verbindern und einer Beobachtungskammer zur Zellkultivierung und Manipulation [v].

Bild 2 Bio-Mikrosystem zur Zellkultivierung, mit Si-Gras in Kulturkammer (Chipmitte) und Fluidkonnektoren

2.3 AUFBAU- UND VERBINDUNGSTECHNIK: KLETTVERSCHLUSS UND VERBUND-MATERIALIEN

Weitere Möglichkeiten eröffnen sich durch die Mikro-Nano-Integration in der Aufbau- und Verbindungstechnik. Hier ersetzen Nanostrukturen klassische Materialsysteme



wie Klebstoffe oder Lote.

Besonders die präzise Ausrichtung und Fixierung von Si-Bauteilen aufeinander ist in der 3D-Integration eine Herausforderung, die oft nur mit viel Aufwand gelöst werden kann. Hier kann ein Klettverschluss helfen, der zunächst eine Ausrichtung erlaubt, nach dem Fügen die Bauteile aber exakt fixiert [iv]. Zu Details wird auf ein anderes Paper in diesem Tagungsband verwiesen [vi].

Bild 3 REM Aufnahme des Klettverschlusses (Interface)

Si-Nadeln bilden auch eine exzellente Basis für die Verbindung von Silicium mit polymeren Materialien. Beispielhaft seien hier Verbindungen von Kunststoffschläuchen mit Si-Bauteilen genannt. Wird der Si-Chip mit geätzten Nadeln rund um einen Fluidkanal erwärmt und dann ein thermoplastischer Kunststoff-Schlauch oder -Verbinder aufgesetzt, so umfließt das aufschmelzende Polymer die Nadeln, beim Abkühlen schrumpft es dauerhaft und dicht auf die Nadeln. Das Ergebnis ist eine dichte, klebstofffreie Verbindung von Schlauch und Fluidikchip. Statt einen Schlauch direkt aufzubringen kann auch ein Standard-Konnektor verwendet werden, so dass ein Schlauchwechsel leicht möglich ist (siehe auch Bild 2).

Wesentliche Vorteile dieser auf nanostrukturiertem Silicium basierenden Verbindungstechnik sind die minimale Größe der Verbindung und das geringe Totvolumen sowie die Abwesenheit von Klebstoffen oder Dichtmaterialien, die mit der Fluidchemie oder den biologischen Systemen ebenfalls kompatibel sein müssten.

Besonders interessant ist die Verbindung von Multilumen-Schläuchen mit Fluidik-Bauteilen [vii]. Durch die verdrehsichere Verbindung über die Nadeln ist eine zuverlässige Verbindung aller Segmente sichergestellt; untereinander sind die Kanäle abgedichtet (Bild 4). Mit konventionellen Konnektoren wären hier sehr aufwändige Montage- und Anschlussysteme notwendig

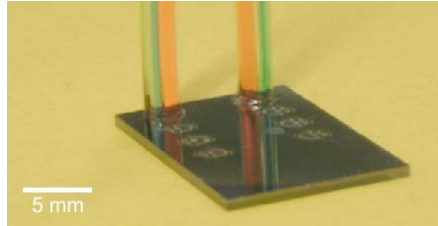


Bild 4 Silizium-Chip mit zwei kontaktierten Drei-Lumen-Schläuchen; die Fluide der einzelnen Segmente sind unterschiedlich eingefärbt

Die Si-Keramikverbindung [viii] ist eine konsequente Weiterentwicklung der Si-Polymer-Verbindung. Die Grünlinge von LTCC (Low-Temperature Co-fired Ceramics) sind im Prinzip stark gefüllte Polymere, die erst durch Ausbrennen des Polymers und anschließendes Sintern in eine Keramik überführt werden. Wenn es also gelingt, eine mit keramischen Pulvern stark gefüllte Kunststoffolie auf die Nanostrukturen des Siliciums aufzulaminieren, so ist es möglich, im folgenden Sinterschritt einen Si-Keramik-Verbund herzustellen (SiCer-Substrate).

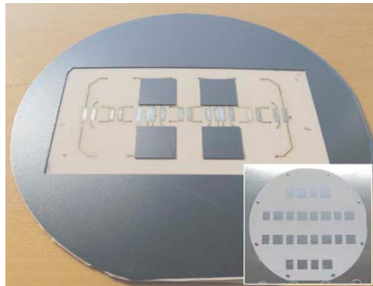


Bild 5 Silizium-Keramik-Verbundsubstrat (100 mm-Wafer) mit Metallisierung am Bond-Interface, freigelegt durch DRIE; kl. Bild: kurz vor Abschluss der Si-Ätzung

Wesentliche Voraussetzung ist aber, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient der LTCC-Keramik an Silicium angepasst werden kann. Dies ist inzwischen auf Basis eines bondbaren LTCC-Materials gelungen (Bild 5). Durch eine Optimierung der Nanostrukturierung des Siliciums und der Füllstoffe der Grünfolien können hybride Substrate erzeugt werden. Die Festigkeit des Verbundes übertrifft gebondete Substrate um ein Vielfaches. Nicht verloren gehen dabei die Vorzüge von LTCC (mehrlagige Verdrahtung, Abschirmung, Integration fluidischer Kanäle und Durchbrüche) und Silicium (einkristallines Substrat).

3 DER WEG ZUR KOMMERZIALISIERUNG

So sehr auch die Si-basierten Nanostrukturen zu neuen Applikationen anregen, ist es doch notwendig, den Bildungsprozess mittels Selbstmaskierung im Detail zu verstehen, um ihn kontrolliert beeinflussen zu können.

Für RIE Prozesse wurde dies bereits in verschiedenen Publikationen untersucht [ix, x]. Die Bildung von Si-Gras in zyklischen, reaktiven Tiefenätzprozessen (DRIE) in Silicium wurde in [xi, xii] beschrieben. Hier steht jedoch stets die Vermeidung und nicht eine gezielte Erzeugung der Strukturen im Mittelpunkt, weshalb nicht auf die erzeuGBaren Geometrien des Si-Grases eingegangen wird.

Um die Bildung gezielt zu steuern, ist ein deutlich umfassenderes Verständnis notwendig. Parameter, die variiert werden müssen, sind Nadeldichte, Form der Nadeln, Oberflächenpassivierung sowie Länge und Durchmesser der Einzelnadeln. Erste Untersuchungen hierzu werden in [xiii] und [xiv] durchgeführt, wobei es gelang über eine Variation der Prozessparameter geometrische Eigenschaften wie Nadeldichte, Länge oder Form der Strukturen zu verändern.

Zurzeit werden im IMN MacroNano® umfangreiche Forschungsprojekte zu Grundlagenuntersuchungen an den verschiedenen Phasen der Selbstmaskierung und des Ätzvorgangs, der Plasmachemie sowie der chemischen Zusammensetzung der Maskierung vorbereitet. Erste Analysen zeigen, dass sich viele der bisher veröffentlichten Ergebnisse durchaus in Einklang bringen lassen, da sie jeweils auf unterschiedliche Phasen der Nadelbildung abheben und an der jeweiligen Stelle eine Vermeidungsstrategie etablieren.

4 AUSBLICK

Die Nanostrukturierung altbekannter Werkstoffe bietet ein ungeheuer großes Potenzial, um neue Eigenschaften von Materialien und Oberflächen für Anwendungen maßzuschneidern. Neben den Volumen- oder Oberflächeneigenschaften der Materialien kommt nun die dritte Dimension, die Feinstruktur, hinzu. Die Dominanz von Oberflächen über das Volumen verstärkt die vorhandenen Effekte und erlaubt die kompakte Realisierung von Systemen. Hierzu ist es aber notwendig, auch geeignete Verfahren zur Erzeugung definierter nanostrukturierter Werkstoffe zu entwickeln und den Fertigungsprozess zu kontrollieren. Hier erwachsen Herausforderungen, die noch intensiver Forschungsanstrengungen bedürfen. Es macht einen Unterschied, ein nanostrukturiertes Material auf kleinstem Raum für ein einzelnes Experiment im Labor zu erzeugen oder ganze Wafer flächig oder gezielt lokalisiert mit tausenden kleiner Bereiche zu versehen und diese auch noch qualitativ zu kontrollieren. Diese Anstrengungen lohnen sich aber, wenn allein die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten in der Mikrofluidik – von der Katalyse bis zur Hydrophobierung – in Betracht gezogen werden.

5 DANKSAGUNG

Themen der Mikro-Nano-Integration bilden einen der technologischen Schwerpunkte im IMN MacroNano® der TU Ilmenau. Die hier beispielhaft aufgeführten Forschungsarbeiten zur Herstellung und Nutzung von nanostrukturiertem Silicium wurden im Wesentlichen von Michael Fischer, Mike Stubenrauch, Christoph Kremin, Heike Bartsch de Torres und Sebastian Stoebenau durchgeführt. Ihnen sowie allen weiteren Beteiligten sei für ihr Engagement gedankt. Teilprojekte wurden und werden vom Thüringer

Kultusministerium und vom BMBF gefördert. Auch ihnen und den jeweiligen Projektträgern gilt unser Dank.

Literatur

-
- [i] Gottlieb S. et al, Surface and Interface Analysis 8, 1986, 243-246
 - [ii] Oehrlein G S, J. Vac. Sci. Technol. B 8(6), 1990, 1199-1211
 - [iii] Besser R S and Shin W C J. Vac. Sci. Technol. B 21(2), 2003, 912-915
 - [iv] Stubenrauch, M.; Fischer, M.; Kremin, C.; Stoebenau, S.; Albrecht, A.; Nagel, O.: Black silicon - new functionalities in microsystems, In: Journal of Micromechanics and Microengineering 16/6, 2006, 82-87
 - [v] Stubenrauch, M.; Fröber, U.; Voges, D.; Schilling, C.; Hoffmann, M.; Witte, H.: A modular BioMEMS platform for new procedures and experiments in tissue engineering, Journal of Micromechanics and Microengineering 19 (2009)
 - [vi] Hoffmann M., Wystup C., „Der Nanoklettverschluss als Verbindungselement in der Nanopositionier- und Nanomesstechnik“ in diesem Tagungsband
 - [vii] Stubenrauch, M.; Fröber, U.; Fischer, M.; Kremin, C.; Witte, H.; Hoffmann, M.: Klebe- und klemmfreies Anschlusskonzept für mikrofluidische Systeme mittels nanostrukturierter Oberflächen, In: GMM-Fachbericht Mikro-Nano-Integration / Beiträge des 1. GMM-Workshops, Seeheim, 12.-13. März 2009
 - [viii] Fischer, M.; Bartsch de Torres, H.; Pawlowski, B; Gade, R; Barth, S; Hoffmann, M.; Müller, J.: Silicon on Ceramics - A New Concept for Micro-Nano-Integration on Wafer Level, NSTI-Nanotech, Boston, June 1-5, 2008, www.nsti.org, Vol. 3
 - [ix] Gharghi M., Sivoththaman S J., Vac. Sci. Technol.A 24(3), 2006, S723-7
 - [x] Elamrani A. et al; Int. J. of Plasma Science and Engineering 2008 ID371812
 - [xi] Dixit P., Miao J., J. of Physics 2006; Conference Series 34 577-282
 - [xii] Dixit P. Miao J., J. of the Electrochemical Soc. 153(8), 2006, G771-G777
 - [xiii] Kremin C. et al, Proc. 19th MicroMechanics Europe Aachen Germany, 2008, 335-338
 - [xiv] Amirov I. I. und Alov N.V., High Energy Chemistry 42(2), 2008 ,132-136

Mikrofluidik Plattform Thüringen „Segmented-Flow“ Innovation für Nanomaterialien und Biotechnologie

J.M. Köhler¹, G.Gastrock², J. Metze², T. Henkel³, A. Groß¹

¹ Technische Universität Ilmenau, Institut für Mikro und Nanotechnologie, Weimarerstr. 32, 98693 Ilmenau

² Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V, Rosenhof, 37308 Heilbad Heiligenstad.

³ Institut für Photonische Technologien, Albert-Einstein-Straße 9, 07745 Jena.

Abstract

Das Netzwerk Mikrofluidik Plattform Thüringen stellt seine Partner und Aktivitäten vor. Die Digitale Mikrofluidik bildet eine Plattformtechnologie deren Möglichkeiten einen weiten Anwendungsbe- reich ermöglichen. Von der Synthese von metallischen^[1] und nichtmetallischen Nanopartikeln^[2] über die Kultivierung von Mikroorganismen^[3] und Zellen^[4] bis hin zum toxikologischen screening^[5] konnten die Vorteile des Verfahrens bereits demonstriert werden. Im Rahmen des Netzwerks wird das Verfahren z.Z. bezüglich seiner Eignung für unterschiedliche biotechnische Prozesse untersucht und entwickelt. Als technologische Entwicklungsplattform sind im Netzwerk mit der TU-Ilmenau und dem IPHT-Jena sowohl mikrosystemtechnisches als auch optisches Kompeten- zen mit dem Know-How zu technischen Systeme für die Lebenswissenschaften des iba- Heiligenstadt vorhanden. Die biotechnologischen Erfahrungen des Hanns Knöll Institutes Jena runden hier das Spektrum in Richtung der Naturstoff-Forschung und Infektionsbiologie ab. Der Anwendungsbereich der mikrosegmentierten Flüsse reicht weit über die Biotechnologie und diag- nostische Anwendungen hinaus. Die Technologie besitzt insbesondere für Hochdurchsatzexperimente in der molekularen Synthese und für die kombinatorische Synthese von Nanomaterialien^[6] ein hohes Potential.

Literatur

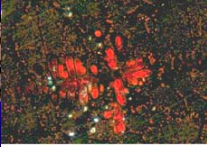
- [1] J. Wagner, T. R. Tshikhudo and J. M. Köhler, "Microfluidic generation of metal nanoparticles by borohydride reduction", Chemical Engineering Journal, 2008, 135, (1), 104 – 109.
- [2] S. Li, P.M. Günther, J.M. Köhler: "Micro segmented-flow technique for continuous synthesis of different kinds of ZnO nanoparticles in aqueous and DMSO solution", J. Chem Engr. Japan 42 (2009), 338-345.
- [3] A. Funfak, A. Brösing, M. Brand and J. M. Köhler, "Micro fluid segment technique for screening and development studies on Danio rerio embryos", Lab Chip, 2007, 7, 1132 – 1138.
- [4] A. Funfak, J. Cao, O.S. Wolfbeis, K. Martin and J.M. Köhler: "Monitoring cell cultivation in microfluidic segments by optical pH sensing with a micro flow-through fluorometer using dye-doped polymer particles", Microchim. Acta 164 (2009), 279-286.
- [5] A. Funfak, R. Hartung, J. Cao, K. Martin, K.-H. Wiesmüller, O. S. Wolfbeis and J. M. Köhler, "Highly resolved dose-response functions for drug-modulated bacteria cultivation obtained by fluorometric and photometric flow-through sensing in microsegmented flow", Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, accepted 13 July 2009.
- [6] Groß, G. A.; Hamann, C.; Günther, P. M.; Köhler, J. M., "Formation of Polymer and Nanoparticle Doped Polymer Minirods by Use of the Microsegmented Flow Principle.", Chemical Engineering & Technology, 2007, 30, (3), 341 – 346.



Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften Ilmenau

Ist eine Außenstelle der MFPA Weimar am Institut für Werkstofftechnik der TU Ilmenau und bietet umfassende Dienstleistungen im Bereich der Materialprüfung und Materialanalytik, ausgenommen Prüftätigkeiten im Fachgebiet Bauwesen, an. Die Leistungen umfassen vor allem folgende Arbeitsgebiete

- Charakterisierung von Schichten und Oberflächen
- Charakterisierung von Metallen, Halbleitern, nichtmetallischen anorganischen und organischen Werkstoffen
- Werkstoffe der Elektrotechnik/Elektronik
- Werkstoffe der Mikro- und Nanotechnik
- Zerörungsfreie Werkstoffprüfung und –analytik
- Schadensanalyse



Amliche Prüfstelle, akkreditiert nach DIN EN ISO/IEC 17025

Schicht- und Oberflächentechnik

- Schichtdicke
- Schichthärte (HM, HV)
- Haltfestigkeit
- chemische Zusammensetzung
- Struktur und Textur
- elektrische und magnetische Schichteigenschaften
- Oberflächenmorphologie usw.

Physikalisch-chemische Analytik

- Elektronenstrahlmikroanalyse (EDX/WDX)
- Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD)
- Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
- Röntgendiffraktometrie (XRD)
- Augerelektrovenspektroskopie (AES)
- Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) usw.

Mikroskopie

- Auflichtmikroskopie (Hell- und Dunkelfeld, DIK usw.)
- analytische Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
- Rastersondenmikroskopie (AFM, RTM)
- Metallographische Präparationstechniken

Mechanisch-technologische Prüfverfahren

- Festigkeitsprüfung (auch bei erhöhten Temperaturen)
- Härteprüfung (Binnelli-, Vickers-, Martensstärke)

Zerstörungsfreie Prüfverfahren

- Ultraschallprüfung
- Durchstrahlungsprüfung mit Röntgenstrahlen
- Eigenspannungsmessungen

Neben den Prüfleistungen werden eine Kundenberatung in Fragen des Materialeinsatzes, der Materialprüfung und –analytik sowie Forschungsleistungen auf den oben genannten Arbeitsgebieten angeboten.

Forschungsthemen

- Entwicklung von Verfahren zur Charakterisierung dünner Schichten
- Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der funktionaler Schichten
- Entwicklung von Werkstoffen für EMV-Anwendungen

Materialforschungs- und -prüfanstalt Weimar
Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften
an der TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik

Gustav-Kirchhoff-Str. 5 Postfach 10 05 65
98693 Ilmenau 98684 Ilmenau

Telefon +49 3677 69 3133
Telefax +49 3677 69 3133
Funktelefon +49 175 7243556

Persönliche Ansprechpartner:

Betriebsleiter des Prüfzentrums

Dr. rer. nat. Gerd Teichert

E-Mail: gerd.teichert@tu-ilmenau.de

Beauftragter Qualitätsmanagement

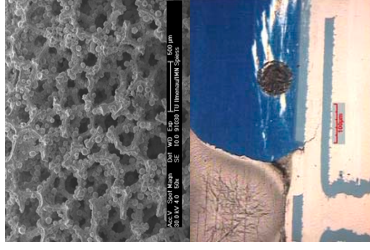
Prof. Dr.-Ing. habil. Lothar Spiess

E-Mail: lothar.spies@tu-ilmenau.de

Wissenschaftlicher Leiter

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Schaaf

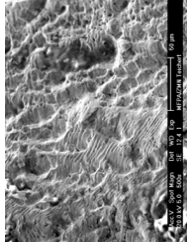
E-Mail: peter.schaaf@tu-ilmenau.de



Anfahrt Ilmenau:
(http://www.mfpa.de/anfahrt/anfahrtskizze_ilmenau.html)



Internetadresse: www.mfpa.de



Ein alternatives Herstellungsverfahren für dotierte Kieselgläser zur Realisierung neuartiger Faserlaser

St. Grimm¹, V. Reichel¹ und K. Schuster¹

¹Institut für Photonische Technologien 1, Albert-Einsteinstraße 9, 07745 Jena

Abstract

Faserlaser mit mittlerer Strahlqualität besitzen ein hohes Potential für Materialbearbeitungstechniken wie beispielsweise Schweißen, Schneiden Löten und Härten. Insbesondere in der Automobilindustrie führt die Durchsetzung dieser Techniken zur Effizienzsteigerung durch Zeit- und Materialersparnis. Innerhalb Thüringens gibt es umfangreiche Anstrengungen seitens mehrerer Forschungseinrichtungen (z.B. IPHT e. V. Jena, FSU Institut für Angewandte Physik, Fraunhofer IOF) und Industrievertretern (J-Fiber, Jenoptik, JT Optical Engine GmbH) zur Etablierung dieser Technologien. Materialbasis für das Kernstück der verschiedenen Faserlasertypen sind Laserfasern auf der Basis Aluminium/Ytterbium-dotierter Kieselgläser. Fasern aus dotierten Kieselgläsern besitzen den Vorteil einer hohen mechanischen und thermischen Stabilität sowie einer hohen Zerstörschwelle, welche bei Laserleistungen bis in den Multikilowattbereich notwendig sind. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, sind verschiedene Laserkonzepte entwickelt worden wie seitengepumpte Faserlaser, LMA (Large Mode Area) Faserlaser, Rod-Type-Faserlaser oder Faserlaser mit multistrukturierten Kernen. Etablierte Herstellungsverfahren für optische Fasern sowohl für Standard- und Spezialanwendungen beruhen auf Gasphasenprozessen wie MCVD und OVD. Bezüglich der notwendigen Materialmengen und Materialhomogenitäten stoßen diese Verfahren jedoch an ihre technologischen Grenzen. In diesem Beitrag soll ein neues Verfahren zur Herstellung von hochreinen dotierten Kieselgläsern vorgestellt werden. Bei diesem Prozess wird durch eine reaktive Umsetzung der Dotierelemente in einer Suspension aus SiO₂-Nanopartikeln ein Granulat hergestellt, welches dann über geeignete Formgebungs- und Reinigungsverfahren zu kompaktem Quarzglas tiegfelfrei gesintert wird (REPUSIL-Verfahren). Dieses Material wird dann in Form von Stäben als Kernmaterial für die Laserfasern verwendet. Es werden die verschiedenen Faserlasertypen, welche auf der Basis dieses Materials realisiert worden sind, beschrieben. Diese Arbeiten wurden sowohl durch das Thüringer Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur aber auch durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung und direkte Industriekontakte unterstützt.

1 EINLEITUNG

Die Verfügbarkeit geeigneter Materialien zur Herstellung von Laserfasern ist die Voraussetzung für den industriellen Einsatz von Hochleistungsfaserlasern in den verschiedensten Anwendungsfeldern. Fasern auf der Basis von dotierten Kieselgläsern spielen dabei eine herausragende Rolle aufgrund ihrer hohen Zerstörschwelle, ihrer hohen mechanischen Festigkeit und der Möglichkeit sie in extrem reiner Form in Bezug auf transmissionsmindernde Verunreinigungen wie beispielsweise die 3d-Elemente herzustellen. Der Einsatz von faserförmigen Lichtwellenleitern hat sich seit Jahrzehnten nicht nur zur Nachrichtenübertragung bewährt. Inzwischen gibt es eine große Zahl von Anwendungsfeldern wie Sensorik, Medizintechnik, Spektrometrie,

Analytik und viele andere Einsatzbereiche, welche ohne die Verwendung von geeigneten Fasern zur Übertragung von speziellen Signalen bzw. von hohen Energien in ihrer Leistungsfähigkeit stark eingeschränkt werden. Eine besonders herausragende Entwicklung stellen die Laserfasern für Hochleistungsfaserlaser dar. Faserlaser besitzen gegenüber konventionellen Lasersystemen einige grundsätzliche Vorteile:

- bessere Strahlqualität
- hohe Leistungen und hohe Effizienz bei geringer Masse
- modularere und kompakter Aufbau.

Neben den oben genannten Eigenschaften müssen diese Fasern mit speziellen (z.B. Nd, Yb, Er) Elementen dotiert werden, um einerseits über geeignete Fluoreszenzeigenschaften zu. Zum anderen dürfen sie bei hohen Leistungen keine Degradationseffekte oder Strahlformveränderungen aufweisen. Dafür sind in den letzten Jahren eine Reihe unterschiedlicher Konzepte sowohl zur Zusammensetzung als auch zur Fasergeometrie entwickelt worden. Ein Konzept besteht darin, die Leistungsdichte auf eine möglichst große Fläche zu verteilen, ohne dabei die Vorteile des Faserlasers zu verlieren. Dafür gibt es unterschiedliche Realisierungsvarianten, von denen drei mit den neuen Materialien getestet worden sind:

1. Seitgepumpter Faserlaser

Hierbei wird in einem großvolumigen dotierten Faserkern (bis 150 μm) das Pumplicht seitlich eingestrahlt.

2. Endgepumpter Faserlaser mit X-LMA (x-extra-Large Mode Area)-Kern

Der Aufbau entspricht einem typischen Faserlaser allerdings mit großem Kern (> 50 μm) und einem Außendurchmesser bis 1 mm. Das Pumplicht wird geführt durch einen stark in der Brechzahl abgesenkten Mantelbereich. Das Coating der Faser hat keine optische sondern nur noch thermische und mechanische Funktion.

3. Faserlaser mit mikrostrukturiertem Kern

Hier wird der Faserkern aus aktiv dotierten und undotierten Bereichen mit bestimmter Brechzahlverteilung realisiert

Insbesondere wird dieses Konzept für Faserlaser mit mittlerer Strahlqualität verfolgt, deren Anwendungsgebiet sich hauptsächlich auf die Materialbearbeitung (Schneiden, Schweißen, Bohren) bezieht. Als typischer Herstellungsprozess für Laserfasern ist das MCVD-Verfahren dominierend für die Vorformherstellung. Hierbei handelt es sich um ein spezielles Gasphaseninnenrohrbeschichtungsverfahren, bei welchem durch schichtweise Abscheidung von SiO_2 -Partikeln mit unterschiedlichen Dotiermöglichkeiten, zunächst in der Vorform Brechzahlstrukturen erzeugt werden, die dann in den später daraus abgezogenen Fasern die gezielte Lichtleitung oder

Lichterzeugung ermöglichen. Da die Seltenerdverbindungen nur schwer über die Gasphase dotiert werden können, wurde das Verfahren abgewandelt, indem zunächst eine poröse Schicht im Inneren des Rohres abgeschieden wird und diese dann mit den Dotierelementen getränkt wird (Lösungsdotierung). Anschließend wird diese Schicht gesintert, verglast und in der üblichen Weise zur Vorform kollabiert. Allerdings kann man effektiv nur so Laserfasern mit Durchmessern von bis zu 50 µm herstellen. Das war der Ausgangspunkt am IPHT für die Entwicklung eines alternativen Verfahrens zur Herstellung von seltenerd-dotierten Bulk-Kieselgläsern, welche für den Einsatz als Laserfasermaterial geeignet sind, dass heißt mit den notwendigen Dotiermengen und Reinheiten. Dazu konnten auf die umfangreichen Erfahrungen des IPHT mit der Herstellung und Charakterisierung von optischen Fasern, welche seit über 20 Jahren gesammelt wurden, zurückgegriffen werden. Die Auswahl fiel nach einer Orientierungsphase, in welchem sowohl Sol-Gel-Verfahren, klassischen Schmelzverfahren als auch Tränkungsverfahren von porösen Körpern untersucht wurden auf ein Suspensionsdotierverfahren. Hier gab es seitens eines kooperierenden Industriepartners bereits entsprechendes Know How zur Herstellung von dotierten Quarzgläsern und eine essentielle Rohstoffverfügbarkeit. Insbesondere führt die Erweiterung der Faserziehmöglichkeiten durch einen jüngst installierten und durch das Land Thüringen und den Bund finanzierten 12 m-Faserziehturm außerdem zu neuen Möglichkeiten bei der Spezialfaserherstellung. Sowohl seitens der Forschung und Entwicklung als auch in der industriellen Verwertung, ist Jena innerhalb Thüringens und Deutschlands ein Zentrum der Faserlaserentwicklung. So werden seit vielen Jahren nicht nur regelmäßig Spitzenwerte in der Laserleistung vom Institut für Angewandte Physik der FSU Jena und dem Fraunhofer IOF produziert, sondern auch grundlegende Untersuchungen zu neuen Laserkonzepten und Lasertypen (Rod-Type-Laser) mit verbesserten Strahleigenschaften vorgestellt. Verwertung finden diese Aktivitäten in Kooperation mit einigen thüringischen Faser- und Laserherstellern wie z.B. J-Fiber (LEONI), Jenoptik, JT Optical Engine GmbH und Fibotec Fiberoptic GmbH. Aber auch über Thüringen hinaus gibt es seit Jahren, insbesondere durch die vom Bund geförderte Initiativen BRIOLAS und INLAS gemeinsame Entwicklung von Faserlasern auf der Basis alternativer Materialien (SEFALA [1], FALAMAT [2]). In Zusammenarbeit mit der Firma Heraeus Quarzglas-GmbH in Bitterfeld und Hanau, der Firma Laserline in Mühlheim-Kärlich sowie der Firma HighYag in Berlin konnten zwei neuartige Laserkonzepte realisiert werden. Die in Limoges (Frankreich) ansässige universitäre Forschungseinrichtung X-LIM konnte ebenfalls durch die Verwendung dieser neuen Materialien ein Faserlaseraufbau mit einer mikrostrukturierter Faser demonstrieren. Nicht zuletzt konnte durch die Förderungen des Landes Thüringen im Rahmen des Projektes „Thüringenfaser“ die Entwicklung des Herstellungsverfahrens und der Verlustcharakterisierung dieser Lasermaterialien mit einem dafür konzipierten kalorimetrischen Laser-Messverfahren vorangetrieben werden.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Ausgangspunkt für die Herstellung von dotiertem Kieselglas ist eine speziell für diesen Prozess maßgeschneiderte Suspension aus hochreinen SiO_2 -Partikeln. Zu dieser Suspension werden die Dotierstoffe in Form von Lösungen zugegeben und chemisch umgesetzt. Nach Trocknung und Granulierung werden Presslinge hergestellt, diese entwässert und gesintert. Diese Sinterkörper werden in ein Quarzglasrohr überführt und in einer Glasmacherdrehbank rotierend mit einem Knallgasbrenner verglast (Abb.1). Entweder kann so aus dem Stab die Faser direkt abgezogen werden oder die äußere undotierte Hülle wird abgeschliffen und der verbliebene Reststab im Falle der X-LMA-Faseranwendung mit undotierten Rohren ummantelt und mit einer brechzahlensenkenden Außenbeschichtung auf der Basis von F-dotiertem Material beim Industriepartner versehen. Im Falle der mikrostrukturierten Faser wurden aus dem Mutterstab zunächst 1mm Stäbe abgezogen und diese dann mit anderen Stäben zu einer Preform gepackt, verschmolzen und zur Faser verzogen.

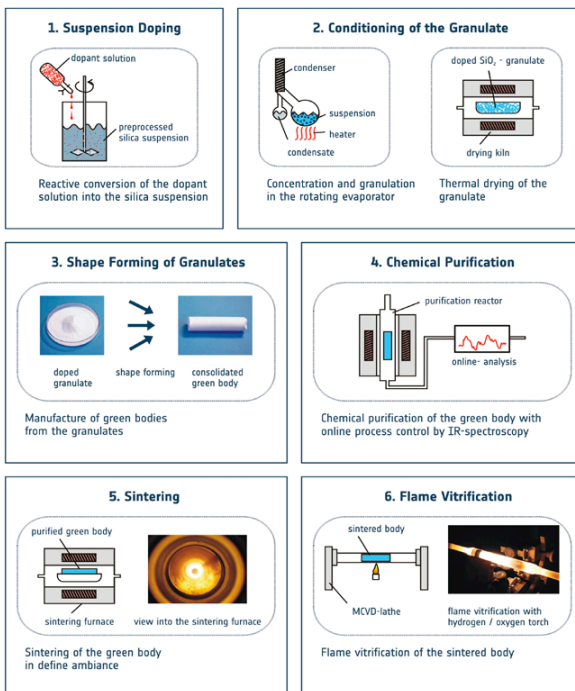


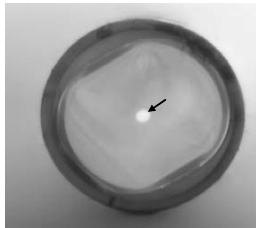
Abb.1: Schema zur Herstellung von dotiertem Kieselglas nach der Suspensionsdotierung (REPUSIL-Prozess)

3 ERGEBNISSE



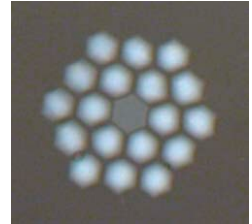
100µm Kerndurchmesser

a) für seitgepumpten Laser



50µm Kerndurchmesser

b) für endgepumpten X-LMA Laser



30µm Kerndurchmesser

c) für Laser mit mikrostrukturiertem Kern

Abb. 2: Faserquerschnitte von Fasern deren aktiven Kerne nach dem REPUSIL-Verfahren hergestellt wurden

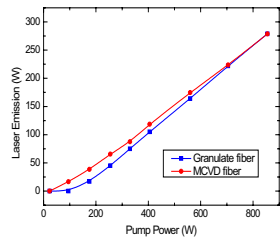
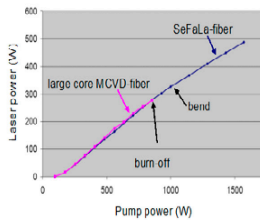
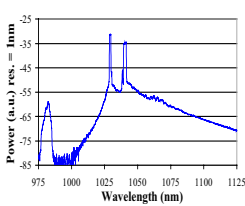


Abb. 3: Laserleistungen im Vergleich mit MCVD-Fasern bzw. Leistungssignal der mikrostrukturierten Faser

Seitgepumpter Faserlaser [5] Abb. 2a, 3a

Aus diesem Laseraufbau konnten 490 Watt Leistung generiert werden, eine Großkernfaser nach MCVD stieß hier bei deutlich geringeren Leistungen Grenzen.

Endgepumpter Faserlaser mit X-LMA (Large Mode Area)-Kern [6] Abb. 2b, 3b

Die Laserkennlinie ist vergleichbar mit einer ähnlichen Faser hergestellt nach dem MCVD-Verfahren. Inzwischen sind Leistungen bis in den Kilowattbereich generiert worden.

Faserlaser mit mikrostrukturiertem Kern [7] Abb. 2c, 3c

Die Möglichkeiten des Faserdesigns sind hier extrem vielfältig, damit auch die Leistungsverteilung und Strahlformung. Am Beispiel dieser Faser konnte ein einmodiger Laser trotz großem Kern durch eine Überkopplung mit den umgebenen Bereichen angehobener Brechzahl realisiert werden.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die nach dem alternativen Verfahren hergestellten seltenerd-dotierten Bulkgläser auf Kieselglasbasis sind geeignet als Kernmaterial in Laserfasern eingesetzt zu werden. Sie zeigen für die speziellen Anwendungen ein vergleichbares Verhalten wie Fasern hergestellt nach dem MCVD-Prozess. Darüber hinaus ermöglichen sie neue Anwendungen aufgrund der hohen Materialhomogenität sowie Reinheit bei ausreichender Materialverfügbarkeit, welche nach anderen Technologien wie MCVD-, Schmelz- bzw. Sol-Gel-Verfahren nur schwer oder nicht zugänglich sind. Somit stellt dieses Verfahren eine sinnvolle Ergänzung und Erweiterung dar. In zukünftigen Untersuchungen, sollten die Materialien noch in folgender Hinsicht optimiert werden:

1. niedrigere Dämpfung
2. zusätzliche Kodotierungen (Erweiterung Zusammensetzungsbereich) zur Verbesserung der Langzeitstabilität und zur Anpassung der Absorptionsverhalten des Yb^{3+} und zur Erweiterung des Brechzahlbereiches
3. Vereinfachung der Prozesskette zur Kostenminimierung.

Die neuen Materialien sind nicht auf die Anwendung als Laserfasern begrenzt, auch für andere Festkörperlaser und für Filter ergeben sich mögliche Anwendungsfelder.

Danksagung

Wir danken den Projektpartnern Heraeus Quarzglas GmbH & Co KG in Hanau und Bitterfeld (Dr. Andreas Langner, Dr. Gerhard Schötz, Mario Such) und Laserline GmbH in Mülheim-Kärlich (Georg Rehmann, Volker Krause) sowie Philippe Roy von XLIM, CNRS Université de Limoges für die stets konstruktive Zusammenarbeit und die Bereitstellung von Teilergebnissen für diesen Beitrag. Weiterhin danken wir dem Land Thüringen sowie dem BMBF für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] <http://www.briolas.de/sefala.html>;
- [2] <http://www.ot-inlas.de/falamat/>
- [3] V. Krause, G. Rehmann, V. Reichel, St. Grimm, J. Kirchhof, A. Langner, G. Schötz, M. Such, Th. Kayser. New laser materials as a basis for side-pumped high power fiber lasers, 3rd International Workshop on Fiber Lasers 2007, Dresden, November 14 -15,
- [5] A. Langner, M. Such, G. Schötz, V. Reichel, St. Grimm, F. Just, M. Leich, J. Kirchhof, B. Wedel, G. Köhler, V. Krause, G. Rehmann. A new material for high-power laser fibers, Photonics West 2008, Paper 6873-36, San Jose (CA), USA
- [6] A. Langner, M. Such, G. Schötz, V. Reichel, St. Grimm, F. Just, M. Leich, J. Kirchhof, B. Wedel, G. Köhler, O. Strauch, V. Krause, G. Rehmann. Development, manufacturing and lasing behavior of Yb-doped ultra large mode area fibers based on Yb-doped fused bulk silica Photonics West 2010, Paper 7580-107, San Francisco (CA), USA
- [7] L. Lavoute, P. Roy, S. Février, R. Jamier, K. Schuster, J. Kobelke and St. Grimm. Single-mode laser emission from a multimode core surrounded by high refractive index rods, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) 2008, paper CMB3. , San Jose, California, May 4

Lasergestütztes Konditionieren korrosionsfester Stähle

A. Emmel¹, A. Dwars², M. Berger³

¹HAW Amberg-Weiden, Kaiser-Wilhelm-Ring 23, 92224 Amberg

²GSO - Hochschule Nürnberg, Wassertorstr. 10, 90471 Nürnberg

³ARGES GmbH, Werk 4, 94224 Wackersdorf

Abstract

Das vorliegende Paper gibt einen Überblick über die Möglichkeiten Bauteiloberflächen aus korrosionsfesten Stählen mittels lasergestützter Endbearbeitung hinsichtlich ihrer Verschleißeigenschaften zu optimieren. Die Verfahren zielen auf Komponenten im Aggregatebau, insbesondere auf Anwendungen, bei denen bewegte Oberflächen Kräfte in korrosiver Umgebung übertragen. Die Untersuchungen erfolgten an austenitischen und martensitischen Chromstählen. Als Laser kamen Excimer- und Nd:YAG - Laser im Leistungsbereich bis 100 W zum Einsatz. Für die Behandlung der gesamten Probenoberfläche wurden laserspezifische Behandlungsabfolgen entwickelt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Verschleißanfälligkeit und der Reibbeiwert hochlegierter Stähle verringern lassen ohne deren Korrosionsbeständigkeit zu beeinträchtigen. Weiterhin wird deutlich, dass abhängig von der spanenden Vorbearbeitung Hochglanzpolituren möglich sind, deren verbleibenden minimalen Rauheiten durch Gefügestrukturen und deren Veränderungen während des Bearbeitungsprozesses bedingt sind.

1 EINLEITUNG

Gut eingelaufene, stabile Oberflächen, beispielsweise von Lagern oder Zylinderlaufflächen weisen eine einwandfreie Topographie – sehr geringe Gestaltabweichungen 1. - 4.ter Ordnung – und eine massive Änderung der Morphologie – Gestaltabweichungen 5. und 6.ter Ordnung – auf. Letztere ist das Ergebnis einer massiven Verformung während des Einlaufens, die zum einen eine starke Erhöhung der Versetzungsdichte, aber auch mechanische Zwillingbildung bis hin zu röntgenamorphen Strukturen, der sog. Beilby-Schicht [1], bewirkt. Zum anderen wird eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung, die sog. Tribomutation [2], erzielt. Eine vergleichbare Oberfläche lässt sich durch eine Laserbehandlung mit Kurzpulslasern erreichen, welche eine Nitrierung des oberflächennahen Grundmaterials ermöglicht. [3]. Der technologische Ansatz der hier vorgestellten Untersuchungen liegt in der Übertragung der Ergebnisse auf korrosionsbeständige Stähle. Darüber hinaus wird gezeigt, dass auch die Einstellung der Oberflächengestalten 3. und 4.ter Ordnung mittels Laser für diese Materialgruppe möglich ist.

Ein Laserstrahl mit Leistungsdichten von $10^6 - 10^{10}$ W/cm² führt bereits nach kurzen Wechselwirkungszeiten zum Schmelzen und Verdampfen der Werkstoffe. Dies bedeutet, wenn man diese Energiequelle für die Werkstoffbearbeitung einsetzen möchte, ist eine ausreichend schnelle Relativbewegung zu vollführen. Bei entsprechender Handhabung sind somit alle bekannten an Wärme gebundenen Prozesse mit dem Laser realisierbar. Bedingt durch die geringe Einkoppeltiefe, die im Bereich der Wellenlängen der Laser, also von μm und weniger liegt, und durch die notwendige Bewe-

gung der Wärmequelle ist die gesamte Wechselwirkungstiefe zunächst auf die Wärmeleitstiefen sehr begrenzt. Nur bei dem sog. Tiefschweißen, wo von der Oberfläche aus im Werkstück ein Plasma gezündet wird, erreicht man mit dem Laser tieferen Regionen. Der Laser ist entsprechend ein ideales Werkzeug um Oberflächen zu gestalten. Dies kann durch Abtragen (Strukturieren bis hin zum Trennen), Umschmelzen oder Festphasenreaktionen erfolgen. Eine übersichtliche Zusammenstellung aller möglichen Randschichtbehandlungsverfahren, die auch in dieser Breite mit Laser möglich sind, gibt Bild 1 nach [4] wieder.

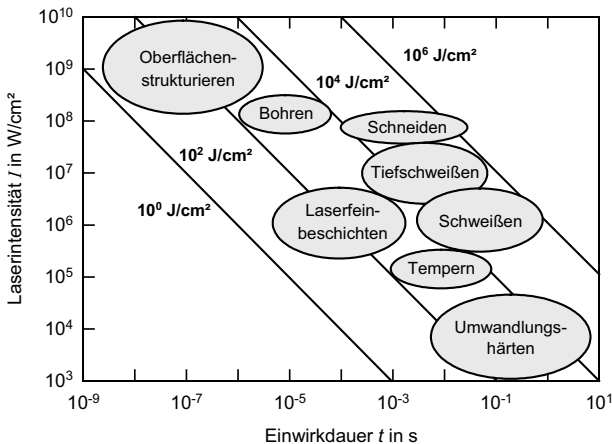


Bild 1: Laserintensität und Einwirkdauer verschiedener Laseranwendungen

Laser stellen i.d.R. einen Kompromiss zwischen dem technisch Machbaren und dem prozesstechnischen Optimum. Seitens der Energieabsorption im Werkstück sind kurze Wellenlängen, Excimerlaser, generell zu bevorzugen. Die praktische Grenze liegt dabei etwa bei 193 nm, da bei kürzeren Wellenlängen bereits die Luft die Energie absorbiert. Die aktuellen Entwicklungen haben Festkörperlaser, sowohl den Nd:YAG als auch den Diodenlaser, hervorgebracht. Sie decken einen sehr weiten Leistungsbereich ab, emittieren kontinuierlich oder bis in den ns-Bereich gepulst und gelangen durch Vervielfachungen der Frequenz von der eigentlichen Wellenlänge von 1064 nm auf 532 bzw. bis auf 266 nm. Auch bei kurz gepulsten Lasern erfolgt zunächst die Absorption während der ersten maximal 10 ns im Festkörper und dieser heizt sich dann bei Laserintensitäten von typischerweise $>10^6$ W/cm^2 bis in die Dampfphase auf. Nachfolgend bildet sich ein Schmelzefilm auf der Oberfläche und unmittelbar darüber ein Plasma, in das zunehmend Atmosphärenatome eingebunden werden. Die Wärmeleitung führt über die gesamte Dauer der Belichtung zur Ausbildung eines maximal 2 μm dicken Schmelzefilmes, der an der Grenzfläche zum Plasma mehrere tausend Kelvin heiß wird. Das darüber liegende Plasma erzeugt zeitweise Drücke von mehreren kbar, wodurch die Schmelze a.) im thermodynamischen Ungleichgewicht vorliegt und b.) durch das Plasma turbulent durchmischt wird. Nach dem eigentlichen Laserpuls existiert die Schmelze noch einige μs bis maximal ms. Während

dieser Zeit baut sich das Plasma ab, die Schmelze kann nur zu einem geringen Anteil bis auf Umgebungsdruck entgasen. Der Oberflächenfilm kontrahiert und erstarrt (rapid quenching) anschließend. Der nächste Laserpuls trifft wieder auf eine kalte Oberfläche. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die Bearbeitung von Zylinderlaufflächen aus GGL und GGV, Bild 2. Das Gusseisen ist in diesem Fall als heterogener Stoff zu interpretieren. Für die Matrix (Ferrit/Perlit) gelten die obigen Ausführungen. Der Schmelzefilm ist jedoch zu dünn, als dass er den Graphit wieder überdecken kann, womit die Freilegung (s.o.) erreicht ist. Der Graphit wird während der Belichtung nicht aufgelöst, vorrangig weil die Wechselwirkungszeit zu kurz ist. REM-Aufnahmen (Bild 2) zeigen deutlich, dass dieser vorwiegend in den Zwischenlagen abgedampft wird, so dass die Schichtung des Graphits deutlich zu Tage tritt.

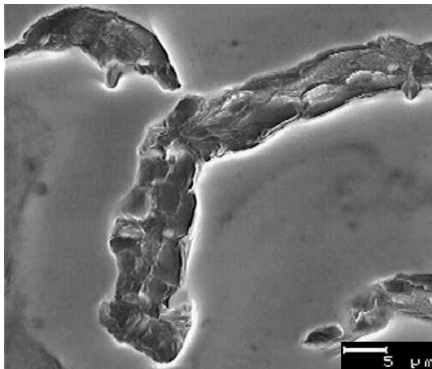


Bild 2: REM-Bild Zylinderoberfläche GGL nach einer Laserbehandlung

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Laserseitig kamen zwei Typen von Kurzpulslasern zum Einsatz, Excimerlaser Typ Siemens XP 2020 und Lambda Physik, sowie Nd:YAG-Laser der Firmen Spektron und SPI. Der Excimerlaser eignet sich aufgrund seines großen Querschnitts, der hohen Pulsenergie, sowie der sehr guten Puls-zu-Puls-Stabilität hervorragend für die Untersuchungen im Rahmen des Vorhabens. Allerdings sind diese Laser in der Anschaffung und im Unterhalt vglw. teuer, so dass im Laufe des Vorhabens die positiven Ergebnisse auf moderne Festkörperlaser übertragen wurden.

Die Materialauswahl fiel auf den Werkstoff 1.4408, GX5CrNiMo19-11-2 und den martensitischen Chromstahl 1.4021, X20Cr13. Der martensitische Chromstahl 1.4021, X20Cr13 wird meist im teilmartensitisch, vergüteten Zustand ausgeliefert. Die Zusammensetzung der Werkstoffe laut DIN EN 10283:1998-12 gibt Tabelle 1 wieder:

Werkstoff	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
1.4408	max. 0,07	max. 1,5	max. 1,5	18,00 - 20,00	9,00 - 12,00	2,00 - 2,50
1.4021	0,08-0,35	k.A.	k.A.	11,5-15	max. 1,5	max. 1,5

Tabelle 1: Zusammensetzung der Ausgangswerkstoffe in Gew.- %

Für die Korrosionsbeständigkeit ist es von Bedeutung, dass der martensitische Stahl bei maximal 450°C angelassen ist. Bis zu dieser Temperatur scheiden sich $(\text{FeCr})_3\text{C}$

aus. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Bildung von $(Cr,Fe)_7$ -Carbiden und somit zu Cr-Verarmungen und entsprechender Korrosion.

3 ERGEBNISSE

Nach einer Belichtung mit dem Excimerlaser bei 42 mJ/mm^2 und mit 16 Pulsen bildet sich der ca. $1 \text{ }\mu\text{m}$ starke Oberflächenfilm aus. Im Querschliff, Bild 3 links, wird dieser bereits ersichtlich. Deutlicher ändert sich die Topographie. Das austenitische Grundgefüge ist – wie zu erwarten war – unbeeinflusst. Der umgeschmolzene Film ist sehr gleichmäßig hinsichtlich der Dicke. In der Aufsicht, Bild 3 rechts, werden feine wellenartige Strukturen aus der Schmelzebewegung am Rand des Laserpulses sichtbar. Die Schleifriefen sind nicht mehr zu erkennen. Die gelaserte Oberfläche des 1.4021 zeigt im Querschliff, Bild 4 links, den bekannten, ca. $1\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$ starken „weißen“ Film. In der Aufsicht, Bild 4 rechts, findet sich eine Besonderheit, die nur bei Werkstoffen mit ausgeprägter Oxidhaut und verformungsarmen Grundwerkstoff auftritt. Innerhalb der Körner finden sich die bekannten Topographien, die aus der Schmelzebewegung resultieren. Die Cr-reiche Schmelze bildet eine sehr dünne Oxidschicht, die dann an den Korngrenzen aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung abreißt, womit ein Hervorheben der Korngrenzen erfolgt.

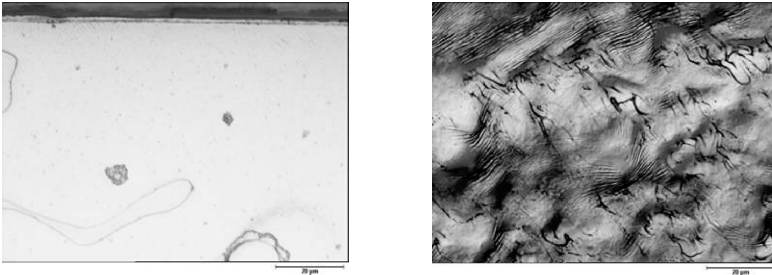


Bild 3: Intensität 42 mJ/mm^2 , 16 Pulse; links: Querschliff 1.4408; rechts: Aufsicht 1.4408

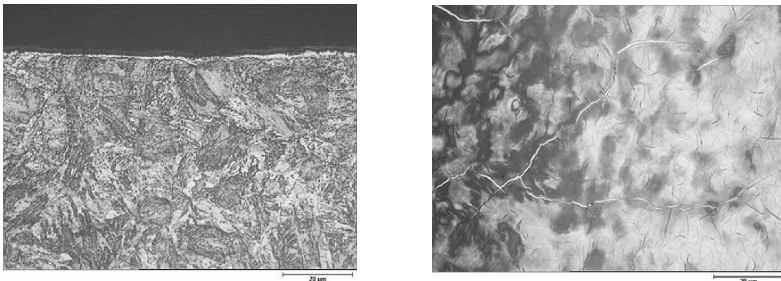


Bild 4: Intensität 42 mJ/mm^2 , 32 Pulse; links Querschliff 1.4021; rechts: Aufsicht 1.4021

Hinsichtlich des Korrosionsverhaltens konnte durch die Messung von Stromdichte-Spannungskurven in H_2SO_4 , sowie in HCl gezeigt werden, dass die Laserbearbeitung das Korrosionsverhalten nicht verschlechtert. Bei der austenitischen Qualität wurde

sogar eine deutliche Verbesserung sowohl im flächigen Abtrag als auch im Lochfraßverhalten erzielt.

Zum Verschleiß erfolgten die Aufnahme von Reibbeiwerten sowie Stift-Scheibe Versuche. Die unbehandelte Probe, Bild 5, zeigt nach einem Einlaufen von ca. 400 m einen gleichmäßig ansteigenden Verschleiß, bei ca. 1.400 m liegt dieser bei ca. 50 μm . Der Reibbeiwert steigt über ca. 300 m Verschleißweg von kurzfristig ca. 0,6 auf 0,75 jeweils an und fällt dann wieder deutlich ab. Dieses Verhalten könnte auf Verdichtungen der Oberfläche mit anschließendem Ablösen erklärt werden, was der Vorstellung der Konditionierung der Oberfläche entsprechen würde. Die laserbehandelte Probe zeigt deutliche Streuungen in den Abtragswerten auf niedrigerem Niveau. Nach etwa 1.200 m Weg beträgt dieser Wert konstant 36 μm . Der Reibbeiwert entwickelt sich kontinuierlich in der Anfangsphase von 0,84 auf ein niedriges Niveau von 0,66.

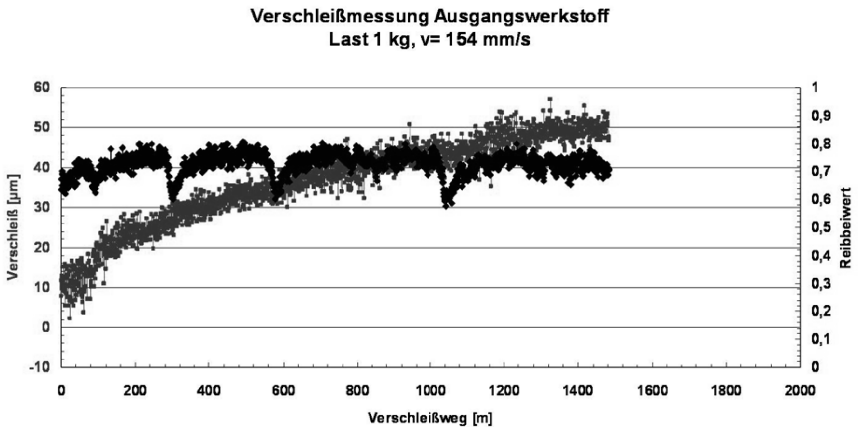


Bild 5: Verschleißmessung Stift- Scheibe

Zu Beginn des Verschleißweges, nach 100 Zyklen bzw. 9,42 m, betrug die Spurbreite bei der unbehandelten Referenzprobe $176\mu\text{m} \pm 46 \mu\text{m}$ bis $202\mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$. Die laserbehandelten Proben weisen bei diesem Laufweg noch keine Verschleißerscheinungen auf. Ab einem Laufweg von 94,20 m tritt auch bei der laserbearbeiteten Probe Verschleiß auf. Bei den weiteren Belastungen setzt der Verschleißkörper die 100Cr6 Kugel im Zentrum auf den Grundwerkstoff auf und die Wirkung der behandelten Schicht dämpft den Verschleiß zunehmend weniger bis dann bei einem Weg von 942 m die Kurven ineinander übergehen, Bild 6.

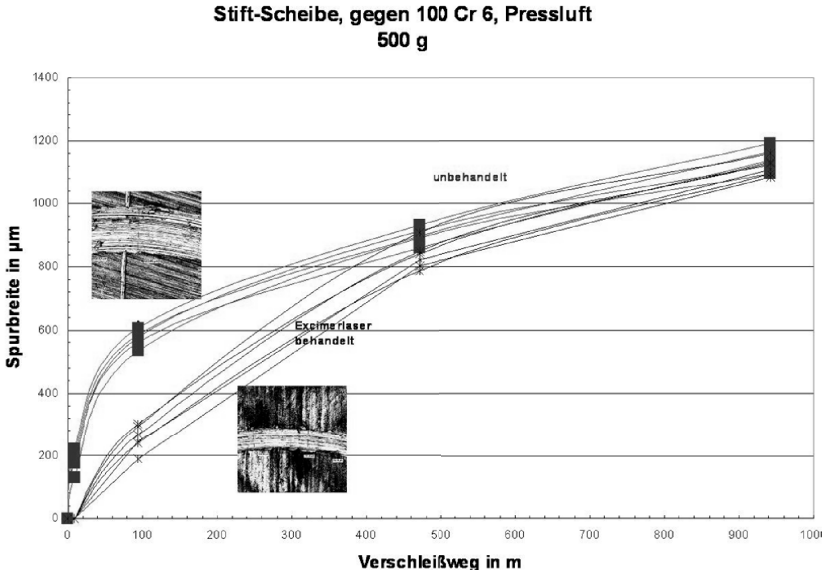


Bild 6: Verschleißmessung Stift- Scheibe

4 DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG

Als korrosionsfeste, hochwertige Stahlqualitäten wurden ein austenitischer Stahlguss GX 5CrNiMo 19-11-2 und ein martensitischer Stahl X 20 Cr 13 exemplarisch ausgewählt. Die beiden Vertreter decken ein weites Feld an Typen ab. Eindeutig konnte gezeigt werden, dass die Laserbearbeitung das Korrosionsverhalten nicht verschlechtert. Bei der austenitischen Qualität wurde sogar eine deutliche Verbesserung sowohl im flächigen Abtrag als auch im Lochfraßverhalten erzielt. Die Verschleißergebnisse zeigen speziell beim fressenden Angriff den erhofften Effekt der Laserbehandlung. Das Umschmelzen der obersten µm bewirkt eine Konditionierung dieser Oberfläche. Ähnlich wie bei der Tribomutation nimmt die Oberfläche kleine Fremdatome auf, die das Gitter verspannen und so eine Aufhärtung erfolgt. Ferner bewirkt das schnelle Erstarren der umgeschmolzenen Schicht eine hohe Fehlstellendichte sowie Nichtgleichgewichts-, hier martensitische, Phasen. Die laserbehandelten Schichten ähneln in ihrer Struktur bereits eingelaufene Verschleißschichten, die in der Einlaufphase deutliche Vorteile zeigen. Entsprechend glichen sich die behandelten und unbehandelten Proben erst nach 500 m Verschleißweg an.

Exemplarisch wurden verschiedene Bauteile bearbeitet, von denen hier beispielhaft eine Welle aus dem ferritischen Chromstahl 1.4021 abgebildet ist, Bild 7.

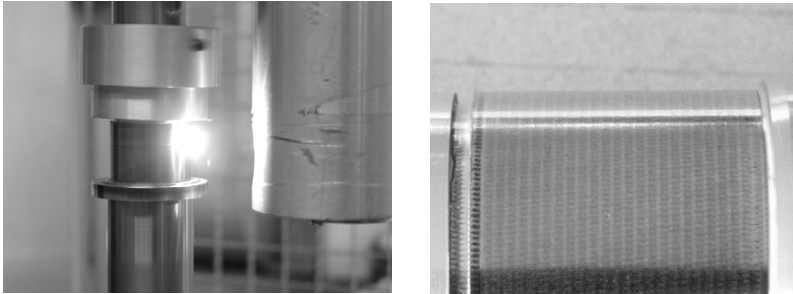


Bild 7: links Laserbearbeitung der Welle 1.4021; rechts: Aufsicht bearbeitete Oberfläche 1.4021

Werkstoff	Ra	Rz	Werkstoff	Ra	Rz
1.4021 geschliffen	0,35 µm	3,64 µm	Welle 1.4021 Ausgangszustand	0,78 µm	4,51 µm
1.4021 laserbearbeitet	0,12 µm	0,87 µm	Welle 1.4021 laserbearbeitet	0,28 µm	1,72 µm

Tabelle 2: Rauheitswerte

Literatur

- [1] G. Beilby: Aggregation and Flow of Solids. Mac Millan and Co. Ltd.; London; (1921) zitiert aus M. Scherge et al.: Neueste Ergebnisse zu grundlegenden Verschleißmechanismen von Metallen. GFT Jahrestagung; (2002)
- [2] B. Kehrwald, D. Barlet: Tribomutation im Einlauf – Beispiele aus Modellversuchen am Tribometer und aus Messungen an Verbrennungsmaschinen. GFT Jahrestagung; (1996)
- [3] P. Schaaf: Laser Nitriding of Iron and Iron Alloys. Progress in Materials Science 46; (4-5); (2001)
- [4] P. Poprawe: Vorlesungsskript Lasertechnik 2, ILT Aachen (1998)

Studienablauf

Das Bachelorstudium Werkstoffwissenschaft dauert sechs Semester. Im ersten und zweiten Jahr des Studiums werden natur- und ingenieurwissenschaftliche Grundlagen vermittelt. Im fünften Semester wird aus einem Wahlkatalog nach den eigenen Interessen gewählt.

Viele Exkursionen und Experimente schaffen die Verbindung zwischen Theorie und Praxis. Zum Abschluss wird nach einem Industriepraktikum die Bachelorarbeit geschrieben. Nach dem Erwerb des **Bachelor of Science** kann es sofort in den Beruf gehen oder noch besser mit dem **Masterstudium Werkstoffwissenschaft** begonnen werden.

Der **Master of Science Werkstoffwissenschaft** dauert vier Semester. In den ersten drei Semestern wird aus einem breit gebächerten Angebot an Veranstaltungen gewählt. Im vierten Semester wird die Masterarbeit geschrieben, nach deren erfolgreichem Abschluss man sich **Master of Science** nennen darf. Einer anschließenden Promotion steht dann nichts mehr im Wege.



Bianka, Diplom-Studentin

„Ich kann neben dem Studium am Institut für Werkstofftechnik arbeiten und bin somit Teil der Forschung. Dabei lerne ich eigenständiges Arbeiten, was mir später im Beruf nützt.“



Christian, Bachelor-Student

„Ich war sehr froh, als ich merkte, wie sehr sich hier alle um uns kümmern, nicht nur die Kommilitonen sondern auch die Dozenten.“



Professor Schaaaf, Institutsdirektor
„Ich schätze den direkten persönlichen Kontakt zu den Studierenden in Ilmenau. Schauen Sie doch mal rein.“

Kontakte und Webadresse

Studienfachberater:

apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Christine Jakob
christine.jakob@tu-ilmenau.de
Tel.: 03677 69-3104

Referentin Bildung:

Dipl.-Ing. Claudia Lutz
referat-ei@tu-ilmenau.de
Tel.: 03677 69-2608

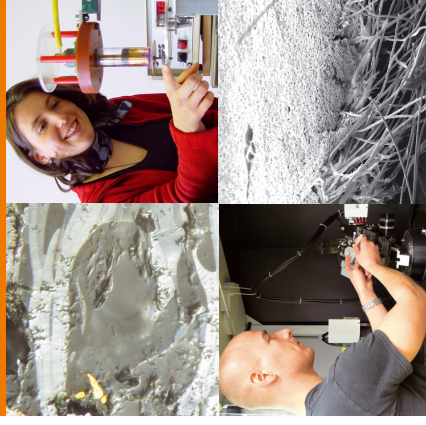
Institutsdirektor:

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Schaaaf
peterschaaaf@tu-ilmenau.de
Tel.: 03677 69-3611

Institutshomepage:

www.tu-ilmenau.de/wt

STUDIUM DER WERKSTOFFWISSENSCHAFT BACHELOR OF SCIENCE MASTER OF SCIENCE



Darstellung von Fehlerquellen bei der Schadensanalyse anhand praktischer Beispiele

M. Hofmann

MHW-Ingenieur- und Sachverständigenbüro, Zella-Meiningener Str. 12, 98547 Schwarzau

Abstract

Im Beitrag wird die Auswirkung der Auswahl und Anwendung von Prüfverfahren sowie der Bewertung von Prüfergebnissen bei der Schadensanalyse anhand praktischer Beispiele dargestellt.

1 EINLEITUNG

Wesentlicher Bestandteil einer Schadensanalyse ist die Aufklärung von Fehlerursachen anhand der Untersuchungen von Werkstoffen. Zielstellung ist dabei eine Überprüfung von Materialkennwerten bspw. von Zeichnungsangaben oder anderen technischen Anforderungen. Fehlerhafte Prüfergebnisse können zu fatalen Fehleinschätzungen führen, aus denen sich zwangsläufig falsche Bewertungen zur Schadensursache ergeben. Ein Beispiel aus dem vergangenen Jahr ist die aus den Medien bekannte DNS-Analyse in Zusammenhang mit der vermeintlichen „Phantom-Mörderin“. Im März 2009 stellte man fest, dass die herangezogenen DNS-Spuren an den Wattestäbchen einer Mitarbeiterin des Laborartikelherstellers zugeordnet werden konnten, und nicht der vermeintlichen Täterin.

Auch unter der Voraussetzung, dass alle Laboruntersuchungen mit hohem Qualitätsanspruch erfolgen – Fehler können nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden. Dies sollte Grund genug sein, sich mit möglichen Fehlerquellen bei der Probenahme und darüber hinaus auch mit der Nachweisfähigkeit der einzelnen Messverfahren zu beschäftigen. Im folgenden Beitrag soll dies für die bei der Schadensanalyse am häufigsten eingesetzten Verfahren unter Einbeziehung praktischer Beispiele erläutert werden.

Zu den häufigsten Verfahren zählen nach [1] :

- Makro- und Mikrofraktographische Bewertungen
- Mechanisch-technologische Prüfverfahren (Härteprüfung, Zugversuch, Kerbschlagprüfung)
- Materialographie
- Analyseverfahren

2 MAKROFRAKTOGRAPHISCHE UND MIKROFRAKTOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

2.1 MAKROFRAKTOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Eine erste Bewertung von Schadensfällen erfolgt in der Regel über eine rein visuelle Einschätzung des makroskopisch erkennbaren Schadensbildes. Die Erfassung typischer Merkmale, beispielsweise an deformierten Oberflächenbereichen, Korrosionsstellen oder an Brüchen, muss vorurteilsfrei durchgeführt werden. Bei Zweifeln sollte grundsätzlich eine Bestätigung der Schadenshypothese über weitere Untersuchungsvarianten erfolgen. Durch eine tiefgründigere Betrachtung kommt man nicht selten zu überraschenden Erkenntnissen. Untersucht man bspw. einen Lagerausfall ausschließlich durch die analytische Überprüfung der Oberflächen hinsichtlich der eingesetzten Schmiermittel und deren Wirkung, kann man leicht übersehen, dass möglicherweise einige Lagerkomponenten nicht der erforderlichen Werkstoffgüte entsprechen.

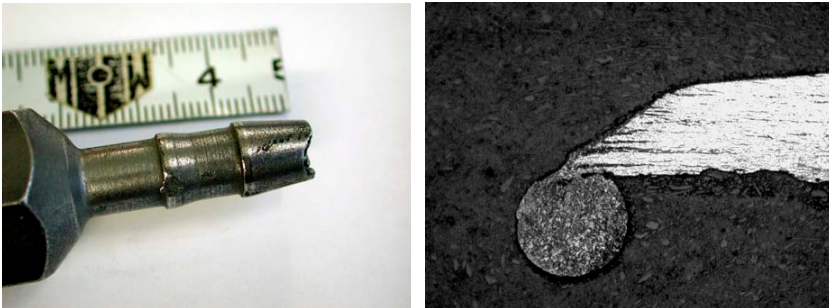


Bild 1/2: Scheinbare mechanische Beschädigung an der Kante einer Schlauchtülle; Tatsächliche Beschädigung: Abbrand bei der galvanischen Behandlung

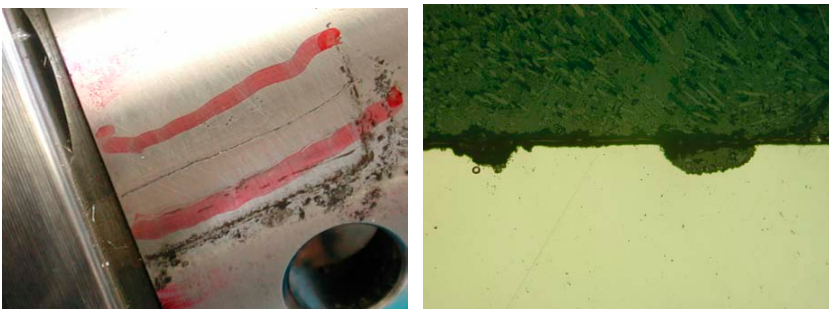


Bild 3/4: Rissförmige Anzeige an einem Werkzeug ; Tatsächliche Schädigung durch eine sich linienförmig ausbreitende Muldenkorrosion
100:1 (9x13)

2.1 MIKROFRAKTOGRAPHIE

Die gleiche Sorgfalt gilt auch für die Bewertung bei der sich üblicherweise anschließenden mikrofraktographischen Untersuchung. Durch eine ergänzende Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop ist eine Überprüfung der Annahmen aus der makrofraktographischen Betrachtung möglich. Außerdem sind die meisten typischen Bruchmerkmale nur mit dieser Methode hinreichend genau nachzuweisen.

Durch die Oberflächenbearbeitung oder Gefügeumwandlungen (bspw. eine mechanisch induzierte Austenit – Martensitumwandlung) sind Verwechslungen ähnlich aussehender Oberflächentopographien mit Schwingbruchmerkmalen möglich [1].

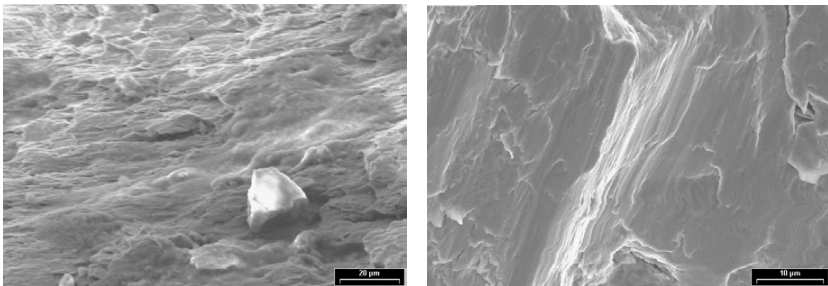


Bild 5/6: Scheinbare Schwingbruchmerkmale im Bereich einer mechanisch bearbeiteten Oberfläche; Tatsächlicher Schwingbruch am gleichen Bauteil

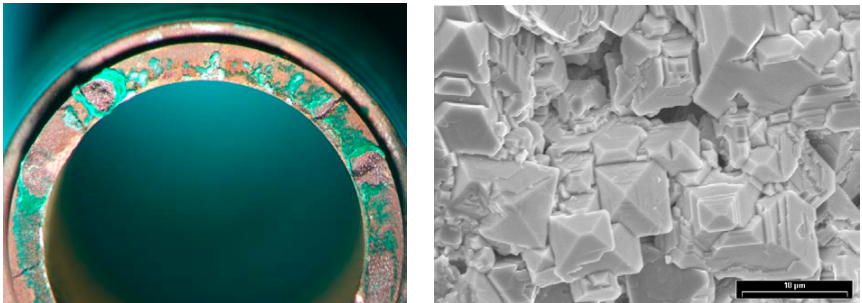


Bild 7/8: Unvollständig gereinigte Bruchfläche; Falsche „Bruchfläche“, kristalline Korrosionsprodukte

3 PRÜFUNG DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN

3.1 FESTIGKEIT, ZÄHIGKEIT

Für die Prüfung mechanischer Eigenschaften wie bspw. die Zugfestigkeit, Streckgrenze, Bruchdehnung oder Kerbschlagarbeit sind in der Regel genormte Probenformen erforderlich. Wesentliche Einflüsse auf die Prüfergebnisse ergeben sich durch die Probenlage im Bauteil sowie bei der Entnahme und Anfertigung der Proben. Nicht alle praktisch auftretenden Effekte lassen sich mit den Standardprüfverfahren ausreichend simulieren. Typische Merkmale einer Wasserstoffversprödung (inter- oder transkristallin verlaufender Sprödbbruch) müssen bspw. nicht unbedingt auch im Zugversuch an geschädigten Proben auftreten.

Sollen vergleichende Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten durchgeführt werden, sind die tatsächlichen Bedingungen beim Schadensverlauf zu berücksichtigen.

Während die Geschwindigkeit für den Kerbschlagbiegeversuch mit 5 - 5,5 m/s definiert ist, kommt es mit zunehmender Beanspruchungsgeschwindigkeit auch bei zähen Werkstoffen zu einer erhöhten Neigung zum Sprödbbruch. Ein sprödes Bruchverhalten wird im Realfall auch durch Kerbwirkungen, wie bspw. im verspannten Gewindegrund, begünstigt.

3.2 HÄRTEPRÜFUNG

Die Härteprüfung ist aufgrund der vergleichsweise unkomplizierten und universellen Einsatzmöglichkeit eines der am häufigsten verwendeten Prüfverfahren. Es können stationär oder auch mobil lokale Härteunterschiede an Bauteilen, wie auch Gradienten der Werkstoffeigenschaften über den Querschnitt ermittelt werden. Bei unbekannter Bauteilgüte kann man durch die Prüfung mit unterschiedlichen Laststufen Rückschlüsse auf eine mögliche Randschichtveränderung gewinnen. Durch die Korrelation zwischen Härte und Zugfestigkeit bei metallischen Werkstoffen ergibt sich bei unzureichender Bauteilgeometrie, zumindest für die Eisenwerkstoffe, eine komfortable Gelegenheit der Umwertung von Härtewerten in Zugfestigkeitswerte nach EN ISO 18265 (2003). Eine Umwertung in die Streckgrenze ist auf diesem Wege allerdings nicht möglich. Die Umwertungen sollten grundsätzlich unter Beachtung der Hinweise in der Norm und den Unterschieden zwischen den Prüfverfahren erfolgen.

- Härteprüfung

Bei einer Härteprüfung werden Punktwerte, d.h. lokale Werte am Prüfstück, ermittelt. Härtewerte an der Oberfläche können in Abhängigkeit von der Lage des Messpunktes und den lokalen Gefügeunterschieden deutlich vom mittleren Wert am Querschnitt abweichen (z. Bsp. gezogenes oder gewalztes Material).

- Zugversuch

Die Kennwerte im Zugversuch resultieren aus der integralen Erfassung der Bauteileigenschaften am kompletten Prüfquerschnitt.

Somit kann keine gesicherte funktionale Beziehung zwischen den beiden Kennwerten abgeleitet werden. Eine Korrelation zwischen den beiden Werten gestattet allerdings die Aufstellung empirischer Beziehungen in eingeschränkten Gültigkeitsbereichen. Auf die eingeschränkte Beziehung dieser Größen wird im Standard durch einen so genannten "Warnvermerk" und die dazugehörigen Diagramme ausdrücklich hingewiesen.

Beispiel: Vergleich der Umwertungsergebnisse aus HV10 und HRC nach Tabelle A1 und B2 mit dem Ergebnis aus dem Zugversuch

Rm im Zugversuch in MPa	Härte HRC	HRC -Rm Tab. A1	HRC- Rm Tab. B.2	HV10	HV10-Rm Tab. A1	HV10- RmTab. B.2
952	33	1045	1003	338	1089	1063

3.3 TECHNOLOGISCHE PRÜFUNGEN

Technologische Prüfungen wie bspw. Biegeversuche an Baugruppen erfordern eine entsprechend angepasste Prüfgeometrie. Der Versuchsaufbau sollte für ein aussagefähiges Ergebnis unbedingt den realen Bedingungen angeglichen werden.

4 MATERIALOGRAPHIE

Die Materialographie gibt sowohl für metallische wie auch nichtmetallische Werkstoffe wesentliche Aufschlüsse über deren inneren Aufbau. Neben der Probenentnahme sind für die Präparation und das anschließende Kontrastieren die optimal auf den jeweiligen Werkstoff abgestimmten Verfahren bzw. Ätzmittel auszuwählen.

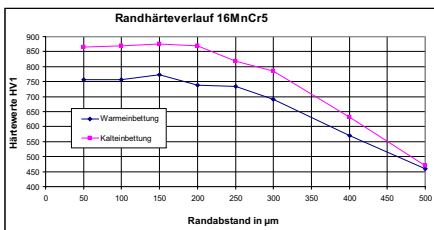


Bild 9/10: Einfluss zwischen Warm- und Kaltinbettung

Härteabfall beim Warmeinbetten einsatzgehärteter Bauteile mit geringer Anlasstemperatur/ Risse und Ausplatzungen beim Trennen einsatzgehärteter Proben mit hohem Restaustenitgehalt 500:1 (9x13)

Bei der anschließenden lichtmikroskopischen Betrachtung ist die Auswahl der geeigneten Vergrößerung ausschlaggebend für eine erfolgreiche Bewertung.

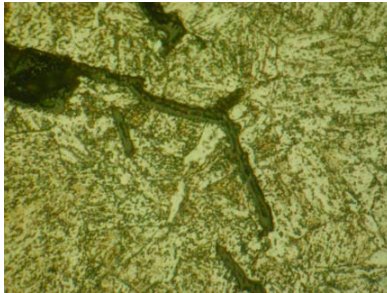
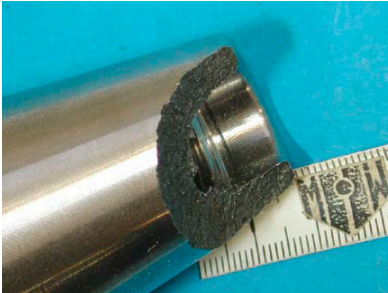


Bild 11/12: Gewaltbruchfläche an einem Vergütungsstahl; Oxidierte Oberflächen im Bruchbereich 2000:1 (bei 9x13). Erst ab einer Vergrößerung von 1000-fach sind am Beispiel auf Bild 12 die schadensursächlichen Oxidhäute erkennbar.;



Bild 13/14: Scheinbares Gefüge durch fehlerhafte Ätzung eines austenitischen Werkstoffes; tatsächliches Gefüge von Bild 13



Bild 15/16: Scheinbares Grobkorn bei Betrachtung mit zu geringer Vergrößerung 25:1 (bei 9x13) / Tatsächliches Feinkorn bei ausreichender Vergrößerung 500:1 (9x13)

5 ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN

5.1 OES – OPTISCHE EMISSIONSSPEKTROSKOPIE/ RFA- RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE

Eine Analyse an unbekanntem Oberflächen kann zu deutlichen Abweichungen von der Zusammensetzung des Kernwerkstoffes führen. Das trifft insbesondere auf wärmebehandelte Bauteile zu. Hier können beispielsweise ent- oder aufgekohlte Oberflächen vorliegen, an denen der Kohlenstoffgehalt vom Kernwerkstoff mehr oder weniger stark abweicht. Eine Prüfung am Kernquerschnitt ist aus diesem Grund immer zu bevorzugen. Um zu vermeiden, dass ein falscher Si-Gehalt ermittelt wird, sollte Zirkonoxidpapier zur Einebnung der Messfläche verwendet werden. Die Prüfung hinterlässt einen geringen, aber mitunter trotzdem störenden Messfleck im Bereich der angeschmolzenen Oberfläche. Im Gegensatz zur OES ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ein zerstörungsfreies Verfahren. Einschränkungen ergeben sich insbesondere durch den Nachweisbereich für Elemente der Ordnungszahl $Z > 12$. Es können sehr kleine Probenmengen (auch in Span- oder Pulverform) analysiert werden. Werden diese Proben vorher auf entsprechende Probenträger gebracht, kann es zur Anregung des Probenträgermaterials kommen, dessen Elemente dann im Analyseergebnis angezeigt werden.

5.2 UNTERSUCHUNG MIT DER MIKROSONDE EDX IM RASTERELEKTRONENMIKROSKOP

Die Untersuchung mit der Mikrosonde im REM dient ebenfalls der Analyse von Kleinstproben und an kleinsten Strukturen. Auch hier sind die Grenzbedingungen des Verfahrens zu berücksichtigen. Die Elektronenstrahlmikroanalyse (EDX) liefert chem. Analysen an Festkörpern für Elemente $Z > 4$ bei einer Nachweisgrenze $> 0,1\%$. Die Analyse des C-Gehaltes an Stählen liefert im Standardverfahren zumindest tendenzielle Aussagen bei einer vergleichenden Prüfung. Ansonsten ist die optische Glimmentladungsspektroskopie das Verfahren, welches eine hinreichend genaue Bestimmung des C-Gehaltes an Stählen ermöglicht.

Si	Fe	O	Al	Mn	Cr	Na
20,75	56,04	13,63	3,11	2,72	1,23	2,51



Bild 17: Nachweis typischer nichtmetallischer Verunreinigungen auf der Bruchfläche oder am Schliiff
Nichtmetallische Verunreinigungen im Bruchbereich am Querschliiff; 200:1 (9x13)

Pulverförmige Proben oder kleine Partikel werden für die Herstellung einer ausreichenden Leitfähigkeit auf C-haltige Klebebänder oder Pads fixiert. In Abhängigkeit von der Belagdicke wird der ermittelte C-Gehalt auch vom Probenträger beeinflusst.

5.3 IR-SPEKTROSKOPIE

Die Analytik an organischen Werkstoffen erfolgt überwiegend mittels der IR-Spektroskopie. Mit diesem Verfahren ist unter anderem auch der Nachweis von dünnen Belägen oder Filmen an Oberflächen möglich. Voraussetzung ist eine sehr gründliche Trennung der Messfläche von angrenzenden Bereichen. Die Kennzeichnung der Oberflächen mittels Filzstift oder die Probenfixierung mit Klebeband ist auf Grund der guten Nachweisfähigkeit der IR-Prüfung zu vermeiden.

6 RÖNTGENFEINSTRUKTURUNTERSUCHUNG

Die Röntgendiffraktometrie ist ein Verfahren der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung kristalliner Materialien [4]. Es ergänzt die analytischen Möglichkeiten der Mikrosonde (EDX) bzw. der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Bevorzugt eingesetzt wird die Röntgendiffraktometrie zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung an Werkstoffen aus Metall, Keramik, Kunststoff, Verbundwerkstoffen, Mineralien, Korrosions- und Verschleißprodukten. Neben der Phasenanalyse sind Aussagen zur Eigenspannungsverteilung möglich. Um bei der Prüfung den bereits unter Pkt. 5 beschriebenen Fehlereinfluss durch die Anregung des Probenträgers auszuschließen, kann man auch Probenträger aus Kunststoff einsetzen. Vor der ersten Messung sollte man sicherstellen, dass der ausgewählte Kunststoff frei von kristallinen Anteilen ist.

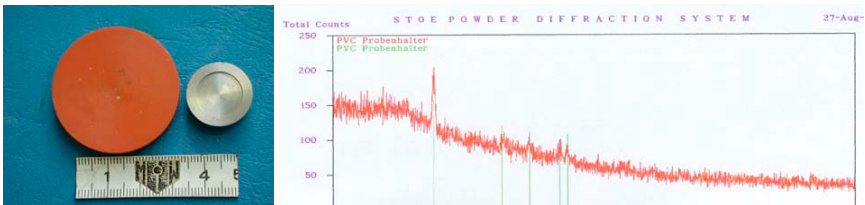


Bild 18: Standard-Probenhalter und Probenhalter PVC/Diffraktogramm Blindmessung am Probenhalter, PVC mit kristallinen Anteilen

Für eine röntgenographische Bestimmung des Restaustenitgehaltes sollte der Messbereich zur Minderung des Fehlereinflusses elektrolytisch poliert werden.

7 ZERSTÖRUNGSFREIE PRÜFVERFAHREN

Die Einflüsse bei zerstörungsfreien Prüfverfahren wie Ultraschallprüfung, Röntgen oder Magnetpulverprüfung sind sehr komplex. Als Einzelbeispiel ist der vergleichende Rissnachweis durch eine Röntgenprüfung und die Magnetpulverprüfung dargestellt. Bei unbekannter Lage und Ausbreitung eines vermuteten Fehlers sollten immer mehrere Verfahren kombiniert werden.

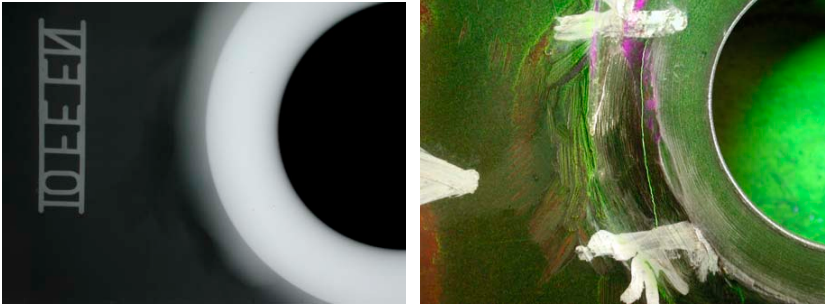


Bild 19/20: Röntgenprüfung im Rissbereich/ Rissanzeige bei der Magnetpulverprüfung

8 ZUSAMMENFASSUNG

Zur Absicherung der Ergebnisse aus den werkstofftechnischen Untersuchungen bei der Schadensanalyse müssen die Einsatzgrenzen der verwendeten Meß-, Prüf- und Untersuchungsverfahren bekannt sein und berücksichtigt werden.

Literatur:

- [1] K. G. Schmitt-Thomas; R. Siede: Integrierte Schadenanalyse: Technikgestaltung und das System des Versagens, 2. Auflage Springer 2009
- [2] J. Grosch Schadenskunde im Maschinenbau: Charakteristische Schadensursachen – Analyse und Aussagen von Schadensfällen, 5. Auflage, Expert Verlag 2009
- [3] J. Broichhausen: Schadenskunde, Fachbuch Verlag Leipzig 1985
- [4] L. Spieß; G. Teichert; R. Schwarzer; H. Behnken; Ch. Genzel: Moderne Röntgenbeugung, 2. Auflage, Vieweg+Teubner-Verlag 2009



Das STRAHLENSCHUTZSEMINAR in THÜRINGEN e.V. stellt sich vor

Kursangebote für Techniker:

Strahlenschutzkurs nach Röntgenverordnung in der zerstörungsfreien Materialprüfung, Leitung nach Fachkategorie R1.1 (schließt R1.2, R2 und R3/R10 ein)
Kursgebühr: 750,00 €
37 Stunden in Ilmenau-Heyda

Strahlenschutzkurs nach Röntgenverordnung für den Betrieb von Röntgeneinrichtungen für die Röntgenstrahlung einschließlich -beugung und -analyse, Fachkategorie R2 (schließt R3/R10 ein)
Kursgebühr: 525,00 €
24 Stunden in Ilmenau-Heyda

Strahlenschutzkurs nach Röntgenverordnung für die Prüfung, Erprobung, Wartung und Instandsetzung von Röntgeneinrichtungen, die der Qualitätssicherung nach den §§16 und 17 RbV unterliegen, Fachkategorie R6.1 (schließt R6.2, R6, R5.1, R5.2, R2 und R3/R10 ein)
Kursgebühr: 750,00 €
40 Stunden in Ilmenau-Heyda

Kurs im Strahlenschutz für den Betrieb von Röntgeneinrichtungen, die in Konstruktion und Eigenschaffen Vollschutz- bzw. Hochschutzgeräten entsprechen, Fachkategorie R3/R10
Kursgebühr: 200,00 €
8 Stunden in Ilmenau-Heyda

Aktualisierungskurse 8h oder 6h oder 4h Technik; Fachkategoriegruppen R1.1, R2, R3, R6.1, R6, R10

Kursgebühr:
8h : 165,00 € R1.1; R6.1; R8
6h : 120,00 € R2; S1; S2; S6.1; S5
4h : 90,00 € R3; R10

**Aktualisierungskurs A57 Technik
Fachkategoriegruppen S7.1 und R4 (Lehrer)**
Kursgebühr: 60,00 €
5 Stunden in Erfurt oder Ilmenau nach Bedarf

Im Oktober 1994 wurde in Ilmenau das Strahlenschutzseminar in Thüringen gegründet. Seine Rechtsform ist der Verein. Er ist unter der Nummer VR 391 in das Vereinsregister des Amtsgerichtes Ilmenau eingetragen. Vom zuständigen Finanzamt Gotha wurde er als gemeinnütziger und besond. förderungswürdiger Verein bestätigt. In ihm haben sich erfahrene Vertreter vieler Gebiete der Anwendung ionisierender Strahlen, des Strahlenschutzes, der Aus- und Weiterbildung, Sachverständige sowie Behördenangestellte der Freistaaten Thüringen und Sachsen zusammengeschlossen.

Satzungsmäßiger Zweck des Strahlenschutzseminars ist die Förderung von Bildung, Wissenschaft und Forschung auf dem multimedialen Gebiet des Schutzes vor den schädigenden Nebenwirkungen ionisierender Strahlen. Zur Umsetzung dieser Ziele wird der Verein selbst als Kursveranstalter tätig. Seit der Gründung des Strahlenschutzseminars haben wir in über 900 Veranstaltungen mehr als 15000 Kursteilnehmer ausgebildet.

Unsere Angebote beinhalten Kurse aller Fachkategoriegruppen sowohl für die Strahlenanwendung in der Medizin als auch in der Technik. In der Technik bieten wir Kurse zum Erwerb der Fachkunde für die zerstörungsfreie Materialprüfung und Technikerkurse für Wartung, Instandsetzung und Abnahmeprüfung von Röntgeneinrichtungen an.

Die Kursstätten des Strahlenschutzseminars befinden sich in Ilmenau, in Heyda mit Übernachtungsmöglichkeit im Schulungsheim der Thüringer Talperrenverwaltung in landschaftlich reizvoller Lage, in Erfurt und in Leipzig. Um den beruflichen Pflichten unserer Kursteilnehmer möglichst entgegenzukommen, finden die Kurse vorrangig Sonntags abends statt.

Da wir als gemeinnütziger Verein nicht profitorientiert arbeiten, können wir niedrige Kursgebühren kalkulieren. Alle Überschüsse werden zur Förderung satzungsgemäßer Zwecke, z.B. zum Unterhalt und zur Modernisierung der Röntgenabgabe der Technischen Universität Ilmenau u.a. Einrichtungen und Vorhaben eingesetzt.

Die Technikerkurse für die zerstörungsfreie Materialprüfung (R1.1, R2), Vollschutz- und Hochschutzgeräte (R3, R10) sowie für die Prüfung, Erprobung, Wartung und Instandset-

zung von Röntgeneinrichtungen, die der Qualitätssicherung nach den §§16 und 17 der RbV unterliegen, sind direkt zugeschnitten auf Anwender von technischen Röntgenanlagen und zum Betreiben von Störstrahlern.

Das Angebot des Strahlenschutzseminars ist gerade in den letzten Jahren um eine Vielzahl an Kursen zum Erhalt der Fachkunde im Strahlenschutz erweitert worden. In den Jahren 2011 und 2012 wird für viele Fachkategoriegruppen den neuen Bundesländern der Besuch solcher Aktualisierungskurse notwendig sein.

Der Vorstand
Strahlenschutzseminar in Thüringen e.V.
c/o Technische Universität Ilmenau
Postfach 10 05 65
98684 Ilmenau

Geschäftsstelle und Kursbüro:
Gustav-Kirchhoff-Straße 2
98693 Ilmenau

Ansprechpartner:
apl. Prof. Dr.-Ing. habil. L. Spielfuß
(Stellvertretender Vorstandsvorsitzender für Technikkurse)
K. Hoffmann
(Mitarbeiterin in der Geschäftsstelle)

Telefon: 03677 / 69 1340 (Kursbüro)
03677 / 69 3134 (Technikkurse)

Telefax: 03677 / 69 1347
e-mail: anmeldung@ssstev.de
Internet: www.ssstev.de

Zwei-Photonen-Polymerisation zur Herstellung komplexer dreidimensionaler Mikrostrukturen

T. Weiß¹, G. Hildebrand¹, R. Schade¹, A. Berg², M. Schnabelrauch², K. Liefeth¹

¹Institute for Bioprocessing and Analytical Measurement Techniques (iba e. V.), Rosenhof, 37308 Heilbad Heiligenstadt, Germany

²INNOVENT e. V. Technology Development Research, Prüssingstrasse 27B, 07745 Jena, Germany

Abstract

The characteristic three-dimensional (3D) spatial confinement of the simultaneous two-photon absorption process is used for 3D photoinitiated two-photon polymerization (2PP) using NIR femtosecond lasers. The process requires a high peak power, which is available from pulsed femtosecond laser systems. In 2PP negligible absorption occurs except in the immediate vicinity of the focal point of a light beam of appropriate energy. This allows high spatial resolution (<500 nm) in the lateral direction as well as along the beam axis (<1 µm). Photopolymerization or photocrosslinking of methacrylated monomers/macromers is initiated by radically reacting photoinitiators (Irgacure 369) commonly used in UV photopolymerization. The focus is moved in x, y and z direction within the resin based on 3D CAD models (STL-files) using a three-axis nanopositioning stage controlled by a computer. 2PP has possible applications in microoptics (waveguides, microlenses), microactuators (tweezers, needles), in microfluidics (pumps, valves) and in tissue engineering. Three-dimensional cell-culture experiments in microstructured scaffolds try to imitate the 3D microenvironment of the cells in natural tissues to overcome dedifferentiation problems in conventional 2D culture on flat surfaces. Cell culture experiments using bovine chondrocytes in 2PP-derived scaffolds reveal good biocompatibility of 2PP derived polymeric scaffolds and indications of neotissue formation.

1 EINLEITUNG

Die 2PP erlaubt die maskenlose Herstellung annähernd beliebig komplexer 3D-Mikro-Strukturen in einem einzigen Prozessschritt. Grundlage der 2 Photonen-Techniken ist die Zwei-Photonen-Absorption, die von Goepfert-Meier theoretisch vorausgesagt und nach der Einführung des Laser auch experimentell bestätigt wurde [1]. Dabei wird die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand durch gleichzeitige Absorption zweier NIR Photonen von halber Energie (bzw. doppelter Wellenlänge) überwunden, die bei der Ein-Photonen-Absorption nötig wäre (UV). Dadurch wird die Absorption nichtlinear, d.h. intensitätsabhängig mit der Folge, dass ein fokussierter Laserstrahl von 800 nm in einem Medium mit einem im Nah-UV absorbierenden Molekül im Fokus absorbiert wird, während er ansonsten das Medium ohne Wechselwirkung passiert. Das wird in der Zwei-Photonen-Mikroskopie (2PLSM) ausgenutzt für eine aufgrund der Langwelligkeit des verwendeten Lichtes schonende Bildgebung mit hoher dreidimensionaler Auflösung und großer Eindringtiefe [2, 3]. Ist die absorbierende Verbindung ein Photoinitiator, der durch Bestrahlung in Radikale zerfällt, kann die räumliche Begrenztheit der Anregung zur Mikrostrukturierung durch räumlich kontrollierte Polymerisation genutzt werden [4-6]. In der Zwei-Photonen Polymerisation (2PP) können im Prinzip alle Photopolymere einge-

setzt werden, die sich konventionell durch freie radikalische UV-Photopolymerisation aushärten lassen, d. h. acrylat- bzw. methacrylathaltige Monomere/Makromere. Voraussetzung ist die Löslichkeit eines 2PP tauglichen Photoinitiators in der Monomerlösung. Der Einsatz einer Kombination der Zwei-Photonen-Techniken 2PP und 2PLSM im Tissue Engineering kann zu einem besseren Verständnis der Struktur/Funktion-Beziehung in künstlichen Geweben beitragen [7].

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Als Strahlungsquelle für sowohl die Zwei-Photonen-Polymerisation als auch die Zwei-Photonen Mikroskopie diente ein diodengepumpter Titan-Saphir-Femtosekundenlaser (Tsunami, Spectra-Physics) mit einer Ausgangsleistung von 1 W (continuous wave). Der Laser liefert extrem kurze Licht-Pulse von 100-120 fs Puls-länge bei einer Repetitionsrate von 80 MHz und einer einstellbaren Wellenlänge zwischen 730 und 960 nm. Die Laserleistung wird durch eine Kombination aus einer $\lambda/2$ -Scheibe und einem Polarisationswürfel sowie über einen akusto-optischen Modulator (AOM) reguliert. Die horizontale und vertikale Bewegung des Laserstrahl-Fokus innerhalb der Probe erfolgt computergesteuert über ein dreiachsiges Nanopositioniersystem (ABL 10100 Luftlagerachsen, Aerotech[®]) mit typischen Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 100 $\mu\text{m/s}$ und 5.000 $\mu\text{m/s}$ (Bild 1). Der Laserstrahl wurde durch ein Objektiv, das eine hohe numerische Apertur (NA 0,75) mit einem

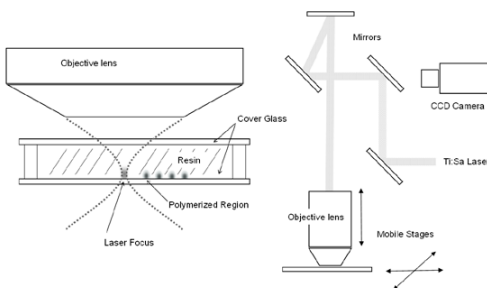


Bild 1: Schema der 2PP-Anlage.

relativ großen Arbeitsabstand (2 mm) verbindet (x63, Plan-Neofluar, Zeiss), in der Monomerlösung fokussiert und der Fokus computergesteuert auf Grundlage von 3D Computermodellen bewegt. Die Strukturen wurden softwarebedingt Schicht für Schicht erzeugt. Dabei wurden zuerst die Kontouren „geschrieben“, dann wurde das Innere der Strukturen mit einem standardisierten Muster („woodpile“) ausgefüllt. Nach der Bestrahlung wird

nichtbelichtetes Material in einem geeigneten Lösungsmittel ausgewaschen. Polyethylenglykoldiacrylat (PEG-DA, $M_n=700$ g/mol) wurde von Sigma-Aldrich bezogen. Der Photoinitiator Irgacure 369 wurde von Ciba Speciality Chemicals zur Verfügung gestellt. Das methacrylierte Urethan wurde synthetisiert durch Umsetzung von einem Mol Trimethyl-1,6-diisocyanato-hexan (Mischung der 2,2,4 und 2,4,4 Trimethyl Isomeren) mit zwei Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) in Gegenwart von Dibutyl-Zinn-Dilaurat als Katalysator (A. Berg, unveröffentlicht). Die Monomerlösungen enthielten 2% (w/w) des Photoinitiators Irgacure 369. Bovine Chondrozyten aus einer Biopsie eines Rinderknies wurden durch Aufschluss des

Gewebes mit Collagenase und Pronase isoliert und in Zellkulturmedium (DMEM/Ham's F12, 50:50 ohne Phenolrot, 10% foetales Kälberserum, 3% Penicillin/Streptomycin, Ascorbinsäure 10 µg/ml, 0.5% Gentamycin) bei 37°C, 5% CO₂ und 80% Feuchtegehalt für 3 Tage inkubiert. Die Scaffolds wurden mit den so vorbereiteten Zellen besiedelt und für mindestens drei weitere Tage unter denselben Bedingungen inkubiert. Für die Visualisierung der Zellen bzw. des Scaffolds im Zwei-Photonen-Mikroskop war keine weitere Präparation notwendig, weil deren Autofluoreszenz genutzt werden konnte. Für die Visualisierung im konfokalen Laser Scanning Mikroskop (CLSM, Leica, TCS SP, Anregung 488 nm) wurden die Zellkerne mit Propidiumiodid rot und das Zytoskelett mit AlexaFluor532-phalloidin grün gefärbt.

3 ERGEBNISSE

Die preimplantive Kultivierung und Expansion von Zellen ist der vorherrschende Ansatz im Tissue Engineering, traditionell in adhärenter 2D-, heute mehr und mehr in 3D- Kultur. Dazu sind mikrostrukturierte Zellträgerstrukturen notwendig, die die Besiedlung auch größerer Volumina ermöglichen. Die 2PP erlaubt im Prinzip ein freies Design der 3D-Strukturen. Einschränkend wirken sich dabei nur die Tragfähigkeit der Materialien selbst sowie die Bearbeitungszeit und der Speicherbedarf der Computermodelle aus. Zur Evaluierung von Photopolymeren im Hinblick auf ihre Strukturierbarkeit mittels 2PP sowie Eignung als Scaffold-Material für die 3D-Kultur adhärenter tierischer Zellen wurden zunächst 2,5 D Teststrukturen entwickelt, die

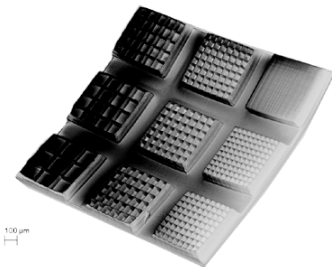


Bild 2: 2,5 D „Setzkasten“-Struktur

neben der Materialverträglichkeit erste Hinweise auf die Erfordernisse an die Geometrie/bzw. die Abmessungen künftiger Zellträger liefern sollten (Bild 2). Die Teststruktur bestand aus einer quadratischen Grundplatte von 2.000 x 2.000 µm² und 50 µm Höhe, auf der sich ein 3x3 Array von 500 x 500 x 100 µm Kompartimenten befand, die wiederum durch Längs- und Querteilungen in kleinere Kompartimente von 42 bis 167 µm Kantenlänge unterteilt waren. Die Dicke der Streben betrug 10 µm, wodurch sich ein

Aspektverhältnis von 10 ergab. Aus Urethan-Dimethacrylat und PEG-DA waren unter den gewählten Herstellungsbedingungen (Laserintensität 200 mW und Verfahrensgeschwindigkeit 5.000 µm/s, Entwicklung in Ethanol) reproduzierbar stabile Strukturen herstellbar. Die Zellkulturuntersuchungen auf diesen Zellträgern zeigten für die eingesetzten Materialien, ablesbar an der Morphologie der Zellen und der Zellhäufigkeit eine gute Biokompatibilität. Keines der Materialien zeigte toxische Effekte, etwa durch Auslaugen nicht umgesetzten Monomers bzw. des Photoinitiators. Im Gegensatz zu Urethan-Methacrylat zeigten die Chondrozyten auf dem PEG-DA Scaffold erwartungsgemäß nur eine geringe Adhäsion. Dies ist typisch für synthetische wassergequollene Hydrogelmaterialien, die eine stabile Wasserbarriere ausbil-

den[8]. Zur dreidimensionalen Zellkultur wurde eine Gerüststruktur entwickelt auf der Basis einer achsenkreuzförmigen Elementarzelle (Bild 3).

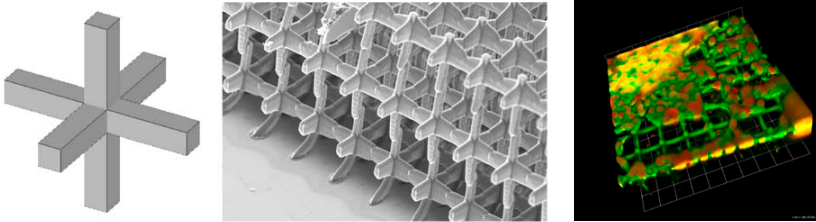


Bild 3: Links: Computermodell der Scaffold-Elementarzelle ($80 \times 80 \times 80 \mu\text{m}^3$). Mitte: REM-Aufnahme des 2PP Scaffold aus Urethandimethacrylat. Rechts: CLSM-Aufnahme einer Rinderknochenzell-Kultur auf 3D-Scaffold.

Auf der Grundlage der Versuche mit den 2,5D Teststrukturen wurde die Größe der Elementarzelle zu $80 \times 80 \times 80 \mu\text{m}^3$ gewählt [6]. Zur Gewährleistung des Zusammenhalts der Struktur wurde eine Überlappung der Elementarzelle von $2 \mu\text{m}$ auf allen Seiten gewählt. Die Analyse der dreidimensionalen Scaffolds erfolgte mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM, Bild 3), mittels Zwei-Photonen-Mikroskopie (2PLSM) oder Mikro-Computertomographie (μCT). Die REM-Aufnahmen besitzen zwar die höchste Auflösung und hierbei lassen sich die meisten Informationen über den Herstellungsprozess der 3D Scaffolds ableiten (Voxelgröße, minimaler Schichtabstand, Materialfestigkeit und Reproduktionsgenauigkeit), andererseits erfordert die REM aber eine Goldbeschichtung der Probe und eignet sich daher nur bedingt für die Visualisierung von Zell/Scaffold-Konstrukten. Die 2PLSM dagegen benutzt zur Bildgebung keine spezielle Färbepreparation sondern die Autofluoreszenz der Zellen bzw. der Scaffolds und ist daher auch wegen der Verwendung des wenig Strahlenschäden verursachenden NIR Lasers gut geeignet für die nichtinvasive online-Visualisierung des Wachstumsverhaltens in 3D Zellkulturen (4D Analyse). Die Größe der hergestellten Gitter konnte über relativ große Abmessungen variiert werden. Dazu wurde das zugrundeliegende achsenkreuzförmige Computermodell (STL-File) entsprechend skaliert. Es konnten so Strukturen aus PEG-DA im cm^2 -Maßstab erzeugt werden die aus einer Elementarzelle von $500 \times 500 \times 500 \mu\text{m}^3$ aufgebaut waren. Eine interessante zusätzliche Möglichkeit zur Visualisierung von Zell/Scaffold-Konstrukten ist die Mikro-Computertomographie (μCT) mittels Röntgenstrahlung. Vor allem bei nicht transparenten Proben bietet die Durchleuchtungstechnik Vorteile gegenüber lichtmikroskopischen Techniken. Die Auflösung der μCT ist zurzeit noch limitiert auf ca. $5\text{-}10 \mu\text{m}$. Zurzeit werden Scaffolds neuartiger Geometrie auf der Grundlage von Minimalfächern (Schwarz P surface) hergestellt. Erste Versuche zeigten eine besonders hohe Stabilität dieser Strukturen bei nur wenigen μm dicker Flächen und somit minimaler Bearbeitungszeit.

4 DISKUSSION

Die erfolgreiche Verwendung von lebenden Zellen in der regenerativen Medizin verlangt ein Verständnis des Zusammenhangs zwischen Organstruktur und Organfunktion. Es mehren sich die Hinweise, dass die Präsentation extrazellulärer Charakteristika in einem dreidimensionalen Kontext die zelluläre Antwort massiv beeinflusst [9]. Die traditionelle zweidimensionale (2D) Kultur adherenter Zellen wird deshalb künftig mehr und mehr durch dreidimensionalen Kulturen ergänzt werden, um Basiszusammenhänge über die funktionelle Integration von Einzelzellen zu Organen und Geweben zu verstehen und dem Fernziel der regenerativen Medizin näher zu kommen, verlorene Organe und Gewebe durch künstliche *in vitro* erzeugte Zellkonstrukte ersetzen zu können. Für die 3D Kultur sind mikrostrukturierte Scaffolds nötig [10, 11]. Aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit der extrazellulären Matrix und ihrer Biokompatibilität sind besonders Hydrogele als Scaffoldmaterial von besonderem Interesse [12, 13]. In konventionellen Techniken zur Herstellung von porösen schaum- bzw. schwammartigen Materialien für die 3D Zellkultur, z.B. die Polymerisation in Gegenwart von Porogenen, ist die Kontrolle der Porengröße, der -geometrie und vor allem der Interkonnektivität der Poren nur schwer zu erreichen, noch schwieriger ist es eine hierarchisch kontrollierte Architektur, ohne die Verwendung von Mikrobearbeitungstechniken wie der Stereolithographie, dem selektiven Lasersintern, dem Electrospinning oder der 2PP zu erreichen. Für den Einsatz im Tissue Engineering ist neben der Biokompatibilität auch die Abbaubarkeit der verwendeten Polymermaterialien gefordert. Es wurden daher bioabbaubare photovernetzbarere Monomere/Makromere synthetisiert, die auch schon erfolgreich mittels 2PP strukturiert werden konnten. Darunter befinden sich neben methacrylierten L-Lactid- ϵ -Caprolacton Copolymeren [14, 15] und methacrylierten dendritischen Polyglycerinen auch wasserlösliche methacrylierte Dextrane, methacryliertes Alginat und methacrylierte Hyaluronsäure. Letztere ließen sich mit dem Photosensitizer Rose Bengale in Verbindung mit Triethanolamin mittels 2PP strukturieren (teilweise erst mit zusätzlichen vernetzbaren löslichen Monomeren wie Acrylamid) und bildeten nach der Polymerisation strukturierte Hydrogele. Neben der Anwendung im Tissue Engineering künstlicher Gewebe, z. B. von künstlichem Knorpel wird die Integration von Zell-Scaffold-Konstrukten in bioanalytische Mikrosysteme (BioMEMs) angestrebt [16-18]. In solchen BioMEMs mit unterschiedlichen Zellpopulationen verbunden durch eine Mikrofluidik kann der komplexe Stoffwechsel höherer Organismen ansatzweise nachgeahmt werden. Anwendungen sind hier vor allem in der Wirkstoffforschung und im Toxikologie-Screening zu sehen [19].

Danksagung

Wir bedanken uns beim Thüringer Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur (Projekt: "Grenzflächenfunktionalisierung und Biointerfaces", B514-06016) für finanzielle Unterstützung und bei Herrn Dr. Christian Dullin, Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen, für die μ CT-Aufnahme und Herrn Christian Pflieger für die Mikrophotographie.

Literatur

- [1] M. Goepfert-Mayer Über Elementarakte mit zwei Quantensprungen. Göttinger Dissertation, Ann Phys 9 (1931) 273-294
- [2] W. Denk, Strickler J. H. and Webb W. W. Two-Photon Laser Scanning Fluorescence Microscopy, Science 248 (1990) 73-76
- [3] J. Martini, Tönsing K., Dickob M., Schade R., Liefeth K. and Anselmetti D. Two-photon laser scanning microscopy on native cartilage and collagen membranes for tissue engineering, Proc. SPIE Vol. 6089, 274-282 in: Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences VI, A. Periasamy, P.T. So (eds.), ISBN: 0-8194 (2006) 6131-8
- [4] H.-B. Sun and Kawata S. Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems, Journal of Lightwave Technology 21 /3 (2003) 624-633
- [5] C. N. LaFratta Multiphoton Fabrication, Angewandte Chemie International Edition 46 /33 (2007) 6238-6258
- [6] T. Weiß, Hildebrand G., Schade R. and Liefeth K. Two-Photon polymerization for microfabrication of three-dimensional scaffolds for tissue engineering application, Eng. Life Sci. 9 /5 (2009) 384-390
- [7] R. Schade, Weiß T. and Liefeth K. Two-photon techniques in tissue engineering, International Journal of Artificial Organs 32 (2009) 394
- [8] C. R. Nuttelman, Mortisen D. J., Henry S. M. and Anseth K. S. Attachment of fibronectin to poly (vinyl alcohol) hydrogels promotes NIH 3 T 3 cell adhesion, proliferation, and migration, Journal of Biomedical Materials Research 57 /2 (2001) 217-223
- [9] M. P. Lutolf and Hubbell J. A. Synthetic biomaterials as instructive extracellular microenvironments for morphogenesis in tissue engineering, Nat Biotechnol 23 /1 (2005) 47-55
- [10] J. T. Borenstein, Weinberg E. J., Orrick B. K., Sundback C., Kaazempur-Mofrad M. R. and Vacanti J. P. Microfabrication of three-dimensional engineered scaffolds, Tissue Eng. 13 /8 (2007) 1837-44.
- [11] V. L. Tsang and Bhatia S. N. Fabrication of three-dimensional tissues, Adv Biochem Eng Biotechnol 103 (2007) 189-205
- [12] J. B. Leach, Bivens K. A., Collins C. N. and Schmidt C. E. Development of photocrosslinkable hyaluronic acid-polyethylene glycol-peptide composite hydrogels for soft tissue engineering, J Biomed Mater Res 70 (2004) 74-82
- [13] M. W. Tibbitt and Anseth K. S. Hydrogels as extracellular matrix mimics for 3 D cell culture, Biotechnology and Bioengineering 103 /4 (2009) 655-663
- [14] J. A. Burdick, Frankel D., Dernel W. S. and Anseth K. S. An initial investigation of photocurable three-dimensional lactic acid based scaffolds in a critical-sized cranial defect, Biomaterials 24 /9 (2003) 1613-20
- [15] S. Vogt, Larcher Y., Beer B., Wilke I., Schnabelrauch M., Technologieentwicklung I. and Jena G. Fabrication of highly porous scaffold materials based on functionalized oligolactides and preliminary results on their use in bone tissue engineering, Eur. Cells Mater 4 (2002) 30-38
- [16] J. El-Ali, Sorger P. K. and Jensen K. F. Cells on chips, Nature 442 /7101 (2006) 403-11
- [17] S. R. Khetani and Bhatia S. N. Engineering tissues for in vitro applications, Curr Opin Biotechnol 17 /5 (2006) 524-31
- [18] M. R. Dusseiller, Smith M. L., Vogel V. and Textor M. Microfabricated three-dimensional environments for single cell studies, Biointerphases 1 (2006) P1-P4
- [19] M. Shuler Meet the stripped down rat, Nature 435 /5 may (2005) 12-13

EDX-Neuentwicklungen für die hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie

A. Gutzmann

Oxford Instruments GmbH, Otto-von-Guericke-Ring 10, 65205 Wiesbaden

Abstract

Mit der Entwicklung von großflächigen SDD-Detektoren für den Bereich der Mikro- und Nanoanalytik ist die Kombination von Schnelligkeit und Hochofauflösung gelungen. Neben der Verarbeitung von hohen Zählraten ist nunmehr auch eine Analytik an Proben möglich, bei der geringe Strahlströme und/oder Beschleunigungsspannungen zwingend notwendig sind.

In dieser Arbeit werden die großflächigen EDX-Detektoren vorgestellt und die Vorteile aufgezeigt.

1 EINLEITUNG

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) kommt seit vielen Jahren im Bereich der Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie zum Einsatz, um chemische Zusammensetzungen von Materialien zu bestimmen. In den letzten Jahrzehnten wurden dazu fast ausschließlich Si(Li) EDX-Detektoren eingesetzt, die zwar eine gute Auflösung im gesamten Energiebereich aufweisen, jedoch bei der Verarbeitung von hohen Zählraten limitiert sind und mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen.

Mit dem ersten Einsatz von Silizium Drift Detektoren (SDD) in den 80iger Jahren und der stetigen Weiterentwicklung der Technik wurden die SDDs immer mehr auch eine Alternative zum klassischen Si(Li) EDX-Detektor in der Rasterelektronenmikroskopie. Der große Vorteil der SDD-Detektoren liegt zum einen darin, dass sie durch eine elektrische Peltierkühlung ohne flüssigen Stickstoff auskommen und zum anderen die Möglichkeit besteht hohe Zählraten zu verarbeiten, wodurch Analysezeiten verkürzt werden können.

Der Silizium Drift Detektor wird aus hochreinem Silizium hergestellt und besitzt einen großflächigen Kontakt auf der Eintrittsseite des Detektors. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich die Anode. Die im Zentrum des radialen Kristalls liegende Anode ist dabei von konzentrischen Driftelektroden umgeben (Bild 1).

Anders als bei Si(Li)-Detektoren ist die Anode klein im Vergleich zum Eintrittsfenster, was zu geringeren Rauscheffekten führt.

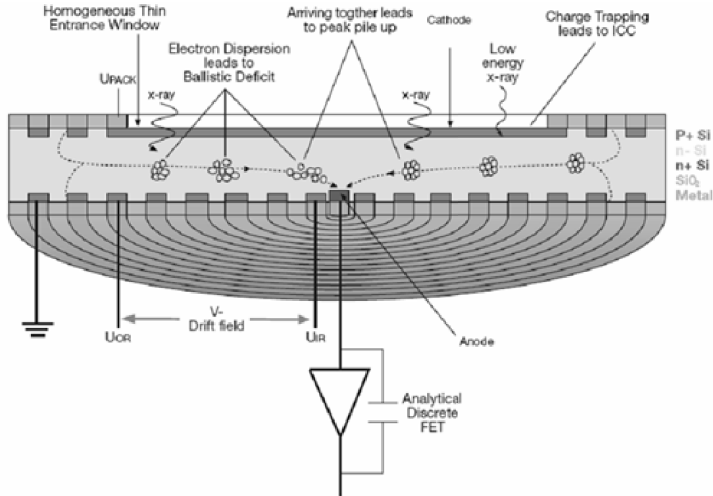


Bild 1: Schematischer Querschnitt durch einen radialen SDD-Sensor.

Die durch das Auftreffen von Röntgenstrahlen entstehenden Ladungsträger (Elektronen) „driften“ entlang des Feldgradienten, der zwischen den Driftringen besteht, bis zur Anode.

Auftretende Phänomene, wie „Ballistic Deficit“ und „Incomplete Charge Collection“ (ICC), die zu Peakverbreiterungen und –verschiebungen führen, müssen dabei berücksichtigt werden und können unter anderem durch Design und Qualität des SDD-Sensors minimiert werden.

Bisher waren die aktiven Detektorflächen der SDD-Detektoren beschränkt auf maximal 30 mm². Eine Steigerung der Zählraten konnte somit nur durch Erhöhung des Strahlstroms oder durch Änderung der Detektorgeometrie erreicht werden. Die Erhöhung des Strahlstroms führt aber zu einer Veränderung des effektiven Strahldurchmessers („Strahlverbreiterungseffekt“), was eine Reduzierung der räumlichen Auflösung zur Folge hat und somit die Aufnahme von Bildern und die EDX-Analytik beeinflusst. Ein weiteres Problem besteht bei der Messung von strahlsensitiven Proben, wie z.B. Polymeren. Um diese vor irreversiblen Schäden zu schützen sind geringe Strahlströme zwingend erforderlich.

Durch die Neuentwicklung von großflächigen SDD-Detektoren ist es nun möglich hohe Zählraten zu erreichen ohne den Strahlstrom zu erhöhen oder die Detektorgeometrie zu ändern.

2 ERGEBNISSE

Durch neue Herstellungsprozesse sind mittlerweile großflächige SDD-Sensoren erhältlich und stehen damit für den Einsatz im Bereich der EDX-Analytik zur Verfügung. Oxford Instruments verwendet in der neuen Generation von SDD-Detektoren der „X-Max“-Serie diese neuartigen Sensoren und bietet Detektoren mit aktiven Kristallflächen von bis zu 80 mm^2 an. Wichtig bei der Entwicklung des neuen Detektors war, dass sich der Durchmesser des Detektorfingers nicht ändert und damit unabhängig von der Kristallfläche ist. Ein 80 mm^2 Detektor besitzt somit denselben Abstand zwischen Kristall und Probe wie ein 10 mm^2 Detektor. Dies ist ein wichtiges Kriterium, da bei der Berechnung des Raumwinkels neben der Kristallfläche auch der Abstand zur Probe eingeht (Bild 2).

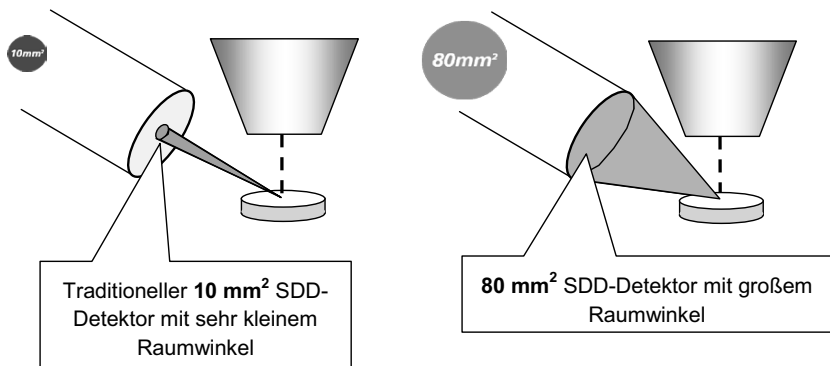


Bild 2: Ein größerer Raumwinkel bedeutet mehr Zählrate ohne die Aufnahmebedingungen zu ändern.

Damit ist nun eine effektive Analyse auch bei geringen Strahlströmen und/oder Beschleunigungsspannungen möglich.

Bild 3 zeigt Mapping-Daten von Bor- und Kohlenstoffausscheidungen in einer Nickelmatrix, welche mit einem 10 mm^2 SDD-Detektor innerhalb von 200 Minuten aufgenommen wurden. Das Mapping-Bild zeigt deutlich aufgelöste Strukturen im Mikrometerbereich sowie kleinere Partikel von ca. 500 nm . Der Strahlstrom wurde so gewählt, dass diese Partikel gerade noch aufgelöst werden konnten.

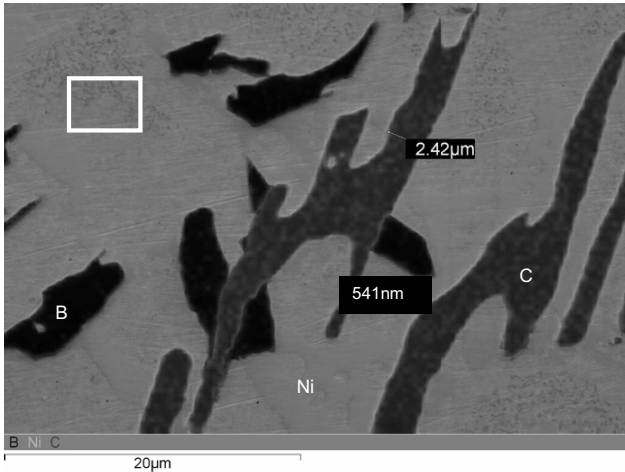


Bild 3: Überlagerung von 3 Elementverteilungsbildern zeigt Ausscheidungen von Kohlenstoff und Bor in einer Nickelmatrix. Aufgenommen in 200 Minuten mit einem 10 mm² SDD-Detektor bei 5 kV und 7 kcps.

Die Aufnahme von Mapping-Daten in einem kleineren Bereich (weißer Bereich oben links in Bild 3) und bei höherer Vergrößerung ist in Bild 4 zu sehen.

Bei sehr viel kleinerem Strahlstrom lassen sich mit einem 80 mm² SDD-Detektor deutlich kleinere Ausscheidungen von ca. 30 nm beobachten und die Analysezeit sogar auf 90 Minuten reduzieren. Das rekonstruierte Spektrum des 29 nm Partikel zeigt dabei eindeutig die Anwesenheit von Kohlenstoff und verdeutlicht zudem die sehr gute Leichtelementauflösung.

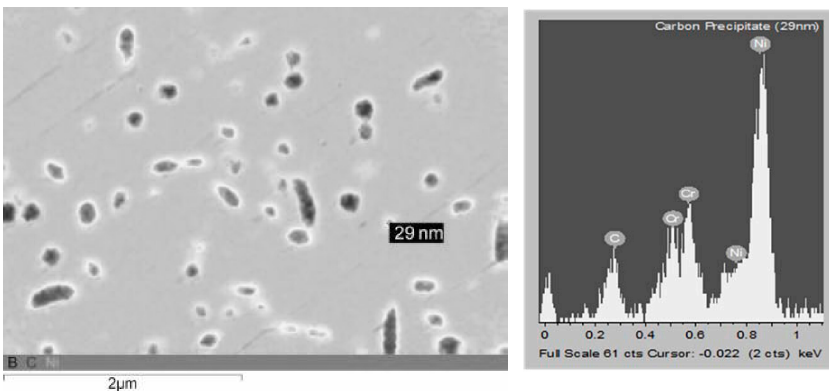


Bild 4: Mapping-Daten des vergrößerten Bereiches aus Bild 3. Aufgenommen mit einem 80 mm² SDD-Detektor in 90 Minuten bei 5 kV und 13 kcps. Das zum 29 nm Partikel dazugehörige rekonstruierte EDX-Spektrum ist äquivalent mit einer Messzeit von 0.5 Sekunden.

Durch Verwendung eines radialen SDD-Sensors, eines verbesserten Kontaktes am Eintrittsfenster und eines digitalen Pulsprozessors konnten die Einflüsse durch „Ballistic Deficit“ und „Incomplete Charge Collection“ (ICC) minimiert werden. Das Resultat zeigt sich in der exzellenten Leichtelementauflösung des Detektors. So ist es möglich die L-Linie des Siliziums (0.09 keV) zu detektieren, die noch vor der Linie des Berylliums (0.11 keV) liegt (Bild 5). Dies war in der Vergangenheit nur mit sehr guten Si(Li) EDX-Detektoren möglich und verdeutlicht damit die sehr gute Qualität der neuen „X-Max“-Detektoren.

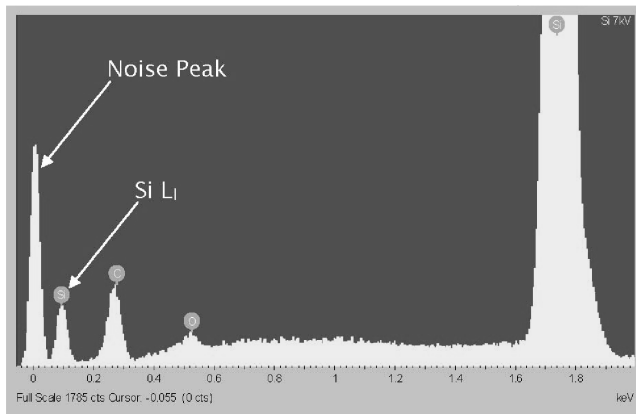


Bild 5: EDX-Spektrum von reinem Silizium. Gemessen mit dem 80 mm² X-Max-Detektor bei 7 kV in 30 Sekunden. Deutliche Trennung von Rauschpeak und L-Linie des Siliziums zeigt das sehr gute Auflösungsvermögen im unteren Energiebereich.

3 ZUSAMMENFASSUNG

Mit der neuen Generation von großflächigen SDD-Detektoren der „X-Max“-Serie ist es Oxford Instruments gelungen, Schnelligkeit und Hochofflösung zu kombinieren und dabei gleichzeitig exzellente Auflösungseigenschaften zu erreichen. Folglich sind Mapping-Daten oder auch Quantifizierungsergebnisse deutlich schneller zugänglich als in der Vergangenheit. Durch die verbesserte Sensitivität ist zudem eine effektive Analyse von kleinsten Strukturen bei Messungen mit geringen Strahlströmen möglich.

Danksagung

Wir danken Clair Collins, Neil Rowlands, Peter Statham und James Holland (Oxford Instruments, High Wycombe, Bucks, England) für die Bereitstellung der Daten.

Was ist Werkstoffwissenschaft?

Werkstoffwissenschaftlerinnen und Werkstoffwissenschaftler verbinden Natur- mit Ingenieurwissenschaften, um neue Werkstoffe zu entwickeln, zu verbessern oder Werkstoffschädigungen auf den Grund zu gehen. Werkstoffwissenschaft ist ein vielseitiges Wissensgebiet und fördert eine ansprechende Ausbildung. Als interdisziplinäres Institut der Fakultäten Elektrotechnik und Informationstechnik und Maschinenbau bieten wir die besten Voraussetzungen, um die hochaktuellen und vielfältigen Themen der Werkstoffwissenschaft abzudecken.

Warum soll ich Werkstoffwissenschaft in Ilmenau studieren?

Unsere erstklassige Erstsemesterbetreuung erleichtert jedem den Einstieg in den Unialltag, die Wege zwischen den neuen Gebäuden auf dem Campus und der Stadt sind kurz. Entsprechend mehr Zeit hat man für die vielen Freizeitmöglichkeiten am Unisportzentrum oder in einem der vielen Vereine. Das Institut für Werkstofftechnik bietet eine moderne Ausstattung und gute persönliche Kontakte zu anderen Studierenden und auch zu unseren Lehrenden. In kleinen Seminargruppen können sie besser auf Fragen und Probleme eingehen. Die Studierenden werden in die Aktivitäten des Instituts einbezogen. Die angebotenen Lehrveranstaltungen zu Metallen, Halbleitern, Kunststoffen, Gläsern, Keramiken oder zu Galvano- und Oberflächentechnik ermöglichen eine breit gefächerte Ausbildung.

Das Institut für Werkstofftechnik

Das 1997 gegründete Institut für Werkstofftechnik umfasst alle werkstofforientierten Fachgebiete an der TU Ilmenau. Es spiegelt die Bedeutung der Werkstoffe der Werkstofftechnik und der Herstellungstechnologien für das Ingenieurwesen, insbesondere für die Elektrotechnik/Elektronik und den Maschinenbau wieder. Das Institut trägt den Studiengang **Werkstoffwissenschaft** mit dem Schwerpunkt Werkstofftechnik.



Auslandskontakte / DoubleDegree

Im Master besteht die Möglichkeit für ein Jahr an die **PUCP in Lima, Peru** zu gehen und einen **Doppelabschluss Lima/Ilmenau** zu erhalten. Aber auch zu anderen Zeiten sind **Auslandsaufenthalte** denkbar. Das Institut für Werkstofftechnik pflegt enge Kontakte zu vielen ausländischen Universitäten, beispielsweise mit:

- Université de Sherbrooke, Quebec, Kanada
- Universität für Chemie und Technologie, Prag, Tschechien
- Kings College, London, Großbritannien
- ADFA University, Canberra, Australien
- University of Durban-Westville, Süd-Afrika
- Drexel University, Philadelphia, USA

Vielfältige Berufschancen

Die späteren Aufgabengebiete sind sehr vielfältig und reichen von der Entwicklung neuer Materialien über die Herstellungsprozesse, die Werkstoffprüfung bis hin zum Recycling, beispielsweise in den Branchen:

- Elektronik, Mikro- und Nanotechnologie
- Energieerzeugung und -versorgung
- Umweltschutz, Alternative Energien
- Fahrzeugindustrie, Luft- und Raumfahrt
- Medizin-, Roboter- und Sensortechnik

Das sind nur einige der Möglichkeiten, die einem nach dem Studium offen stehen. Neben einem Berufsstart in der Industrie kann man auch an der Universität weiter forschen und lehren, sich selbstständig machen oder in andere öffentliche Einrichtungen (wie zum Beispiel TÜV, Prüfläbger oder BAM) wechseln. Unsere Absolventinnen und Absolventen arbeiten unter anderem bei Siemens, Bosch, Osram, Atotech, ERSol, Daimler Chrysler und VW.

UV-Transparente Anti-Schmutz-Funktionalisierung von Quarzglasrohroberflächen

U. Brokmann¹, D. Raab¹, E. Rädlein¹, S. Schiermeyer², K.-H. Meyer²

¹ TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, Gustav-Kirchhoff-Str. 6 98693 Ilmenau

² uv technik Speziallampen GmbH Wümbach

Abstract

Im Projekt UTAF (KF2184703VT9), das im Zentralen Innovationsprogramm für den Mittelstand (ZIM) durch das BMWT unter der Projektträgerschaft der AiF gefördert wird, sollen Konzepte entwickelt werden, die die Degradation von Glasrohren verhindern oder zumindest deutlich verzögern. In Zusammenarbeit eines Thüringer Speziallampenherstellers mit der TU Ilmenau werden glasintrinsische und herstellungsbedingte Gründe für die Ablagerungen auf Glasrohren für Entkeimungsanlagen untersucht. Beschichtungen sollen dazu dienen, die Nutzungsdauer von Entkeimungslampen zu verlängern.

1 EINLEITUNG

Im Bereich der Brauchwasserentkeimung werden röhrenförmige UV-Niederdrucklampen verwendet, die zum Schutz der elektrischen Anschlüsse und Gewährleistung definierter Temperaturverhältnisse in s.g. Tauchrohren aus Quarzglas platziert werden. Im Verlauf des Einsatzes kommt es zu einer Leistungsminderung aufgrund von Transmissionsverlusten durch zunehmende Verschmutzung der Tauchrohroberflächen infolge der Ablagerung von organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen. Diese als „Fouling“ bezeichneten Ablagerungen reduzieren die Standzeiten der eingesetzten Systeme deutlich. Durch UV-transparente und beständige Oberflächenfunktionalisierungen, z.B. mittels spezieller Beschichtungen auf den Außenoberflächen der Quarzglastauchrohre, soll die Leistungsbilanz und damit die Langzeitstabilität von UV-Tauchrohrsystemen erhöht werden.

Das Konzept beruht darauf, durch definierte Mikro- und –Nanostrukturierung oxidischer Schichtmaterialien auf den Rohroberflächen im Wirkungsbereich der UV-Strahler das Benetzungsverhalten zu verändern und damit Oberflächenablagerung der kontaminierenden Brauchwasserbestandteile zu verhindern.

2 REAKTIONEN AN QUARZGLASOBERFLÄCHEN

Für die Tauchrohre kommen nur wenige Glasarten in Frage. Sie müssen eine hohe UV-Transparenz aufweisen und langzeitstabil bei dauerndem Kontakt zu Wasser sein. Quarzglas gilt als das gegen Reaktionen mit Wasser stabilste Glas.

Der Wasserangriff im neutralen und sauren pH-Bereich beruht bei Massengläsern zunächst auf der Interdiffusion von Alkalien aus dem Glas und Wasserspezies in das Glas („Auslaugung“). Dabei baut sich eine schützende Gelschicht auf. Später sind

auch Erdalkalien und weitere Bestandteile an der Interdiffusion beteiligt. Nur im basischen Millieu und nach extrem langer Reaktionszeit spielt auch die Auflösung des silicatischen Netzwerkes eine Rolle. Quarzglas selbst ist hoch vernetzt und frei von leicht diffundierenden Ionen [1]. Etwaige Veränderungen betreffen nur wenige Nanometer unter der Oberfläche, sie sind nur extrem hochauflösender Analytik zugänglich und noch wenig erforscht, da sie in den meisten Anwendungen vernachlässigt werden können.

Dem vorgeschlagenen Lösungskonzept liegen die folgenden Überlegungen zugrunde: Ionen aus dem Medium lagern sich im Laufe der Zeit auch in die dünne Gelschicht auf der Quarzglasoberfläche ein und können dort zu vergleichbaren Reaktionsmechanismen führen wie bei anderen Gläsern. Langfristig können sich im Wasser schwerlösliche Reaktionsprodukte bilden, die die UV-Transmission blockieren und regelmäßig aufwändig entfernt werden müssen.

3 „FOULING“

Ca, Fe, Al und Si sind an der Bildung der stabilen anorganischen Krusten beim sogenannten Fouling der Tauchrohre beteiligt. Auch organische Ablagerungen spielen eine Rolle, sie sollen hier aber nicht betrachtet werden. Man kennt ähnliche Ablagerungen vom „Verkalken“ von Wasserbereitern oder der Korrosion von historischen Gläsern [2]. Carbonate und Sulfate führen zur Schichtbildung, wesentlich stärkere Schädigungen sind jedoch durch Calcium-Silicat-Hydrate zu erwarten. Durch Hydratation werden Calciumsilicate wasserunlöslich, die Reaktionsschritte und –geschwindigkeiten werden wesentlich durch den Einbau von Eisen- und Aluminiumionen mitbestimmt. Diese Form der hydraulischen Erhärtung kennt man auch vom Zement. An der inneren Grenzfläche zwischen poröser Schicht und Glasoberfläche stellen sich möglicherweise lokal hohe pH-Werte ein, die die Silicat-Netzwerkauflösung fördern.

Die besondere Herausforderung des Projekts besteht darin, bereits sehr allererste Stadien der Krustenbildung auf einem extrem beständigen und glatten Glases zu erkennen und zu verhindern.

4 KONZEPTE GEGEN DEGRADATION

Photokatalyse [3, 4] kommt zur Reinhaltung der Tauchrohre nicht in Frage, da die üblichen Schichtsysteme z.B. mit TiO_2 das für die Entkeimung notwendige UV-Licht absorbieren. Als Beschichtungsmethode soll das Sol-Gel-Verfahren genutzt werden, da damit gute Erfahrungen für die Funktionalisierung von Glasrohr auch im industriellen Umfeld vorliegen. Die Beschichtungen sollen zwei Funktionen erfüllen:

- Veränderung des Benetzungsverhaltens und
- Abdeckung von Oberflächenfehlern, die als Keimbildner dienen könnten.

Zunächst werden die möglichen Oberflächenfehler analysiert, die sowohl chemischer als auch nur topographischer Natur sein können. Darauf abgestimmt sollen dann Schichten aufgebracht werden, die die ideal glatte Oberfläche eines perfekten homogenen Glases wieder herstellen und langfristig aufrecht erhalten. In früheren Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass Sol-Gel-Schichten Oberflächendefekte auf poliertem Kieselglas und die Rauigkeit von bis zu 5 nm auf unter 1 nm senken können (rms, gemessen mit AFM auf $1 \mu\text{m}^2$) [5].

Ein erstes Ergebnis zum Zustand frischen Quarzglas vor der Weiterverarbeitung zu Tauchrohren zeigt die AFM-Aufnahme (Nanoscope V; tapping mode) in Bild 1. Die Aussenoberfläche ist keineswegs ideal glatt, Teilchen und Agglomerate von Teilchen liegen darauf, mit Durchmessern bis zu mehreren 100 nm und Höhen bis zu 20 nm. Die Probe wurde vor der Untersuchung mit VE Wasser gewaschen und mit Stickstoff abgeblasen. Auch vergleichbare industrielle Reinigungsprozeduren können solche Fehler nicht entfernen. Sie werden als Ausgangspunkt für die Degradation betrachtet. Ob ihre Ursache bereits im Herstellungsprozess oder in den Lagerbedingungen für die Halbzeuge zu suchen ist, ist noch zu klären.

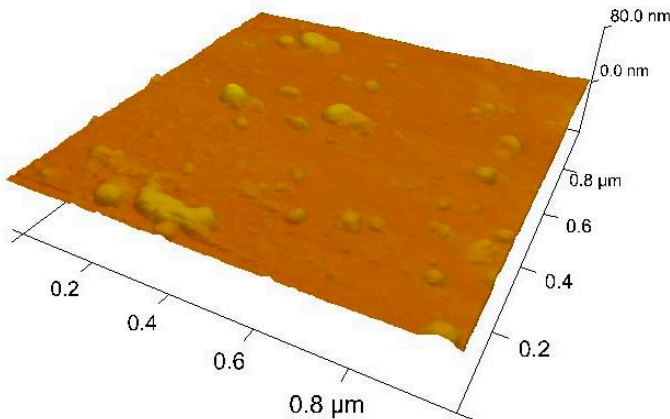


Bild1: AFM-Aufnahme eines gereinigten Quarzglasrohres

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen zum Schutz von Quarzglas-Tauchrohren vor Verschmutzung im Einsatz stehen noch am Anfang. Sol-Gel-Beschichtungen konnten bereits erfolgreich appliziert werden. Die Ausgangshypothese, dass die Rohre Oberflächendefekte besitzen, die das Verhalten beeinträchtigen, konnte bestätigt werden.

Danksagung

Die Arbeiten werden gefördert durch das BMWT aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages (Förderkennzeichen: KF2184703VT9).

Wir danken Herrn Markus Kästner (FG: Physikalische Chemie / Mikroreaktionstechnik) für die AFM Analyse.

Literatur

- [1] R. Brückner. Properties and structure of vitreous silica I/II, *Journal of Non-Crystalline Solids* 5 (1970/1971) p. 113-175/177-216.
- [2] H. Römich, E. Lopez. Research on corrosion phenomena of archaeological glass in: 1st Int. Conference Hyalos Vitrum Glass, Glassnet Publication, Athens, 2002. p. 241-247.
- [3] D. Bahnemann. Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy* 77 (2004) p. 445-459.
- [4] K. Guan. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films, *Surface and Coatings Technology* 191 (2005) p. 155-160.
- [5] E. Rädlein; R. Ambos, G.H. Frischat. Atomic force microscopy of coated glasses, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 353 (1995) p. 413-418.

Vergleich von Korrosionstests für Glasemails in Architekturanwendungen

U. Brokmann¹, D. Raab¹, G. Tünker², E. Rädlein¹

¹ FG Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, TU Ilmenau, Postfach 100565, 98684 Ilmenau

² Ferro GmbH, Gutleutstr. 215, PF 110 403, 60039 Frankfurt / M.

Abstract

Farbige Glasemails werden auf der Außenseite von Fassadenglas vermehrt eingesetzt, was besonders hohe Ansprüche an ihre Beständigkeit stellt. Neu entwickelte Glasemails auf Wismutoxid- oder Zinkoxidbasis reagieren deutlich anders als Bleisilicatglasemails. Die witterungsbedingten Korrosionsvorgänge sind noch nicht klar. Bleifreie Basisfritten (noch ohne Farbkörper) für den Siebdruck wurden parallel unter verschiedenen Bedingungen bewittert, in Labortests korrodiert und die Ergebnisse mit genormten Schnelltests verglichen. Die Untersuchungen erfolgten mit Lichtmikroskopie, Elektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Analyse (EDX) und Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS). Erste Ergebnisse zeigen, dass genormte Schnelltests zum Teil völlig andere Schadensbilder erzeugen als die tatsächliche Bewitterung, also nicht zur Vorhersage der Beständigkeit taugen. Insbesondere die Elementprofile unter der Oberfläche demonstrieren, dass die Schnelltest nicht nur quantitativ dickere Schichten in kürzeren Zeiten erzeugen, sondern dass qualitativ andere Prozesse ablaufen.

1 EINLEITUNG

Moderne Glasemails enthalten Bi und Zn statt der toxischen Elemente Pb und Cd um niedrige Erweichungspunkte im Bereich 500°C zu erzielen [1]. Im Gebäudefassadenbereich und im Bereich der Fahrzeugverglasung sind Glasemails auf Floatglasoberflächen verschiedenen Umwelteinflüssen ausgesetzt, die zu unerwünschten Korrosionserscheinungen führen können, wie z.B. Farbton- oder Glanzverlust. Von Seiten der Anwender bestehen Forderungen nach kostengünstigen Reinigungsmethoden und einer Produktgarantie für mindestens 10 Jahre. Gegenwärtig werden verschiedene konventionelle Testmethoden [2] –[4] verwendet, um Aussagen über die Langzeitstabilität zu treffen. Die Methoden beruhen darauf, das Material in kurzen Zeiten unter extremen Testbedingungen zu zerstören. Die Effekte, die hierbei auftreten, stehen aber in keiner Weise in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die an freilandgelagerten Proben gemacht wurden. Der tatsächliche Korrosionsmechanismus ist bisher nicht verstanden. Im Rahmen eines Industrieforschungsprojektes gemeinsam mit der Fa. Ferro GmbH Frankfurt / M. werden gegenwärtig anhand zweier Basisfritten ohne färbende Pigmente Korrosionsphänomene in Labortests und durch Freilandlagerung untersucht, um geeignete Schnelltestmethoden zur Stabilitätsvorhersage zu entwickeln.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Für die Untersuchungen wurden ein Bi- und ein Zn-haltiges Glassystem mit den in Tab.1 angegebenen Zusammensetzungen ausgewählt.

Tab. 1: Hauptbestandteile (Gew.%) der Basisfritten, R entspricht Alkalianteil

Zn-basiert	> 15 R ₂ O	< 20 ZnO	Al ₂ O ₃	> 10 B ₂ O ₃	TiO ₂	> 40 SiO ₂
Bi-basiert	< 5 R ₂ O	> 50 Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	< 5 B ₂ O ₃	TiO ₂	> 30 SiO ₂

Beide Gläser wurden unter industriellen Bedingungen in einem Rotationsofen bei 1250°C geschmolzen und anschließend in kaltem Wasser gefritten. Durch Nassmahlung wurde das Granulat auf eine Korngröße von ca. 3 µm zerkleinert und unter Zugabe organischer Binder zu einer Paste weiterverarbeitet. Mittels Siebdruckverfahren wurden 24 µm dicke Schichten auf 2 mm dicke Floatglasscheiben aufgebracht. Zur Überführung der Schichten in ein Glasemail wurden alle Proben 3 min bei 630°C gebrannt. Im Ergebnis entstand eine kratzfeste transluzente Glasemailschicht. Für die Freilandlagerung wurde ein Teil der Proben auf dem Dach des ZNM der TU Ilmenau für 1 Jahr ausgelagert. Die Evaluierung der Labortestmethoden erfolgte in Anlehnung an für die Bauglas- und Autobranche übliche Tests, mit dem Unterschied, dass eine zyklische Behandlung durch eine permanente, zeit- und temperaturvariierte Lagerung ersetzt wurde. Die Behandlungsmethoden waren

- Behandlung mit einer Säure (0,1n H₂SO₄),
- Behandlung mit einer Salzlösung (5%-ige NaCl-Lösung),
- Behandlung mit VE Wasser
- Variation der Behandlungsdauer: 5 min ≤ t ≤ 505 h
- Variation der Behandlungstemperatur: 20°C ≤ T ≤ 80°C
- Trocknung der Proben nach Behandlung

Die Untersuchung der Proben erfolgte mittels: visueller Begutachtung, Lichtmikroskopie, REM, SNMS und XRD.

3 ERGEBNISSE

In Abhängigkeit von der Behandlungsmethode wurden verschiedene Korrosionsphänomene auf den Probenoberflächen detektiert (vgl. Tab. 2):

Behandlung	Oberflächeneffekte
5% NaCl-Lösung	<ul style="list-style-type: none"> • Zn-Glasemail: irisierende Oberflächenschicht, nicht entfernbar durch Reinigung • Bi-Glasemail: kubische und dendritische Kristalle verschiedener Bi-Silicate, leicht entfernbar, irisierende Oberflächenschicht nicht entfernbar
0,1n H ₂ SO ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Risse und teilweise Ausbrüche in der Oberfläche bei Zn- und Bi-Glasemails • Bi-Glasemails zeigen gegenüber Zn-Glasemails eine deutlich höhere Stabilität
VE Wasser	<ul style="list-style-type: none"> • Zn- und Bi-Glasemail: irisierende Oberflächenschicht, nicht entfernbar durch Reinigung
Freilandlagerung nach einem Jahr	<ul style="list-style-type: none"> • leicht irisierende Oberflächenschicht, nicht entfernbar

Mittels SNMS wurden Elementprofile in einer 1 µm starken Oberflächenschicht an ausgewählten Proben erstellt, um Aussagen über die chemische Beschaffenheit der Oberfläche zu erlangen.

Am Beispiel einer Bi-Glasemail kann gezeigt werden, dass sich für die verschiedenen Behandlungsmethoden zum Teil stark divergierende Profile oberflächenaktiver Elemente wie z.B. Ti, Al und Bi einstellen, wobei keine der Laborbehandlungen zu einer eindeutigen Übereinstimmung mit den Profilen der Freilandlagerung führt (vgl. Bild 1). Während die Behandlung mit 0,1n H₂SO₄ generell zu einer Auslaugung der Oberfläche führt, beobachtet man bei der Freilandlagerung und bei der Lagerung in 5% NaCl-Lösung oder VE Wasser Element-Anreicherungen unmittelbar auf der Oberfläche sowie in oberflächennahen Bereichen.

Die Beobachtungen stehen qualitativ in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Zn-haltigen Glasemails. Unterschiede zeigen sich aber in der Beständigkeit sowohl im Freiland als auch in der Behandlung mit Säuren und Salzlösungen. So wurden bei der Behandlung mit 0,1n H₂SO₄ bei Zn-Glasemails drastische Korrosionserscheinungen in Form von Schichtabplatzungen bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten beobachtet, bei Bi-Glasemails hingegen erst bei erhöhter Temperatur (T = 80°C) nach mehreren Tagen. Bei der Lagerung in 5% NaCl-Lösung dagegen wies das Zn-Glasemail ein stabileres Verhalten auf. Bi-haltige Glasemails korrodieren bei permanenter Lagerung in der Lösung unter Bildung verschiedener kristalliner auf Silicat- oder Chloridphasen. Derartige Effekte treten bei der Freilandlagerung bisher nicht auf. Der beobachtete irisierende Effekt auf der Oberfläche lässt eine Vergleichbarkeit mit der Lagerung in VE Wasser vermuten, kann aber aufgrund fehlender Übereinstimmung in den Elementprofilen nicht bestätigt werden.

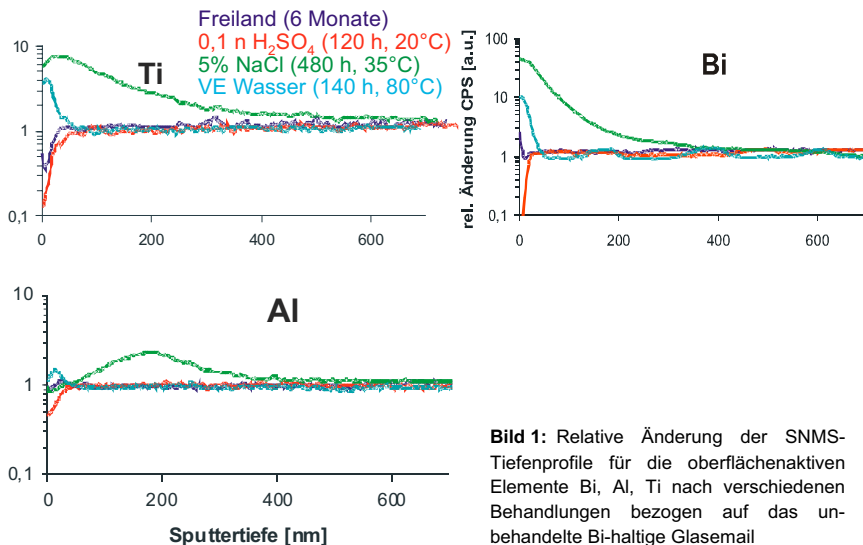


Bild 1: Relative Änderung der SNMS-Tiefenprofile für die oberflächenaktiven Elemente Bi, Al, Ti nach verschiedenen Behandlungen bezogen auf das unbehandelte Bi-haltige Glasemail

4 DISKUSSION

Die Ergebnisse können so interpretiert werden, dass sowohl die Freilandlagerung als auch die permanente Lagerung in Lösungen zu einer Gelschichtbildung im Oberflächenbereich der Glasemails führen. Bedingt durch die An- und Abreicherung oberflächenaktiver Elemente wie z.B. Ti, Al und Bi aber auch Na und B in unterschiedlichem Abstand zur Oberfläche kommt es zur:

- Ausbildung von *Brechungsindexprofilen*, die sich im beschriebenen irisierenden Erscheinungsbild der Oberfläche äußern.
- *Spannungsrissbildung* mit möglicher Schichtabplatzung aufgrund der Auslaugung durch saure Lösungen, Gelschichtbildung und -austrocknung mit nachfolgender Zugverspannung der Oberfläche.
- *Oberflächenkristallisation* aufgrund chemischer Reaktionen der in Lösung gegangenen ausgelaugten Elemente und Atmosphärenbestandteilen mit einer thermodynamisch aktivierten Oberfläche.

Im Gegensatz zur permanenten Laborlagerung in Lösungen aber auch zu konventionellen Labortests ist die Freilandlagerung durch stark alternierende pH-Werte gekennzeichnet. Während einer Regenperiode sind die Diffusionsraten aufgrund starker Konzentrationsunterschiede sehr hoch. In Zeiten der Trocknung nehmen die Diffusionsraten aufgrund übersättigter Lösungen ab. In Zusammenspiel mit möglicher Präzipitation treten drastische pH-Wertwechsel auf. Vor allem Al^{3+} , Na^+ und $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ bewirken eine Art Ausheilung der oberflächennahen Gelschicht, die in ihrer Dimension geringer ist, als die durch Laborversuche erzeugte. Al, Ti und Bi können in einer möglicherweise monomolekularen Oberflächenschicht angereichert werden und beeinflussen die Reaktionsraten signifikant. Das Ziel eines geeigneten Labortests sollte also nicht die Prüfung einer Widerstandsfähigkeit gegen Zerstörung, sondern die definierte Einstellung einer Gelschicht mit Oberflächenbedeckung nach Vorbild einer Freilandlagerung sein.

Danksagung

Wir danken der Fa. Ferro GmbH für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens und Thomas Peter (TU Clausthal) für die Aufnahme der SNMS Profile.

Literatur

- [1] G.Tünker et.al.: New Side-One Design Options in Flat-Glass Decoration, Glass Performance Days, Conference Proceedings 2007, p. 331-332
- [2] VDA 2021 (Recommendation) : Durability of screen-prints
- [3] ISO 9227: Salt-Spray
- [4] EN ISO 3231: Acid Rain Simulation (Kesternichtest)

Batch-taugliche Fertigungsansätze für funktionenintegrierende feinwerktechnische Systemkomponenten mit maßgeschneiderten Eigenschaften

T. Mache¹, C. Jakob², L. Dittrich³, M. Hoffmann³

¹ TU Ilmenau FG Elektroniktechnologie, Helmholtzplatz 2, 98693 Ilmenau

² TU Ilmenau FG Elektrochemie Galvanotechnik, Gustav Kirchhoff-Str. 6, 98693 Ilmenau

³ TU Ilmenau FG Mikromechanische Systeme, PF 10 05 65, 98684 Ilmenau

Abstract

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes „Vernetzte integrierte magnetische Direktantriebe“ (VERDIAN) wurden die Möglichkeiten und Grenzen der Miniaturisierung von magnetischen Direktantrieben untersucht. Dazu sind neue Batch-taugliche Fertigungsansätze für die feinwerktechnischen Systemkomponenten und Materialien notwendig. Die Systemkomponenten müssen dahingehend optimiert werden, dass einerseits in ihnen optimale Werkstoffe gezielt an der für eine bestimmte Funktion erforderlichen Stelle eingesetzt werden und gleichzeitig mehrere Funktionen in eine einzelne Komponente integriert werden. Zu diesem Zweck sind Untersuchungen von Nickel- und Nickel-Eisen-Legierungselektrolyten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Zusätze, Stromdichte und hydrodynamischen Beeinflussungen vorgenommen worden, um geeignete funktionelle Schichten für die Mikrosystemtechnik herstellen zu können. Hierbei wird die Anomalie der Nickel-Eisen-Legierungsabscheidung zur Optimierung der fertigungstechnischen Prozesse ingenieurtechnisch genutzt, da sich die einzelnen Metalle während der Abscheidung gegenseitig beeinflussen. Als Beispiel wird der Aufbau einer Ventillfederstruktur eines magnetischen Miniventils aus Nickel-Eisen mit integriertem ferromagnetischem Teil durch die Multilayer-Direkt-LIGA-Technik vorgestellt und diskutiert. Im sogenannten *heterogenen Federanker* ist für die integrierte Mäanderfeder ein Werkstoff erforderlich, der eine an den Aktor angepasste Federkennlinie besitzt, während der Anker idealerweise aus einer weichmagnetischen Legierung besteht. Sowohl den Feder- als auch das magnetischen Ankerteil gilt es durch die gezielte Einstellung der Materialeigenschaften in ihren Funktionen zu optimieren.

1 EINLEITUNG

Das Ziel der Untersuchungen besteht darin, neue bzw. bekannte Technologien zu entwickeln oder zu erweitern, die eine batch-basierte Fertigung von Mikrobauteilen bis in den Sub-Mikrometerbereich erlauben. Für diese Herstellung eignet sich hervorragend die galvanische Nickel- bzw. Nickel-Eisen-Legierungsabscheidung in mikrostrukturierten Fotoresistmasken nach dem Multilayer-Direkt-UV-LIGA Verfahren. Die hohe Auflösung von Lithografieprozessen bei der Maskenherstellung und die angewandte stufenförmige Steigerung der Arbeitsstromdichte bei unterschiedlichen Nickel-Eisen-Gehalten in der galvanisch abgeschiedenen Legierungsschicht erlauben eine deutliche Verkleinerung von Funktionsbaugruppen in Mikroantrieben. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter können aus Nickel-Eisen-Legierungselektrolyten Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie z. B. hochelastisch mit einem Eisenanteil von ca. 7% Eisen bzw. weichmagnetisch mit einem Eisenan-

teil von ca. 20% Eisen abgeschieden werden. Werkstoffcharakterisierungen wie dynamische Mikrohärtigkeit (Martenshärtigkeit), Mikrozugfestigkeit und die Bestimmung magnetischer Kenngrößen ergänzen die Untersuchungen an den galvanisch erzeugten Legierungsschichten, die in einer modifizierten Drei-Spindel-Anlage abgeschieden wurden. Durch die erstmals an einer solchen Anlage durchgeführte Bestimmung von Stoffübergangszahlen unter den jeweils vorliegenden hydrodynamischen Bedingungen werden außerdem Möglichkeiten und Grenzen bei der Fällung von Mikrostrukturen aufgezeigt. Diese Erkenntnisse tragen zur Verbesserung der qualitätsgerechten Herstellung von Mikroteilen auf galvanischem Wege bei.

2 EINFLUSS DER ABSCHIEDUNGSBEDINGUNGEN VON NICKEL- UND NICKEL-EISEN-LEGIERUNGSELEKTROLYTEN

2.1 WIRKUNG VON ZUSÄTZEN AUF INNERE SPANNUNGEN UND LEGIERUNGSZUSAMMENSETZUNG

Um Nickel-Eisen-Legierungsschichten mit geringen inneren Spannungen abzuscheiden, wurden verschiedene, in der Literatur angegebene Elektrolytssysteme ohne spezielle Zusätze miteinander verglichen. Sulfamatelektrolyten arbeiten bei etwa 60 °C mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit und erzeugen im Vergleich zum Sulfatelektrolyten [1] Schichten mit den geringsten inneren Spannungen. Werden Zusätze wie Saccharin dem Elektrolyten zugesetzt, ist gleichzeitig ein Anstieg der Härte oder auch die Verbesserung der optischen Schichteigenschaften zu erreichen. Wegen der guten Prozessstabilität wurde für die Untersuchungen ein Sulfamatelektrolyt gewählt.

2.2 VERSUCHSANORDNUNG ZUR MESSUNG VON INNEREN SPANNUNGEN

Um die inneren Spannungen während der laufenden Abscheidung zu messen, wurde die Streifendehnungs- / Streifenkontraktions-Methode mit einem IS-Meter angewandt. Als Messzelle diente eine thermostatisierbare, 1,5 Liter fassende Zelle, in der 15 µm dicke Nickel- bzw. Nickel-Eisen-Schichten aus dem Sulfamatelektrolyten mit Variation des Eisengehaltes von 0; 1,5 und 3 g/l bei Stromdichten von 2, 5, 7,5 und 10 A/dm² abgeschieden wurden.

2.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER INNEREN SPANNUNGEN

Im Nickel-Sulfamatelektrolyten ohne Eisen bilden sich Druckspannungen aus, die mit Zunahme der Stromdichte abnehmen. Die Zugabe von Ascorbinsäure bewirkt eine Verringerung der Druckspannungen, die bei Stromdichten größer als 5 A/dm² in Zugspannungen übergehen. Durch Zugabe von Eisen in den Elektrolyten wird dies in die Schicht mit eingebaut, wodurch es zur Verspannung des Kristallgitters kommt. Dadurch tritt eine Verschiebung der inneren Spannungen in Richtung Zugspannungen ein. Da es sich hierbei um eine anormale Legierungsabscheidung handelt, ist der Anteil des abgeschiedenen Eisens in der Schicht stark abhängig vom Anteil des zu dosierten Eisens, von der Stromdichte und von den hydrodynamischen Bedingungen vor der Elektrode. Mit zunehmender Stromdichte wird weniger Eisen in die Legie-

rungsschicht eingebaut, somit kommt es zum Absinken der auftretenden Zugspannungen.

2.4 ZUGABE DER SPANNUNGMINDERER ALYLSULFONSÄURE UND SACCHARIN

Ein Vergleich der Wirkung von Saccharin und Alylsulfonsäure auf die inneren Spannungen der abgeschiedenen Nickelschichten wird nachfolgend durchgeführt. Beide Substanzen wurden dem Grundelektrolyten zugegeben. Es zeigt sich, dass durch die Zugabe von Alylsulfonsäure die auftretenden Druckspannungen reiner Nickelschichten weiter erhöht werden. Auch die Schichten, abgeschieden im Elektrolyten mit 1,5 g/l Eisen, weisen bei 5 und 7,5 A/dm² Druckspannungen auf. Die Legierungsschichten mit 3 g/l Eisen im Elektrolyt besitzen geringe Zugspannungen. Der Einfluss der Stromdichte und der sich damit einstellende Eisengehalt der Legierungsschicht auf die inneren Spannungen sind nachweisbar. Durch die Zugabe von Alylsulfonsäure geht der Eisengehalt in der Legierungsschicht etwas zurück. Die Messungen zeigen außerdem den Einfluss der Stromdichte auf den Eisengehalt in der Legierungsschicht, der bei höheren Stromdichten generell niedriger ausfällt. Dabei scheint das Saccharin den Einbau von Eisen in die Legierungsschicht stärker zu inhibieren als die Alylsulfonsäure. Eine Zugabe von Saccharin zum Elektrolyten verschiebt sowohl im reinen Nickel als auch in der Nickel-Eisen-Legierung die inneren Spannungen in Richtung Druckspannungen. Der Einfluss des Saccharins auf die inneren Spannungen fällt stärker aus als der von Alylsulfonsäure. Alle Schichten mit Zugabe von Saccharin weisen Druckspannungen auf, die für die Erzeugung spannungsarmer Legierungsabscheidungen für die Mikrosystemtechnik günstig sind.

2.5 EINFLUSS DER ZUSÄTZE AUF DIE MARTENS-HÄRTE

Die Härte der Schicht wird von Gitterverspannungen, Verunreinigungen, Texturen, Korngrößenunterschieden, Diffusionsprozessen (zeit- und temperaturabhängig) maßgebend beeinflusst. Zwischen den makroskopischen inneren Spannungen (1. Art) und der Härte muss nicht in jedem Fall ein zwingender Zusammenhang bestehen. Erste Untersuchungen zeigen, dass die Martenshärte reiner Nickelschichten mit zunehmender Stromdichte von 1200 MPa bei 5A/dm² auf 1550 MPa bei 10 A/dm² ansteigt. Da es sich bei der Martenshärte um ein dynamisches Messverfahren handelt, lassen sich während der Messungen auch die Energieanteile (Verformungsarbeit) für die plastische bzw. elastische Verformung bestimmen und auswerten.

Es zeigt sich, dass die für die Verformungen aufgebrauchten Arbeitsanteile (plastisch bzw. elastisch), nur gering von der Arbeitsstromdichte abhängig sind. Mit Erhöhung der Stromdichte nimmt der Anteil der elastischen Arbeit ab, womit sich die Steigerung der Härte erklären lässt. Die Einflüsse der Zusätze Ascorbinsäure, Alylsulfonsäure, Saccharin und Eisen auf die inneren Spannungen, Härten und Verformungsanteile zeigen das große Potenzial steuerbarer Werkstoffeigenschaften für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik.

Dabei ist der Einsatz von Saccharin als Spannungsminderer für die zu fertigenden Bauteilgruppen eines Mikrodirektantriebes besonders geeignet. Mit der Kombination

Nickel/Eisen lassen sich sehr harte und somit verschleißbeständige Bauteile herstellen. Diese weisen niedrige innere Spannungen auf, wodurch eine hohe Formstabilität der Bauteile für den späteren Einsatz erreicht werden kann.

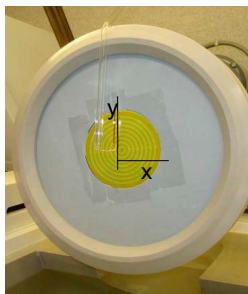
2.6 EINFLUSS DER HYDRODYNAMIK AUF DIE LEGIERUNGSZUSAMMENSETZUNG

Die untersuchte Nickel-Eisen-Legierungsabscheidung als ein anomales Legierungssystem wird auch von den hydrodynamischen Bedingungen durch die unterschiedlichen Grenzstromdichten der jeweiligen Metallionenart beeinflusst. Durch definierte Strömungsbedingungen können die Diffusionsschichtdicken und somit die anwendbaren Arbeitsstromdichten variiert werden. Dadurch lässt sich die Legierungszusammensetzung der Schichten je nach Elektrolytzusammensetzung und Arbeitsstromdichte zwischen 2,5 % bis 65 % Eisen in der Legierung steuern. Aus diesem Grund wurden erste Untersuchungen an einer rotierenden Scheibenelektrode und an einer technischen Drei-Spindel-Anlage zur Bestimmung der Strömungsverhältnisse vor der Strukturoberfläche und in einigen speziellen Fällen in der Tiefe der Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen durchgeführt, um Aussagen über eine optimale Abscheidungstechnologie für konstante Legierungszusammensetzung über der gesamten Strukturhöhe zu erhalten. Die Charakterisierung der Hydrodynamik an der Waferoberfläche kann in einem Redoxelektrolyten durch die Aufnahme von potenziodynamischen Stromdichte-Potenzial-Kurven (SPK) bis zur deutlichen Ausbildung eines kathodischen Diffusionsgrenzstromes erfolgen.

In einer Drei-Spindel-Anlage Bild 1 wurden die hydrodynamischen Verhältnisse an einem in Kreisringe unterteilten Wafer untersucht [5], wobei während der Aufnahme von SPK der Wafer rotierte und gleichzeitig einer Elektrolytströmung durch eine Düsenanströmung ausgesetzt war.



a) Gesamtansicht



b) Detailansicht mit Wafer und Kapillare

Bild 1 Gesamt- und Detailansicht der Drei-Spindel-Anlage zur Untersuchung der k_f -Werte

Die Ermittlung des Diffusionsgrenzstromes erfolgte in horizontaler Richtung (x -Richtung). Die k_f -Werte zeigen, dass bei veränderlicher Prallströmung, aber konstanter Waferrotation ein nahezu lineares Verhalten vorliegt. In der Drei-Spindel-Anlage, wo sich Rotation und Prallströmung überlagern, führt diese Strömungsüberlagerung

zu einer deutlichen Zunahme des Stoffüberganges, wodurch höhere Arbeitsstromdichten bei der Metallabscheidung möglich sind.

3 ABSCHIEDUNGSVERSUCHE

Bei diesen Versuchen wurden der Einfluss der Hydrodynamik und der Stromdichte auf die Nickel-Eisen-Legierungszusammensetzung an der rotierenden Scheibenelektrode untersucht. Bild 2 zeigt den Einfluss der Rotation auf die Legierungszusammensetzung. Wie erwartet wächst der Eisengehalt in der Legierung mit steigendem Eisengehalt im Elektrolyten, eine Drehzahlsteigerung erhöht den Eisenanteil in der Schicht. Somit können Schichten einer permalloyähnlichen Zusammensetzung (80%Ni 20%Fe) erzeugt werden. Die aufgetragenen Punkte für die Legierungen bei 7,5 A/dm² und 10 A/dm² zeigen nur bei dem Elektrolyten mit 3,0 g/l Eisen einen signifikanten Unterschied. Das System folgt der Gesetzmäßigkeit, dass mit steigender Stromdichte der Eisengehalt in der Schicht sinkt.

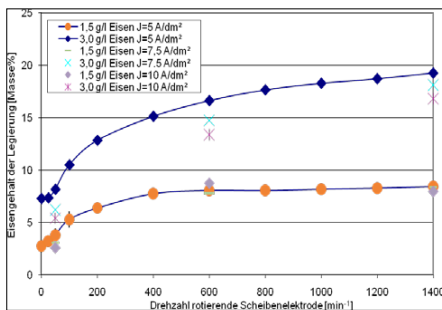


Bild 2 Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung von Drehzahl und Stromdichte an einer rotierenden Scheibenelektrode bei 1,5 und 3,0 g/l Eisen [2]

Versuche in der Drei-Spindel-Anlage zur Abscheidung von Nickelschichten von etwa 300 µm auf einem Wafer aus Titan in einem Nickel-Sulfamatelektrolyten zeigen, dass brauchbare Schichten entstehen. In einer nächsten Stufe sind in dieser Anlage unter Einfluss verschiedener Parameter Nickel-Eisen-Legierungsbauteile für Mikroventile abgeschieden worden. In der Literatur [3] und [4] wird der Aufbau und die Funktionsweise des im Projekt VERDIAN entwickelten Mikroventils beschreiben.

Über das Multilayer-Direkt-UV-LIGA Verfahren konnte mithilfe der im Beitrag beschriebenen Erkenntnisse Bauteile, die funktionsoptimierte und funktionsintegrierende Eigenschaften aufweisen, gefertigt werden (Bild 3, Bild 4, Bild 5).

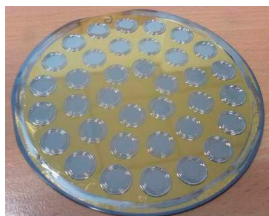


Bild 3 Batch-Fertigung von 36 gleichartigen Ventilbauteilen pro 4-Zoll-Wafer

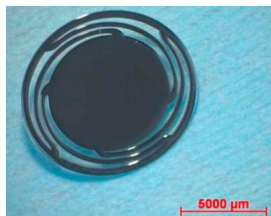


Bild 4 Vereinzelter Federanker
Lage 1 NiFe_x

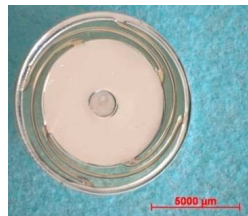


Bild 5 Federanker
Lage 1 NiFe_x
Lage 2 NiFe_y

4 ZUSAMMENFASSUNG

Es konnte gezeigt werden, wie die Anomalie der Nickel-Eisen-Legierungsabscheidung genutzt wird, um fertigungstechnische Prozesse zu optimieren und gezielte Werkstoffeigenschaften herzustellen. Dazu wurde der Einfluss der Zusätze Ascorbinsäure, Alysulfonsäure und Saccharin bei unterschiedlichen Eisenkonzentrationen von 0 g/l, 1,5 g/l und 3,0 g/l auf die sich während der galvanischen Abscheidung ausbildenden inneren Spannungen und Härten untersucht. Dabei zeigte sich, dass Saccharin als Spannungsminderer bei den zu fertigenden Bauteilgruppen der Mäanderfeder wirkt. Mit der Kombination von Nickel, Eisen und Saccharin lassen sich harte und somit verschleißbeständige spannungsarme Bauteile herstellen. Durch Nutzung hydrodynamischer Effekte sind Schichten permalloyähnlicher Zusammensetzung mit weichmagnetischen Eigenschaften abscheidbar. In einer Drei-Spindel-Anlage zur Waferbeschichtung erfolgten Untersuchungen zum Stoffübergang bei Waferrotation (100 U/min) und Prallströmung. Dazu wurden potenziodynamischen Stromdichte-Potenzial-Kurven in einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxelektrolyten ohne Metallabscheidung an einem mit Kreisringen versehenen Wafer durchgeführt. Aus den Kurven konnte der Diffusionsgrenzstrom ermittelt und daraus die Stoffübergangsgeschwindigkeit (k_f -Wert) berechnet werden. Aus den erhaltenen Messdaten sind Schlussfolgerungen für den praktischen Einsatz von verschiedenen Metallabscheidungselektrolyten möglich. Erste Abscheidungsversuche von Nickel-Eisen-Schichten in mikrostrukturierten Fotoresistmasken nach dem Multilayer-Direkt-UV-LIGA Verfahren für Mikroventile aus Sulfamatelektrolyten in der Drei-Spindel-Anlage zeigen, dass Schichten mit funktionsoptimierten und funktionsintegrierenden Eigenschaften erstellbar sind.

Danksagung

Dieses Projekt wurde im Rahmen des Wachstumskerns VERDIAN (Vernetzte Direkt-Antriebe) vom BMBF unter dem Förderkennzeichen 03WKY01M gefördert.

Literatur

- [1] Dettner/ Elze: Handbuch der Galvanotechnik Band II Carl Hanser Verlag, München (1966)
- [2] Kallenbach, R.: Untersuchung des Einflusses der Diffusionsschichtdicke bei der anomalen Ni-Fe-Legierungsabscheidung in LIGA-Strukturen TU Ilmenau, Diplomarbeit 2005, 300-2005-23/282
- [3] Mache, T.: Herstellung von Mikroventilbauteilen für magnetische Mikroantriebe, Galvanotechnik Saugau, Württ.: Leuze, ISSN 0016-4232. - Bd. 99.2008, 12, S. 3084-3088
- [4] Dittrich, L, et al. Heterogeneous Actuator Integration for Miniaturized Low-Power Magnetic Valves. Conference Proceedings Actuator. Bremen : s.n., 2008
- [5] Li. Y.: Einfluss der Hydrodynamik auf die galvanische Abscheidung von Metallschichten Diplomarbeit TU Ilmenau (2009), Nr. 300 – 2008 – 206
- [6] Kutzschbach, P.: Ausgewählte Methoden zur Charakterisierung der hydrodynamischen Bedingungen bei der elektrolytischen Metallabscheidung Galvanotechnik (Saugau/Württ.), 96(2005)3, S. 560 – 570
- [7] Kutzschbach, P.; Fritz, M.; Li. Y.: Untersuchungen der Hydrodynamik an einer Drei-Spindel-Anlage zur galvanischen Waferbeschichtung, Galvanotechnik (Saugau/Württ.), 100(2009)7, S. 1514 – 1520

Piezelektrisch angeregte MEMS aus epitaktischen AlGaIn/GaN-Heterostrukturen

K. Tonisch¹, F. Niebelschuetz¹, K. Brueckner¹, C. Buchheim¹, R. Goldhahn¹,
V. Cimalla², O. Ambacher² und M. Hein¹

¹ Institut für Mikro- und Nanotechnologien, TU Ilmenau, Gustav Kirchhoffstr. 7, 98693 Ilmenau

² IAF Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik, Tullastr. 72, 79108 Freiburg

Abstract

Halbleiter großer Bandlücke wie die Gruppe III-Nitride bieten mit ihren piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften hervorragende Möglichkeiten, den gestiegenen Anforderungen an zukünftige mikro- und nanoelektromechanische Systeme (MEMS/NEMS) gerecht zu werden. Ihre hohe chemischen Stabilität, ihre Biokompatibilität und insbesondere die Möglichkeit, Transistoren mit hoher Elektronenbeweglichkeit (high electron mobility transistors – HEMT) zu integrieren, eröffnen zudem attraktive Anwendungen in der Sensorik. In dieser Arbeit wurden einkristalline AlGaIn/GaN-Heterostrukturen auf verschiedenen selektiv ätzbaren Substraten epitaktisch aufgewachsen und zu piezelektrisch anregbaren Resonatoren prozessiert. Dabei diente die GaN-Schicht als mechanische Trägerschicht, während die AlGaIn-Schicht mit Hilfe des zweidimensionalen Elektronengases an der Grenzfläche (2DEG) piezelektrisch angeregt wurde. Mit Hilfe der Laser-Doppler-Interferometrie konnten sowohl transversale als auch longitudinale Moden der so hergestellten Resonatoren gemessen und hinsichtlich der Parameter Resonanzfrequenz und Güte ausgewertet werden.

1 EINLEITUNG

Auf Grund der gestiegenen Anforderungen für mikroelektromechanische Systeme (MEMS) hinsichtlich Stabilität, Miniaturisier- und Integrierbarkeit steigt das Interesse an neuen Materialsystemen wie den Halbleitern großer Bandlücke. Von besonderem Interesse sind dabei Anregungs- und Auslesemechanismen, welche eine rein elektrische Ankopplung des mechanischen Elementes erlauben, ohne auf externe Messtechniken zurückgreifen zu müssen, welche unter Umständen die Verwendung von Laseroptiken und ähnlichem erfordern. Gruppe-III-Nitride bieten darüber hinaus neben ihrer Piezo- und Pyroelektrizität die Möglichkeit, vollständig einkristalline, epitaktisch gewachsene Schichtfolgen zu nutzen, welche die Skalierung in den Submikrometerbereich ermöglichen. Dabei können alle Elemente, die zur Herstellung piezelektrischer MEMS erforderlich sind, innerhalb der Heteroschichtfolge realisiert werden: während die unterste GaN-Schicht als mechanischer Träger dient, lässt sich die AlGaIn-Schicht als piezelektrisch aktive Schicht verwenden. Das hochleitfähige

2DEG an der AlGaN/GaN-Grenzfläche stellt dabei die zur Anregung benötigte Rückelektrode zur Verfügung.

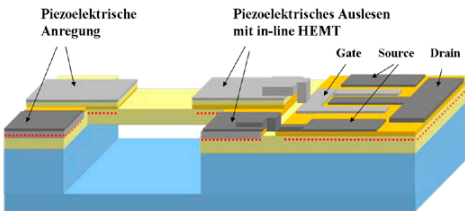


Bild 1: Schemazeichnung eines piezoelektrisch angeregten AlGaN/GaN MEMS mit integriertem HEMT.

Mit Hilfe der Elektroreflexion wurde die elektrische Feldverteilung innerhalb der Heterostrukturen in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Spannung bestimmt. In Kombination mit der Piezokraftmikroskopie, bei welcher die spannungsabhängige Auslenkung der Schichten untersucht wurde, konnte das piezoelektrische Modul d_{33} für

$\text{Al}_{0,31}\text{Ga}_{0,69}\text{N}$ zuverlässig mit 5 pm/V ermittelt werden. Über die Untersuchung des Schwingungsverhaltens von zweiseitig eingespannten Balken wurde die Eignung des 2DEG als Rückelektrode nachgewiesen.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

2.1 PROBENPRÄPARATION

AlGaN/GaN-Heterostrukturen wurden mit Hilfe der metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) auf verschiedenen Substraten abgeschieden, welche sowohl das epitaktische Wachstum von GaN als auch das anschließende Freistellen der mechanisch aktiven Struktur erlauben [1-3]. Zweiseitig eingespannte Balkenstrukturen mit Längen von 10 bis 1000 μm und Breiten von 500 nm bis 10 μm wurden mit Hilfe der optischen Lithographie definiert. Gesputterte Ti/Al/Ti/Au-Metallschichten wurden zur ohmschen Kontaktierung des 2DEG verwendet. Diese wurden anschließend in einer N_2/H_2 -Atmosphäre für 45 s bei 825°C einlegiert. Schottky-Topelektroden wurden mittels Ni/Au-Schichten realisiert. Die AlGaN/GaN-Heterostrukturen wurden mit einem chlorbasierten Plasmaätzprozess anisotrop geätzt und so zu Balken strukturiert. Dabei wurde ein STS ICP-RIE-System (inductively-coupled plasma reactive-ion etching) mit einer Kombination aus Ar, Cl_2 and BCl_3 bei einem Druck von 0,4 Pa und einer Leistung von 500 W (ICP-)/ 25 W (RIE-Anteil) verwendet [4]. Der gewählte Ätzprozess zur Freistellung des Balkens war abhängig vom jeweiligen Substrat. So wurden AlN-Opferschichten nasschemisch mit NaOH- und KOH-haltigen Lösungen entfernt, während Si- und SiC-Substrate mit Hilfe von fluorhaltigen Plasmaprozessen isotrop geätzt wurden. Details zu den gewählten Ätzprozessen finden sich unter anderem in [5-8]. Die Teststrukturen für die elektrische und piezoelektrische Charakterisierung der Schichten wurden (bis auf den Freistellungsschritt am Ende) analog zu den Balkenstrukturen hergestellt, um eine größtmögliche Vergleichbarkeit zu ermöglichen.

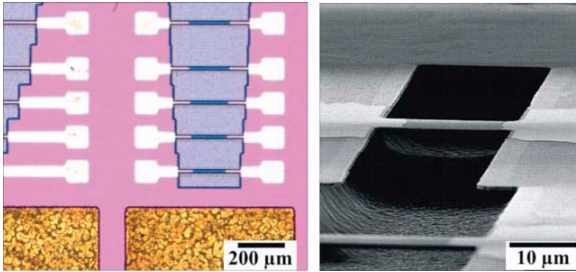


Bild 2: Optische Mikroskopaufnahme (links) und REM-Bild (rechts) fertiggestellter AlGaIn/GaN-Balken auf Silizium.

2.2 Messverfahren

Alle Heterostrukturen wurden elektrisch hinsichtlich der Ladungsträgerdichte und –beweglichkeit charakterisiert. Spitzenwerte wurden mit $1,56 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und 1400 Vs/cm^2 auf SiC-Substraten erreicht [1]. Die piezoelektrischen Eigenschaften

wurden mit Hilfe der Piezokraftmikroskopie (PFM) untersucht. Dazu wurde ein Rasterkraftmikroskop (ATOS Solver Pro von NT-MDT) mit einem Funktionsgenerator und einem Lock-In Verstärker ergänzt, um die Messung piezoelektrisch induzierter Schichtauslenkungen im Pikometerbereich zu gewährleisten. Abb. 3 zeigt die Auslenkung der Schichten in Abhängigkeit von der angelegten Wechselspannungsamplitude und dem gewählten Offset (Verschiebung der Wechselspannung um eine zusätzlich angelegte Gleichspannung). Zu berücksichtigen ist dabei, dass das 2DEG, welches als Rückelektrode eingesetzt wurde, bei negativen Spannungen unterhalb einer strukturabhängigen Schwellenspannung verarmt, so dass die piezoelektrische Auslenkung nur für einen begrenzten Spannungsbereich erreicht werden kann [9, 10].

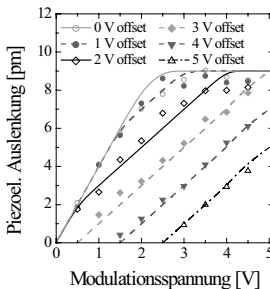


Bild 3: Vertikale piezoelektrische Auslenkung der AlGaIn-Schicht unter Anregung mittels 2DEG gemessen mit Rasterkraftmikroskopie [TonJap].

Ergänzend wurde die real abfallende elektrische Feldstärke in den Heterostrukturen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung untersucht, um so das piezoelektrische Modul d_{33} der AlGaIn-Schicht präzise bestimmen zu können. Dabei stellte sich heraus, dass die Annahme eines einfachen Plattenkondensatormodells zur Bestimmung der Feldstärke bei den AlGaIn/GaN-Heterostrukturen zu Abweichungen von 20-30% führt und demzufolge nicht verwendet werden sollte [9, 11].

Die Resonatorbalken wurden analog dazu mit Hilfe des 2DEGs als Rückelektrode piezoelektrisch angeregt und mittels Laser-Dopplervibrometer (Polytec MSA-400) vermessen. Die

Messungen und Auswertung wurden in Zusammenarbeit von Klemens Brückner (FG Hochfrequenz- und Mikrowellentechnik) und Steffen Michael (IMMS gGmbH) am Institut für Mikroelektronische und Mechatronische Systeme durchgeführt [12].

3 ERGEBNISSE

Das piezoelektrische Modul der AlGaN-Schichten konnte, wie zuvor beschrieben, bei der Vorcharakterisierung der Schichten mit 5 pm/V bestimmt werden. Auch konnte nachgewiesen werden, dass das 2DEG als Rückelektrode in einem begrenzten Spannungsbereich als Rückelektrode verwendet werden kann. Die piezoelektrische Anregung der Balkenstrukturen wurde mit Hilfe eines sinusförmigen Wechselsignals mit einer Amplitude von 0,5 bis 1,5 V durchgeführt. Die Frequenz wurde dabei von 100 kHz bis 10 MHz durchgeföhren und das gesamte Modenspektrum innerhalb dieses Frequenzbereiches aufgenommen. Zusätzlich wurde bei konstanter Anregung die Schwingung des Balkens abgetastet und graphisch dargestellt. Abb. 5 zeigt die Schwingung eines 500 µm langen und 5 µm breiten AlGaN/GaN-Balkens auf Silizium in der ersten und achten Schwingungsmode. Die Anregung erfolgte piezoelektrisch mit einer Modulationsspannung von 0,5 V ohne gleichzeitig angelegte Offsetspannung. Dargestellt ist die maßstabsgetreue Überlagerung der Mikroskopaufnahme des ruhenden Balkens mit den Messergebnissen des Laser-Doppler-Vibrometers (farbig eingezeichnet). Die räumliche Auflösung betrug lateral etwa 1 µm und vertikal 0,1 pm/Hz^{1/2}.

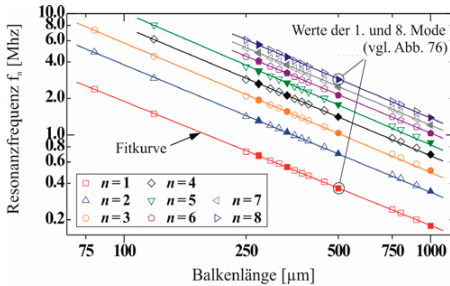


Bild 4: Resonanzfrequenzen der ersten 8 Moden für 5 µm breite Balken (gefüllte Symbole) und 10 µm (ungefüllte Symbole) über der Balkenlänge (80 – 1000 µm) in doppelt logarithmischer Skalierung. Die Linien re-präsentieren die verwendeten Fitkurven [12].

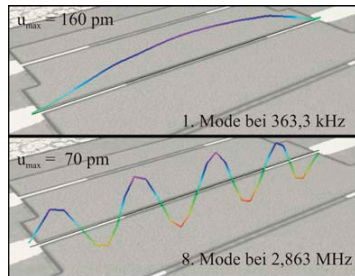


Bild 5: Darstellung zweier Schwingungsmoden (Balkenbreite 5 µm, -länge 500 µm) bei piezoelektrischer Anregung. Überlagerte Darstellung einer Mikroskopaufnahme und der Messwerte des Laser-Doppler-Vibrometers [12]

Vermessen wurden Balken mit 5 µm und 10 µm Breite und Längen zwischen 80 und 1000 µm. Die gemessenen Frequenzen der ersten 8 Moden sind über der Balkenlänge in Abb. 4 dargestellt. Ebenfalls dargestellt ist die Fitkurve, der die Berechnung der Resonanzfrequenz nach Euler-Bernoulli zu Grunde liegt:

$$f_1 = 1,028 \sqrt{\frac{E_{GaN}}{\rho_{GaN}}} \frac{d}{l^2} \cdot \sqrt{1 + 0,295 \frac{l^2}{d^2} \epsilon_{xx}} \tag{1}$$

Die gewählte doppelt logarithmische Darstellung erlaubt es, die Abhängigkeit der gemessenen Resonanzfrequenz von $f(l) \sim l^b$ mit einem charakteristischen Exponenten b sichtbar zu machen. Aus Gl. (1) ergibt sich ein minimaler Exponent $b = -2$ für unverspannte Balken ($\varepsilon_{xx} = 0$) und ein maximaler $b = -1$ für eine hohe Verspannung des Balkens ($\varepsilon \rightarrow \infty$). Der Anstieg der Frequenz über der Balkenlänge für Balken weist mit $b = -1,034$ auf eine extrem hohe Zugverspannung der Balken hin. Mehrlageneffekte durch die AlGaIn/GaN-Struktur und die Topmetallisierung sowie der Effekt des Unterätzens der Ankerpunkte werden in Gl. (1) vernachlässigt. Diese Effekte wurden bei der Finite-Elemente-Simulation des Balkenmodells mit ANSYS® berücksichtigt [Bru09]. Ihr Einfluss beläuft sich auf eine Abweichung von etwa 5 % bzw. 10 %. Damit ergab sich aus diesen Frequenzmesswerten eine Zugverspannung in den Balken von $\varepsilon_{xx} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\sigma_{xx} = 0,95$ GPa. Diese Zugverspannung führt zu einer Überhöhung der Resonanzfrequenz im Vergleich zum unverspannten Balken und kann auch gezielt eingesetzt werden.

Die beobachteten Longitudinalmoden wurden auf dieselbe Weise wie die Transversalmoden angeregt. Sie prägen sich als stehende Wellen aus, welche als Volumenschwingung in Richtung der Balkenachse auftreten (*bulk acoustic wave*). Ihre Frequenz ist abhängig von der Geometrie (speziell der Länge) des Resonators: Im Resonanzfall entspricht die Länge des Resonators einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge. Diese akustischen Frequenzen konnten sowohl in der Grundmode als auch bei höheren Moden bis zu 63 MHz elektrisch angeregt werden [13].

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die erfolgreiche Entwicklung und Anwendung einer Technologieabfolge zur Herstellung von AlGaIn/GaN-MEMS-Resonatoren konnte auf verschiedenen Substraten demonstriert werden. Die piezoelektrische Anregung der so hergestellten AlGaIn/GaN-Resonatoren konnte unter Ausnutzung des 2DEGs als Rückelektrode erfolgen. Dies ermöglicht die *on-chip* Integration elektromechanischer Elemente und einer geeigneten Verstärkerschaltung auf der Basis von AlGaIn/GaN HEMTs, welche auf derselben Heteroschichtfolge beruhen. Mit Hilfe der Laser-Doppler-Interferometrie wurde die piezoelektrische Anregung von Transversalmoden nachgewiesen. Longitudinale Moden konnten sowohl piezoelektrisch angeregt als auch ausgelesen werden und wiesen Resonanzfrequenzen von bis zu 63 MHz und Gütefaktoren an Luft von bis zu 1500 auf.

Danksagung

Die Autoren danken S. Michael und der IMMS gGmbH für die Messungen mit Hilfe des Laser-Doppler-Vibrometers. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP 1157 gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), HE3642/2 and AM105/2.

Literatur

- [1] K. Tonisch, AlGaIn/GaN-Schichtsysteme für piezoelektrisch angeregte Resonatoren, Dissertation, TU Ilmenau (2009).
- [2] K. Tonisch, V. Cimalla, F. Niebelschütz, H. Romanus, M. Eickhoff und O. Ambacher: Fully unstrained GaN on sacrificial AlN layers by nano-heteroepitaxy, *Phys. Status Solidi C* **7**, 2248 (2007).
- [3] K. Tonisch, W. Jatal, R. Granzner, M. Kittler, U. Baumann, F. Schwierz, and J. Pezoldt: 2H-AlGaIn/GaN HEMTs on 3C-SiC(111)/Si(111) substrates, *Materials Science Forum Vols. 645-648* (2010) 1219-1222.
- [4] F. Niebelschütz, Mikrostrukturierungstechniken zur Herstellung von MEMS aus Halbleitern großer Bandlücke, Dissertation, TU Ilmenau (2009).
- [5] Th. Stauden, F. Niebelschütz, K. Tonisch, V. Cimalla, G. Ecke, Ch. Haupt und J. Pezoldt: Isotropic etching of SiC, *Mater. Sci. Forum* **600-603**, 651 (2009).
- [6] F. Niebelschütz, Th. Stauden, K. Tonisch, and J. Pezoldt: Temperature facilitated ECR-etching for isotropic SiC structuring, *Mater. Sci. Forum* **645-648**, 849 (2010).
- [7] F. Niebelschütz, V. Cimalla, K. Tonisch, Ch. Haupt, K. Brückner, R. Stephan, M. Hein und O. Ambacher: AlGaIn/GaN – based MEMS with two-dimensional electron gas for novel sensor applications, *Phys. Status, Solidi (c)* **5**, 1914 (2008).
- [8] F. Niebelschütz, V. Cimalla, K. Brückner, R. Stephan, K. Tonisch, M. A. Hein und O. Ambacher: Sensing applications of micro- and nanoelectromechanical resonators, *Proc. IMechE Part N: J. Nanoeng. Nanosyst.* **221**, 59 (2008).
- [9] K. Tonisch, C. Buchheim, F. Niebelschütz, V. Cimalla, A. Schober, G. Gobsch, O. Ambacher und R. Goldhahn: Piezoelectric actuation of (GaIn)AlGaIn/GaN heterostructures, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 084516.
- [10] K. Tonisch, C. Buchheim, F. Niebelschütz, M. Donahue, R. Goldhahn, V. Cimalla, O. Ambacher: Piezoelectric actuation of all-nitride MEMS, *phys. stat. sol (c)* **5** (2008), 1910-1913.
- [11] C. Buchheim, R. Goldhahn, G. Gobsch, K. Tonisch, V. Cimalla, F. Niebelschütz und O. Ambacher: Electric field distribution in GaN/AlGaIn/GaN heterostructures with 2DEG and 2DHG, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 013510.
- [12] K. Brückner, F. Niebelschütz, K. Tonisch, S. Michael, A. Dadgar, A. Krost, V. Cimalla, O. Ambacher, R. Stephan, and M. A. Hein: Two-dimensional electron gas based actuation of piezoelectric AlGaIn/GaN micro-electromechanical resonators, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 173504 (2008) and *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, Vol. **18** (2008).
- [13] K. Brückner, F. Niebelschütz, K. Tonisch, R. Stephan, V. Cimalla, O. Ambacher und M. A. Hein: Resonant Piezoelectric AlGaIn/GaN MEMS Sensors in Longitudinal Mode Operation, *Proceeding der IEEE MEMS Conference, Sorrento, Italien*, 25.-29.01.2009.

Graphenprozessierung für Transistoren: Materialanalytische Fragestellungen

R. Göckeritz¹, R. Koch², M. Himmerlich², M. Endlich², Ch. Hummel¹, M.A. Alsioufy¹,
S. Krischok², J.A. Schaefer², F. Schwier¹ und J. Pezoldt¹

¹TU Ilmenau, Institut für Mikro- und Nanotechnologien und Institut für Mikro- und Nanoelektronik, Gustav-Kirchhoff-Str. 7, 98693 Ilmenau

²TU Universität, Institut für Mikro- und Nanotechnologien und Institut für Physik, Gustav-Kirchhoff-Str. 7, 98693 Ilmenau

Abstract

Der Beitrag behandelt die Erfassung der Graphenbildung mit RHEED während des Wachstums im Vakuum sowie die Detektion und Analyse der Graphenschichten mit XPS und HREELS. Abschließend werden Fragestellungen der Untersuchung von Graphen auf Siliziumdioxid behandelt.

1 EINLEITUNG

Für eine erfolgreiche Entwicklung von Graphen-basierten elektronischen Bauelementen und Sensoren ist eine Vielzahl von materialwissenschaftlichen Fragestellungen zu lösen. Dazu gehören die Synthese von Graphenschichten unterschiedlicher Dimension, die Strukturierung der Graphenschichten bis zu lateralen Abmessungen unter 10 nm, sowie die Graphenpassivierung insbesondere der Kanten der Graphennanostreifen. Des Weiteren muss die Kontaktierung des aktiven Materials und seine Integration in degradationsarme funktionale Messsysteme zur Signalgewinnung gelöst werden. Die Graphenfunktionalisierung spielt eine besondere Rolle in der Sensorik, um neben der hohen Empfindlichkeit auch eine gewünschte Selektivität für spezifische Applikation einzustellen. Für eine zielgerichtete Technologieentwicklung ist eine durchgängige Charakterisierung der Lagenanzahl, der strukturellen Qualität, sowie der elektronischen und phononischen Struktur unter realen Randbedingungen notwendig. Das Ziel solcher begleitender Untersuchungen ist die Schaffung einer Technologieüberwachung, um Zusammenhänge zwischen den Transistoreigenschaften und den einzelnen Prozessschritten herzustellen [1, 2].

Die Evaluation des Ausgangsmaterials eine zentrale Aufgabe in der Technologie von Graphentransistoren und –sensoren. Dafür stehen taktile, optische und elektronenspektroskopische Methoden sowie Beugungsverfahren zur Verfügung. Der Beitrag behandelt an exemplarischen Beispielen die Möglichkeiten der Erfassung der Graphenbildung mit Beugung schneller Elektronen im streifenden Einfall (RHEED) während des Wachstums im Vakuum sowie die Detektion und Analyse der Graphenschichten mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) und höchstauflösender Elektronenenergie Verlustspektroskopie (HREELS) [3]. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht dabei die Frage, wie das entsprechende Messverfahren die Eigenschaften des Graphen widerspiegelt.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die untersuchten Proben wurden durch drei unterschiedliche Verfahren hergestellt. Die erste Verfahrensgruppe besteht in der Graphitisierung der Siliziumkarbidoberfläche im Vakuum [4] oder unter Normaldruck in Argonatmosphäre [5]. Die zweite basiert auf der Wechselwirkung einer kohlenstoffhaltigen Vorstufe mit einer Metalloberfläche [6]. Die dritte bestand in der klassischen Methode der Exfoliation und des Transfers auf ein oxidiertes Siliziumsubstrat nach [7].

Die *in situ* Untersuchungen der Graphenbildung auf SiC-Substraten wurden bei Prozesstemperatur mit RHEED im Ultrahochvakuum-Clustertool (UHVCT) durchgeführt. Dieser besteht aus einer CVD Kammer mit einem Basisdruck von 10^{-9} Torr (UHCVD) und einer Molekularstrahlepitaxieanlage (MBE). Die verwendeten semiisolierenden nicht fehlorientierten 4H-SiC(0001) Proben wurden in einem H_2 Plasma bei Raumtemperatur gereinigt und anschließend bei 1160°C im SH_4 Fluss im UHVCT Modul des UHVCTs geätzt. Nach dem Abkühlen wurden die präparierten Proben im UHV in die MBE Kammer transferiert und schrittweise bis zu einer Temperatur von 1300°C im UHV gegläht. Die Temperaturmessung erfolgte auf dem Probenhalter mit einem Pyrometer. Die Untersuchung der chemische Zusammensetzung und elektronischen Eigenschaften der Probenoberfläche erfolgte mit XPS (mon. $AlK\alpha - h\nu = 1486.7 \text{ eV}$). Als Elektronendetektor wurde ein Halbkugelanalysator mit 7 parallelen Channeltrons verwendet, wobei zur Eichung der Fermi-Energie Referenzmessungen an polykristallem Ag und Au herangezogen werden.

Die HREELS Messungen wurden in einer UHV-Anlage durchgeführt. Der Basisdruck in der Kammer war hierbei unter 3×10^{-11} Torr. Das Spektrometer „Delta 0.5“ wurde mit Primärenergien zwischen 2.5 eV und 240 eV in spiegelnder Geometrie eingesetzt. Für die Dispersionsmessungen in nicht spiegelnder Geometrie wurde 20 eV als Primärenergie gewählt. Die Auflösung des Spektrometers wurde zwischen 20 cm^{-1} (2.5 meV) und 40 cm^{-1} (5 meV) variiert. Die untersuchten Graphen-Proben wurden an der Universität Erlangen zunächst unter Wasserstoffatmosphäre geätzt [8, 9], um eine glatte Oberfläche zu erhalten und dann bei 1550°C unter Argon Atmosphäre graphitisiert [5].

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

RHEED-Untersuchungen. Für die Untersuchung der strukturellen Veränderungen auf der Probenoberfläche sind Beugungsmethoden hervorragend geeignet. Es können die Beugung langsamer (LEED) und schneller (RHEED) Elektronen Anwendung finden. Für eine Echtzeituntersuchung der ablaufenden Prozesse eignet sich bedingt durch die geometrische Anordnung nur RHEED, da der Detektorschirm die Probe von Bedampfungsquellen nicht abschirmt.

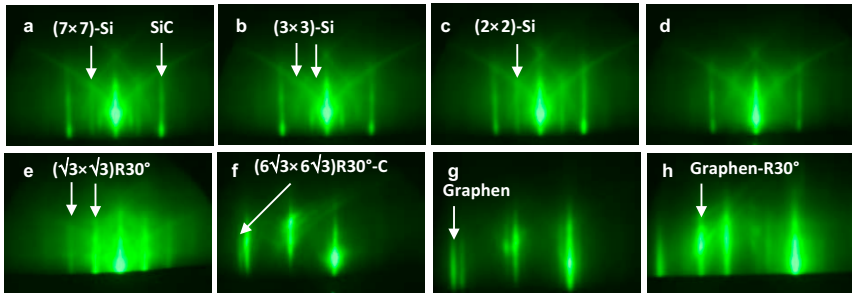


Bild 1 RHEED Beugungsbilder der einzelnen Umwandlungsstadien des nicht fehlorientierten semiisolierenden 4H-SiC(0001) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur: (a) 400°C (7×7)-Si (b) 630°C geht die (3×3)-Si, (c) 730°C (2×2)-Si, (d) 1040°C nicht identifizierbar, (e) 1100°C ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°, (f) 1160°C ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)-C, (g) 1300°C Kohlenstoffinseln, (h) 1300°C Kohlenstoffinseln. (a-d, f, g) Azimuth $[11\bar{2}0]$, (e,h) Azimuth $[10\bar{1}0]$.

Bild 1 stellt die Abfolge der strukturellen Veränderungen auf der Probenoberfläche anhand von Beugungsbildern dar. Nach der Probenpräparation wurde eine partielle Bedeckung der Probenoberfläche mit zweidimensionalen Siliziuminseln, die über eine (7×7)-Si Rekonstruktion verfügten, festgestellt (Bild 1a). Dies ist, aus dem Vorhandensein der fundamentalen Beugungsmuster des SiC und von Beugungsreplika, mit einer kleineren Periode und geringerer Intensität, zwischen ihnen zu ersehen. Bei ungefähr 630°C erfolgt eine Phasentransformation der Oberflächenrekonstruktion von (7×7)-Si in eine (3×3)-Si (Bild 1b). Durch sukzessive Sublimation, des sich auf der Oberfläche befindlichen Si, wird diese Oberflächenrekonstruktion abgebaut. Dies spiegelt sich in der kontinuierlich abnehmenden Intensität der Beugungsstriche wider. Bei 730°C geht die (3×3)-Si in eine (2×2)-Si Rekonstruktion über (Bild 1c). Im Temperaturbereich von 790°C bis 1040°C sind nur noch sehr schwache Beugungsstriche zwischen den zu SiC gehörenden fundamentalen Beugungsstrichen festzustellen. Diese lassen sich keiner spezifischen Oberflächenrekonstruktion zuordnen (Bild 1d). Mit Erreichen einer Temperatur von 1100°C entsteht eine ausgeprägte ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30° Rekonstruktion (Bild 1e), die aus Si oder C Atomen bestehen kann. Das Beugungsbild in Bild 1e wurde abweichend vom Azimuth $[11\bar{2}0]$ im Azimuth $[10\bar{1}0]$ aufgenommen, da in der Einfallrichtung $[11\bar{2}0]$ keine Beugungsmuster der Rekonstruktion beobachtet werden kann. Beginnend mit 1160°C entsteht eine ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)-R30°-C Oberflächenrekonstruktion. Um diese zu verdeutlichen wurde das Beugungsbild in Bild 1f in einem leicht von der Bragg-Bedingung abweichendem $[11\bar{2}0]$ Azimuth aufgenommen. Mit weiter ansteigender Substrattemperatur entwickelt sich eine Graphitschicht. Dies ist in Bild 1g und 1h dargestellt. Diese wurden unter ähnlichen Beugungsbedingungen wie in Bild 1f für die Einfallrichtungen $[11\bar{2}0]$ (Bild 1g) und $[10\bar{1}0]$ (Bild 1h) aufgenommen, um alle vorhandenen Beugungsmuster

hervorzuheben. Aus diesen Beugungsbildern ist zu entnehmen, dass sich auf der Oberfläche zweidimensionales Graphen/Graphit herausgebildet hat. Die Basisfläche des graphitischen Kohlenstoffs ist überwiegend um 30° gegenüber der SiC Basisfläche verdreht. Es lassen sich jedoch auch Beugungsmuster identifizieren, die zweidimensionalen Kohlenstoffinseln zugeordnet werden können, die nicht um 30° gegenüber dem Substrat verdreht sind.

XPS-Untersuchungen. Die im UHVCT präparierten Proben wurden mit XPS untersucht. Diese Methode erlaubt die Untersuchung der Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften von Material- und Schichtsystemen. Dabei stehen vor allem die chemische Zusammensetzung sowie die elektronischen Eigenschaften im Mittelpunkt der Untersuchung.

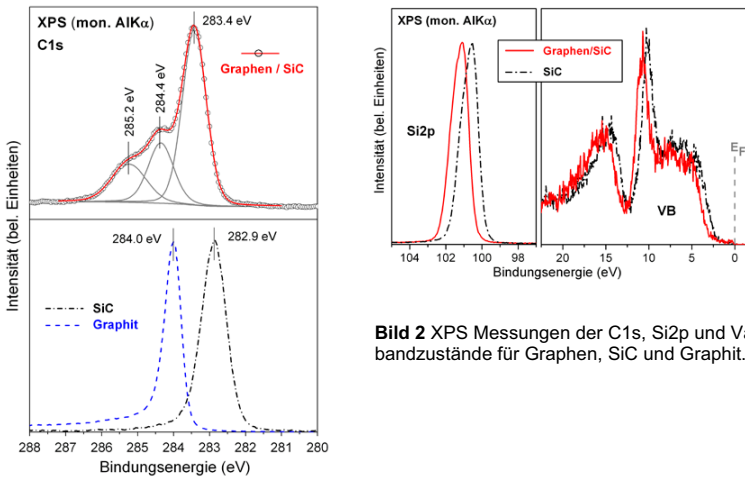


Bild 2 XPS Messungen der C1s, Si2p und Valenzbandzustände für Graphen, SiC und Graphit.

Die in Bild 2 dargestellten XPS Spektren vergleichen die C1s und Si2p Zustände sowie die Valenzbandstruktur für SiC und geheiztes SiC mit Kohlenstoffanreicherung. Aus der Feinstruktur des C1s Peaks (Bild 2 links oben) lassen sich im Vergleich zu reinem Graphit und SiC zusätzliche Strukturen bei 284.4 eV und 285.2 eV identifizieren, die auf zwei Beiträge zurückzuführen sind. Erstens, die Ausbildung der Oberflächenrekonstruktionen, wie sie im oberen Abschnitt dargestellt wurde, hat für SiC(0001) die Existenz verschiedener Oberflächenzuständen zur Folge, die bei niedrigerer Bindungsenergie liegen [10]. Zweitens, ist zusätzlich dazu zu berücksichtigen, dass die sich bildenden C-C Bindungen der entstehenden Graphitlagen ebenfalls bei einer Bindungsenergie zwischen 284 eV und 285 eV liegen. Wie anhand von Synchrotronmessungen gezeigt wurde, ist das C1s Spektrum einer Graphen/SiC Probe ein Fingerabdruck der Materialeigenschaften, aus dem sich die Schichtdicke der Kohlenstoffschicht vergleichend bestimmen lässt [8, 11]. Diese Erkenntnisse lassen sich für die Entwicklung von Bauelementen und die Optimierung der Materialparameter auch auf konventionelle XPS Messungen für schnellere Analysen übertragen. Für die SiC Proben mit Graphitanreicherung an der Oberfläche ist es möglich, aus

den XPS Messungen noch weitere wichtige Oberflächeneigenschaften zu bestimmen. Wie in Bild 2 erkennbar ist, sind die Spektren der Graphen/SiC-Probe gegenüber der SiC-Referenz um 0.5 eV zu kleineren Bindungsenergiewerten verschoben. Die Kohlenstoffanreicherung und speziell die Graphenbildung führen zu einer Anreicherung von Elektronen an der SiC Oberfläche. In anderen Worten es kommt zur Ausbildung einer Elektronenakkumulationsschicht. Diese lokale Anreicherung von Elektronen hat eine Verbiegung des Valenz- und Leitungsbandes (VB bzw. LB) zur Folge. Als Konsequenz der hohen Elektronendichte werden die Bänder nach unten gebogen und die besetzten Zustände entfernen sich vom Fermi-Niveau. Speziell die Bandverbiegung eV_{bb} hat einen großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von Graphen-basierten Transistoren und hängt stark von den Substrateigenschaften und Prozessschritten ab [12]. Mit Hilfe von XPS Messungen können die elektronischen Eigenschaften direkt nach der Materialsynthese vor der eigentlichen Prozessierung charakterisiert werden. Dies erlaubt eine Qualitätskontrolle des Ausgangsmaterials. Die Auswirkungen der Elektronenanreicherung auf die physikalischen Eigenschaften von Graphen auf SiC wird im Abschnitt (HREELS-Untersuchungen) behandelt.

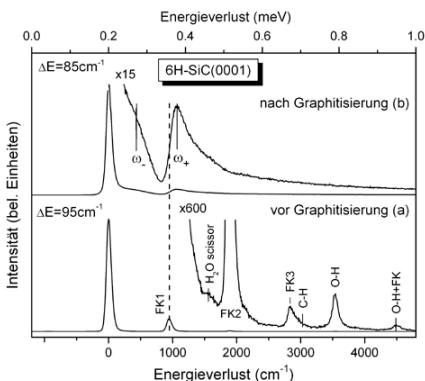


Bild 3 HREELS Spektren vor (a) und nach (b) Graphitisierung von 6H-SiC(0001) in spiegelnder Geometrie. Die Auflösung des Spektrometers beträgt 40 cm^{-1} und die Primärenergie 80 eV .

Die untersuchte Probe *ex situ* untersucht wurde, ist hier keinerlei Kontamination zu sehen, genau wie auch das Fuchs-Kliewer Phonon ω_{FK} nicht im Spektrum erscheint. Stattdessen treten zwei neue Moden deutlich hervor, die aus der Kopplung des ursprünglichen Fuchs-Kliewer Phonons des SiC mit dem Ladungsträgerplasmon ω_{SP} im Graphen entstehen. Diese Moden nennen wir ω_- und ω_+ . Das Auftreten dieser Moden kann durch die Kopplung von Plasmonen- und Phononenmoden verstanden werden. Für das einfachste Modell eines Phononenbeitrages (Lorentz-Oszillator) und eines Beitrages des freien Elektronengases (Drude-Modell) ergeben sich für die Anregungsbedingung $\varepsilon = -1$ zwei Lösungen:

HREELS-Untersuchungen. Bild 3 zeigt HREELS Spektren von 6H-SiC(0001) vor der Graphitisierung (a) und nachdem Graphenwachstum (b) in spiegelnder Geometrie. Im Spektrum vor der Graphitisierung dominiert das optisch infrarotaktive Fuchs-Kliewer Phonon (FK1) bei 945 cm^{-1} zusammen mit seinen Vielfachen (FK2, 3) [9]. Des Weiteren werden Strukturen beobachtet, welche auf Kontaminationen der Oberfläche zurückgeführt werden können. Erwähnenswert sind hierbei insbesondere nicht dissoziiertes H_2O (1560 cm^{-1} , 3530 cm^{-1}), SiO_2 (495 cm^{-1} , 740 cm^{-1} nicht in Bild 3 gezeigt) und Kohlenwasserstoffe (3000 cm^{-1}). Obwohl auch die graphiti-

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[(\omega_{FK}^2 + \omega_{SP}^2) \pm \sqrt{(\omega_{FK}^2 + \omega_{SP}^2)^2 - 4\omega_{FK}^2 \omega_{SP}^2 \frac{\varepsilon(\infty)+1}{\varepsilon(0)+1}} \right]$$

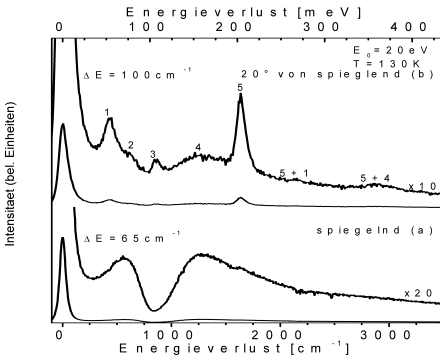


Bild 4 HREELS Spektren von 6H-SiC(0001) mit Graphen bei 20 eV Primärenergie: (a) Spektrum in spiegelnder Geometrie, (b) Spektrum bei Rotation des Analysators um 20° aus der spiegelnden Geometrie.

Die Intensität, Form und energetische Position der beiden Moden ω_{-} und ω_{+} werden durch Faktoren wie Ladungsträgermobilität und -dichte sowie effektive Masse der Ladungsträger bestimmt. Das Sichtbarwerden der gekoppelten Moden im HREELS-Spektrum mit der Entstehung von Graphen auf SiC im Vergleich zum Spektrum von SiC mit Pufferlage und $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ Oberflächenrekonstruktion, das nur durch die Fuchs-Kliewer Phononen geprägt ist [5], ermöglicht eine schnelle Identifizierung und sichere Charakterisierung.

Für den Zweck der Identifizierung von Graphen und zur Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Graphen und SiC sind auch Messungen in nicht spiegelnder Geometrie aufschlussreich, welche zur Bestimmung der Phononendispersion benutzt werden. Bild 4 zeigt den starken Unterschied zwischen spiegelnder und nichtspiegelnder Messung. Obwohl die starken ω_{-} und ω_{+} Moden weiterhin sichtbar sind (Peak 2 und 4 in Bild 4) können weitere Strukturen zugeordnet werden indem der Verlauf der LA- und LO-Phononenmoden sowie der ZO-Mode in einer Dispersionskurve aufgetragen wird [13, 14]. Die beobachtete Verringerung der Schwingungsfrequenz im Fall von Graphen/Nickel im Vergleich zu Graphen/SiC spiegelt die unterschiedlich starke Kopplung der Graphenschicht zum Substrat wider. Während die Graphenanbindung auf Nickel stark ausgeprägt ist, kann bei Graphen auf Siliziumkarbid von einer deutlich schwächeren Bindung mit kovalentem Charakter ausgegangen werden [15].

Detektion von Graphenflecken auf SiO₂-Si-Substraten. Im Fall der durch Exfoliation erzeugten Graphenflecken, besteht für die weitere Prozessierung die Notwendigkeit der geometrischen Lokalisation und Vermessung der Geometrie der Graphenflecken. Dies ist durch eine Kombination unterschiedlicher Verfahren möglich. Eine technologisch sinnvolle Variante ist die Verwendung der optischen Mikroskopie in Verbindung mit der Rasterelektronenmikroskopie. Für die Bestimmung der Lagenanzahl kann der Tapping-Modus des AFM verwendet werden, wenn die Messbedingungen korrekt gewählt wurden [16]. Die Visualisierung des Graphen ist durch Interferenzerscheinungen bis hin zu Monolagen möglich. Die Empfindlichkeit der Interferenzmikroskopie hängt vom Substrat und der Schichtdicken im Schichtstapel ab [17-20]. Für einen

Schichtstapel Luft-Graphen-SiO₂-Si ist die Abhängigkeit in Bild 6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zwei Kontrastmaxima existieren. Der Kontrast fällt mit der Wellenlänge. Weiterhin wird deutlich, dass der Kontrast empfindlich auf die Änderung der Schichtdicke reagiert. Die Kontrastmaxima für SiO₂-Si liegen bei ca. 90 und 300 nm.

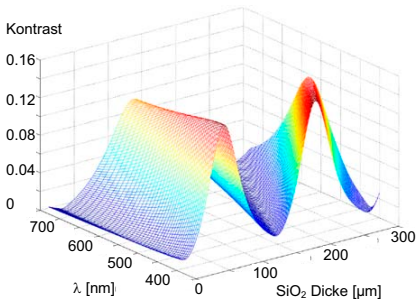


Bild 6 Kontrast der Graphenflocken auf einem SiO₂-Si-Substrat in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts und der Siliziumdioxiddicke.

In Bild 7 sind optische Mikroskopiebilder von Mehrlagengraphen kombiniert mit einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme (Bild 7a) und AFM-Messung (Bild 7b) dargestellt. In beiden optischen Mikroskopiebildern sind die Graphenflocken deutlich erkennbar. Neben ihnen befinden sich Flocken, die über eine größere Anzahl von Graphitlagen und eine höhere Reflektivität verfügen. Außerdem sind die auf dem Chip aufgebrauchten Justier- und Koordinatenkreuze zu erkennen. Diese werden benötigt, um ein Koordinatensystem auf

dem Chip zu erzeugen und die Graphenflocken zu vermessen. Dies erfolgt durch Quadrantenlokalisierung mit optischer Mikroskopie im Koordinatensystem und anschließender Vermessung mit der Elektronenstrahlbelichtungsanlage Raith 150. Das AFM-Bild zeigt Materialrückstände in Form kleine Erhöhungen, die durch die Exfoliation und die elektronenstrahlithografische Prozessierung bedingt sind.

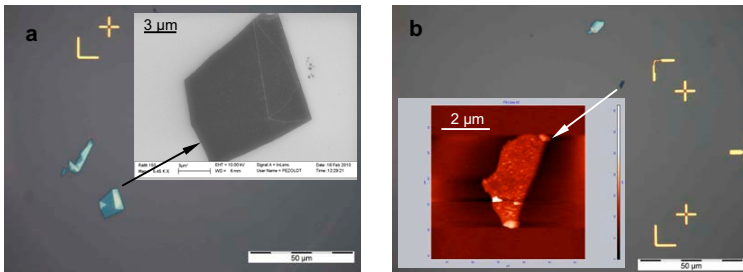


Bild 7 Optische Mikroskopiebilder von Graphenflocken kombiniert mit einer Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (a) und einer AFM-Bild (b).

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die Kombination von Elektronenbeugung, XPS und HREELS sowie abbildenden Verfahren wie optische und Rasterelektronenmikroskopie erlauben eine umfassende werkstoffanalytische technologienahe Begleitung der Graphensynthese und Prozessierung.

Danksagung

Wir danken der TU Ilmenau für die Förderung dieser Arbeiten im Rahmen des Exzellenzprogramms.

Literatur

- [1] J. Pezoldt, Ch. Hummel, A. Hanisch, et al. Top gated graphene transistors with different gate insulators. *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 390 - 393.
- [2] Ch. Hummel, F. Schwierz, A. Hanisch, J. Pezoldt. Ambient and temperature dependent electric properties of backgate graphene transistors, *Phys. Status Solidi B* (2010), DOI 10.1002/pssb.20098258.
- [3] R.J. Koch, T. Haensel, S.I.-U. Ahmed, Th. Seyller, J.A. Schaefer. HREELS study of graphene formed on hexagonal silicon carbide. *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 394 - 397.
- [4] C. Berger, Z. Song, T. Li, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 19912-19916.
- [5] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature Mater.* **8** (2009) 203-207.
- [6] A. Reina, X. Jia, J. Ho, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapour deposition, *Nano Lett.* DOI: 10.1021/nl801827v
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306** (2004) 666-669.
- [8] A. Bostwick, K.V. Emtsev, K. Horn, et al. Photoemission studies of graphene on SiC: Growth, Interface, and electronic structure, *Adv. In Solid State Phys.* **47** (2008) 159-170.
- [9] T. Balster, V.M. Polyakov, F.S. Tautz, et al. Collective surface excitations in 3C-SiC(100), *Mater. Sci. Forum* **264-268** (1998) 347-350.
- [10] Th. Seyller, A. Bostwick, K.V. Emtsev, et al. Epitaxial graphene: a new material, *Phys. Status Solidi B* **245** (2008) 1436-1446.
- [11] C. Virojanadara, M. Syväjärvi, R. Yakimova, et al. Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001)*Phys. Rev. B* **78** (2008) 245403.
- [12] Th. Seyller, K.V. Emtsev, F. Speck, et al. Electronic structure of graphite/6H-SiC interfaces, *Materials Science Forum* **556-557** (2007) 701-704.
- [13] S. Siebentritt, R. Pues, K.-H. Rieder, A. M. Shikin. Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 7927-7934.
- [14] A.M. Shikin, D. Farias, V. K. Adamchuk, K.-H. Rieder. Surface phonon dispersion of a graphite monolayer adsorbed on Ni(111) and its modification caused by intercalation of Yb, La and Cu layers, *Surf. Sci.* **424** (1999) 155-167.
- [15] A. Mattausch, O. Pankratow, Ab initio study of the structural and electronic properties of the Graphene/SiC{0001} interface, *Mater. Sci. Forum* **556-557** (2007) 693-696.
- [15] P. Nemes-Incze, Z. Osvath, K. Kamaras, L.P. Biro, Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy, *Carbon* **46** (2008) 1435-1442.
- [16] P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, et al. Making graphene visible, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 063124-1 - 063124-3.
- [17] Z.H. Ni, H.M. Wang, J. Kasim, et al. Graphene thickness determination using reflection and contrasts spectroscopy, *Nano. Lett.* **7** (2007) 2758-2763.
- [18] S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, et al. The optical visibility of graphene: Interference colors of ultrathin graphite on SiO₂, *Nano Lett.* **7** (2007) 2707-2010.
- [19] L. Gao, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, Total color difference for rapid and accurate identification of graphene, *ACS Nano* **2** (2008) 1625-1633.

Grenzflächenmodifikation und Eigenschaften in Heterostrukturen mit großer Gitterfehlpassung

Th. Stauden¹, K. Tonisch¹, F. Niebelschütz¹, P. Masri² und J. Pezoldt¹

¹TU Ilmenau, Institut für Mikro- und Nanotechnologien und Institut für Mikro- und Nanoelektronik, Gustav Kirchhoffstr. 7, 98693 Ilmenau

²Universite de Montpellier II, Groupe d'Etude des Semiconducteurs, CNRS-UMR 5650, CC 074,34095 Montpellier, Cedex 5

Abstract

Der Beitrag befasst sich mit der Fragestellung, inwieweit die Eigenschaften einer Heteroepitaxiestruktur durch Einbau von isovalenten Störstellen beeinflusst werden kann. Als Modellsystem wird dabei die Heteroepitaxie von kubischem Siliziumkarbid auf Silizium behandelt. Es wird gezeigt, dass in einem definierten Konzentrationsbereich eine Verringerung der Restverspannung und der mechanischen Eigenschaften des SiC unabhängig von der Substratorientierung erzielt werden kann.

1 EINLEITUNG

Verbundmaterialien und Heterostrukturen spielen eine entscheidende Rolle in der Entwicklung innovativer Werkstoffe für Produkte und Bauelemente mit neuen Funktionalitäten und Eigenschaften. Neben den Volumeneigenschaften der verwendeten Materialien bestimmen die in ihnen existierenden Grenzflächen maßgeblich die mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften der hergestellten Materialien und Strukturen. Somit ist das Grenzflächendesign der Schlüssel für die Verbesserung der Eigenschaften oder die Erschließung neuer Anwendungsgebiete von Verbundmaterialien und Heterostrukturen.

Ein spezielles Anwendungsgebiet des Grenzflächendesigns ist die Heteroepitaxie. Bei der Heteroepitaxie werden Materialien mit einer chemischen Zusammensetzung, die vom Substrat abweicht auf diesem aufgewachsen. Das Wachstum von Heteroepitaxieschichten kann in zwei große Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe bilden das heteroepitaktische Wachstum von gitterangepassten Schichten, d.h. die chemische Zusammensetzung der Schicht und des Substrates unterscheiden sich, jedoch wird die Differenz in den Gitterkonstanten der Schicht und des Substrates nur durch Dotierungsunterschiede und Differenzen in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten hervorgerufen. Diese Art der Heteroepitaxie kann als Analogon der Homoepitaxie angesehen werden und bildet die Basis für eine Vielzahl von Bauelementen in der Halbleitertechnologie. Die zweite Möglichkeit besteht in der gitterfehlangepassten Heteroepitaxie. In diesem Fall unterscheiden sich die Zusammensetzung, der Zellparameter, der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Dotierung der Epitaxieschicht vom Substrat. Liegt ein solcher Fall vor, treten elastische Verspannungen in der Schicht und im Substrat auf. Diese führen zu einer Änderung

der Kristallsymmetrie sowie der Energiebandstruktur. Übersteigt die Dicke der epitaktischen Schicht eine obere Grenze, die kritische Schichtdicke, entspannt sich die Schicht plastisch durch den Einbau von Gitterfehlern. Dies können Fehlanpassungsversetzungen am Übergang zwischen Substrat und Schicht, durchstoßende Versetzungen und zweidimensionale Gitterdefekte, z.B. Stapelfehler, Zwillinglamellen und Antiphasengrenzen, sein. Der Bereich unterhalb der kritischen Schichtdicke wird als pseudomorphe Epitaxie bezeichnet. Mit Ansteigen der Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Epitaxieschicht sinkt die kritische Schichtdicke kontinuierlich ab und erreicht bei Gitterfehlpassungen von ungefähr 10% Werte von 0,1 nm [1], d.h. sie ist geringer als ein Monolage des abgeschiedenen Materials. Damit ist eine zweidimensionale Keimbildung und pseudomorphe Epitaxie nicht mehr möglich. Dies führt zu einer dreidimensionalen Keimbildungspräferenz, einer Versetzungsdichte von 10^9 cm^{-2} , sowie einer starken Restverspannung der Schicht, die zur Rissbildung oder Schichtablösung führen kann. Deshalb ist die Entwicklung von Techniken, die den Einfluss der großen Gitterfehlpassung über 10% abmildern, von nicht unerheblicher Bedeutung für die Heteroepitaxie. Dies gilt insbesondere für die Heteroepitaxie von Halbleitern mit großer Bandlücke (Diamant, SiC, Gruppe III-Nitride, ZnO usw.) auf Siliziumsubstraten.

Der Beitrag befasst sich mit der Fragestellung, inwieweit die Eigenschaften einer Heteroepitaxiestruktur durch Einbau von isovalenten Störstellen am Übergang zwischen Substrat und Schicht beeinflusst werden kann. Als Modellsystem wird dabei die Heteroepitaxie von kubischem Siliziumkarbid auf Silizium behandelt. Im Mittelpunkt der Untersuchung steht die Möglichkeit der Beeinflussung der Kristallqualität und der mechanischen Eigenschaften des SiC der 3C-SiC/Si-Heterostruktur. Eine solche Möglichkeit wurde theoretisch in [2, 3] prognostiziert und exemplarisch für epitaktisches 3C-SiC(111) auf (111) orientiertem Si nachgewiesen [4]. Die durchgeführten Untersuchungen erlauben die Schlussfolgerung, dass die festgestellte Eigenschaftsverbesserung direkt mit der Keimbildung des SiC korreliert werden kann.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Das kubische Siliziumkarbid wurde durch Molekularstrahlepitaxie auf (111) und (100) Siliziumsubstraten epitaktisch gewachsen. Als Kohlenstoff-, Silizium- und Germaniumquellen dienten Elektronenstrahlverdampfer. Die Germaniumabscheidung und der Siliziumkarbidwachstumsprozeß wurde *in situ* mit Elektronenbeugung im streifenden Einfall (RHEED) und Spektralellipsometrie kontrolliert. Die Siliziumsubstratvorbehandlung erfolgte durch eine RCA-Reinigung mit einem anschließenden Temperschritt in der Molekularstrahlepitaxieanlage, um eine (7x7)-Si oder eine (2x1)-Si Oberflächenrekonstruktion auf Si(111) oder auf Si(100) einzustellen. Anschließend erfolgte die Germaniumabscheidung auf der gereinigten und rekonstruierten Siliziumoberfläche. Die Menge des abgeschiedenen Germaniums wurde anhand des kalibrierten Germaniumflusses zur Siliziumoberfläche eingestellt und über die für eine definierte Germaniumbedeckung charakteristische Oberflächenrekonstruktion kontrolliert [5]. Die Menge des abgeschiedenen Germaniums lag dabei

zwischen 0 und 8 Monolagen (ML). Im weiteren Verlauf beziehen sich die Monolagen immer auf die spezifische Atomdichte einer Si(111) oder Si(100) Substratoberfläche. Im Anschluss an die Ge Bedeckung der Si Oberfläche erfolgte eine Kohlenstoffabscheidung. Diese wurde bei der Abscheidetemperatur getempert und im Anschluss durch weiteres Heizen, entsprechend einem definierten Temperatur-Zeit-Gesetz, in eine ca. 3 nm dicke 3C-SiC Schicht umgewandelt [6, 7]. Das so herausgebildete 3C-SiC/Si Pseudosubstrat diente als „homoepitaktische“ Unterlage für die nachfolgende SiC Epitaxie des kubischen Siliziumkarbids bei ca. 1000°C. Die Wachstumsrate betrug 1 nm/min.

Die Eigenschaftsevaluation der erzeugten Heterostrukturen erfolgte mit Spektralellipsometrie im sichtbaren und infraroten Spektralbereich, sowie der hochauflösenden Röntgenbeugung. Die Methoden sind in [8-10] beschrieben worden. Neben der Bestimmung der Restverspannung in der heteroepitaktischen Struktur wurden mikroelektromechanische Teststrukturen gefertigt, um die mechanischen Güte des kubischen Siliziumkarbids zu bestimmen. Die Herstellungstechnologie Teststrukturen kann [11, 12] entnommen werden.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die durchgeführten *in situ* RHEED Untersuchungen und die Auswertung der aufgenommenen Beugungsbilder erlaubten die Schlussfolgerung, dass auf dem Si(100) Substrat 3C-SiC(100) mit $3C\text{-SiC}\langle 011 \rangle // \text{Si}\langle 011 \rangle$ und auf dem Si(111) Substrat 3C-SiC(111) mit $3C\text{-SiC}\langle 110 \rangle // \text{Si}\langle 110 \rangle$ aufwuchs. Die durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigten dies. Die Ermittlung der Zellparameter der 3C-SiC Heteroepitaxieschichten erfolgte mit hochauflösender Röntgendiffraktometrie durch Aufnahme der reziproken Gitterkarten. Im Fall des Wachstums auf Si(100) wurden die reziproken Gitterpunkte (002) und (224) verwendet. Für das Si(111) Substrat erfolgte die Ermittlung der Zelleparameter durch die Vermessung der Umgebung der (111) und (224) Beugungsreflexe. Bild 1 zeigt die kartierten Bereiche für die Umgebung des (002) und (224) Gitterebener reflexes des 3C-SiC(100) gewachsen auf Si(100) in Abhängigkeit von der Germaniumvorbelegungskonzentration. Diese Abbildung zeigt das typische beobachtete Verhalten der reziproken Gitterkarten der symmetrischen und assymetrischen Beugungspunkte unabhängig von den untersuchten Siliziumsubstratorientierungen, hier Si(100) und Si(111). Vergleicht man nun die erhaltenen reziproken Gitterkarten, so fällt auf, dass für die Epitaxieschicht, die auf Si(100) ohne Germaniumvorbelegung gewachsen wurden eine deutliche Verbreiterung des Beugungspunktes festzustellen ist. Die Verbreiterung erfolgt sowohl senkrecht als auch parallel zum Streuvektor. Für den symmetrischen Gitterpunkt ist auch eine Verkippung des Beugungspunktes festzustellen. Für Germaniumbedeckungen in der Größenordnung von 1 ML reduziert sich die Verbreiterung des Beugungspunktes parallel zum Beugungsvektor deutlich. Für die Richtung senkrecht zur Beugungsrichtung ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt. Außerdem lässt sich eine Verkippung des Beugungsreflexes nicht mehr feststellen. Wird nun die Germaniumvorbelegung weiter erhöht, lassen sich identische Beugungserscheinun-

gen wie im Fall für 0 ML Ge beobachten. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Verbreiterung der reziproken Gitterpunkte nicht die Werte der 0 ML Ge 3C-SiC(100) Heteroepitaxieschicht erreichen. Zieht man nun in Betracht, dass eine Verbreiterung des reziproken Gitterpunktes senkrecht zum Streuvektor durch Änderungen der Gitterkonstante hervorgerufen wird, lässt sich schlussfolgern, dass die Modulation der Gitterkonstante in der Epitaxieschicht im Bereich um 1 ML Ge abnimmt und für höhere Germaniumvorbelegungen die Werte der Referenzschicht (0ML Ge) nicht wieder erreicht werden. Eine identische Schlussfolgerung liegt für die Mosaizität und die Packungsdefektdichten (Korn Grenzen) nahe, da diese durch die Ausdehnung des reziproken Gitterpunktes senkrecht zum Beugungsvektor und parallel zur Schichtoberfläche erfasst werden. Somit führt die Germaniumvorbelegung zu einer Verringerung des Spannungsgradienten, der Korngröndichte sowie einer Verbesserung der Mosaizität (Kristallqualität) in der 3C-SiC Schicht.

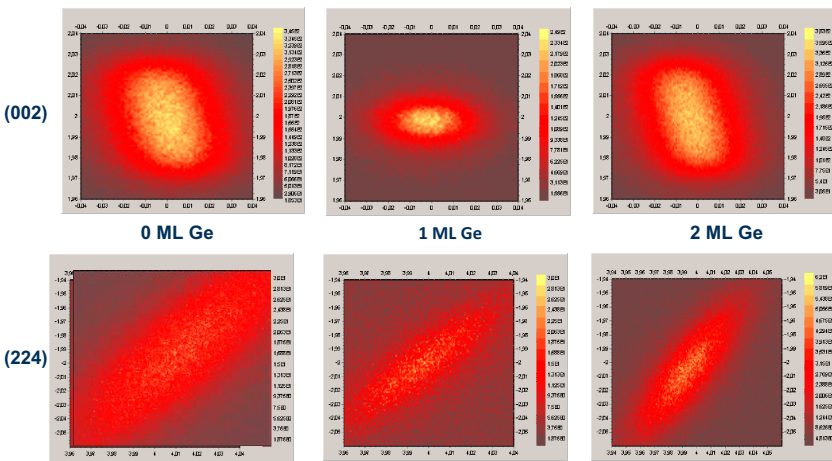


Bild 2: Reziproke Gitterkarten des symmetrische (002) und assymetrischen (224) 3C-SiC Beugungspunktes in Abhängigkeit von der Germaniumvorbelegung des Si(100) Substrates vor dem heteroepitaktischen SiC-Wachstum.

In Bild 2 ist die Korrelation der Zellparameter senkrecht zur Wachstumsebene *c* und parallel zur Wachstumsebene *a* in Abhängigkeit von der Ge Vorbelegung der Siliziumoberfläche vor der 3C-SiC Heteroepitaxie im Vergleich zu unverspanntem SiC aus [13] für beide Substratorientierungen dargestellt. Aus ihr ist zu entnehmen, dass die gewählten Wachstumsbedingungen zu einer Zugverspannung des SiC führen. Damit wird die Restverspannung durch die Differenz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten dominiert [14]. Für beide Substratorientierungen ist ersichtlich, dass sich die Gitterzerrung senkrecht und parallel zur Wachstumsebene mit steigender Ge Bedeckung der Siliziumoberfläche vor der Heteroepitaxie verringert, d.h. die Restverspannung in der Schicht wird herabgesetzt. Dieser positive Effekt ist bis zu einer abgeschiedenen Ge Menge von ca. 1 ML zu beobachten. Übersteigt der

Bedeckungsgrad diesen Wert, so ist eine Erhöhung der Restverspannung zu beobachten.

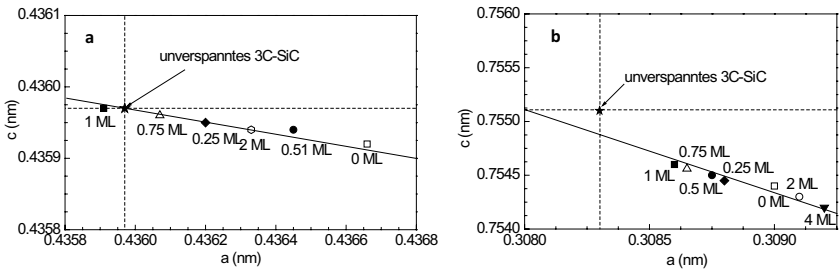


Bild 3: Korrelation der Zellparameter Senkrecht zur Wachstumsebene „c“ und parallel zur Wachstumsebene „a“ als Funktion der Germaniumvorbelegung auf der Siliziumoberfläche vor der 3C-SiC Heteroepitaxie: (a) 3C-SiC(100) Heteroepitaxie auf Si(100), (b) 3C-SiC(111) Heteroepitaxie auf Si(111). Im Fall der 3C-SiC(111) Heteroepitaxie wurden die kubischen Zellparameter in hexagonale Zellparameter umgewandelt.

Die Röntgenmessungen wurden durch optische Untersuchungen mit Hilfe der Infrarotellipsometrie bestätigt. In diesen Untersuchungen erlaubten es sowohl im Fall des 3C-SiC(111) auf Si(111) [4] als auch für 3C-SiC(100) auf Si(100) [14] festzustellen, dass sich die Restverspannung für eine Ge Bedeckung kleiner 1 ML mit ihrem Ansteigen von 0 ML zu 1 ML Ge kontinuierlich verringert.

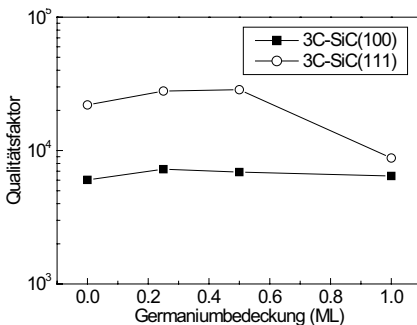


Bild 4 Qualitätsfaktor von zweiseitig eingespannten Resonatoren mit einer Länge von 150 μm in Abhängigkeit von der Germaniumbedeckung.

Neben der Restverspannung ist die Güte von elektromechanischen Resonatoren ein Qualitätskriterium für das heteroepitaktisch gewachsene 3C-SiC. In Bild 3 ist die Abhängigkeit dieser Größe für zweiseitig eingespannte Resonatoren von der Ge Vorbelegung dargestellt. Die Güte der elektromechanischen Resonatoren für Ge Bedeckungen unter 1 ML zeigen höhere Werte als die nicht modifizierten Proben. Berücksichtigt man, dass die Güte ein Maß für die Energieverluste des Schwingungsvorganges ist und alle äußeren Verlustmechanismen identisch

sind, ist es nahe liegend von einer so Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des epitaktischen 3C-SiC auszugehen. Diese kann auf eine geringere Defektdichte für Ge Bedeckungen unter 1 ML zurückgeführt werden. Die Verringerung der Restverspannung und die Verbesserung der mechanischen Güte des 3C-SiC ist als Folge der verbesserten Pseudosubstratqualität und somit der Nukleationsbedingungen in den ersten Stadien des heteroepitaktischen Wachstums zu sehen [6, 7]. Die größere Steife der (111) Ebene und die höhere Restverspannung dieser Ori-

entierung bedingt die höheren Werte der Güte der Resonatoren aus 3C-SiC(111) im Vergleich zu 3C-SiC(100).

4 ZUSAMMENFASSUNG

In Heteroepitaxiesystemen mit großer Gitterfehlpassung (über 15 %) ist eine Verbesserung der Schicht- und Grenzflächenqualität durch Abscheidung eines isovalenten Materials im Submonolagen- und Monolagenbereich möglich. Diese führt zu einer Reduzierung der Restverspannung und Verbesserung der mechanischen Qualität der Heteroepitaxieschicht.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG Pe 624/7-1), der Europäischen Union (FLASiC, G5RD-CT-2002-00704) für die Unterstützung.

Literatur

- [1] E. Kasper, D.J. Paul. Silicon Quantum Integrated Circuits, Springer, Berlin, 2005.
- [2] P. Masri, M. Rouhani Lourdjani, T. Wöhner, J. Pezoldt, M. Averous. Optimization of 3C-SiC/Si heterointerfaces in epitaxial growth, *Comp. Mater. Sci.* **17** (2000) 544 - 550.
- [3] P. Masri, Th. Stauden, J. Pezoldt, M. Averous. Elasticity based approach of interfaces: application to heteroepitaxy and hetero-systems, *phys. stat. sol. (a)* **187** (2001) 439 – 469.
- [4] Ch. Zgheib, L.E. McNeil, M. Kazan, P. Masri, F.M. Morales, O. Ambacher, J. Pezoldt. Raman studies of Ge-promoted stress modulation in 3C-SiC grown on Si(111), *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 041905-1 - 041905-3.
- [5] V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov. Surface phases on silicon: preparation, structure and properties, Wiley, Chichester, 1994.
- [6] R. Nader, M. Kazan, E. Moussaed, Th. Stauden, M. Niebelschütz, P. Masri, J. Pezoldt. Surface morphology of Ge-modified 3C-SiC/Si films, *Surf. Interface Anal.* **40** (2008) 1310-1317.
- [7] R. Nader, F. Niebelschütz, D.V. Kulikov, V.V. Kharlamov, Yu.V. Trushin, P. Masri, J. Pezoldt. Designing the Si(100) conversion into SiC(100) by Ge, *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 141-144.
- [8] V. Cimalla, J. Scheiner, G. Ecke, M. Friedrich, R. Goldhahn, D.R.T. Zahn, J. Pezoldt. The measurement of the thickness of thin SiC layers on silicon, *Mater. Sci. Forum* **264-268** (1998) 641-644.
- [9] J. Pezoldt, Ch. Wang. Infrarotellipsometrie ein Verfahren für die Materialcharakterisierung, In: Thüringer Werkstofftag 2004, Verlag Dr. Köster, Berlin, 2004,159-165.
- [10] P. Weih, V. Cimalla, C. Förster, J. Pezoldt, Th. Stauden, L. Spies, H. Romanus, M. Hermann, M. Eickhoff, P. Masri, O. Ambacher. High-resolution XRD investigations of the strain reduction in 3C-SiC thin films grown on Si(111) substrates, *Mater. Sci. Forum* **433-436** (2003) 233-236.
- [11] U. Baumann, J. Pezoldt, V. Cimalla, O. Nennewitz, F. Schwierz, D. Schipanski. Electrical characterization of SiC/Si-heterostructures formed by rapid thermal carbonization of Si, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **142** (1996) 149-152.
- [12] Ch. Förster, V. Cimalla, E. Aperathitis, K. Brückner, R. Stephan, M. Hein, J. Pezoldt, O. Ambacher. Fabrication of 3C-SiC/Si MEMS and NEMS for sensor applications, *Wissenschaftlich-Technische Berichte FZR-433* (2005) 44-49.
- [13] J. Kräußlich, A. Bauer, B. Wunderlich, K. Götz. Lattice parameter measurements of 3C-SiC thin films grown on 6H-SiC(0001) substrate crystals, *Mater. Sci. Forum* **353-356** (2001) 319-322.
- [14] M. Zielinski, S. Ndiaye, T. Chassagne, S. Juiliaget, R. Lewandowska, M. Portail, A. Leycuras, J. Camassel. Strain and wafer curvature of 3C-SiC films on Silicon: influence of the growth conditions, *Phys. Status Solidi A* **204** (2007) 981-986.
- [15] J. Pezoldt, Th. Stauden, F. Niebelschütz, M.A. Alsiofy, R. Nader, P. Masri. Tuning residual stress in 3C-SiC(100) on Si(100), *Mater. Sci. Forum* **645-648** (2010) 159-162.

Sondierung neuer Applikationsfelder abbaubarer Phosphatglasfasern- Beitrag zur Ressourceneffizienz

M. Helmerich, D. Mächler, M. Wallrodt, D. Stachel

Otto-Schott-Institut, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fraunhoferstraße 6, 07743 Jena

1 ZIELSTELLUNG

Das grundlegende Ziel dieser Arbeit ist es, Phosphatglasfasern herzustellen, welche möglichst beweglich, biegsam und reißfest sind. Zusätzlich sollen sie eine kontrollierte Löslichkeit in Wasser aufweisen. Grundvoraussetzung dafür sind kristallisationsfeste homogene Gläser mit einem möglichst weit gefassten Ziehbereich.

2 EXPERIMENTELLES

Es wurde eine Grundglaszusammensetzung anhand des AVA-Glases entwickelt, welche möglichst niedrig schmelzende Komponenten enthält und dennoch eine gute Löslichkeitsrate aufweist. Für ihre Herstellung sind Metaphosphate mit geringen hygroskopischen Effekten zu Anwendung gekommen. Als Komponenten sind hierbei aufzuführen: Calcium-, Magnesium- und Kaliummetaphosphat, sowie Siliciumdioxid, Borsäure und Aluminiummetaphosphat.

Das Einschmelzen der Gläser erfolgte bei 1100°C für eine Stunde in einem Silitstabofen. Die so erhaltene Schmelze wurde in vorgeheizte Graphitformen gegossen und von 480°C im freien Fall im Kühllofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Diese Gläser wurden mittels Differenz-Thermo-Analyse (DTA) auf Kristallisationsbereich hin untersucht und mittels Rotationsviskosimetrie der optimale Ziehbereich (3 - 4 dPa s) ermittelt.

Ausgehend von den so gewonnenen Pellets sind zwei Ziehvarianten zum Einsatz gekommen:

Ziehvariante A (Bottom-Top):

Die aus Gemenge gewonnene Schmelze wird samt Kieselguttiegel bei 1100°C aus dem Ofen entnommen und auf einer hitzebeständigen Platte abgestellt. In diese im freien Fall abkühlenden Schmelze wird ein Kieselglasstab eingetaucht und manuell der Stab mit daran haftender Schmelze nach oben weg gezogen. (Bild 1)

Vorteile: Durch die hohe Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze werden mögliche Kristallisationsbereiche so schnell durchlaufen, dass eine Keimbildung bzw. Kristallisation nicht erfolgen kann.



Bild 1: Kieselguttiegel mit Schmelze

Nachteile: Die Faseraufnahme ist sehr schwer, da erst ein Anhaften der Schmelze an dem Quarzglasstab erfolgen muss. Der Ziehbereich ist zu variabel für genau definierte Bedingungen, da die Schmelze eine Abkühlung im freien Fall an Luft erfährt. (Mit Thermoelement sind in der Schmelze Temperaturbereiche der Ziehbarkeit zwischen 900°C und 650°C erfasst worden.) Ziehgeschwindigkeit und dementsprechend auch die Faserdurchmesser variieren stark durch das manuelle Ziehen.

Ziehvariante B (Top-Bottom)

In einem mit fünf Bohrungen präpariertem Kieselguttiegel werden die gekühlten Pellets eingebracht und in einem nach unten offenen Ofen aufgeheizt. Die Probe wurde bis auf die geeignete Ziehtemperatur aufgeheizt und dann dort gehalten. Die entstehenden Tropfen sind nach unten gefallen und die dabei entstandenen Fasern wurden auf einen mit Handkurbel versehenem Aufnehmer aufgebracht und aufgewickelt. (Bild 2)

Vorteile: Die konstante Temperatur führt zu einem relativ konstantem Schmelzfluss. Die Aufwickelvorrichtung lässt trotz manueller Kurbelbedienug eine verhältnismäßig gleichmäßige Ziehgeschwindigkeit zu.

Nachteile: Das langsame Aufheizen, bedingt durch die Aufheizrate des Ofens, führt zu langsamen Durchlaufen des Keimbildungs- und Kristallisationsbereiches. So geschieht es, dass sich in einigen Schmelzen teils Schmelzphase teils Kristallphase befanden und die Fasergewinnung erschwert war. Andere Zusammensetzungen kristallisierten komplett aus, so dass keine Fasern mehr gewonnen werden konnten.

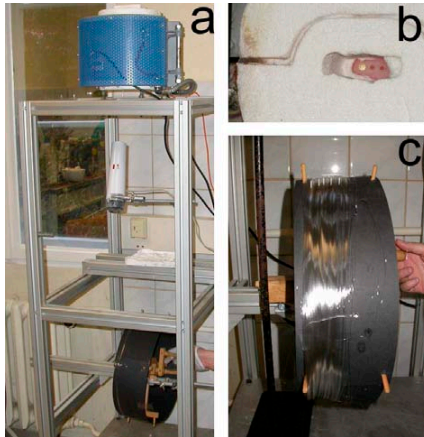


Bild 1: a) Ofen mit Luftkühlung und Aufwickelvorrichtung; b) Ofenunterseite mit Öffnung und präpariertem Kieselguttiegel c) Aufwickelvorrichtung mit Faserbündel

3 ERGEBNISSE

Gläser verschiedener Zusammensetzung (Tabelle 1) wurden erschmolzen und formal auf Kristallisation untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass mit steigendem Aluminiummetaphosphatgehalt sich die Kristallisationsbereiche verringern wie in Bild 3 zu sehen ist.

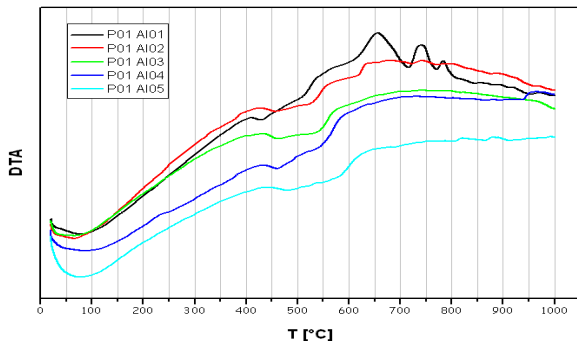


Bild 3: DTA-Übersicht der Proben P01 mit steigendem Al-Gehalt

Aus diesen Gläsern wurden in verschiedenen Ziehvarianten Fasern hergestellt, welche unterschiedliche Durchmesser und Formen besaßen. Die Fasern des Bottom-Top-Verfahrens brachten Werte zwischen 1,5 mm und 0,05 mm Dicke und meist ovale bis hin zu achtenförmigen Querschnittsformen. Die Fasern des Top-Bottom-Verfahrens erscheinen meist oval bis rund und besitzen einen Durchmesser von $\geq 0,2$ mm.

Bezeichnung	Calcium-, Kalium- und Magnesium-metaphosphat	Zusätze (SiO_2 , B_2O_3)	Aluminium-metaphosphat
P00 Al00	96,3	3,7	-
P01 Al01	92,1	3,6	4,3
P01 Al02	88,1	3,5	8,4
P01 Al03	84,3	3,4	12,3
P01 Al04	80,6	3,4	16,0
P01 Al05	77,1	3,3	19,6
P06 Al05	66,4	4,8	28,8

Tabelle 1: Übersicht über geschmolzene Gläser (Angaben in Masse%)



Bild 2: Glasfasern mit Einteilung in Kategorien zwischen $< 0,2 - 1,5$ mm in $0,2$ mm-Schritten

Kristallisationen ließen sich jedoch besonders beim Top-Bottom-Verfahren nicht vollkommen vermeiden (Mischungen von Kristallphasen und Schmelze oder Kristallisation der kompletten Schmelze im Tiegel. Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die Kristallphasen untersucht und gegebenenfalls zugeordnet.

Die Proben wurden nach Einteilung in Größenklassen auf ihre Beständigkeit gegenüber Wasser getestet. Das Auflöseverhalten im Wasser zeigte eine gleichmäßige Zersetzung des Glases (Tabelle 1), welche aus der wässrigen Lösung mittels Flam-

men-Atomabsorptionsspektroskopie (FAAS) ermittelt wurde. Bild 5 zeigt, dass mit steigendem Aluminiumgehalt bei einer gegebener Verweildauer im Wasser bei konstanter Einwaage an Glasfasern eine geringere Konzentration an Ionen in die Lösung überführt wird. Das heißt, der Einsatz von Aluminiummetaphosphat erhöht die Beständigkeit der Phosphatglasfasern.

Element	P00 Al00		P01 Al02		P01 Al03		P01 Al04	
	Glas	Lösung	Glas	Lösung	Glas	Lösung	Glas	Lösung
P	46,5	41,6	0,0	44,5	47,2	47,8	47,4	45,2
K	30,8	35,3	28,1	30,3	26,7	26,9	25,3	27,5
Ca	16,6	0,0	16,7	17,5	16,8	17,1	16,9	17,4
Mg	6,2	6,1	6,2	5,6	6,2	5,5	6,3	5,9
Al	0,0	0,0	2,1	2,0	3,1	2,7	4,2	4,0

Tabelle 2: Vergleich der im Glas befindlichen Zusammensetzung mit der in Lösung gegangenen Ionenkonzentration

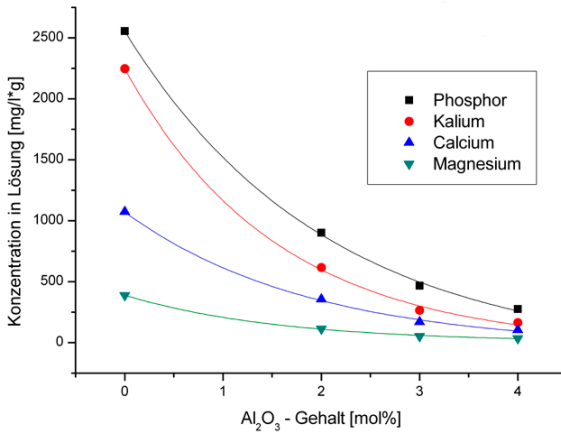


Bild 5: Abhängigkeit der Löslichkeit in Wasser in Bezug zum Aluminium-Gehalt

4 ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer Reihe von Untersuchungen zu den Komponenten und den dadurch entdeckten Bezügen zur Kristallisation und Faserzieheignung, konnte gezeigt werden, dass man aus Phosphatgläsern qualitativ gute Fasern erzeugen kann.

Literatur

- [1] Deutschbein, Silke; Diplomarbeit „Grundlagenuntersuchung zur Steuerung des Löslichkeitsverhaltens spezieller Phosphatgläser“; Friedrich-Schiller-Universität Jena; 1995
- [2] Brauer, Deliah; Dissertation „Degradable phosphate glasses and composite materials for biomedical applications“; Friedrich-Schiller-Universität Jena; 2005

Werkstoffmix für BioMEMS - Interaktion von Bio-Mikrosystemen mit deren Werkstoffen

¹C. Schilling, ¹U. Fröber, ¹R. Fischer, ²M. Stubenrauch, ²M. Hoffmann und ¹H. Witte

TU Ilmenau, IMN MacroNano[®], Fakultät für Maschinenbau,
¹FG Biomechatronik, ²FG Mikromechanische Systeme,
Max-Planck-Ring-12, 98693 Ilmenau

Abstract

Für die Fertigung und Applikation von BioMEMS in der biochemischen Analytik und zytomedizinischen Forschung, insbesondere für das „Tissue Engineering“, kommen eine Vielzahl von Materialien zum Einsatz. Darunter sind Konstruktionswerkstoffe (Silizium, Metalle, Glas, Keramik, Polymere), aber auch die so genannten Biomaterialien, die in der Regel als Substrat-Interface zu den biologischen Objekten (Zellen, Geweben, Körperflüssigkeiten) dienen. In dieser Arbeit wird ein Überblick über die Aspekte der Biokompatibilität mit Bezug zur technischen Realisierung mikrofluidischer Systeme im Rahmen des Thüringer Forschungsschwerpunktes „Grenzflächen-Funktionalisierung und Biointerfaces“ entwickelte Mikrosysteme und deren Biokompatibilität gegeben [1,2].

1 EINLEITUNG

Als Biokompatibilität gilt im allgemeinen Verständnis die Verträglichkeit zwischen einem technischen und einem biologischen System hinsichtlich seiner stofflichen Beschaffenheit in chemischem, mechanischem und tribologischem Sinne [3,4]. Bei einem BioMEMS (Bio-mikro-elektromechanischem System) handelt es sich um ein technisches System, in welchem biologische Systeme eingeschlossen sind oder vice versa. Es kommt zu intensiven Interaktionen zwischen diesen beiden Systemen, da in der Dimension der Mikrotechnik die Oberflächeneffekte gegenüber den Volumeneffekten dominieren.

Ein Implantat ist optimal integrierbar, wenn auch die mikroskopische Textur des technischen Materials mit der des biologischen kompatibel ist, womit die Eigenschaften und Reaktionen auf der zellulären Ebene in den Vordergrund der Forschung rücken. Um das untersuchen zu können, werden miniaturisierte Reaktionsräume benötigt, die Untersuchungen auf zellulärer Ebene ermöglichen.

Der Trend zu Miniaturisierung von Testkammern für Zellen und Materialien resultiert aus Fragestellungen im Bereich des Implantatdesigns. Die daraus erwachsende Anforderungsliste enthält passive Kriterien, zum Beispiel die Anpassung der mikromorphologischen Oberflächenstruktur und der funktionellen Binnenstrukturierung (Textur), sowie aktive Kriterien, beispielsweise klinisch erwünschte Wechselwirkungen zwischen Substrat und biologischem Material. In ganzheitlicher Sicht werden diese Aspekte unter dem Begriff der systemischen oder integralen Biokompatibilität subsumiert.

2 WERKSTOFFE FÜR BIOMEMS

Im Folgenden werden beispielhaft die Materialien und Komponenten eines solchen BioMEMS dargestellt und auf dieser Basis die hier relevanten Aspekte der Biokompatibilität erläutert. Es wurde ein Mikrosystem entwickelt, welches die 3-dimensionale Perfusionskultur auf Trägerstrukturen befindlicher Zellkulturen ermöglicht. Das zum Einsatz kommende BioMEMS ist in Bild 1 dargestellt und besteht aus den folgenden Materialien:

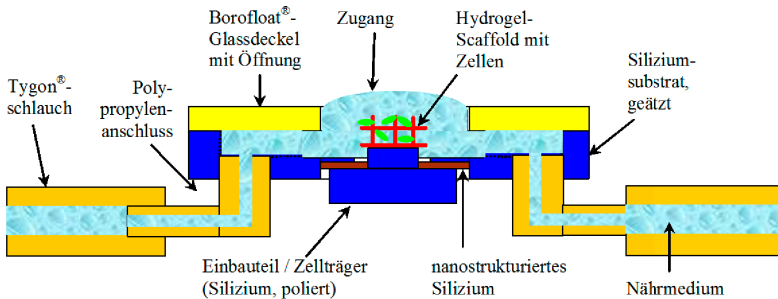


Bild 1: Querschnitt durch ein BioMEMS zur Zellkultivierung

SILIZIUM

Die Fluidstrukturen zur Versorgung und auch die Kulturkammer werden auf Basis von Siliziumwafern mit typischen Methoden der Mikrosystemtechnik hergestellt (Lithografie, Ätzprozesse). Es konnte gezeigt werden, dass Zellen auf polierten und geätzten Siliziumoberflächen adhären [5]. Modifiziert man die Oberflächen des unbehandelten Siliziums, muss die Biokompatibilität gewährleistet bleiben. Im System kommen polierte und geätzte Flächen sowie nadelartig nanostrukturiertes Silizium in Form von „Black Silicon“ zum Einsatz.

GLAS (BOROFLOAT®)

Das BioMEMS wird mit einem Glaswafer abgedeckt. Das Material Borofloat findet in der medizinischen Labortechnik und Biotechnologie in Form von Objektträgern und Titerplatten Anwendung. Auch hier muss jedoch die Einschränkung getroffen werden, dass durch die Prozessierung der Oberfläche mit Sandstrahltechniken und Trockenätzen die Zellen beeinflussende Oberflächenmodifikationen auftreten können.

POLYPROPYLEN-(PP)-ADAPTER UND TYGON®-SCHLAUCHMATERIAL

Da es sich bei dem Mikrosystem um ein Perfusionssystem handelt, ist eine Kontaktierung zur Medienversorgung über Adapter und Schläuche vorgesehen. Die primäre Biokompatibilität wird durch die jeweiligen Hersteller gewährleistet. Da das Material während der Fertigung der Mikrosysteme aufgeschmolzen wird und durch Spülen mit Medien und Reinigungssubstanzen über lange Zeiträume in Kontakt kommt, kann es zu Veränderungen in der Struktur und Oberflächenchemie kommen. Auch die Anwendung verschiedener Sterilisationsmethoden (z. B. Ultraschall, UV-Strahlung)

kann Oberflächen von Polymeren beeinflussen [6]. Daher muss die prinzipielle Eignung dieser Werkstoffe bezüglich der angestrebten Verwendung verifiziert werden.

HYDROGEL-SCAFFOLDS

Bei der Entwicklung biodegradierbarer, künstlicher extrazellulärer Matrixstrukturen (Scaffolds) wurden in der letzten Zeit große Fortschritte erzielt, was nicht zuletzt an der Weiterentwicklung der Fertigungsmethoden für solche miniaturisierten 3-dimensionalen Strukturen liegt (2-Photonen-Polymerisation, Rapid-Prototyping). Die verwendeten Hydrogelmaterialien werden speziell an die Anforderungen der Fertigungstechniken und der Zellkultur angepasst. Für Informationen bezüglich der Biokompatibilität dieser Substrate sei auf die Kompetenzträger INNOVENT e.V. und iba Heiligenstadt e.V. verwiesen. [7]

Das Zusammenfügen der verschiedenen Materialien zu einem funktionstüchtigen BioMEMS erfolgt komplett ohne Zusatzmaterialien (Klebstoffe). Es ist durchaus möglich, dass durch die Kombination dieser Materialien neue unerwartete Effekte das Verhalten der Zellen betreffend, auftreten. Die durch die Kammergeometrie und Kanalbreiten und -formen auftretende Umströmung der Zellen spielt für deren Entwicklung eine entscheidende Rolle. Eine Zellkultur, die in das System eingebracht wird, hat direkten und indirekten Kontakt zu all diesen Materialien und Oberflächen. Daher wird vorausgesetzt, dass diese Materialien, die Oberflächen und Strukturen die biologischen Objekte nicht ungewollt beeinflussen, und dass auch die während der Kultivierung ablaufenden Prozesse dem biologischen System nicht schaden.

3 ASPEKTE DER BIOKOMPATIBILITÄT

MATERIALKOMPATIBILITÄT

Physikalische und chemische Daten zu Werkstoffen sind oft dimensionsabhängig; bekanntlich stellt das spröde Silizium in Schichtdicken von wenigen Mikrometern ein ideales Federmaterial dar. Analog dazu können sich die Grade der Biokompatibilität (toxisch, irritant, inert, integrativ, biofunktional etc.) der unmittelbar in Zellkontakt tretenden Substrate verschieben.

So sind auch Materialeigenschaften, die von Substraten im Körperkontakt erhoben wurden, durch den zunehmend starken Einfluss der mikrostrukturierten Oberfläche ebenso wie in Feinverteilung auf Interaktionen mit Zellen nicht sicher übertragbar. Das Edelmetall Gold ist als Dünnschicht biogenem Angriff ausgesetzt. Infolge der laminaren Durchströmung können sich Konzentrationssprünge über den Grenzflächen aufbauen, die auch bei minimaler Emission zur Wirkung kommen. Der Einsatz unterschiedlicher Abscheidungs- und Strukturierungsverfahren kann wiederum zu abweichenden Oberflächenenergie-Werten führen, die eine Reaktionskinetik mit dem Kulturmedium und sich anreichernden Metaboliten verändern.

Seit dem Aufkommen der Diskussion über eine physikalische Toxizität der „Nanopartikel“ verstärkt sich auch das Augenmerk auf feinstoffliche Wechselwirkungen zwischen mikrotechnologischen Substraten und dem zellulären Organismus und bedarf systematischer Untersuchungen ihrer Wechselwirkungen in dieser Dimension.

STRUKTUR- UND OBERFLÄCHENKOMPATIBILITÄT

Zellen benötigen – wie alle Lebewesen – mechanisch und geometrisch passende Habitate. Es kann davon ausgegangen werden, dass gewebebildende Zellen in einer bestimmten räumlichen Dichte angeordnet sein müssen, damit sie untereinander entweder durch unmittelbaren Membrankontakt oder zumindest in einem Diffusionsfeld kommunikativ in Verbindung treten können, um sich gewebespezifisch zu differenzieren. Erwähnt sei an dieser Stelle auch der Begriff der Kontaktinhibition, der beinhaltet, dass es für Zellen optimale Bereiche zur Entwicklung gibt abhängig vom Abstand zu den sie umgebenden Zellen. Erkenntnisse der Implantatforschung bekräftigen die Forderung nach der Anpassung der Oberfläche an die Textur des zellulären Gewebes bis hin zur fraktalen Gestaltung. Durch nanotechnische Funktionalisierung mittels Beschichtung mit Mediator-Molekülen können sogar kovalente Bindungen mit der zelleigenen Peripherie geschaffen werden.

Biosysteme sind grundsätzlich dynamischer Struktur; ihre Form und Zustände sind in stetigem Wandel begriffen. Eine diesem entgegen kommende Dynamisierung der technischen Umgebung kann die Besiedlungsdynamik in definierten Abständen (*dispersal*), eine Ausnutzung des „*cell guiding*“-Effektes durch Chemogradienten über Attraktor-Moleküle oder feldbestimmte Ausrichtung der Wandlungsvorgänge (*spacing*) fördern. *Scaffold*-Strukturen wiederum könnten mit einem geometrischen Gradienten (z.B. als *woodpile* mit feiner Abstufung von größeren zu kleineren Zwischenräumen [7]) hergestellt werden.

PROZESSKOMPATIBILITÄT

Mikrotechnologien haben eine Spezifik, die folgende Prämissen einschließt: Es wird ein stoffliches Kontinuum des Aufbaus angestrebt, wodurch planare Geometrien im Design überwiegen. Partielle Differenzen der Fertigungs- und Einsatzbedingungen wirken sich drastisch aus. Die Palette der Werkstoffe sowie der Abformungs- und Fügeverfahren ist eingeschränkt, und die Ankopplung an die "Makrowelt" bleibt problembehaftet.

Die Prozess-Kompatibilität soll bestimmen, ab welchem Schritt in der seriellen Abfolge der Fertigung und Montage die lebende Zelle ohne Vitalitätseinbuße schon enthalten sein kann. Objektspezifisch wird ermittelt, welche der Prozesse der Aufbau- und Verbindungstechnologien oder aber eine abschließende Struktur („*appositionelle*“ Montage) mit den physiologischen Bedingungen der eingeschlossenen Zellen vereinbar sind. Ab der Phase der Besiedelung einer Komponente des Mikrosystems dürfen auch die Energie-Dichten der mechanischen, thermischen und elektrischen Größen die Schwelle der Biokompatibilität zu keinem Zeitpunkt mehr überschreiten.

Schon im Entwurf der Mikrostruktur werden bestimmte Vorkehrungen getroffen, die auch bei den auf die Erstellung des hybriden Systems folgenden Handhabungs-, Observations- und Sterilhaltungsverfahren eine kontinuierliche Biokompatibilität sichern. Dazu zählen Schnittstellen und periphere Module zur Kompensation schädigender thermischer Einflüsse, von Medienverlusten und Querkontaminationen.

4 ERGEBNISSE

Zur Überprüfung der Material-Biokompatibilität wurden Standardtestmethoden nach DIN EN ISO 10993 Teil 1 für die Materialien Silizium, nanostrukturiertes Silizium, Glas und Polypropylen durchgeführt. Erste Ergebnisse zeigen eine Biokompatibilität

aller Materialien in Abhängigkeit von der Besiedlungsmethode. Detailliertere Untersuchungen müssen diese Versuche statistisch absichern und offene Fragestellungen die Besiedlungsmethodik betreffend klären.

Ebenfalls durchgeführt wurden Zellkulturversuche mit Zellen in Monolayern. Hierbei war es möglich, murine Fibroblasten der Linie (MC-3T3-E1 Subclone 4, ATCC, Manassas, VA 20108, USA) über mehrere Tage im mit Polymerverbindern versehenen Mikrosystem anzusiedeln. Integriert wurden diese Zellen auf einem externen Siliziumzellträger über das nanostrukturierte Silizium. Eine Proliferation konnte durch das Dichterwerden des Zellrasens nachgewiesen werden.

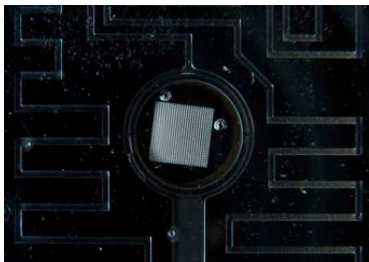


Bild 2: Scaffold im BioMEMS

Bild 2 zeigt einen in ein Mikrosystem integrierten Polyurethan-Scaffold. Im Rahmen von Versuchen am iba e.V Heiligenstadt ist es gelungen, diesen mit Zellen zu besiedeln und in ein kontaktiertes, fluidisch angeschlossenes BioMEMS zu integrieren. Die Zellkultur konnte über mehrere Stunden außerhalb des Inkubators aufrecht gehalten werden. Weitere geplante Versuche sollen die Eignung von Hydrogel-Scaffolds und die Biokompatibilität des Systems unter dem Prozess der Kultivierung nachweisen.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die komplexe Thematik der Biokompatibilität muss schon zu Beginn der Entwicklung neuer Mikrosysteme berücksichtigt werden. Die vollständige Realisierung ist nachträglich nur schwierig möglich und führt nicht selten zu Rückschlägen.

Unter der primären Biokompatibilität werden direkte Einflüsse der Materialien und Oberflächen verstanden. Als sekundäre Biokompatibilität werden die indirekten Einflüsse der Mikrosystem-Materialien und peripheren Komponenten bezeichnet. Die in diesen Kompatibilitätsebenen auftretenden Effekte sind trotz der unterschiedlichen Ursachen nicht differenziert zu bewerten und können im Falle von Unverträglichkeiten einen kompletten Systemaufbau als ungeeignet definieren.

Die geringe Größe sowie der modulare Charakter von Mikrostrukturen ermöglicht Integrationsdichten zu hochgradig heterogenen und multifunktionalen Systemen. Darin eingeschlossene Zellen können individuell versorgt und observiert und ihre Reaktionen auf fein inkrementiert eingestellte Umgebungs-Parameter getestet werden.

Unser Teilprojekt des Thüringer Forschungsschwerpunktes „Grenzflächenfunktionalisierung und Biointerfaces“ liefert neben der biotechnologischen Anwendung sehr verschiedener Werkstoffe wesentliche Beiträge zum Verständnis und zur Bedeutung ihrer Biokompatibilität. Die Funktionalitäten der Mikrosystemkomponenten werden

hauptsächlich durch die Auswahl biokompatibler Konstruktionswerkstoffe sowie deren Verarbeitung bestimmt.

Nur wenn dieser Tatsache Rechnung getragen wird, ist es erfolgreich möglich, Zellkulturen in BioMEMS zu etablieren und zur Beantwortung zellbiomechanischer und zellbiologischer Fragestellungen einzusetzen.

Danksagung

Die Arbeit wurde vom TMWFK unter der Fördernummer: B514-06016 sowie durch die interne Exzellenzinitiative der TU Ilmenau gefördert.

Literatur

- [1] Stubenrauch, Mike et al.: A modular BioMEMS platform for new procedures and experiments in tissue engineering, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19 (2009).
- [2] Fröber, Ulrike et al.: Microsystems for the characterization of 3D-ECM analogous bio-interfaces, In: *IFMBE Proceedings Vol. 25/1 - World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering*, Munich, Germany, Springer, S. 94-97, (September 7-12, 2009).
- [3] Uhlemann, Jürgen et. al. (2004): Biokompatibilität der Funktionswerkstoffe Glas und Silizium *Biomedizinische Technik/Biomedical Engineering*. Band 43, Heft s1, S. 438-441 (1998).
- [4] Schmidt, Reiner: *Werkstoffverhalten in Biologischen Systemen*, 2. Aufl., Springer, (1999).
- [5] Wintermantel, Erich: *Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen. Implantate für Medizin und Umwelt*, Springer, (2009).
- [6] Blume, Torben: *Potenziale von Ultraschall bei der Desinfektion wässriger Medien (Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 56)*, Hamburg: Gesellschaft zur Förderung und Entwicklung der Umweltechnologien an der Technischen Universität Hamburg-Harburg e.V. (2006)
- [7] Weiß, Thomas et al.: Two-Photon Polymerization for Microfabrication of Three-Dimensional Scaffolds for Tissue Engineering Application. *Engineering in Life Science*, 9(5), S.384-390, (2009).

Herstellung und Charakterisierung von Gläsern im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{+X}$ für faseroptische Anwendungen

A. Ludwig^{1,2}, J. Töpfer², D. Litzkendorf¹, St. Grimm¹

¹Institut für Photonische Technologien e.V., Albert-Einstein- Str.9, 07745 Jena

²Fachhochschule Jena, FB SciTec, Carl-Zeiss-Promenade 2, 07745 Jena

Abstract

Im Rahmen der Bachelorarbeit wurden Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung und zu den Eigenschaften der Gläser im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{+X}$ ($\text{X} = \text{RE}_2\text{O}_3$) durchgeführt und ihre Eignung zur Weiterverarbeitung zur Faser exemplarisch getestet. Untersucht wurde die Dotierung dieser Gläser mit verschiedenen Seltenerdoxidien, um den Einfluss sowohl auf glastechnische als auch auf optische Eigenschaften festzustellen. Optische Glasfasern spielen für die Thüringische Industrie, speziell die optische Industrie, eine wichtige Rolle, sowohl was die Herstellung aber auch Verarbeitung und die Anwendung betrifft (j-Fiber, JENOPTIK, biolitec, Geos, Schott). Die Anwendungen erstrecken sich inzwischen über viele Bereiche der Technik, unter anderem in der Laser-, Mess-, Telekommunikations- und Medizintechnik. Insbesondere dafür müssen immer neue Fasertypen entwickelt werden. Der Einsatz von neuen Materialien bildet die Grundlage für die Vielfältigkeit und Leistungsfähigkeit optischer Glasfasern. Hoch- SiO_2 -haltige Gläser (dotierte Kieselgläser) besitzen sehr hohe Schmelztemperaturen ($1600^\circ\text{C} - 2000^\circ\text{C}$), dadurch wird ihre Herstellung über Tiegelgeschmelzverfahren erschwert. Aus diesem Grund werden Gläser zur Herstellung von Lichtleitfasern (LLF) oft über Gasphasenverfahren (MCVD) schichtweise hergestellt. Diese Methoden sind apparativ aber sehr aufwendig. Außerdem sind Dotierungen mit einem hohen Anteil an Schwermetallatomen schwierig und es können nur geringe Mengen hergestellt werden. Daher wurde das „klassische“ Tiegelgeschmelzverfahren mit einem Pt-Tiegel herangezogen und die Zusammensetzung so optimiert, dass eine gute Schmelzbarkeit möglich wurde. So können bestimmte Multikomponentengläser, wie zum Beispiel Gläser aus dem System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{+X}$ ($\text{X} = \text{RE}_2\text{O}_3$), als Kernmaterial für spezielle Glasfasern eingesetzt werden, da sie neben einem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und einer hohen Transformationstemperatur eine Kombinierbarkeit in der Faser mit Kieselglas zulassen. Im Grundglassystem 70 mol% SiO_2 - 20 mol% Al_2O_3 - 10 mol% La_2O_3 wurde das Lanthanoxid partiell oder vollständig durch andere Seltenerdoxide ersetzt. Es wurde eine Auswahl an Seltenerdoxidien getroffen: Y_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 . Gläser mit kleinen Konzentrationen an bestimmten Seltenerd-Ionen sind für die Entwicklung von Laserfasern interessant. Durch das Dotieren der Gläser mit verschiedenen Elementen der Seltenen Erden kann die Brechzahl für spezielle Anwendungen genau eingestellt werden. In einem weiten Konzentrationsbereich konnte eine sehr gute Löslichkeit der Seltenerdoxide nachgewiesen werden. Aus einem Teil der Gläser wurden Fasern gezogen und deren spektralen Eigenschaften vermessen. Die Einbaumöglichkeit der Seltenen Erden über einem weiten Konzentrationsbereich in das Glassystem ermöglicht eine hohe Variabilität bezüglich zukünftiger Laser- und Filteranwendungen, auch in Faserform.

1 EINLEITUNG

Gläser mit Seltenen Erden (RE = rare earth element) werden auf Grund ihrer optischen und magnetischen Eigenschaften in Lasern, Sensoren und in Strahlungsschilden eingesetzt. Die Eigenschaften der $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ -Gläser zeichnen sich, im Gegensatz zu vielen anderen Glaszusammensetzungen, insbesondere durch einen

höheren Glastransformationspunkt T_g , größerer Härte und E-Modul, und besserer chemischer Beständigkeit aus [1, 2, 3, 4]. Unter den betrachteten lanthanhaltigen Multikomponentengläsern aus dem System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3 + \text{X}$ ($\text{X} = \text{RE}_2\text{O}_3$) versteht man gewöhnlich hoch- SiO_2 -haltige Gläser, welche einen SiO_2 -Anteil von mindestens 70 mol% vorweisen sollten. Sie kommen als Kernmaterial für spezielle Glasfasern zum Einsatz. Herausragende glastechnische Eigenschaften sind sehr hohe Schmelz- und Bearbeitungstemperaturen, niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und eine sehr gute optische Durchlässigkeit in einem weiten Spektralbereich. Diese Eigenschaften führen zu einer guten Kombinierbarkeit in der Faser mit Kieselglas [5]. Quarzglas ist das Standardmaterial in der Lichtwellenleiterfasertechnologie wegen der extrem realisierbaren Reinheit und der hohen mechanischen Festigkeit der Fasern. Der Einsatz von lanthanhaltigen Multikomponentengläsern im Kernbereich und Quarzglas im Claddingbereich (kernangrenzenden Bereich) bringt daher eine hohe Variabilität für die Entwicklung neuer Fasertypen, beim Erhalt der vorteilhaften Eigenschaften der Quarzglasfasern. Ein weiteres Potential stellen diese Gläser auch für die Entwicklung von speziellen Laserfasern und Filtergläsern dar, da eine sehr gute Löslichkeit dieser Gläser für Selten Erden besteht, aufgrund der hohen chemischen Ähnlichkeit mit Lanthan.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung und zu den Eigenschaften von lanthanhaltigen Multikomponentengläsern durchzuführen und ihre Eignung zur Weiterverarbeitung zur optischen Faser exemplarisch zu testen. Die Dotierung dieser Gläser mit verschiedenen Seltenerdoxidien steht im Vordergrund, um den Einfluss auf glastechnische und optische Eigenschaften zu untersuchen. Im Grundglassystem 70 mol% SiO_2 - 20 mol% Al_2O_3 - 10 mol% La_2O_3 soll das Lanthanoxid partiell (0,875 mol%) oder vollständig (10 mol%) durch andere Seltenerdoxide ersetzt werden. Ein weiterer Aufgabenteil ist das Schmelzen unter optimierten Bedingungen und die Untersuchung der Homogenität der über Fritten und Rühren hergestellten Gläser.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die lanthanhaltigen Multikomponentengläser werden mit dem Tiegelschmelzverfahren bei Temperaturen um 1650°C hergestellt. Als Rohstoffe werden folgende Chemikalien (Oxide, Hydroxid) in hoher Reinheit verwendet: SiO_2 99,8 %, $\text{Al}(\text{OH})_3$, La_2O_3 5N, Er_2O_3 3N, Eu_2O_3 3N, Yb_2O_3 3N, Y_2O_3 4N, Tb_2O_3 3N, Gd_2O_3 3N, Tm_2O_3 3N. Ausgehend von der Grundglaszusammensetzung 70 mol% SiO_2 -20 mol% Al_2O_3 -10 mol% La_2O_3 werden die Ausgangsstoffe stöchiometrisch eingewogen und mittels Rollenmischer 8h homogenisiert. Das Einschmelzen des Gemenges (200 / 300 g) erfolgt bei 1400°C in kleinen Portionen in einem Platintiegel (Pt-DPH, 250 ml) mit PtRh10-Deckel. Ist das Gemenge vollständig in den Pt-Tiegel überführt, wird der Ofen auf 1650°C geheizt. Die Schmelze wird ein bis zweimal mit einem Pt-Stab gerührt, um eventuelle Blasen zu entfernen und mindestens 4 Stunden über 1600°C gehalten, bevor sie in eine hitzebeständige Edelstahl-Gießform mit den Abmaßen (20 x 25 x 110) mm abgegossen wird. Direkt nach dem Abgießen wird die mit Glas

gefüllte Gießform in den Kühllofen zum Feinkühlen überführt und bei einer Einsetztemperatur von 900°C (ca. 20 K oberhalb T_g) bis Raumtemperatur abgekühlt, um Spannungen im Glas zu vermeiden. Der hergestellte unbearbeitete Glasblock wird an allen vier Seitenflächen geschnitten und poliert, um eventuelle Inhomogenitäten (wie z.B. Schlieren, Blasen und Einschlüsse) visuell wahrnehmen zu können und optische Untersuchungen an dem Glasblock vorzunehmen. Sehr wichtig ist die Beurteilung der Transparenz und der Farbigkeit der Gläser. Vom Glasblock werden Proben entnommen, um glastechnische (T_g , dil. EP, α_{tech} , Dichte) und optische (n, Fluoreszenz, UV-VIS-Spektroskopie) Parameter zu untersuchen. Um die Homogenität der hochviskosen Gläser zu verbessern wird an einzelnen Gläsern das 2-Schritt-Schmelzverfahren (Fritten) angewendet und die Schmelze zusätzlich mit einem Pt-Rührer gerührt. Beim Fritten wird die Glasschmelze in kaltem Wasser abgeschreckt, um den glasigen Zustand „einzufrieren“. Es entstehen klare fein zerteilte Glaspartikel mit einer Teilchengröße von 1 mm bis 10 mm. Die Glaspartikel werden getrocknet und in einer Planetenschnellmühle zu Pulver zerkleinert. Danach erfolgt ein erneutes Einschmelzen des gemahlene Glasbruches. Zum Rühren der Schmelze wurde in den vorhandenen Hochtemperaturofen ein Pt-Rührer eingebaut. Nach dem Einschmelzen des Glasgemenges soll der Rührer die hoch SiO_2 -haltige Schmelze ca. 4 Stunden bei Temperaturen um 1650°C homogenisieren, um Inhomogenitäten wie Schlieren und Blasen im Glas zu vermeiden. Ausgewählte Gläser wurden zu unstrukturierten optischen Fasern verzogen. Dafür muss eine Preform angefertigt werden. Der Glasblock wird zuerst rundiert und anschließend poliert (Bild1).

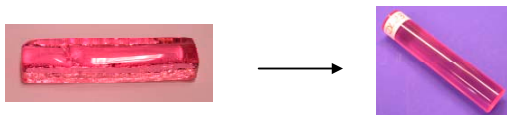


Bild 1: Vom Glasblock zur Preform durch mechanische Bearbeitung.

3 ERGEBNISSE

Alle hoch- SiO_2 -haltigen Gläser, in denen das La_2O_3 vollständig (10 mol%) durch andere Selteneroxide ersetzt wurde, waren trotz hoher Viskosität gut schmelzbar und weisen aufgrund des optimierten Herstellungsverfahrens (Fritten, Rühren) eine gute Homogenität auf. Die im System 70 mol% SiO_2 - 20 mol% Al_2O_3 - 10 mol% RE_2O_3 (RE = La, Yb, Y, Gd) hergestellten Gläser ergaben – bis auf Ausnahme von DL18 (10 mol% Yb_2O_3) und DL28 (10 mol% Y_2O_3) - klare, transparente und praktisch schlierenfreie Gläser. Das Glas (DL18), in welchem das La_2O_3 vollständig durch Yb_2O_3 ersetzt wurde, weist Trübungen auf, da dieses Glas den kleinsten Glasbildungsbereich besitzt. Die glastechnischen Parameter – die Transformationstemperatur (T_g), der dilatometrische Erweichungspunkt (EP) und der technische Ausdehnungskoeffizient α_{tech} – wurden von allen Gläsern bestimmt und betrachtet. Der Ein-

fluss der Seltenerd-Komponente des Glases auf T_g und EP sind in Bild 2 in Abhängigkeit vom Ionenradius der Seltenerd-Ionen (RE^{3+}) dargestellt. Die Transformations-temperatur und der dilatometrische Erweichungspunkt steigen mit abnehmendem Ionenradius der Seltenerd-Ionen linear an.

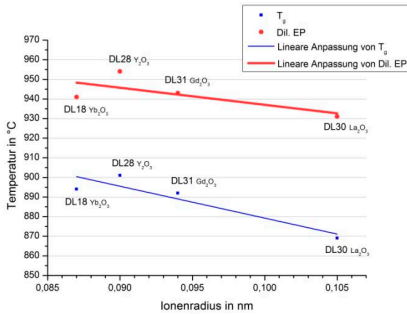


Bild 2: Transformations- und Erweichungstemperatur der Gläser (10 mol% RE_2O_3).

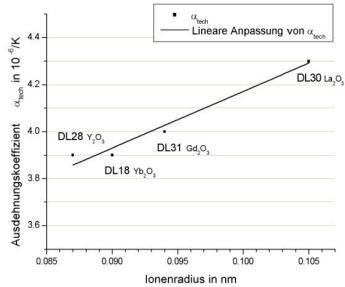


Bild 3: Technischer Ausdehnungskoeffizient der Gläser (10 mol% RE_2O_3).

Bei Betrachtung des technischen Ausdehnungskoeffizienten in Bild 3 ist zu sehen, dass α_{tech} mit abnehmenden Ionenradius von $4,3 \times 10^{-6}/K$ (10 mol% La_2O_3) stetig auf einen Wert von $3,8 \times 10^{-6}/K$ (10 mol% Y_2O_3) sinkt. Der Einflussbereich ist zwar relativ klein, aber für praktische Anwendungen durchaus von Nutzen. Ein möglichst kleiner Ausdehnungskoeffizient ist sehr wichtig für die Kombinierbarkeit mit Quarzglas. Der Einfluss auf die Dichte der Gläser in Abhängigkeit der RE-Komponente ist signifikant. Die Dichte der Gläser sinkt von $3,546 \text{ g/cm}^3$ auf $3,163 \text{ g/cm}^3$ mit zunehmendem Ionenradius. Der Brechungsindex als optischer Parameter der Gläser steigt mit zunehmendem Ionenradius von 1,5909 (10 mol% Y_2O_3) auf 1,6041 (10 mol% La_2O_3) an.

Die besten glastechnischen Eigenschaften zeigte das Glas DL28 mit 10 mol% Y_2O_3 durch seinen hohen T_g und seinen kleinen Ausdehnungskoeffizienten. Diese Glaszusammensetzung ist somit am kompatibelsten mit Quarzglas. Die Kombination mit dem Grundglas DL30 (10 mol% La_2O_3) lässt eine weite Variation der Brechzahl zu, ohne wesentliche Einschränkung der glastechnischen Parameter. Diese Kombination aus Lanthan und Yttrium besitzt daher für faseroptische Anwendungen ein hohes Potential, weil sie für mikrostrukturierte Fasern komplexe Brechzahlstrukturen ermöglicht und die Entwicklung neuer Fasertypen vereinfacht.

In den Gläsern, in denen das La_2O_3 partiell durch andere Seltenerdoxide ersetzt wurde, erfolgte die Auswahl der Seltenerdoxide (Eu, Tb, Er, Tm, Yb) nach typischen Absorptions- und Fluoreszenz-Verhalten der Seltenerd-Ionen, die in anderen Glassystemen bekannt sind [2]. Die hergestellten Gläser im System 70 mol% SiO_2 - 20 mol% Al_2O_3 - 9,125 mol% La_2O_3 - 0,875 mol% RE_2O_3 weisen durch die hohe chemische Ähnlichkeit mit Lanthan, eine sehr gute Glasbildung auf.

Alle Gläser liegen transparent und klar vor. Es zeigen sich ähnliche Tendenzen im Kurvenverlauf der glastechnischen Parameter zwischen den Gläsern mit partieller und vollständiger Substitution des Lanthanoxids. Allerdings ist der Einfluss der verschiedenen Seltenen Erden auf die glastechnischen Eigenschaften in den partiell dotierten Gläsern in deutlich abgeschwächter Form erkennbar, was mit der geringen Seltenerd-Dotierung in diesen Gläsern begründbar ist. Deutlich wird, dass man über die Menge der Seltenerd-Dotierungen in dem untersuchten $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ -Glas-system die glastechnischen Eigenschaften sehr gut beeinflussen und steuern kann. Die partiell dotierten Gläser zeichnen sich durch ihre ausgeprägten optischen Eigenschaften aus. Es konnten zuverlässige Daten der wichtigsten Absorptions- und Fluoreszenzbanden dieser Seltenerd-dotierten Gläser über einen großen Wellenlängenbereich erfasst werden. Die typischen Absorptionen und Fluoreszenzen der dotierten Seltenerd-Elemente wurden in diesen Gläsern beobachtet und mit Literaturwerten verglichen.

Aus den Gläsern DL23 (0,875 mol% Er_2O_3), DL25 (0,875 mol% Eu_2O_3) und dem undotierten Glas DL27 wurden unstrukturierte optische Fasern über den Faserziehprozess hergestellt. Die Dämpfungsspektren dieser drei unstrukturierten optischen Fasern sind in Bild 4 dargestellt. Die niedrigsten Werte der Dämpfung ergeben sich im Bereich von 800 nm bis 1000 nm und betragen 1000 dB/km bis 4000 dB/km. Das

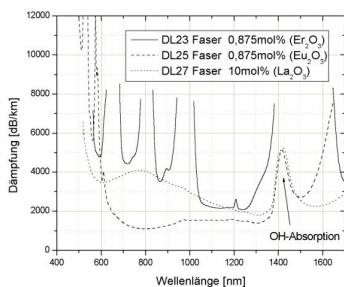


Bild 4: Dämpfungsspektren der unstrukturierten optischen Faser.

entspricht den erwarteten Werten. Nach Optimierung der Technologie in Hinblick auf Verunreinigungen und Kerndurchmesser ist mit besseren Werten für die Dämpfung zu rechnen, so dass diese Materialien durchaus interessant für Faseranwendungen sind. Überlagert wird die Grunddämpfung der Materialien durch OH-Absorption und durch die spezifische Absorption der Seltenen Erden bzw. im Fall des reinen Lanthanglases im Wellenlängenbereich von 600-800 nm durch Eisenkontamination [6].

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen im System 70 mol% SiO_2 - 20 mol% Al_2O_3 - 10 mol% La_2O_3 + X in Form von partieller und vollständiger Substitution des La_2O_3 durch verschiedene Seltenerdoxide, zeigen die Herstellbarkeit dieser Gläser mit hoher Transparenz. Es konnte für einen weiten Konzentrationsbereich eine sehr gute Löslichkeit dieser Seltenerdoxide nachgewiesen werden. Durch spezielle Schmelztechnologien (Fritten, Rühren) konnte die Homogenität der Gläser deutlich erhöht werden. Die Kombination dieser Methoden gestattet die Herstellung von praktisch schlierenfreiem Glas. Die Gläser mit vollständigem Ersatz des La_2O_3 (RE = La, Yb, Y, Gd) weisen eine relativ gute Glasbildung auf, obwohl das betrachtete Glassystem am Rande des Glasbil-

dungsbereiches liegt und die Herstellung aufgrund der hohen Temperaturen sehr erschwert wird. Das Glas DL28 mit 10 mol% Y_2O_3 erscheint aus thermochemischer Sicht (hoher T_g , kleiner α_{tech}) als Kernglas in Kombination mit Quarzglas (Mantel) sehr interessant. Für fortführende Arbeiten ist es von Interesse, bei welcher Glaszusammensetzung ein klares Glas erhalten wird und die positiven thermochemischen Eigenschaften beibehalten werden können. In diesem Fall könnten Gläser nach gewünschten Eigenschaften hergestellt werden. Es zeigen sich ähnliche Tendenzen in den glastechnischen Eigenschaften zwischen den beiden Glástypen (partieller und vollständiger Substitution des La_2O_3). Allerdings ist der Einfluss der verschiedenen Seltenen Erden auf die Parameter in den Gläsern mit partiellem Ersatz von La_2O_3 deutlich abgeschwächt. In dem untersuchten $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3$ -Glassystem kann man über die Menge der Seltenerd-Dotierungen die glastechnischen Eigenschaften sehr gut beeinflussen und steuern. Erwartungsgemäß wirken sich die Gläser mit geringem Anteil (0,875 mol%) an Elemente der Seltenen Erden in diesem Glassystem sehr stark auf die optischen Eigenschaften, wie spektrale Absorption und Fluoreszenz aus. Im Gegensatz zu anderen hoch schmelzenden Gläsern besteht eine extrem hohe Einbaumöglichkeit der aktiven Elemente in das Glassystem was zu einer hohen Variabilität bezüglich Laser und Filteranwendung führt. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich die Gläser für Faseranwendung eignen. Exemplarisch wurden drei unstrukturierte optische Fasern hergestellt und die Dämpfungseigenschaften verglichen.

Literatur

- [1] J. Shelby, J. Kohli. Rare-Earth Aluminosilicate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] (1990) 39-42.
- [2] James E. Shelby. Rare Elements in Glasses, *Key Eng. Mater.*, Volumes **94-95** (1994) Trans Tech Publications Switzerland.
- [3] J. Marchi, D. S. Morais, J. Schneider, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, Characterization of rare earth aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Cryst. Solids*, **351** (2005) 863-868.
- [4] M. J. Dejneka, B. Z. Hanson, S. G. Crigler, L. A. Zenteno, J. D. Minelly, D. C. Allan, W. J. Miller, D. Kuksenkov. $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ Glasses for High-Power, Yb^{3+} -Doped, 980-nm Fiber Lasers. *J. Am. Ceram. Soc.* **85** [5] (2002) 1100-106.
- [5] J. Kobelke, K. Schuster, S. Grimm, D. Litzkendorf, J. Kirchof, A. Schwuchow, H. Bartelt, A. Gebhardt. Multicomponent glass microstructured fibers for nonlinear applications. *Proc. Of SPIE Vol.* **6990**, 699005 (2008).
- [6] P. C. Schultz. Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica. *J. Am. Ceram. Soc.* **57** [7] (1974) 309-319.

Struktur und Oberflächenmorphologie von gesputterten TiO₂-Schichten

L. Spieß¹; Th. Kups¹; I. Hotovy²; V. Rehacek²; M. Wilke³

¹ Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

² Department of Microelectronics; Slovak University of Technology, Ilkovicova 3; SV-81219 Bratislava, Slovakia

³ MFPA-Weimar, Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften; Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

Abstract

TiO₂-Schichten sind mittels reaktiven Magnetron-Sputtern in einer Mixtur aus Sauerstoff und Argon auf reinen Silizium- bzw. SiO₂ beschichteten Siliziumwafern abgeschieden worden.

Der Effekt einer Temperung bei verschiedenen Temperaturen in Luft auf die strukturellen und morphologischen Eigenschaften wurde untersucht.

Zum Einsatz kamen dabei die Röntgendiffraktometrie (XRD), die analytische Elektronenmikroskopie (EDX), die Atomkraftmikroskopie (AFM) und die optische Glimmentladungsspektroskopie (GDOES).

Ein Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften der Schichten konnte eindeutig gezeigt werden.

1 EINLEITUNG

TiO₂ hat eine Vielfalt von interessanten Anwendungen, so in Solarzellen [1], als katalytisches Material [2] und vor allen auch als Gassensoren. TiO₂ ist eines der favorisiertesten Materialien für Gassensoren wegen seiner sehr hohen Temperaturstabilität, seiner guten Umweltverträglichkeit und vor allen wegen seiner katalytischen Eigenschaften [8]. Die drei Kristallisationsphasen von TiO₂, Anastas, Rutil und Brokite, haben sehr verschiedene optische und katalytische Eigenschaften. TiO₂ mit einer Anastasstruktur hat überlegene katalytische Eigenschaften, während die Rutilphase wegen deren antireflektierenden und dielektrischen Eigenschaften bevorzugt wird. Die Anastasphase ist wegen des niedrigeren Widerstands und der höheren Gassensibilität für Gassensoren vorteilhaft. Die Gasdetektion von Metalloxiden hängt immer von der Oberflächenmorphologie und -porosität ab. Eine aus kleinen Partikeln bestehende nanostrukturierte Oberfläche wird dabei bevorzugt. Die Sensoreigenschaften können durch Dotierung mit katalytischen Metallen wesentlich verbessert werden. Mit dem etablierten reaktiven Magnetron-Sputter-Verfahren ist die Steuerung der Partikelgrößen und -zusammensetzung reproduzierbar möglich. Im Folgenden wird der Einfluss auf die Schichteigenschaften nach einer Temperung im Bereich von 300 - 700°C gezeigt. Die Schichten werden strukturell mittels XRD, auf die Zusammensetzung mit EDX und GDOES und auf die Oberflächenmorphologie mit AFM untersucht.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die TiO₂-Schichten wurden durch reaktives Gleichstrom-Magnetron-Sputtern vom Ti-Target (4 Zoll Durchmesser, 99,99% Reinheit) in einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 Pa auf reinen Silizium- als auch oxidiertem Silizium-Substraten in einer Sauerstoff und Argon-Atmosphäre mit einer Sputterleistung von 600 W erzeugt. Die Gasflüsse wurden über Massenflowcontroller gesteuert. Der totale Gasdruck wurde konstant auf 0,5 Pa gehalten. Eine dünne ca. 10 nm dicke Nickelschicht wurde zum Schutz bzw. zur Dotierung der TiO₂-Schicht auf die Oberfläche zusätzlich abgeschieden. Um den Einfluss der Nachttemperatur auf die Schichteigenschaften zu untersuchen, wurden die Proben 8 h bei 300, 500 und 700°C in trockener Luft getempert.

Die Kristallstruktur wurde mit einem Theta-Theta Röntgendiffraktometer D5000 mit einem Multilayer-Monochromator im streifenden Messmodus (GID) mit Cu-K α Strahlung bestimmt [14].

Die chemische Zusammensetzung der TiO₂-Schichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskop (FEI XL30) mit EDAX Analysator mit SUTW-Fenster und bei 10 kV Beschleunigungsspannung sowie mit einem optischen Glimmladungsspektrometer GDA 750 HD der Firma Spectrauma bestimmt. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung erfolgte als Tiefenprofilanalyse. Die Anregung der optischen Emissionsspektren erfolgt durch ein Ar-DC-Plasma mit 15 W bei einem Druck von 300 Pa.

Die Oberflächenmorphologie wurde mit einer Atomkraftmikroskopie (AFM) der Fa. NT-MDT Solver unter Normalatmosphäre bestimmt.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für die strukturellen und morphologischen Untersuchungen wurden unter verschiedenen Bedingungen in mehreren Probensätzen Schichten abgeschieden und bei Temperaturen von 300, 500 und 700°C jeweils 8 h in trockener Luft getempert. Bild 1 zeigt die Röntgendiffraktogramme. Die abgeschiedenen Schichten sind röntgenamorph, es treten keine signifikanten Beugungspeaks auf. Die Temperung ab 300°C bewirkt eine Phasenbildung, erkennbar am Auftreten von Beugungspeaks. Die Peaks können eindeutig dem basiszentriertem tetragonalen Anatas zugeordnet werden. Die Indizierung der Netzebenen ist in Bild 1 mit eingetragen. Gleichzeitig wurden auch die theoretischen Peaklagen des primitiven tetragonalen Rutil dargestellt. Je höher die Temperaturnachbehandlung, umso intensitätsreicher und schmaler werden die Beugungspeaks. Dies zeigt ein Kornwachstum an. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Tian et al. [9], dessen Röntgenbeugungsmessungen ebenfalls ergaben, dass sich die Anatas-Phase nur bei der TiO₂ Abscheidung mit Elektronstrahlverdampfung ausbildet. In [10] wird berichtet, dass TiO₂ nach Temperaturnachbehandlung unterhalb von 300°C mehr oder weniger röntgenamorph ist. Ebenso erhielt Gyorgy et al. [11] nur die TiO₂ Anatasphase nach Abscheidung von Schichten mittels Laserablation. Sicha et al. [12] stellte mittels Magnetron-Sputtern TiO₂ Schichten her und erhielt nur bei niedrigen Substrattemperaturen immer die Anatas-Phase. Ein Beu-

gungsspeak bei $2\Theta = 44^\circ$ wird mit TiO_2 nicht abgedeckt. Dies ist nach der Temperung das rekristallisierte Nickel, PDF-File 00-004-0850, Netzebene (111) und bei $2\Theta = 52^\circ$ die Netzebene (200).

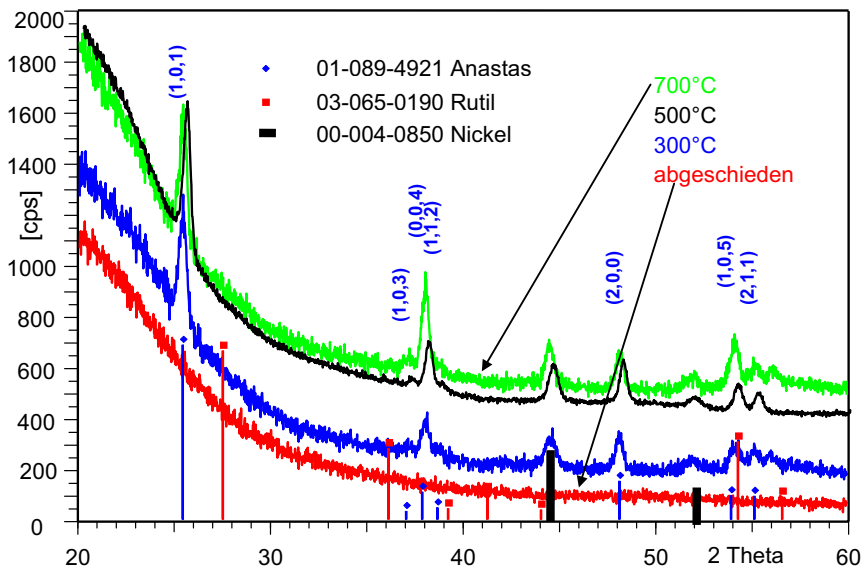


Bild 1: Röntgendiffraktogramme mit Identifizierung der Anastas-Phase

Die chemische Analyse erfolgte einerseits mit der energiedispersiven Röntgenanalyse im Elektronenmikroskop nach Anregung durch einen 10 kV Elektronenstrahl. Dabei wurde immer das EDX-Spektrum gleichlang gemessen. Bild 2 zeigt ein typisches EDX-Spektrum. Die Intensitäten des Sauerstoff- und des Titanpeaks wurden zur Charakterisierung der Stöchiometrie herangezogen. Zum Ausschluss von Schichtdickenunterschieden bei der Quantifizierung des Verhältnisses Titan zu Sauerstoff wurden die Intensität des Titan $K\alpha$ -Peaks zum Silizium $K\alpha$ normiert. In allen EDX-Spektren konnte zusätzlich Sauerstoff und Kohlenstoff detektiert werden. Zur Verbesserung der Oberflächenleitfähigkeit für die Rasterelektronenmikroskopie wurde eine 20 nm dicke Kohlenstoffschicht aufgesputtert. Damit lässt sich aber eine ursprünglich angenommene Kohlenstoff-Kontaminationsschicht nicht mehr nachweisen. Vergleicht man die Intensitäten des Sauerstoffs und des Titans vor und nach der Temperung, so ist eine leichte Sauerstoffabnahme nach der Temperung festzustellen, die entsprechend [13] auf eine geringe Sauerstoffausdiffusion während des Temperns zurückzuführen ist. Mittels EDX ist eine exakte Stöchiometriebestimmung wegen der kleinen Schichtdicken nicht möglich.

GDOES liefert da wesentlich exaktere Angaben und zugleich ein Tiefenprofil, wie es in Bild 3 für die Probe nach 500°C Temperung dargestellt ist.

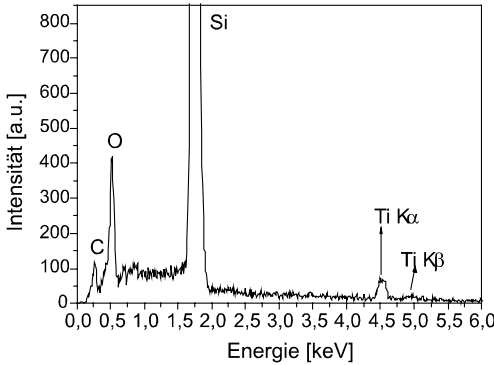


Bild 2: EDX-Spektrum einer TiO₂-Schicht auf Silizium

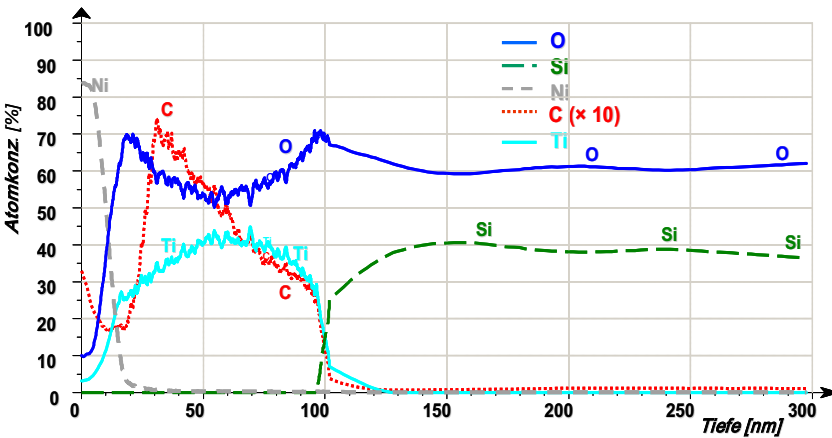


Bild 3: GDOES-Tiefenprofil einer TiO₂-Schicht nach Temperung 8 h bei 500°C

Deutlich wird, dass die Nickelschicht nicht in das TiO₂ eindiffundiert, dass innerhalb der TiO₂-Schicht der Sauerstoff nicht der Stöchiometrie entspricht und dass Titan ein Gettermaterial für Kohlenstoff ist.

Bild 4 zeigt zweidimensionalen AFM Abbildungen, aufgenommen bei einer Scanfläche von 2 x 2 μm². Schiefstellung in den Aufnahmen wurden mittels der NOVA-Bildbearbeitungssoftware am AFM beseitigt und danach die charakteristischen Größen Rauheit (R_a), Mittenrauheit (RMS) und maximale Auslenkung (R_{KU}) bestimmt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass alle Werte zwischen den abgeschiedenen und bis 500°C getemperten Proben abnehmen, eine Tendenz zu glatteren Oberflächen zeigen, wie auch an den AFM-Oberflächenbildern, Bild 4a-c, ersichtlich. Bei Bild 4d sind eindeutig Körner zu sehen, die charakteristischen Werte der Oberflächenparameter steigen wieder an.

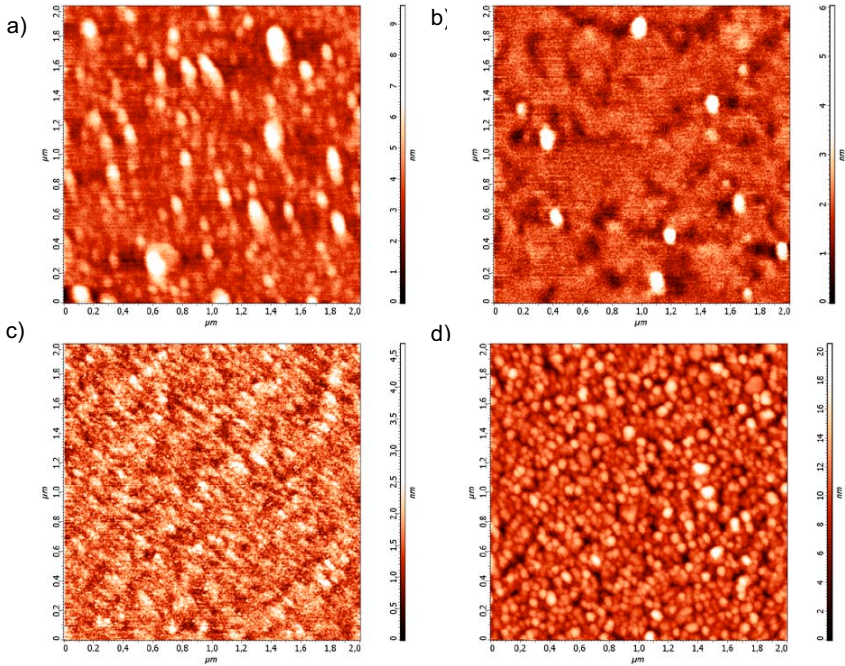


Bild 4: AFM-Oberflächentopographie TiO₂-Schichten a) as-deposited b) 300°C c) 500°C d) 700°C

Damit werden auch die Aussagen aus der Röntgendiffraktometrie (XRD) bestätigt, dass nach der Temperung bei 700°C eine polykristalline Oberfläche auftritt. Nach GDOES-Messungen ist dies aber die Nickeloberfläche, die sich hier als kompakt und nicht porös zeigt.

Tabelle 1: Charakteristische Oberflächentopographiewerte aus AFM-Messungen.

Tempertemperatur (°C)	R _a (nm)	RMS (nm)	R _{KU} (nm)
Raumtemperatur	0,66	0,93	3,5
300	0,32	0,46	7,9
500	0,31	0,41	0,7
700	1,90	2,46	0,6

4 DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde Dank finanzieller Förderung durch den DAAD, Projektnummern D/06/07398 und D/08/07742 und das Slovakische Bildungsministerium unter der Projektnummer 1/0553/09 und durch die Slovakische Agentur für Forschung und Entwicklung unter den Projektnummern VVCE-0049-07 und APPVV-0655-07 gefördert.

Literatur

- [1] G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, K.G. Papadokostaki, P. Falaras, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 (2002) 191.
- [2] N. Inoue, H. Yuasa, M. Okoshi, *Applied Surface Science* 197 (2002) 393
- [3] D. Le, *Proceedings of the Eighth German-Vietnamese Seminar on Physics and Engineering*, Erlangen, 03 -08 April, 2005.
- [4] Z. Topaliana, *Journal of Physics, Conference Series* 76 (2007) 012056.
- [5] F. Hossein-Babaei, M. Keshmiri, M. Kakavand, T. Troczynski, *Sensors and Actuators B* 110 (2005) 28.
- [6] A. I. Al-Homoudi, J.S. Thakur, R. Naik, G.W. Auner, G. Newaz, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8607.
- [7] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, G. A. Grimes, *Advanced Materials* 15 (2003) 624.
- [8] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, W. Wlodarski, *Thin Solid Films*; 517 (2009) 2775-2780
- [9] G.L. Tian, H.B. He, J.D. Shao, *Chinese Physical Letters* 22 (2005) 1787.
- [10] Y. Hou, D. Zhuang, G. Zhang, M. Zhao, M. Wu, *Applied Surface Science* 218 (2003) 97.
- [11] E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I.N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, *Applied Surface Science* 247 (2005) 429.
- [12] J. Sicha, J. Musil, M. Meissner, R. Cerstvy, *Applied Surface Science* 254 (2008) 3793.
- [13] A.N.H. Al-Ajili, S.C. Bayliss, *Thin Solid Films* 305 (1997) 116-123.
- [14] L. Spieß; G. Teichert; R. Schwarzer; H. Behnken; Ch. Genzel: *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Auflage, Vieweg+Teubner-Verlag, Wiesbaden 2009

Schichteigenschaftsbestimmung an Hartmetallen

L. Spieß¹; H. Westphal², M. Tümmeler¹, D. Schmidt¹, M. Wilke³; Th. Kups¹

¹ Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

² Kennametal Technologies GmbH; Münchener Str. 125-127; 45145 Essen

³ MFPA-Weimar, Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften; Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

Abstract

Zur Verbesserung der Standfestigkeit und der Verminderung des Verschleißes werden in der Werkzeugindustrie Wolframkarbid-Hartmetalle mit verschiedenen Schichtsystemen beschichtet. Es werden röntgenographische Spannungsmessungen mit neuen, speziell auf Schichten optimierten, Messverfahren vorgestellt. Die Struktur der Schichten wird mit röntgenographischen Methoden und im Transmissionselektronenmikroskop aufgeklärt. Die chemische Tiefenaufklärung erfolgt mit der Glimmentladungsspektroskopie. Die Eigenschaften der Schichten korrelieren mit deren Struktur.

1 EINLEITUNG

Mit physikalischen Verfahren (PVD) abgeschiedene $Ti_{1-x}Al_xN$ -Schichten stellen eine etablierte Hartmetallbeschichtung in der metallverarbeitenden Industrie dar. Die Erzeugung von metastabilem $TiAlN$ im labortechnischen Maßstab durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) zeigte das hohe Leistungspotential dieser Schichten gegenüber PVD- $TiAlN$. Daher ist für eine produktive Umsetzung von CVD $TiAlN$ -Schichten auf WC/Co-Wendeschnidplatten der Aufbau einer industrietechnischen Anlage bei der Firma Kennametal realisiert worden. Dieser Beitrag befasst sich mit der Strukturaufklärung von $Ti_{1-x}Al_xN$ -Schichten, die mit variablen Ti : Al-Gehalt in der großtechnischen Anlage abgeschieden worden sind. Durch röntgenografische Beugungsuntersuchungen (XRD) konnte gezeigt werden, dass es bei den verwendeten Prozessparametern bislang zu keiner Bildung von metastabilen $Ti_{1-x}Al_xN$ -Schichten kam, deren Zusammensetzung bei $0,35 < x < 0,85$ lag. Die abgeschiedenen Schichten bestehen aus einem Kristallgemisch aus kubischen Titanitrid und hexagonalem Aluminiumnitrid. Die hier vorliegende Koabscheidung ist die Ursache für die hohen Zugspannungen innerhalb der Schicht.

Durch gezielte mechanische Nachbehandlung konnte der Eigenspannungszustand der Schicht verändert werden. Die angewandten Schleif- bzw. Strahlbehandlungen minderten die vorhandenen Zugspannungen und generierten sie durch vergleichsweise intensives Nassstrahlen in moderate Druckeigenspannungen innerhalb der $TiAlN$ -Schicht. Zur Ermittlung des Spannungszustandes wurde ein neuartiges röntgenographisches Messverfahren angewendet [1,2].

2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung kommt es zur Reaktion von Titan bzw. Aluminium als Target oder im Tiegel mit gasförmigem Stickstoff zu TiN bzw. AlN, während bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) über Titan- bzw. Aluminiumchloride mit Stickstoff und Wasserstoff sich jeweils TiN bzw. AlN bildet. Bei der Herstellung von Titan-Aluminium-Nitrid liegen in Abhängigkeit der Herstellungsprozesse unterschiedliche Reaktionsgleichungen vor. Die Verwendung von Metallchloriden ist im Vergleich zu metallorganischen Ausgangsstoffen kostengünstiger. Die Verwendung von NH_3 als Stickstoffquelle und Reduktionsmittel anstelle von reinem Stickstoff und Wasserstoff ermöglicht die Bildung von kubischen TiN und hexagonalem AlN in einem Temperaturbereich unterhalb von 800°C . Mit Hilfe des Ammoniaks lassen sich die Abscheideraten bei den CVD-Prozessen gegenüber gasförmigen Stickstoff und Wasserstoff entscheidend erhöhen. Über die Konzentration der beiden Chloride kann die Al- bzw. Ti-Konzentration eingestellt werden.

Bei der PVD-Abscheidung entstehen Mischkristalle aus TiN und AlN. Die Konzentration beider Phasen lässt sich über die Vegardsche-Regel aus der Bestimmung der Peaklage des Beugungspeaks zwischen z.B. (220) TiN und (103) AlN bestimmen, Bild 1. Bei den CVD-Schichten entstehen Kristallgemische aus den Einzelphasen, erkennbar daran, dass die Beugungspeaks bei den erwarteten Winkellagen der jeweiligen Powder Diffraction-Dateien (PDF) auftreten.

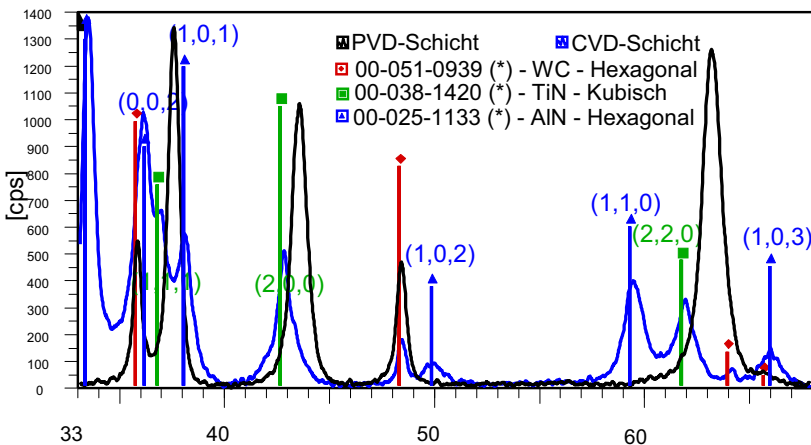


Bild 1: Röntgendiffraktogramme einer PVD- und einer CVD-Schicht.

Die Koabscheidung von kubischem TiN und hexagonalem AlN wird in Bild 1 deutlich. Neben der hohen Härte von $2600\text{--}3000\text{ HV}_{0,05}$ zeigt die GDOES-Aufnahme, Bild 2, innerhalb der Schicht gegenüber dem Titan einen höheren Aluminiumgehalt.

In der untersuchten Probenserie lag nach röntgenografischen Beugungsuntersuchungen ein Kristallgemisch aus kubischen Titanitrid und hexagonalem Aluminiumnitrid innerhalb der TiAlN-Schicht vor.

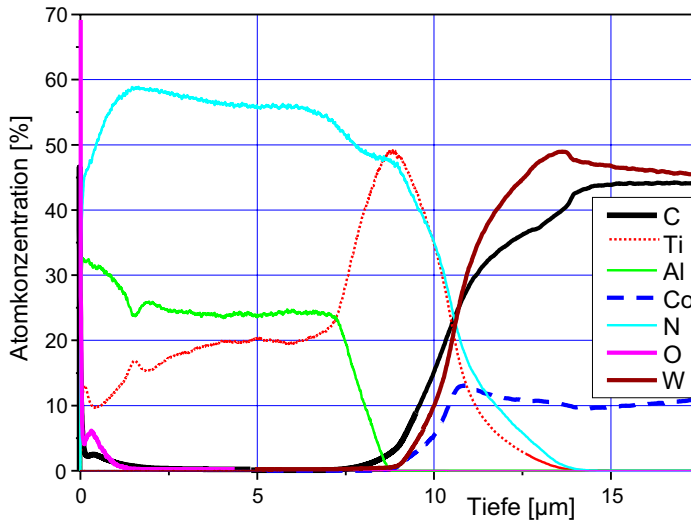


Bild 2: GDOES-Tiefenprofil einer TiAlN-CVD-Schicht.

Für die Entstehung von Eigenspannungen innerhalb der Schicht sind unterschiedliche Ursachen bekannt. Aufgrund der vorliegenden Koabscheidung von Materialien mit unterschiedlichen Kristallsystemen spielt der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α der vorhandenen Partner bei der thermischen CVD eine entscheidende Rolle. Bei den Hartmetallgrundkörpern ist $\alpha = (5,5 - 6,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, so zeigt sich zwischen Titanitrid $\alpha = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und Aluminiumnitrid $\alpha = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ eine Differenz $\Delta\alpha = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Bei Temperaturen von $800 - 1000^\circ\text{C}$ kann weitgehend von einer spannungsfreien Abscheidung auf der Hartmetallunterlage ausgegangen werden. Aufgrund des hohen $\Delta\alpha$ zwischen den beiden Kristallphasen und dem zum Grundmaterial abweichenden linearen Ausdehnungskoeffizienten kommt es nach der Abkühlung aus dem Beschichtungsprozess zu hohen Zugspannungen innerhalb der Schicht. Da die Hartstoffschichten im Vergleich zu den Substrathartmetallen stärker schrumpfen, bildet sich, wie in Bild 3 zu sehen ist, ein typisches Rissnetz aus. Derartige Spannungsrisse konnten bei allen Proben beobachtet werden und führen zu vorzeitigem Verschleiß. Daher wurden wegen der hohen Härte der Proben verschiedene Nachbehandlungsarten angewandt, um Druckeigenspannungen innerhalb der Schicht generieren zu können. Die Proben wurden poliert, trocken- und nassgestrahlt mit jeweils zwei unterschiedlichen Strahlstärken. Die Messung der Eigenspannungen erfolgte mit einem Röntgendiffraktometer mit Cu-K α -Strahlung in streifender Beugungsanordnung (GID) mit unterschiedlichen Einstrahlwinkeln. Mit Hilfe des Pro-

gramms LEPTOS 6 (Fa. Bruker AXS) lassen sich aus den Verschiebungen einzelner Beugungspeaks bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln Spannungsunterschiede, eigentlich unterschiedliche Netzebenenabstände bei unterschiedlicher Verkippung der Netzebenen zur Oberfläche, bestimmen [1].



Bild 3: Rißnetzwerk an der Oberfläche

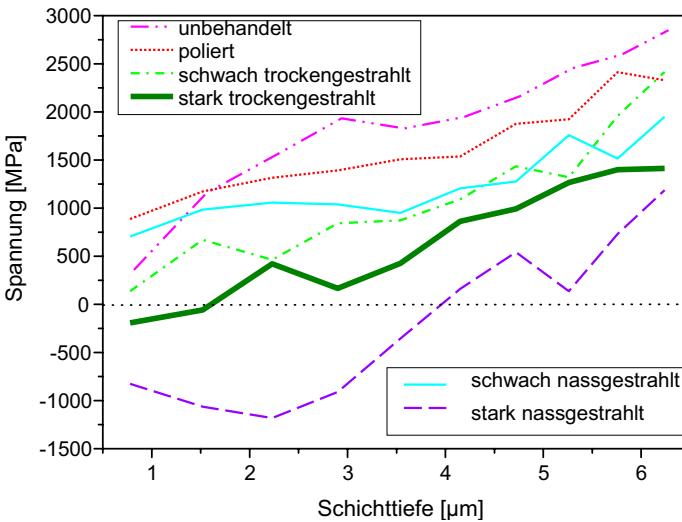


Bild 4: Ergebnisse der Spannungsmessung nach der Nachbehandlung

Der Polierprozess bewirkt noch die geringste Spannungsänderung, er ist auch der Vorgang mit dem geringsten Energieeintrag auf die Werkstückoberfläche. Zwar ver-

ringern sich die vorhandenen Zugspannungen um einen kleinen Betrag, so weisen sie jedoch noch nicht die Differenz der Eigenspannungen nach dem Trockenstrahlprozess auf. Da mittels dem Trägermedium Wasser der Eintrag auf der Werkstückoberfläche durch die Strahlmittel am größten ist, schwinden beim Nassstrahlen die Zugspannungen fast vollständig. Lag der schwache Nassstrahlprozess nahe der Werte der Trockenstrahlergebnisse und noch deutlich bei $\sigma > 0$, also im Zugspannungsbereich, konnten durch die starke Nassstrahlbehandlung Druckspannungen $\sigma < 0$ innerhalb der Schicht generiert werden. Aufgrund eines mittleren Fehlers von ± 300 MPa lässt sich nur bedingt abschätzen, bei welcher Nachbehandlungsart und in welcher Tiefe ein Übergang von Zug- zu Druckspannungen beobachtet werden kann. Zudem wird die Multigradientenmethode genutzt, um die Spannungsverläufe innerhalb der Schichttiefe zu ermitteln. Es lassen sich so Aussagen darüber treffen, inwieweit während des Beschichtungsprozesses und der darauffolgenden Abkühlung auf Raumtemperatur Spannungen innerhalb der Schicht auftreten. Die unbehandelte Probe zeigt bei einer Schichttiefe von $6 \mu\text{m}$ die höchsten Zugspannungen. Da die Gesamtschichtdicke ca. $7 \mu\text{m}$ beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass Zugspannungen von etwa 2500 ± 300 MPa nahe der TiN-Zwischenschicht vorliegen. Durch den Abkühlprozess entsteht ein Gradient im Spannungsverlauf der unbehandelten Probe. Es kann eine Differenz von $\Delta\sigma = 1500$ MPa angegeben werden. Eine inhomogene Verteilung von TiN und AlN innerhalb der Schicht wird bei der Spannungsbestimmung nicht mit abgebildet, da lediglich die TiN-Peaks für die Spannungsanalyse herangezogen werden konnten.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer unbehandelten und einer nassgestrahlten Probe bestätigten die Annahme, dass durch eine Nachbehandlung die Kristallinität der vorhandenen Phasen beeinflusst wird. In Bild 5 wird jeweils eine TEM-Aufnahme der unbehandelten und behandelten Probe und die daraus abgeleitete Fast-Fourier-Darstellung (FFT) dargestellt. Diese FFT-Abbildungen lassen Rückschlüsse auf vorhandene Phasen zu. Anhand der mittels Röntgenbeugung ermittelten Phasen innerhalb der TiAlN-Schicht (kubisches TiN und hexagonales AlN), können die Reflexe definierten Netzebenen mit Hilfe der PDF-Dateien, siehe Bild 1, und somit den entsprechenden Phasen zugeordnet werden. Bei der unbehandelten Probe liegen neben zwei Ringen (Polykristallinität) mit einer gewissen Textur ein Einzelreflex vor. Die dazugehörigen Netzebenen konnten im Rahmen der Messungengenauigkeit folgendermaßen zugeordnet werden:

- Innerer Ring: $d = 0,2785 \text{ nm} \rightarrow \text{AlN } d_{100} = 0,269500 \text{ nm}$
- Äußerer Ring: $d = 0,2387 \text{ nm} \rightarrow \text{TiN } d_{111} = 0,244917 \text{ nm}$
- Äußerer Ring: $d = 0,2387 \text{ nm} \rightarrow \text{AlN } d_{101} = 0,237100 \text{ nm}$
- Einzelreflex: $d = 0,1712 \text{ nm} \rightarrow \text{AlN } d_{102} = 0,182900 \text{ nm}$

Es kann davon ausgegangen werden, dass innerhalb der unbehandelten Probe bei Verbindungen mit sehr kleinem Kristallitdurchmesser vorliegen.

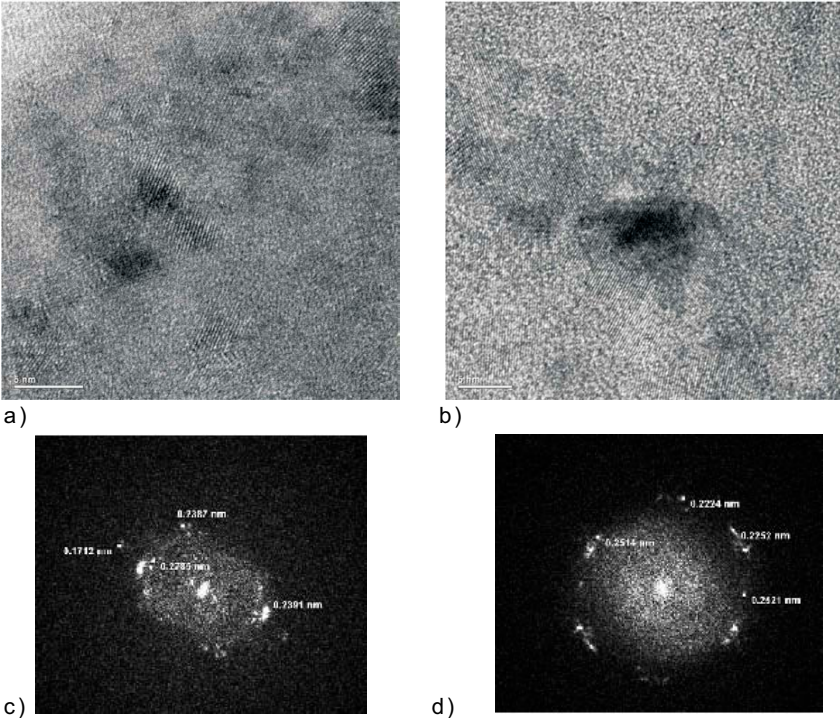


Bild 5: Transmissionselektronenmikroskopische-Bilder a) unbehandelte b) behandelte Probe; FFT-Bilder c) unbehandelte d) behandelte Probe

Die behandelte Probe ist ebenfalls polykristallin. Sie weist jedoch größere Anteile amorpher bzw. missorientierter Bereiche auf. Eine eindeutige Aussage ist nicht möglich. Die FFT-Abbildung zeigt Reflexe im Bereich von $d^{\circ}=0,22$ nm und $d^{\circ}=0,25$ nm, die nicht exakt zugeordnet werden können. Aluminiumnitrid ist daher in der behandelten Probe über Netzebenen nicht eindeutig bestimmbar. Eine EDX-Analyse zeigte einen gleichbleibenden Verlauf von Ti und Al innerhalb der Schicht sowohl bei der unbehandelten als auch behandelten Probe. Aufgrund dessen liegen keine Ausscheidungen vor.

Literatur

- [1] M. Tümmler: Röntgenografische Spannungsuntersuchungen an Schichtsystemen, Diplomarbeit TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, Jan. 2009
- [2] D. Schmidt: Strukturaufklärung an nach dem CVD Verfahren erzeugten metastabilen TiAlN-Hartstoffschichten, Diplomarbeit TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, Sep. 2009

Darstellung der Eigenschaftsverteilung in einer einsatzgehärteten Randschicht mit verschiedenen Methoden

M. Hofmann¹ und G. Teichert² und L. Spieß³

¹ MartinHofmannWerkstofftechnik; Zella-Meiningen-Str. 12, 98547 Schwarzra

² MFPA-Weimar, Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften; Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

³ Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik; Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

Abstract

Die quantitative Bestimmung des Restaustenitgehaltes und dessen konkrete Verteilung vom Rand weg ins Bauteilinnere ist bei vielen hochbelasteten Bauteilen ein entscheidendes Qualitätskriterium. Es wird gezeigt, wie verschiedene Messverfahren zur Bestimmung des Restaustenitgehaltes gegebenenfalls korrelieren und damit für Routinekontrollen geeignet sind.

1 EINLEITUNG

Der Restaustenitgehalt bestimmt maßgeblich die Werkstoffeigenschaften von einsatzgehärteten Stählen. Die Bestimmung des Restaustenitgehaltes ist nur mit wenigen direkten Verfahren, wie durch eine metallographische Bewertung [1] und der quantitativen Phasenanalyse mit der Röntgendiffraktometrie [2] möglich. Der Restaustenitanteil beeinflusst u.a. die Eigenspannungsverteilung sowie die daraus resultierende Härte. Im Beitrag werden Korrelationen zwischen verschiedenen Prüfmethoden untersucht, um geeignete Routineverfahren mit einem geringeren Meßaufwand im Vergleich zum bisherigen Standardverfahren der röntgendiffraktometrischen Analyse auszuwählen.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Eine typische einsatzgehärtete Probe des Werkstoffs 16MnCr5 wurde im Querschliff, Bild 1, und in Flachschnitten charakterisiert. Aus den Gefügebildern ist der Restaustenitanteil gut erkennbar. Die Probe wurde zur Ermittlung des Restaustenitgehaltes und der Stromdichte-Potentialkurven (ECMC) an vier Ebenen senkrecht zur Oberfläche präpariert. Über das Abschleifmass wird die Tiefe mit hinreichender Genauigkeit bestimmt. An diesen Proben wurden ECMC Messung nach DIN 50 918 durchgeführt. Das Vorhandensein wässriger Medien (Elektrolyten - 0,05N NaSO₄ in 0,1 N H₂SO₄) auf Oberflächen bewirkt die Bildung von Lokalelementen, die durch elektrochemische Prozesse zu Veränderungen der Werkstoffoberflächen (und der Elektrolyten) führen können. Es wird eine Messzelle mit 3 Elektroden (Arbeitselektrode AE, Bezugslektrode BE und Gegenelektrode GE) und eine äußere Stromquelle, die den Vorgängen in der Messzelle bestimmte elektrochemische Potentiale aufzwingen. Der sich zur Aufrechterhaltung dieses Potentials einstellende Zellenstrom wird gemessen. Beim potentiodynamischen Verfahren erhält man Stromdichte-

Potential-Kurven durch eine kontinuierliche Veränderung der Sollspannung und Messung des sich einzustellenden Stroms. Diese Messkurven reagieren sehr empfindlich auf Veränderungen des Zustandes der Werkstoffoberfläche. Bei Verwendung der MiniCell, gefüllt mit Elektrolyten, entfällt die Anfertigung der Elektroden. Die zu untersuchende Oberfläche ist die Arbeitselektrode und die beiden anderen Elektroden werden wie ein Prüfstift auf das zu untersuchende Material aufgesetzt.

Außerdem wurde das Gefüge dargestellt und die Härte HV0,3 und HV1 nach DIN EN ISO 2639/ DIN EN ISO 6507-1 ermittelt. Danach wurden an den gleichen Proben die röntgenographische Restaustenitbestimmung [2] und eine röntgenographische Spannungsanalyse [2] durchführt. Hierbei wurde mit Cr K α Strahlung gemessen.

3 ERGEBNISSE

Zur vergleichenden Darstellung verschiedener Eigenschaften wurde an einem Probenenteil ein metallographischer Querschliff angefertigt und der Randhärteverlauf gemessen.

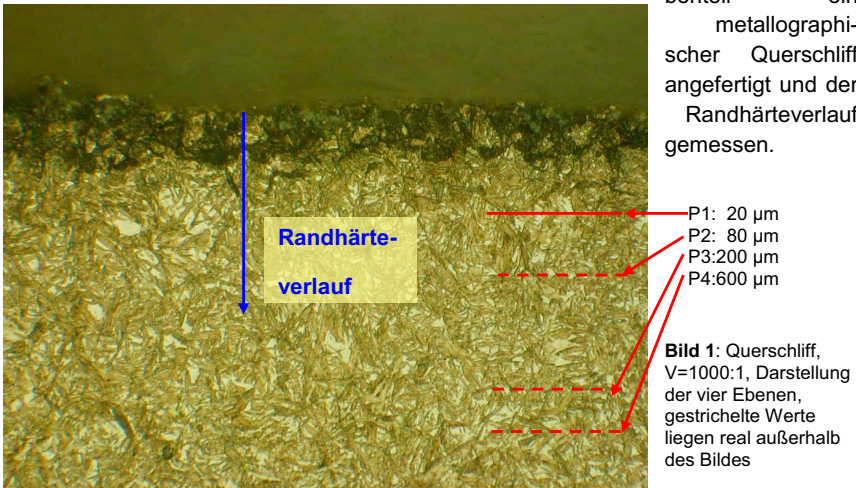


Bild 1: Querschliff, V=1000:1, Darstellung der vier Ebenen, gestrichelte Werte liegen real außerhalb des Bildes

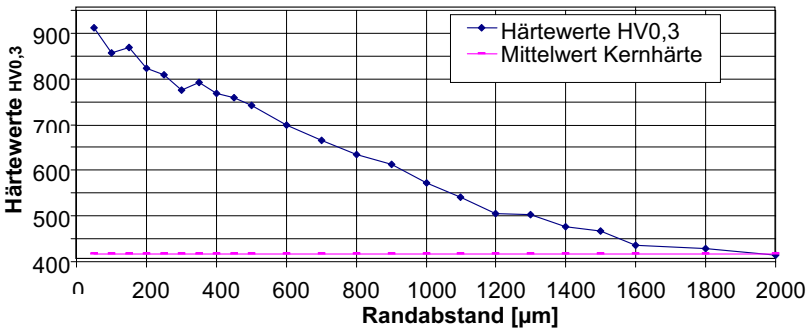


Bild 2: Randhärteverlauf HV0,3 im Querschliff

Die nachfolgenden Bilder zeigen die metallographischen Gefüge und der in dieser Position ermittelte Restaustenitgehalt. Dabei können in Abhängigkeit von der Gefügeausbildung des Primärgefüges (beispielsweise Zeiligkeit) erhebliche Schwankungen der Werte, insbesondere des Wertes für den Restaustenit und auch bei den röntgenographischen Eigenspannungen, auftreten.

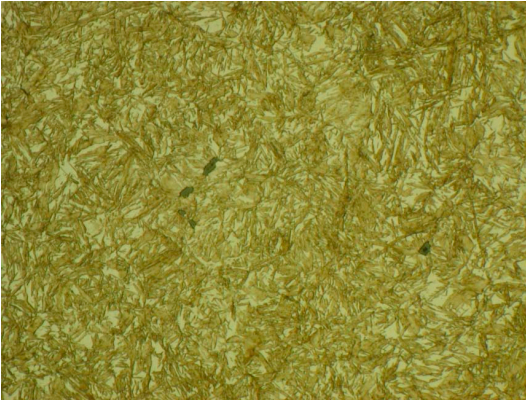


Bild 3: P1; V=1000:1;
Restaustenitgehalt=19%

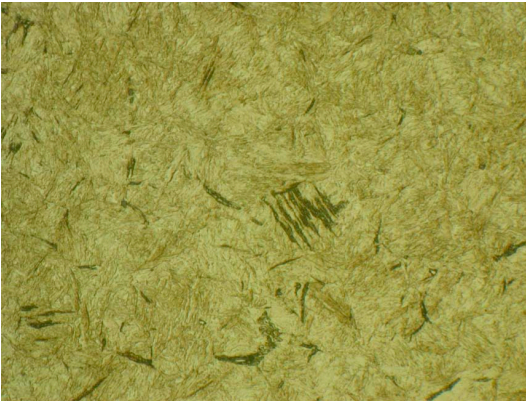


Bild 4: P2; V=1000:1;
Restaustenitgehalt=14,4%

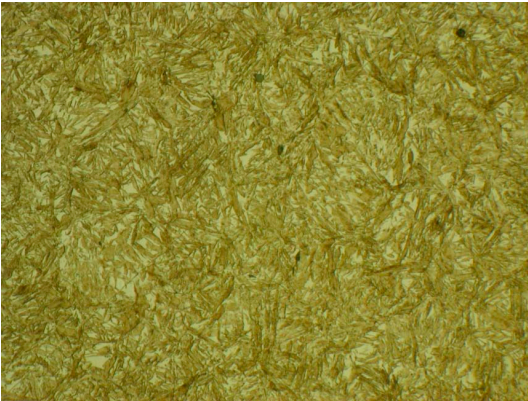


Bild 5: P3; V=1000:1;
Restaustenitgehalt=9%

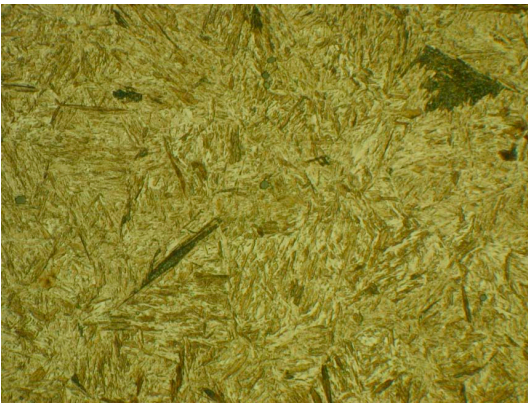


Bild 6: P4; V=1000:1;
Restaustenitgehalt=10,6%

An diesen Oberflächen erfolgte eine Härteprüfung HV1 nach DIN EN ISO 6507-1

Position	Oberflächenabstand [µm]	Einzelwerte HV1	Mittelwert HV1
1	20	788 775 766 798 815	788
2	80	779 785 812 798 795	792
3	200	739 736 724 730 707	727
4	600	683 686 705 686 712	695

Die röntgenographischen Spannungsmessungen können an diesen Flachproben sehr genau und vor allen dreiaxsig, gemessen werden, da hier ideale Probengeometrien vorliegen. Deutlich wird, an der Oberfläche, Probe P1, existieren Zugspannungen und in den unteren Bereichen, Proben P2, P3 und P4 existieren Druckspannungen.

Spannungsart/Position	1	2	3	4
Sigma I [MPa]	271,9	-751,2	-533,4	-573,2
Sigma II (MPa)	68,9	-204,9	-437,6	-273,3
Sigma III (MPa)	-0,1	12	3,6	1,9
Normalspannung (MPa)	176,3 +/- 25,9	-272,5 +/- 130,1	-522,4 +/- 161,3	-402,2 +/- 121,1
Sherspannung (MPa)	-1,4 +/- 6,2	-56,9 +/- 31,2	0,2 +/- 38,7	24,6 +/- 29,1

Der ausgewählte Bereich der Stromdichte-Potentialkurven zeigt eine Korrelation zur lokalen Gefügeausbildung und damit auch zum Restaustenitgehalt. Wie in Bild 7 ersichtlich, treten zwischen den Proben P1 und P4 signifikante Unterschiede im ausgewählten Kurvenabschnitt auf. Da an zwei Stellen an jeder Abschleifposition gemessen wurde, wird aber auch ersichtlich, dass mit diesen Messungen auch die Homogenität über einer Werkstoffoberfläche bestimmt werden kann. Der Unterschied im Restaustenitgehalt der Positionen 1 und 4 beträgt 9% und kann so mehrmals und viel schneller bestimmt werden.

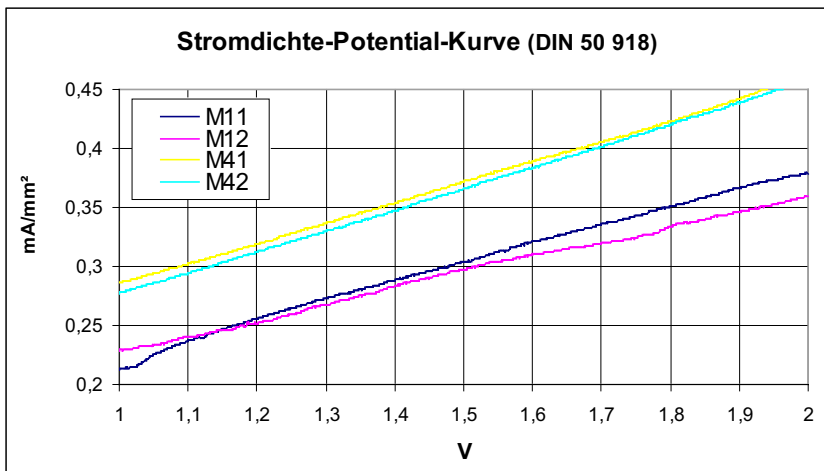


Bild 7: EMC-Messungen, Position 1 Kurven M11 und M12 und Position 4 Kurven M41 und M42

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen den Zusammenhang der Meßergebnisse in Abhängigkeit von der Meßposition in einer einsatzgehärteten Randschicht. Dies ist insbesondere für die Bestimmung des Restaustenitgehaltes und der Eigenspannungen von Bedeutung. U.a. können durch Zeiligkeiten im Gefüge dabei deutliche Schwankungen der Werte in Abhängigkeit von der Bearbeitungstiefe beobachtet werden.

Literatur

- [1] H. Schuhmann; H. Oettel: Metallografie; Wiley-VCH; 14. überarb. u. erw. Auflage, 2004
- [2] L. Spieß; G. Teichert; R. Schwarzer; H. Behnken; Ch. Genzel: Moderne Röntgenbeugung, 2. Auflage, Vieweg+Teubner-Verlag, Wiesbaden 2009

Mechanische Eigenschaften von LTCC-Grünfolien und ihre Strukturierung durch Prägen

H. Bartsch de Torres und J. Müller

TU Ilmenau – Institut für Mikro- und Nanotechnologien, Gustav-Kirchhoff- Str.7, 98693 Ilmenau

Abstract

Keramiken zeichnen sich durch Korrosionsbeständigkeit, große Härte und Temperaturfestigkeit aus. Verfahren wie Mikrospritzgießen oder Mikro-Pulverspritzgießen eignen sich aufgrund der hohen Werkzeugkosten zur Herstellung von Mikrobautteilen in sehr großen Stückzahlen. Das Prägen keramischer Massen bietet hierzu eine Alternative, die sich durch die vergleichsweise niedrigen Maschinen- und Werkzeugkosten bereits bei Kleinserien wirtschaftlich zum Strukturieren flächiger Bauteile eignet. Der Materialfluss ist gegenüber dem Spritzgießen gering, woraus spannungsarme Bauteile resultieren. Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) sind Mehrlagenkeramiken, die bei Temperaturen um 850°C versintern. Grünfolien mit unterschiedlichen Eigenschaften stehen kommerziell als Halbzeuge zur Verfügung und können durch etablierte Technologien kostengünstig zu elektronischen Schaltungsträgern hoher Zuverlässigkeit verarbeitet werden. Prägen ergänzt die klassischen LTCC-Technologien und ermöglicht Feinstrukturierung bei sehr guter Oberflächenqualität. Das Verfahren erlaubt die parallele Fertigung 3-dimensionaler Geometrien.

1 LTCC-GRÜNFOLIEN

Die in der Grünfolie ablaufenden Vorgänge werden durch Oberflächenkräfte und physikalische Struktur bestimmt. Zum Verständnis des Prägevorgangs werden die mechanischen Eigenschaften der Grünfolien betrachtet. Einfluss auf das Abformverhalten haben die viskoelastischen Module, die Fließspannung, der Umformwiderstand und die Kompressibilität der Grünfolie. Die endgültige Dimension des Werkstückes stellt sich nach dem schwindungsbehafteten Sintern ein. Daher müssen die Schwindungsdaten berücksichtigt werden. Die einzelnen Werkstoffdaten wurden für drei kommerziell verfügbare Folien experimentell ermittelt. Es wurden die Folien DP 951 (DuPont Nemours), CT 700 (Firma Heraeus) und BGK (Fraunhofer IKTS Hermsdorf) ausgewählt. Tabelle 1 stellt die gemessenen Werte zusammen:

	DP 951	CT 700	BGK
Fließschubspannung [kPa]	186	275	122
Speichermodul [MPa]	318	312	267
Verlustmodul [MPa]	26	23	14
k_{wm} (35 % Dehnung) [MPa]	105	88	81
Schwindung [%] (horizontal / lateral / Volumen)	15 / 13 / 35	20 / 17 / 46	18 / 18 / 42

2 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

Optimale Parameter zum Prägen der Grünfolie DP 951 wurden bereits ermittelt [1]. Diese Bedingungen von 60°C, 100 MPa Prägedruck und einer Verweilzeit von 5 Minuten im Werkzeug wurden für die weiteren Versuche angewandt. Das Abformverhalten verschiedener Grünfolien wurde durch Prägeversuche mit unterschiedlichen Geometrien beurteilt. Grünfolien der Firma DuPont, welche mit einer Dicke von nur 50 µm kommerziell verfügbar sind, wurden großflächig mit Siebdruckpaste bedruckt. Anschließend wurden Schliiffbilder präpariert. Anhand dieser kann die Materialverteilung im Grünkörper visualisiert werden. Bild 1 zeigt Schliiffbilder abgeformter Feinstrukturen.

Weitere Untersuchungen wurden zur Schwindung der Materialien durchgeführt. Prüflinge wurden abgeformt und ihre Dicke mit einem Profilometer vor und nach dem Sintern mit der Werkzeugform verglichen. Aus den Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass Fließspannung und Verdichtungsverhalten wesentlichen Einfluss bei der Abformung von Kavitäten haben. Bei der Formung von Feinstrukturen ist die Reibung als wesentlichster Parameter zu berücksichtigen. Stege mit einer Breite von 30 µm sind erreichbar, nach dem Brennen resultiert eine Dicke von 24 µm.

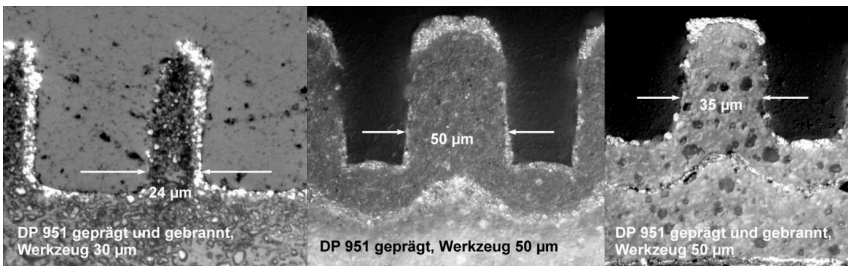


Bild 1: geprägte Feinstrukturen in DP 951.

3 GEOMETRIEN UND RESULTIERENDE ANWENDUNGEN

Das Prägen eignet sich besonders zur Erzeugung von Feinstrukturen in keramischen Bauteilen. Geometrien bis zu 30 µm können mit hoher Oberflächengüte erzeugt werden. Dadurch wird es möglich, sehr feine Fluidkanäle in keramischen Bauteilen zu erzeugen [2]. Einen Querschnitt durch Fluidstrukturen zeigt Bild 2, links. Mögliche Anwendungen solcher Kanäle sind beispielsweise Mikroreaktionssysteme und Flüssigkühlung elektronischer Funktionseinheiten.

Die mittlere Rauigkeit von Siebdruckschichten wird durch das Verfahren verringert, wodurch der Einsatz geprägter Strukturen als Dichtsitzelement für Mikroventile möglich wird [1].

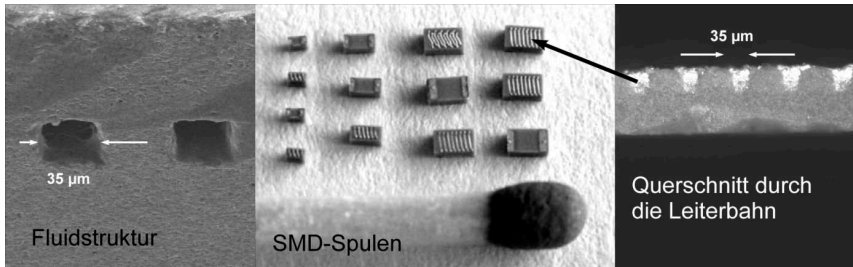


Bild 1: Anwendungsbeispiele

Weitere Anwendungen ergeben sich aus der Kombination der geprägten Keramikteile mit Siebdruckschichten. Durch Füllen geprägter Kanäle mit Metallpasten werden stromtragfähige Induktivitäten erzeugt [3]. Bild 2, mitte zeigt SMD-Spulen mit einer Induktivität von 2,8 nH, die sich durch einen geringen ohmschen Widerstand von 40 m Ω auszeichnen, welcher durch den vergrößerten Leiterbahnquerschnitt erreicht wird (Bild 2, rechts). Mit der Verringerung des ohmschen Widerstandes geht eine Erhöhung der Spulengüte einher. Diese kann zur Verbesserung der Empfindlichkeit von keramischen Messspulen zur Positionsmessung genutzt werden [4].

Literatur

- [1] H. Bartsch de Torres, R. Gade, A. Albrecht, M. Hoffmann: Systematic characterisation of embossing processes for LTCC-tapes, *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging* 5 (2008) 142-149.
- [2] H. Bartsch de Torres, M. Hoffmann: Embossing of microfluidic structures in ceramic multilayers, *Proc. Smart Systems Integration Paris (2007)* T. Gessner (Editor), VDE Verlag, S. 423-425.
- [3] R. Perrone, H. Bartsch de Torres, R. Perrone, J. Müller, M. Hoffmann: Miniaturized embossed low resistance fine line coils in LTCC, *Journal of microelectronics and electronic packaging* 6 (2009) 42-48.
- [4] T. Geiling, H. Bartsch de Torres, M. Hoffmann, M. Mach, J. Müller: Coil Design for a Low-loss Inductive Proximity Sensor in LTCC, 6th Ibero-American Congress on Sensors, IBERSENSOR 2008, Sao Paulo, Brazil.

Acknowledgements

The work was financially supported by the German Research Foundation (DFG) within the projects “Herstellung und komplexe Charakterisierung von Metall-Keramik-Verbindschichten” (project no. KE 359/7-1 and KE 359/8-1).

Literature

- [1] W. Burghardt, Über galvanisch und chemisch-reduktiv abgeschiedene Schichten für funktionelle Anwendungen. *Galvanotechnik* **85** (1994), 406
- [2] C. Karayianni, and P. Vassiliou, A study on the reflectance of composite nickel electrodeposits. *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 398-390
- [3] Th. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage Correlation between structure and corrosion behaviour of nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes. *Surface and Coatings Technology* **201** (2006) 3510-3517.
- [4] S. Steinhäuser, B. Wielage, A. Zschunke, C. Jakob, F. Erler, R. Nutsch Galvanische Verbundwerkstoffe - Ni-Dispersionsschichten mit nanoskaligen Partikeln. *Galvanotechnik*, **92** (2001), 78-84
- [5] S. Put, J. Vleugels, O. Van der Biest Functionally graded WC-Co materials produced by electro-phoretic deposition. *Scripta Materialica*, **45** (2001), 1139-1145.
- [6] S. Zhao, S. Chen, S. Wang; Z. Quan Composite Au/TiO₂ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Assembly by Using Potentiostatic Technique. *J Colloid Interface Sci.* **221** (2000) 161-165.
- [7] Z. Wang, J. Shemilt, P. Xiao Novel fabrication technique for the production of ceramic/ceramic and metal/ceramic composite coatings. *Scripta Materialia* **42** (2000) 653-659.
- [8] N.K. Shrestha, K. Sakurada, M. Masuko, T. Saji Composite coatings of nickel and ceramic particles prepared in two steps. *Surface and coatings technology* **140** (2001) 175-181.
- [9] H.G. Krüger, A. Knote, U. Schindler, H. Kern, A.R. Boccaccini Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods. *J. Mat. Sci.* **39**, (2004) 839– 844.
- [10] H. Kern, H. G. Krüger; U. Schindler, A. Knote Method for the coating of electrically conducting support materials. European patent WO03025258 (A1), 2003.
- [11] A. Knote, H. G. Krüger, S. Selve, Th. Kups, H. Kern and L. Spiess, Metal-ceramic composite layers on stainless steel through the combination of electrophoretic deposition and galvanic processes, *J. Mater. Sci* **42** (2007), 4545
- [12] Th. Kups, A. Knote and L. Spieß, SEM and TEM investigation of electrophoretically deposited Si₃N₄ and SiC particles in Siloxane on steel substrate, EMC 2008, Vol. 2 Materials Science; Richter S., Schwedt A. Eds. Springer Berlin Heidelberg (2008) 695-696

Glas-Kunststoff-Sandwichelemente mit transluzenten Zwischenschichten

A. Gypser¹, B. Wittor², M. Wolf², J. Hildebrand²

¹ Bauhaus-Universität Weimar – F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Juniorprofessur Polymere Bindemittel und Baustoffe, Coudraystraße 11, 99423 Weimar

² Bauhaus-Universität Weimar – Institut für konstruktiven Ingenieurbau, Professur Stahlbau, Marienstraße 7A, 99421 Weimar

Abstract

Moderne Architektur verlangt in zunehmendem Maße nach lichtdurchlässigen Hüllkonstruktionen für Gebäude. Im Zuge der steigenden Anforderungen an die Energieeffizienz muss vor allem diesen Gebäudeelementen erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Das Ziel dieses Forschungsprojektes ist die Entwicklung von transluzenten, hoch Wärme dämmenden Hüllelementen. Im folgenden Artikel werden die Hintergründe dieses Vorhabens geschildert, die Vorgehensweise erläutert und erste Ergebnisse der numerischen Modellierung vorgestellt.

1 HINTERGRÜNDE - VORBETRACHTUNG

In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach lichtdurchlässigen Hüllelementen für Gebäude außergewöhnlich stark angestiegen. Dies gilt vor allem für raumhohe Wandelemente und größere Dachflächen. Betroffen sind alle Gebiete des Bauwesens von Einfamilienhäusern bis hin zu großen Gesellschafts- und Industriebauten. Im Zuge der steigenden Anforderungen hinsichtlich der Energieeffizienz [1] muss vor allem den Fassadenbereichen, die der Belichtung der Gebäude dienen, besondere Beachtung geschenkt werden.

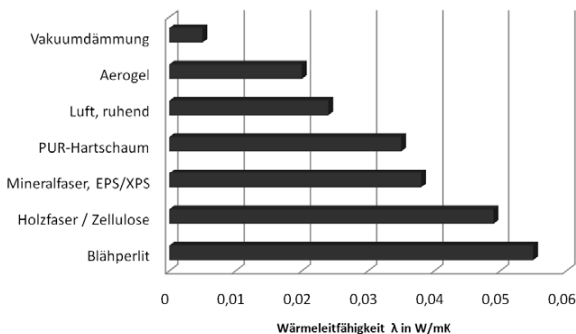


Bild 1: Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Materialien

Die Grafik in Bild 1 zeigt Wärmeleitfähigkeiten einiger Baustoffe im Vergleich zu ruhender Luft. Es ist deutlich erkennbar, dass die Verwendung von Vakuum das größte

Energieeinsparpotential bietet. Allerdings besteht hierbei die Notwendigkeit der Schaffung eines gasdichten Randverbundes. Vor allem bei lichtdurchlässigen Bauteilen ergeben sich hier Probleme mit der Dauerhaftigkeit der Dämmwirkung. Für die Entwicklung transluzenter Hüllelemente ist außerdem der bei weitem größte Teil der Materialien, die als Dämmstoffe im Fassaden- und Dachbereich Verwendung finden, auf Grund unzureichender Lichtdurchlässigkeit ungeeignet.

Bei vorangegangenen Forschungsprojekten [2; 3; 4] stand die Entwicklung von lastabtragenden, transparenten Bauelementen im Vordergrund. Die entwickelten Querschnitte bestehen aus Glas und Kunststoff, die durch geeignete Klebtechnologien verbunden werden (Bild 1). Der Kunststoff ermöglicht eine kontrollierte Schub- und Normkraftabtragung zwischen den Querschnittsteilen und stellt eine ausreichende Resttragfähigkeit nach dem Versagen des spröden Glases sicher. Bild 2 zeigt eine innovative Kuppelkonstruktion, deren Hülle aus Glas und deren tragende Rippen aus den beschriebenen Glas-Kunststoff-Hybridelementen bestehen.

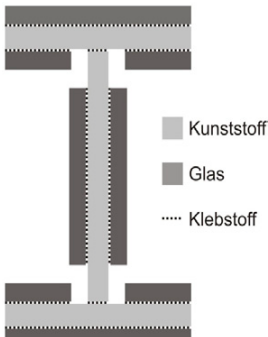


Bild 1: Glas-Kunststoff-Hybridelemente, Querschnitt Doppel-T-Profil

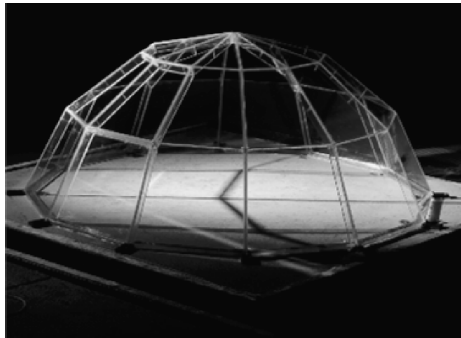


Bild 2: Glaskuppel aus Hybridelementen

Für die aktuellen Anforderungen an die Energieeffizienz und die Nachhaltigkeit moderner Gebäude müssen auch bauphysikalische Eigenschaften, vor allem der Wärmedurchgang besondere Beachtung finden. Die im Folgenden beschriebene Thematik konnte auf die Erfahrungen aus dem oben genannten Forschungsprojekt direkt aufbauen.

2 TECHNOLOGIE - VERSUCHSKONZEPTION

Der Fokus der Forschung richtet sich auf die Untersuchung verschiedener, technisch herstellbarer und langlebiger Füllkörper und -materialien sowie deren Kombinationsmöglichkeiten. An Versuchselementen unterschiedlicher Konfiguration werden mechanische und bauphysikalische Kennwerte messtechnisch erfasst, um die Kenntnisse zum Einfluss von Füllmaterial und möglichen Evakuierungstechniken zu

erweitern. Die daraus gewonnen Ergebnisse werden mit Hilfe der numerischen Simulationen verifiziert.

Ein möglicher Lösungsansatz für die Entwicklung der Glas-Kunststoff-Sandwich-elemente ist, zwischen zwei Glasscheiben eine transluzente Zwischenschicht einzubringen, deren Dämmwert auf dem Niveau fortschrittlicher Industrieprodukte liegt. Auf diese Weise lassen sich die hohe Beständigkeit von Glas mit den günstigen bauphysikalischen Eigenschaften der Kunststoffe kombinieren. Die alleinige Nutzung von Vakuum zwischen zwei Glasscheiben ist in nächster Zukunft für praktische Einsatzzwecke technisch kaum realisierbar.

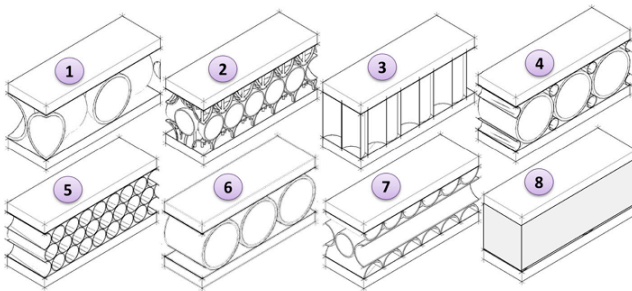


Bild 3: Glas-Kunststoff-Sandwich-Element – Variantenstudien (Auswahl)

Im Vorfeld wurden Variantenstudien (Bild 3) zum Aufbau der Sandwich-Elemente vorgenommen, die mit Hilfe der numerischen Simulation auf Vor- und Nachteile hinsichtlich des Wärmedurchgangswiderstandes und des Verhaltens unter Eigenlast untersucht wurden. Variante 6 erwies sich dabei als besonders günstig.

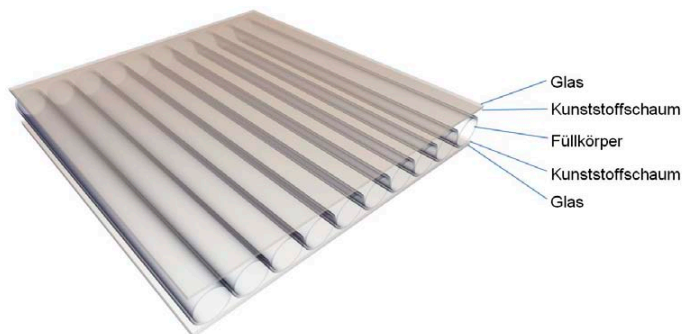


Bild 4: Glas-Kunststoff-Sandwich-Element - Variante

Diese Variante ist in Bild 4 als Sandwich-Element dargestellt. Für die innere und die äußere Deckschicht kommt Glas zum Einsatz. Die Ergebnisse der numerischen Simulation zeigen deutlich, dass die größte Wärmestromdichte an den Kontaktstellen

von Deckschicht und Füllkörper auftritt. Aus diesem Grund wird zwischen den Deckschichten und den Füllkörpern eine dünne Schicht aus Kunststoffschaum angeordnet, die beide Konstruktionselemente voneinander entkoppelt. Die Konstruktion hat außerdem den Vorteil, dass Spannungsspitzen durch äußere Einwirkungen vermindert werden und auf diese Weise die Robustheit der Konstruktion erhöht wird. Die Glasfüllkörper des im Bild 4 gezeigten Beispiels sind evakuiert. Der Einfluss der Höhe des Vakuums und verschiedene Varianten der Zwickelfüllung sind Gegenstand aktueller Versuchsserien.

3 NUMERISCHE SIMULATION

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, konnte mit Hilfe der numerischen Simulation eine Vorauswahl geeigneter Füllkörpergeometrien und -anordnungen getroffen werden. Die Lokalisierung kritischer Bereiche hinsichtlich der mechanischen Beanspruchungen und des Wärmestromes in den Sandwichelementen bilden einen weiteren Schwerpunkt der Untersuchungen.

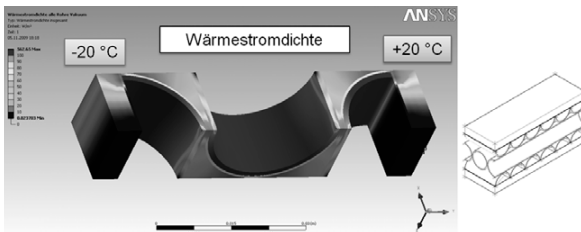


Bild 5: Simulation Wärmestromdichte

Bild 5 zeigt beispielhaft die Wärmestromdichte an einer Füllkörpervariante der Glas-Kunststoff-Sandwichelemente (siehe auch Bild 3, Variante7). Dabei wird deutlich, dass der größte Wärmestrom über die Wandung der Füllkörper fließt. Des Weiteren ist als kritischer Bereich die Kontaktzone von Deckschicht und Füllkörper zu erkennen.

Das Diagramm1 zeigt das Ergebnis einer Parameterstudie, bei der die Veränderung des U-Wertes in Abhängigkeit von der Wandstärke der Füllkörper untersucht wurde. Es ist gut zu erkennen, dass beispielsweise eine Halbierung der Wandstärke von 1,0 auf 0,5 mm eine Verbesserung des Wärmedurchgangskoeffizienten um rund 15 % bewirkt. Allerdings darf hierbei die damit einhergehende Verringerung der Steifigkeit des gesamten Elementes nicht außer Acht gelassen werden.

Die Ergebnisse einer weiteren Parameterstudie sind im Diagramm 2 dargestellt. Es wird deutlich, dass eine Verringerung des Füllkörperinnendruckes auf ein Hundertstel des Normdruckes den Wärmedurchgangskoeffizienten um ca. 40 % reduziert. Eine

weitere Reduzierung des Innendruckes ist nicht sinnvoll, da unterhalb eines Innendruckes von 0,01 bar nur marginale Änderungen des U-Wertes zu erzielen sind.

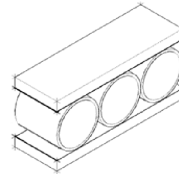
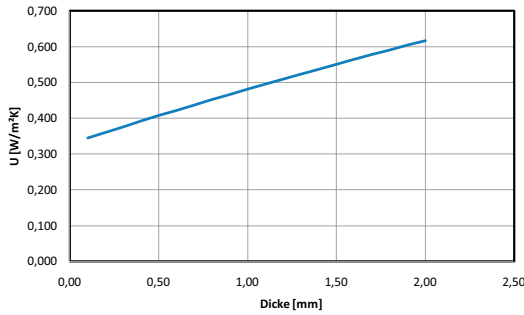


Diagramm 1: Einfluss der Wandstärke der Füllkörper auf den U-Wert

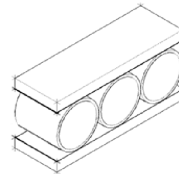
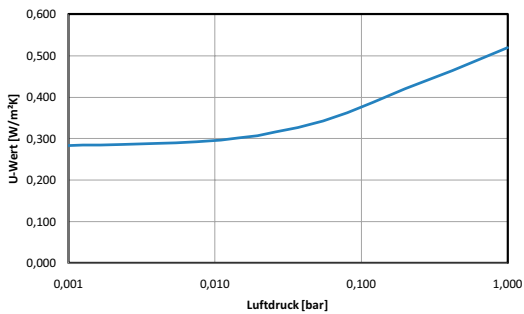


Diagramm 2: Einfluss des Gasdrucks im Füllkörpervolumen auf den U-Wert

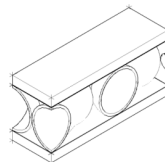
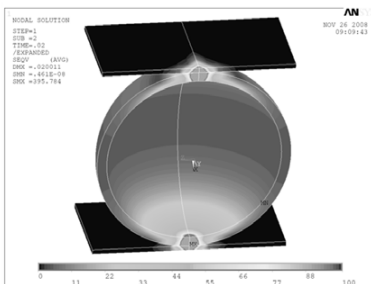


Bild 6: transiente Belastung einer Füllkörpervariante - kritische Lastsituation

Ein Beispiel für eine mechanische Simulation ist in Bild 6 dargestellt. Durch eine kontinuierliche Steigerung des Belastungsniveaus wurde die Grenztragfähigkeit der Füllkörper ermittelt. Deutlich sind die Spannungskonzentrationen infolge des punktuellen Lasteintrags im Kontaktbereich zwischen Füllkörper und Deckschicht zu erkennen. Die Anordnung von Zwischenschichten aus Kunststoffschäum in den kritischen Bereichen führt zu einer deutlichen Reduzierung dieser Spannungskonzentration.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Unter Zuhilfenahme der numerischen Simulation und gezielter Parameteruntersuchungen können Optimierungen hinsichtlich der Materialstärken und des Elementaufbaus vorgenommen werden. Die aus den Versuchen zur Wärmeleitfähigkeit und Tragfähigkeit gewonnenen Ergebnisse werden zur Anpassung und Verifizierung der für die numerische Simulation benötigten Materialdatenbanken verwendet. So ist beispielsweise die Effizienz einer vollständigen oder partiellen Evakuierung und die daraus resultierenden Auswirkungen auf den Wärmedurchgang bereits im Vorfeld abschätzbar. Durch die gezielte Sondierung des Elementaufbaus mit der numerischen Simulationen kann der Materialeinsatz und der Aufwand bei den praktischen Versuchen minimiert werden. Es werden sowohl thermische als auch mechanische Simulationen durchgeführt.

Kombiniert man verschiedene Materialien für die Entwicklung neuer Bauelemente, muss in besonderem Maße die Verträglichkeit und die Dauerhaftigkeit der Gesamtkonstruktion berücksichtigt werden. Diese Eigenschaften lassen sich nur durch praktische Versuche sinnvoll ermitteln und sind Gegenstand weiterer Betrachtungen.

Danksagung

Dieses Forschungsprojekt ist Teil der Forschungsinitiative ZukunftBau. Wir danken dem Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR) für die Finanzierung dieses Vorhabens.

Literatur

- [1] D. Schulze, Burkhard: Energieeffiziente Wohngebäude, 3. vollst. überarb. Aufl., Berlin Verlag Solarpraxis (BINE-Informationspacket), 2009
- [2] Hildebrand, J., Werner, F., Müller, K., Nechwatal, A.: Hybridkonstruktionen – Transparente Tragelemente aus Glas-Kunststoff. In: Tagungsband, Thüringer Werkstofftag 2010, 24. März 2010, Ilmenau.
- [3] Hildebrand, J., Werner, F.: Hybridkonstruktionen – Transparente Träger aus Glas-Kunststoff. In: VDI-Wissensforum, 03. - 04. November 2009, Köln, VDI-Berichte 2084 - Bauen mit innovativen Werkstoffen, S. 103-115.
- [4] Hildebrand, J., Werner, F., Rechner, R., Müller, M., Jansen, J.: Experimentelle Untersuchungen zu Klebstoffen für Glas-Kunststoff-Hybridelemente. In: 17. ibausil, 23. - 26. September 2009, Weimar. Tagungsbericht-Band 2, S. 2-0961 bis 2-0966

Untersuchung zur Phasenausbildung von Platinsiliziden mittels PVD und unterschiedlicher Temperprozesse

R. Grieseler¹; H. Romanus²; P. SchAAF¹; E. Remdt¹; L. Spieß¹

¹ Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

² Technische Universität Ilmenau – Zentrum für Mikro- und Nanotechnologie, Gustav-Kirchhoff-Str. 7, 98693 Ilmenau

Abstract

Metallsilizide werden in der Mikroelektronik wegen ihres geringen elektrischen Widerstandes und ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilität eingesetzt. Zu diesen Siliziden zählt auch das Platinsilizid, welches ein in der Halbleitertechnik bekanntes Material für die Herstellung von Kontakten, z.B. in Schottky-Dioden, Schottky-Dioden für IR-CCDs oder P-i-N Dioden, ist. Des Weiteren ist Platinsilizid aufgrund seiner acht stabilen und zwei metastabilen Phasen besonders interessant. Durch die gezielte Präparation der einzelnen Phasen bzw. Mischphasen lassen sich definierte Eigenschaftsmodifikationen erzielen.

In einem ersten Schritt zu dieser Zielsetzung befasst sich diese Arbeit mit der Herstellung und Untersuchung der Eigenschaften von Platinsiliziden. Dabei wurden verschiedene Herstellungsmethoden verwendet. Zunächst wurde Platin und Silizium auf ein Siliziumnitridsubstrat mittels Magnetronspütern aufgebracht. Es wurden verschiedene Schichtfolgen verwendet. Zum einen wurde eine Silizium- und eine Platinschicht von jeweils 100 nm Dicke hergestellt (Bild 1) und zum anderen wurde ein Mehrschichtsystem aus fünf Schichten mit alternierender Pt-Si-Schichtfolge gesputtert (Bild 2).

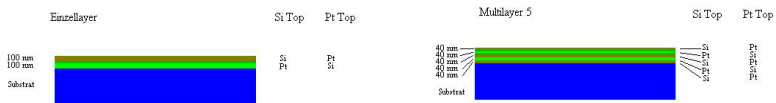


Bild 1 schematische Darstellung Schichtfolge Zweischichtsystem **Bild 2** schematische Darstellung Schichtfolge Multilayer

Anschließend wurden die Schichten auf drei verschiedene Arten getempert. Es wurden Rapid Thermal Annealing (RTA), Pulsed Laser Annealing (PLA) und das Tempern in einem Quarzrohrfen genutzt. Das Tempern wurde in einem Temperaturbereich von 400°C bis 900°C durchgeführt. Anschließend wurden die so entstandenen Schichten auf ihre elektrischen Eigenschaften hin untersucht. Hierbei zeigte sich, dass es möglich ist, den spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur in drei Temperaturbereiche einzuteilen. Die Dreiteilung konnte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) den Phasenumwandlungspunkten im Gleichgewichtsphasendiagramm des Pt-Si-Zweistoffsystems zugeordnet werden. Weiterhin wurde der prozentuale Massenanteil der einzelnen Phasen in der Schicht mit Hilfe des Programms TOPAS bestimmt.

Mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurden schließlich Untersuchungen zur Durchmischung und Schwindung der Schichten durchgeführt (Bild 3/4). Mit dieser Arbeit wurde die Voraussetzung für die definierte Präparation einzelner Phasen geschaffen.

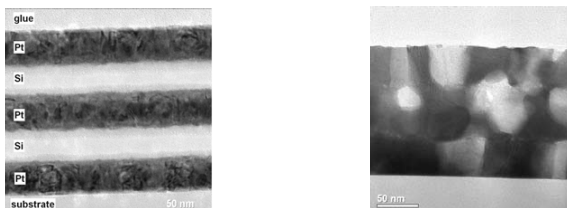


Bild 3: Multilayer mit Pt-Deckschicht; ungetempert; **Bild 4:** wie Bild 3 aber 700°C getempert

1 EINLEITUNG

Tanner et al. [1] gibt neben den acht stabilen Phasen des Platinsilizids zusätzlich noch zwei metastabile Phasen an. Diese hohe Anzahl an Phasen macht Platinsilizid eventuell für spätere Anwendungen in der Mikroelektronik interessant. Dies setzt allerdings eine genaue Kenntnis der Phasenbildung sowie deren Beeinflussbarkeit für das Platin – Silizium Zweistoffsystem voraus.

Es wurden bereits Untersuchungen zu einzelnen Phasen von Platinsilizid durchgeführt. Zumeist wurden unterschiedlicher Phasen ausgehend von Physical Vapor Deposition (PVD) und einem anschließenden thermischen Prozess hergestellt. Neben Sputter- [2] und Co-Sputterverfahren [3] bzw. Reaktivsputtern [4] wurde als PVD-Prozess auch das Elektronenstrahl- und das Widerstandsverdampfen [5] genutzt. Es wurden dabei sowohl geheizte [6] und ungeheizte Substrate verwendet. Anschließend wurden die Proben mittels RTA oder im Quarzrohrföfen getempert. Teilweise ging dem Tempern auch ein Beschuss mit Ionen- [7] oder Elektronenstrahl [5] voraus.

Ausgehend von der Feststellung, dass nach wie vor verhältnismäßig wenig über die Eigenschaften von Platinsilizid bekannt ist, wurde begonnen, grundlegende Versuche durchzuführen. Ziel dieser Versuche war es, Platinsilicide herzustellen und dabei den Einfluss von Schichtstrukturaufbau, Temperatur und Temperzeit sowie Aufheizraten zu bestimmen.

Weiterhin sollte die Eignung vorhandener Analysetechnik besonders hinsichtlich ihrer zeitlichen Effektivität geprüft werden. Das Bestimmen des elektrischen Widerstandes auch zur Gewinnung von Aussagen über die Phasenzusammensetzung und Kristallisationsgrad bildet dabei eine einfache und schnelle Methode.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Zu Beginn wurden mittels Physical Vapor Deposition (PVD) Platin und Siliziumschichten auf einen drei Zoll Siliziumwafer mit einer 10 nm dicken SiO_2 - und einer 200 nm dicken Si_3Ni_4 -Schicht aufgebracht. Es wurde dazu eine Magnetron-sputteranlage des Typs LA 440S von Ardenne verwendet.

Es wurden Schichten mit unterschiedlicher Dicke und unterschiedlicher Schichtanordnung hergestellt. Die Endschichtdicke des gesamten Multilayersystems betrug dabei 200 nm. Es wurde zum einen ein Doppelschichtsystem mit alternierender Deckschicht und zum anderen ein Mehrschichtsystem aus fünf Einzelschichten mit ebenfalls alternierender Deckschicht gesputtert (vgl. Bild 1 und 2).

Anschließend wurden die so erzeugten Schichten mittels dreier verschiedener Verfahren getempert. Zum einen wurde als ein zeitlich längeres Verfahren das Tempern im Quarzrohrföfen (QRO) verwendet. Als weiteres Verfahren wurde das Rapid Thermal Annealing (RTA) genutzt, dass ein Erreichen der Zieltemperatur in wenigen Sekunden ermöglichte. Als dritte Methode wurde das Pulsed Laser Annealing (PLA)

genutzt, bei dem ein Wärmeintrag von 140 ns pro Laserpuls erreicht werden konnte. Beim QRO- und beim RTA-Tempern wurde unter Argongas bzw. eine Mischung aus 95% Argon und 5% Wasserstoff gearbeitet. Die Proben wurden auf Temperaturen zwischen 400°C und 900°C erwärmt. Die so entstandenen Proben wurden anschließend im Röntgendiffraktometer (XRD) auf ihre Phasenzusammensetzung hin untersucht. Dabei wurde die Anordnung des Streifenden Einfalls (GID) genutzt, die es ermöglicht die Einflüsse des Substrats auf das Diffraktogramm zu minimieren. Weiterhin wurde an einigen ausgewählten Proben eine Transmissionselektronenmikroskopuntersuchung durchgeführt, um sich einen Eindruck zum Diffusionsverhalten der einzelnen Schichten bei den unterschiedlichen Temperaturen zu machen. An den Proben wurde weiterhin mittels linearer Van-der-Pauw-Messung der Schichtwiderstand bestimmt. Alle angegebenen Untersuchungsverfahren an den Schichten wurden ex situ, das heißt nach dem Tempern durchgeführt.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für das Diagramm im Bild 5 sowie im Bild 6 ist der spezifische Widerstand über der Temperatur aufgetragen. Dazu wurde der Flächenwiderstand R_F gemessen. Anschließend wurde über die Formel $\rho = R_F \cdot d$ der spezifische Widerstand berechnet, wobei mit d die Schichtdicke bezeichnet ist.

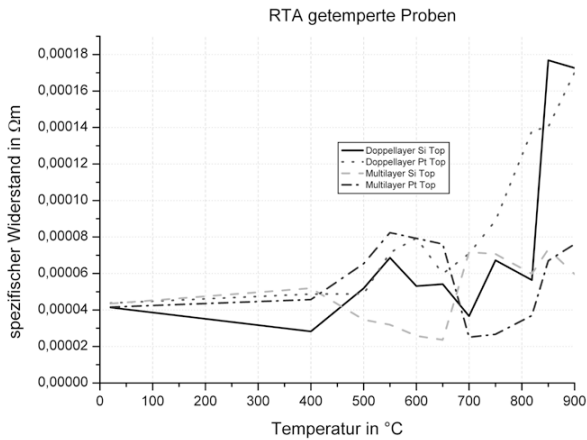


Bild 5 Widerstand-Temperatur-Diagramm von 10 s RTA getemperten Proben

Bild 5 und 6 zeigen die Widerstand-Temperatur-Diagramme von RTA bzw. im Quarzrohrföfen getemperten Proben.

Die Widerstand-Temperatur-Diagramme weisen bereits darauf hin, dass in den verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedliche Phasen vorliegen. Weiterhin lässt sich durch den Unterschied der Widerstandshöhe zwischen dem Quarzrohrföfentempern und dem RTA-Tempere einen unterschiedlichen Kristallisationsgrad vermuten.

So liegt bei 800°C der Widerstand der im Quarzrohrföfen getemperten Probe höher als der der RTA getemperten Probe.

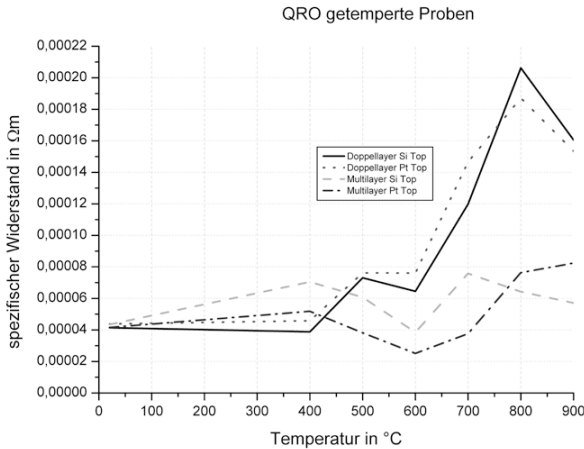


Bild 6 Widerstand-Temperatur-Diagramm von 10 min QRO getemperten Proben

Diese Annahme wurde durch die im Folgenden dargestellten Röntgendiffraktogramme bestätigt. Beispielhaft sind zwei Diffraktogramme dargestellt, zum einen ein Doppellayersystem, das RTA getempert wurde (Bild 7) und zum anderen ein Multilayersystem, das im Quarzrohrföfen getempert wurde (Bild 8). In beiden dargestellten Systemen ist klar der Unterschied in der Phasenzusammensetzung zwischen 400°C und 700°C bzw. 900°C zu erkennen. Es zeigt sich demzufolge ein Phasenumwandlungspunkt für diese Dünnschichtsysteme bei unter 700°C. Zudem ist auch bei 400°C eine Veränderung der Phasenzusammensetzung zu erkennen.

Weiterhin ist im Vergleich der beiden Tempervverfahren zu erkennen, dass sich im Quarzrohrföfentempern mehr Phasen und eine verstärkte Polykristallinität ergeben. Dies ist auf die unterschiedliche Dauer der Tempervverfahren zurückzuführen. Als dritter Punkt lässt sich der Einfluss der Zusammensetzung der Ausgangsschichten auf die Phasenbildung deutlich erkennen. Im Multilayersystem ist durch den fünf-schichtigen Aufbau mehr Platin vorhanden. Das Schichtdickenverhältnis im Multilayer ist 3:2 Platin zu Silizium, während im Doppelschichtsystem das Verhältnis 1:1 ist. Somit erhält man bei verschiedenen Schichtverhältnissen auch verschiedene Phasen.

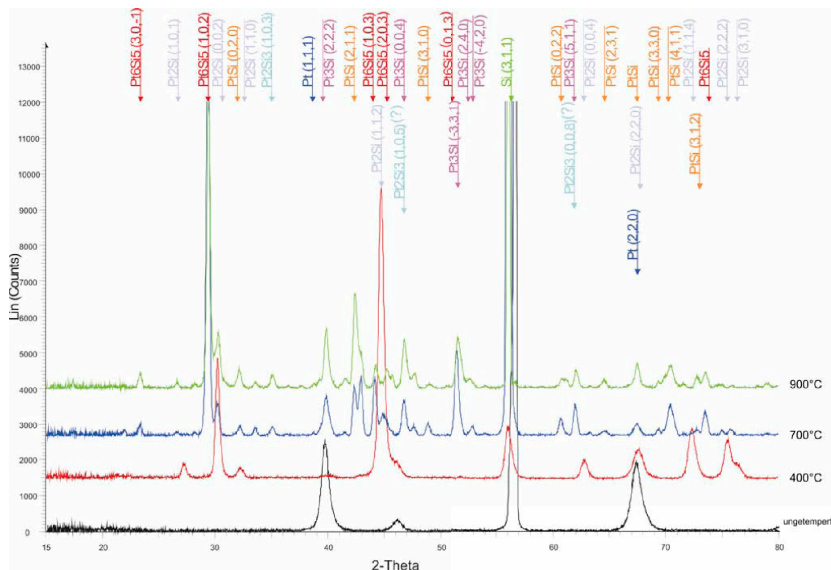


Bild 7 Röntgendiffraktogramm Doppellayersystem mit Platin als Deckschicht RTA getempert (10s)

Ähnliches lässt sich aus der Analyse mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erkennen. Weiterhin zeigt sich, dass man bei 400°C noch Teile des Schichtaufbaus erkennen kann. Bei höheren Temperaturen sind die Schichten komplett durchmischt (vgl. Bild 4). Dies deutet zudem auf einen Temperaturgradienten innerhalb der Schichten während des Temperns hin, was einen Einfluss auf die Diffusion und somit auch auf die Phasenbildung hat.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Platinsilizide aus 200 nm dünnen Schichten hergestellt. Mit Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass sich in Abhängigkeit von der Temperatur und Schichtanordnung unterschiedliche Phasen und Orientierungen einstellen. Es konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturen unterhalb 700°C eine Phasenumwandlung stattfindet. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei längerer Temperzeit auch eine verstärkte Polykristallinität auftritt. Die Messung elektrischer Eigenschaften bietet eine einfache und schnelle Möglichkeit Phasenumwandlungspunkte des Platin-Silizium Zweistoffsystems für dünne Schichten zu bestimmen. Mittels TEM Aufnahme konnte sowohl untersucht werden, wie sich die Zusammensetzung der Schichten durch den Tempervorgang ändert, als auch welche Schichtdickenänderung sich aus der Temperaturbehandlung ergibt.

Elektromagnetische Beeinflussung laminarer Strömungen

U. Krieger, B. Halbedel

TU Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik, Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe,
Gustav-Kirchhoff-Str. 6, 98693 Ilmenau, Uwe.Krieger@tu-ilmenau.de

Abstract

Die Beeinflussung von Strömungen mittels Lorentzkräften zur Verbesserung der chemischen und/oder thermischen Homogenität von laminar strömenden Fluiden mit hoher Viskosität steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Das Verfahren der elektromagnetischen Strömungsbeeinflussung wird anhand eines physikalischen Modells untersucht. Die Ergebnisse dienen der Verifizierung numerischer Simulationen und der Vorbereitung der industriellen Anwendung zur Herstellung von High-tech-Gläsern in einem Spezialschmelzer (JSJ Jodeit GmbH). Neben der Nutzung in der Glasschmelztechnologie sind vorteilhafte Anwendungen in der Mikrofluidik möglich.

1 EINLEITUNG

Die Beeinflussung der Strömung in Glasschmelzen erfolgt gegenwärtig vorrangig durch thermische Konvektion, welche aus Dichteunterschieden infolge von Temperaturgradienten und der Wirkung der Schwerkraft resultiert. Daraus ergibt sich eine Kraftwirkung in beziehungsweise entgegen der Richtung der Schwerkraft. Mit solchen konvektiv erzwungenen Strömungen ist jedoch keine hinreichende thermische Homogenisierung der Schmelze möglich und die chemische Homogenisierung an lange Prozesszeiten gebunden. In Folge dessen können lokale Unterkühlungen bzw. Überhitzungen der Schmelze auftreten. Ein in der Praxis deshalb häufig eingesetztes Verfahren ist das mechanische Rühren, dabei treten jedoch andere Probleme, z. B. Korrosion der bewegten Bauteile, auf.

Für die sich an den Schmelzprozess anschließende Formgebung bedeutet das lange Einfahrzeiten sowie große Toleranzen der Eigenschaften des Finalproduktes.

In Folge des hohen Energieaufwands zum Erschmelzen von Gläsern ergeben sich somit erhebliche Einsparpotentiale, wenn es gelingt, die Prozessführung nur geringfügig zu verbessern. Weiterhin benötigen Spezialschmelzanlagen, wie sie von dem Verbundpartner JSJ Jodeit GmbH produziert werden, aufgrund erhöhter Anforderungen an die Prozesssicherheit neue technologische Lösungsansätze zur Realisierung der geforderten Funktionalität.

Laminares Fließen ist auch in Kanälen mit sehr kleinen geometrischen Abmessungen (Mikrofluidik) gegeben. Die elektromagnetische Strömungsbeeinflussung bietet hier zur Intensivierung von Mischprozessen ebenfalls potentielle Einsatzmöglichkeiten.

Die Forschungsarbeiten zur Nutzung von Lorentzkraften in Glasschmelzen werden in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Leistungselektronik und Steuerungen in der Elektroenergie-technik der TU Ilmenau und der JSJ Jodeit GmbH durchgeführt.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die Untersuchungen zur elektromagnetischen Strömungsbeeinflussung erfolgen an einem physikalischen Modell, das einen rotationssymmetrischen Auslaufkanal eines Spezialschmelzers nachbildet, an dem konzentrisch ein solenoidales AC-Magnetsystem adaptiert ist. Die Außenwand des Auslaufkanals ist gleichzeitig als Elektrode ausgebildet. Zentrisch darin befindet sich eine weitere Elektrode, die Innenelektrode, sodass ein ringspaltförmiger Strömungskanal entsteht (s. Bild 1). Über die Elektroden wird in das Fluid eine radial gerichtete elektrische Stromdichte \vec{j} eingepreßt, die vektoriell mit der im Ringspalt vorrangig axial orientierten magnetischen Flussdichte \vec{B} verknüpft eine azimutale Lorentzkraft \vec{F}_L und somit eine zusätzliche, ebenso orientierte Strömungskomponente \vec{u}_t erzeugt [1].

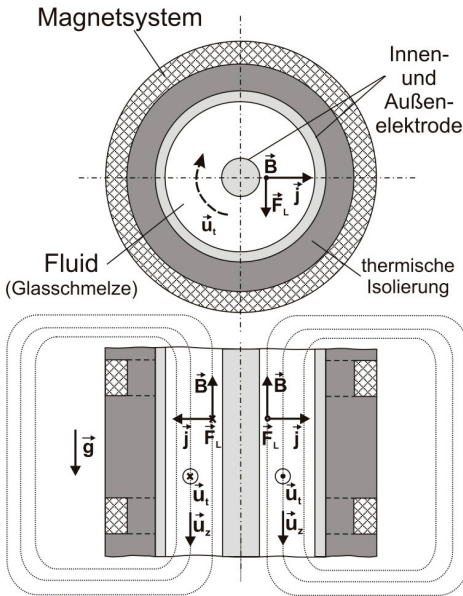


Bild 1: Prinzip der elektromagnetischen Strömungsbeeinflussung in einem vertikal angeordneten Kanal, azimutale Geschwindigkeit \vec{u}_t , vertikale Geschwindigkeit \vec{u}_z , oben: Draufsicht, unten: Seitenansicht

Als Fluide werden Modellflüssigkeiten auf Basis von Glycerin und Schwefelsäure eingesetzt, sodass eine laminare Strömung, welche für Glasschmelzen mit hoher Viskosität oder für Fließvorgänge in Kanälen mit geringen Abmessungen typisch ist, entsteht.

Die zusätzlich eingepreßte Strömungsgeschwindigkeit wird mit Hilfe der Partikel Image Velocimetry (PIV) in Abhängigkeit der elektrischen Stromdichte im Fluid und der Magnetfeldstärke bestimmt. Dabei wird mit Hilfe eines Linien-Lasers (PEGASUS LASERSYSTEME GMBH, Wellenlänge 660nm, Leistung <100mW) ein horizontaler Lichtschnitt im Fluid durch einen Spalt in der Außenelektrode erzeugt. Aufgrund der Reflexion dieses Lichts an passiven Partikeln können die Positionen dieser Partikel mit Hilfe einer Kamera aufgezeichnet werden. Die Bestimmung der Geschwindigkeit

erfolgt durch die Auswertung von Bildfolgen, d. h. aufeinander folgende Bilder werden miteinander unter Nutzung einer speziellen Software (VidPIV, ILA Intelligent Laser Applications GmbH) korreliert und der Betrag und die Richtung der Geschwindigkeit berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse dienen zur Verifizierung von numerischen Simulationen [2].

Für die Bewertung der chemischen Durchmischung erfolgen Untersuchungen mit verschiedenen Durchsätzen, d. h. das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit u_t und vertikaler Geschwindigkeit u_z in Richtung der Schwerkraft wird variiert.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die mittels PIV-Technik bestimmte Geschwindigkeitsverteilung im Ringspalt ohne axialen Durchfluss ist in Bild 2 dargestellt. Die Geschwindigkeitskomponente u_t ist wie erwartet tangential zu den Zylinderelektroden gerichtet und hat ihren maximalen Betrag $u_{t,max}$ etwa in der Mitte des Ringspaltes.

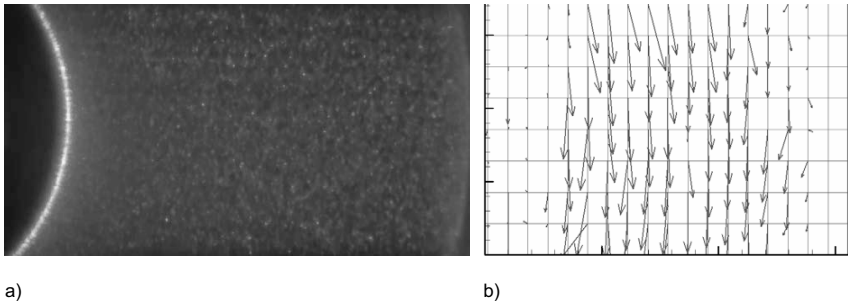


Bild 2: a) An Partikeln reflektierte Laserstrahlung zwischen Innen und Außenelektrode, b) Experimentell ermittelte Geschwindigkeitsvektoren im Ringspalt des physikalischen Modells, Parameter: $u_z = 0$ mm/s, $B_{max} \approx 30$ mT, $j_{max} \approx 1$ A/dm²

Mit der Realisierung eines Durchsatzes findet eine Überlagerung der beiden Strömungskomponenten u_t und u_z statt. Um die in der Strömung realisierte chemische Homogenisierung zu untersuchen, wird ein eingefärbtes oder mit Partikeln versetztes Fluid am Einlass des Kanals aufgegeben. Die optische Bewertung am Auslass des Strömungskanals liefert Aussagen zur erreichten Homogenisierung und ermöglicht die Untersuchung und Optimierung verschiedener Parameter, z. B. Einfluss der Position des Farbzusatzes am Einlass, Verhältnis u_t / u_z . Aus den zur Zeit laufenden Forschungsarbeiten am physikalischen Modell werden wichtige Kriterien und Schlussfolgerungen für die Untersuchungen in Glasschmelzen abgeleitet.

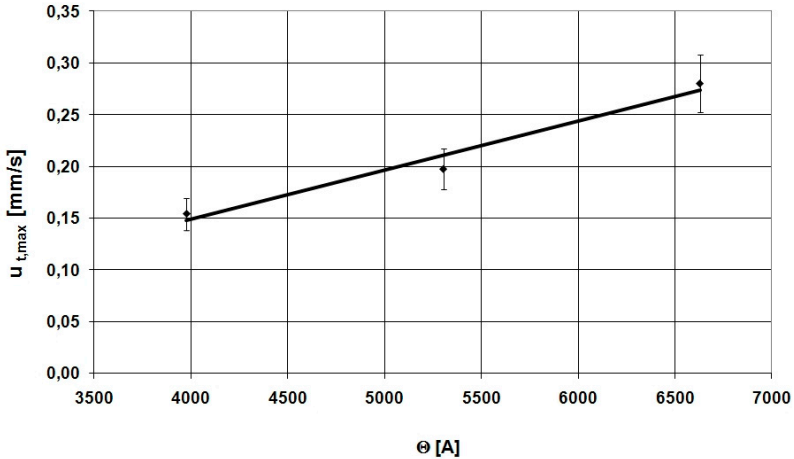


Bild 3: Abhängigkeit der Geschwindigkeit $u_{t,max}$ im Modellfluid von der magnetischen Durchflutung Θ des Magnetsystems, $u_z = 0$ mm/s und $j_{max} \approx 1$ A/dm²

Mit einer Erhöhung der magnetischen Durchflutung Θ des Magnetsystems kann die Geschwindigkeit $u_{t,max}$ linear erhöht werden. Diesen Zusammenhang zeigt Bild 3 für das Modellfluid.

Die Abhängigkeit zwischen Θ und B ist ebenfalls linear, da sich keine ferromagnetischen Materialien in den vom magnetischen Feld durchsetzten Gebieten befinden. Das Magnetsystem erlaubt über die Variation des Wicklungssinns der Spulen (variable Verschaltung von Teilsulen) eine abschnittsweise Umkehrung der Lorentzkraft und der damit erzeugten Strömungsrichtung.

Entsprechende numerische Berechnungen der resultierenden Strömung in Glasschmelzen wurden für die Spezialschmelzanlage bereits durchgeführt. Die Anordnung des Magnetsystems an dem Spezialschmelzer erfolgt in analoger Weise (s. Bild 1), wobei das Magnetsystem ein spezielles Design aufgrund der Versorgung mit Mittelfrequenz aufweist. Bild 4 zeigt Bahnlinien von Partikeln, die bei unterschiedlichen Verhältnissen von azimuthaler zu vertikaler Strömungsgeschwindigkeit in einer Glasschmelze entstehen.

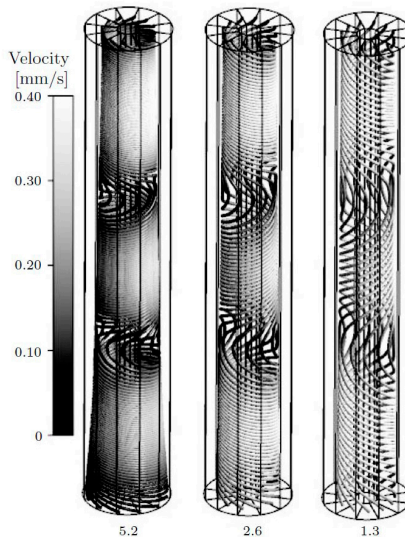


Bild 4: Resultierende Bahnlinien in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen azimuthaler Geschwindigkeit u_t und vertikaler Geschwindigkeit u_z = 5,2; 2,6; 1,3 [2].

Zur praktischen Validierung dieser Ergebnisse werden zur Zeit Experimente an einem Spezialschmelzer der JSJ Jodeit GmbH vorbereitet.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen zeigen, dass eine elektromagnetische Strömungsbeeinflussung zu einer Veränderung der Strömungsverhältnisse führt.

Die zusätzlich eingeprägte Strömungskomponente u_t kann linear mit der Stromdichte j und der magnetischen Flussdichte B eingestellt werden.

Für die Generierung möglichst großer Lorentzkräfte ist die Anpassung des Magnet-systems an die jeweiligen geometrischen Verhältnisse und technologische Anforderung zwingend erforderlich. Weiteres Potential zur Optimierung des Verfahrens besteht in der Untersuchung alternativer Elektrodenanordnungen und der Anwendung dieser Lösungen in anderen Bereichen, wie z. B. der Mikrofluidik.

Die Ergebnisse dienen der Verifizierung numerischer Simulationen und der Vorbereitung der industriellen Anwendung zur Herstellung von Hightech-Gläsern in einem Spezialschmelzer (JSJ Jodeit GmbH).

Danksagung

Wir danken der Thüringer Aufbaubank für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes „EMoGla“ (FKZ: 2007 VF 0033).

Literatur

- [1] WO 2007/065937. Verfahren und Vorrichtung zur elektromagnetischen Beeinflussung der Strömung von gering elektrisch leitfähigen und hochviskosen Fluiden.
- [2] V. Geza, A. Jakovičs, B. Halbedel, U. Krieger. Crossed EM field driven weak conducting melt flow in an annular cylinder, *Magnetohydrodynamics*, Vol. 45, No. 4, pp. 439–447, 2009.

Untersuchung der relativen komplexen Permittivität und Permeabilität von modifizierten Bariumhexaferritpulvern unter Zusatz von Presshilfsmitteln im GHz-Bereich

C. Rabe¹, B. Halbedel², P. Quiroz² und D. Schlayer¹

¹ Hochschule für Telekommunikation Leipzig – Institut für Hochfrequenztechnik, Lehrgebiet EMV, Gustav-Freytag-Straße 43-45, 04251 Leipzig

² TU Ilmenau – Fakultät für Maschinenbau, Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, Gustav-Kirchhoff-Straße 6, 98683 Ilmenau

Abstract

Bariumhexaferrite (BHF) sind insbesondere für die Realisierung von Absorbern im GHz-Bereich für die Anwendung in der elektromagnetischen Verträglichkeit (EMV) interessant. In dieser Arbeit wird die relative komplexe Permittivität und Permeabilität von BHF-Pulvern, die mit der Glaskristallisationstechnik hergestellt werden, untersucht. Diese elektromagnetischen Parameter erlauben die Eignung der Ferrite für EMV-Anwendungen zu bewerten und diese untereinander zu vergleichen. Da es sich um Pulver monokristalliner Hexaferrite handelt, lassen sich diese für die Analyse nur unter Einschränkungen verpressen. Zum einen muss davon ausgegangen werden, dass bedingt durch die Kristallstruktur im Pressling des reinen Ferrits noch Hohlräume, also Luft einschließen, enthalten sind, welche das Messergebnis verfälschen. Die Pressung des reinen Ferritpulvers hat zum anderen den weiteren Nachteil, dass der Pressling eine geringe mechanische Stabilität aufweist. Beim Verpressen mit geeigneten Presshilfsmitteln kann die Stabilität des Presslings verbessert werden, jedoch werden die Messwerte ebenfalls verfälscht. In dieser Arbeit wird daher auch der Einfluss von Luft bzw. des Bindemittels PVA als Presshilfsmittel im Pressling näher untersucht und auf Korrekturmöglichkeiten der gemessenen elektromagnetischen Eigenschaftskennwerte eingegangen.

1 EINLEITUNG

Zur Bestimmung der relativen komplexen Permittivität und Permeabilität wurden in der Vergangenheit zahlreiche Verfahren entwickelt [1], [2]. Eine Messmethode die elektrischen Materialparameter breitbandig zu bestimmen ist das Transmissions-Reflexions-Messverfahren [1]. Bei diesem Verfahren wird die Materialprobe in einen Leiter eingebracht. Aus der durch die Probe verursachten reflektierten und transmittierten elektromagnetischen Welle (EM-Welle) kann die relative komplexe Permeabilität und Permittivität berechnet werden.

Bei Einschlüssen in der Probe, wie Luft oder ein Presshilfsmittel, muss ihr Einfluss korrigiert werden. Eine Möglichkeit dazu ist die Mischungsformel nach Bruggeman, welche für ungeordnete Kugelaggregate wie folgt lautet [3]:

$$v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_{eff}} + (1 - v_1) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + \varepsilon_{eff}} = 0 \quad (1)$$

Dabei wird von dem Volumenanteil des einen Stoffes v_1 mit der Permittivität ϵ_1 und dem Volumenanteil des zweiten Stoffes $v_2 = 1 - v_1$ und dessen Permittivität ϵ_2 ausgegangen, um die resultierende effektive Permittivität ϵ_{eff} des Stoffgemischs zu berechnen. Analoges gilt für die Permeabilität.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

2.1 PULVERSYNTHESE

Die Synthese von BHF-Pulver erfolgt mittels der Glaskristallisationstechnik im ternären System $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. In diesem Stoffsystem können bei der Zusammensetzung 40 mol-% BaO + 33 mol-% B_2O_3 + 27 mol-% Fe_2O_3 mit der Glaskristallisationstechnik phasenreine, submikrogroße, nahezu monokristalline BHF-Pulver synthetisiert werden [4].

Die Pulversynthese unterteilt sich in mehrere Schritte (s. Bild 1). Zunächst werden die Ausgangsstoffe entsprechend der Zusammensetzung in einem Platin-Auslauftiegel bei 1350 °C zwei Stunden geschmolzen und anschließend mit einer Doppelwalzanlage schnell gekühlt. Dabei entstehen röntgenamorphe Flakes. Die Flakes werden in einem Laborofen oberhalb der Glasumformtemperatur aber unterhalb der Schmelztemperatur getempert, wobei in den Flakes Bariumborate und BHF-Kristalle entstehen. Diese mehrphasigen Flakes werden in Essigsäure (30 min/20 % CH_3COOH) gegeben. Während sich die essigsäurelöslichen Phasen (Borate) auflösen, bleiben die Ferrite bestehen. Abschließend werden die Ferrite aus der Essigsäurelösung mit einer Zentrifuge (Biofuge Primo, Heraeus) separiert, gewaschen und getrocknet.

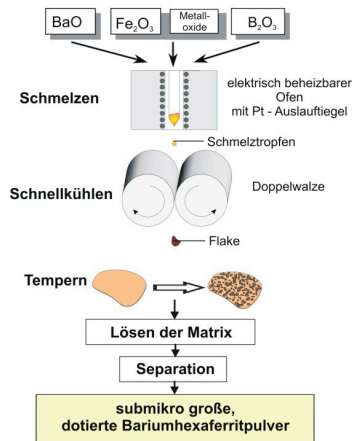


Bild 1: Verfahrensablauf (schematisch) zur Synthese von dotiertem BHF

Zur Modifizierung der magnetischen Eigenschaften der BHF-Pulver werden

- der Ausgangszusammensetzung statt x mol-% Fe_2O_3 x mol-% TiO_2 zugesetzt und
- die Schmelz- bzw. Kristallisationsbedingungen auf Basis von vorherigen DSC-Analysen (STA 409 PC/4/H luxx[®], Netzsch) und röntgenografischen Untersuchungen angepasst [5].

Die Bilder 2 und 3 zeigen ausgewählte elektronenmikroskopische Aufnahmen (ESEM XL30/FEI) der synthetisierten BHF-Pulver, woraus die plättchenförmige Morphologie und die Teilchengröße < 600 nm ersichtlich werden.

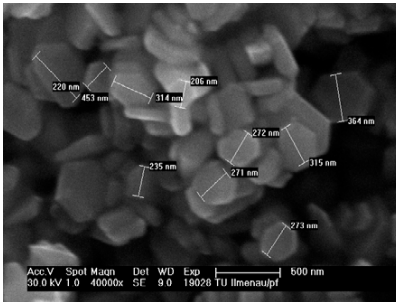


BILD 2: REM-Aufnahme von dem undotierten BHF-Pulver P1

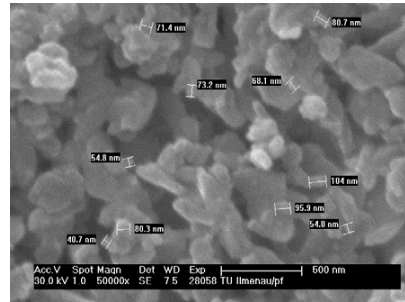


BILD 3: REM-Aufnahme von dem Ti-dotierten BHF-Pulver P2

Die ermittelten Pulvereigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Eigenschaften der untersuchten BHF-Pulver

Probe	Schmelz-dotierung Mol-%	chemische Zusammen- setzung	Dichte g/cm ³	μH_c kA/m	M_S kA/m	a^*_{50} μm	d_{50} μm
P1	0	BaFe ₁₂ O ₁₉	5,234	361	172	269	75
P2	6,4	BaTi _{1,66} Fe _{10,34} O ₁₉	4,828	207	64	76	11

Die chemische Zusammensetzung der Pulverproben wurde nach nasschemischem Aufschluss in 4 M HCl über die Ionenemissionsspektroskopie (ICP-OES Vista-MPX™, Varian) ermittelt. Zur Charakterisierung der Dichte wurde ein Gasverdrängungs-Pyknometer (AccuPyc 1330, Micromeritics) benutzt. Zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens der separierten Pulver wurden die Hysteresekurven $M(H)$ mit einem Probenvibrationsmagnetometer (VSM 7312, LakeShore) ermittelt und daraus die Sättigungsmagnetisierung M_S und die Koerzitivfeldstärke μH_C entnommen. Zur Charakterisierung der Kristallgröße wurden die Diagonalen a^* und die Dicken d der Kristalle jeweils 25 bis 30 Mal manuell aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt. Die a^*_{50} - bzw. d_{50} -Werte ergeben sich aus Anzahlverteilungen.

2.2 PROBENHERSTELLUNG UND DEREN CHARAKTERISIERUNG

Als Leiter wurde für die Messungen der relativen komplexen Permittivität und Permaeabilität eine koaxiale Leitung (Messzelle) verwendet, die es im Gegensatz zu Hohlleitern ermöglicht den gesamten Frequenzbereich bis 18 GHz abzudecken. Die BHF-Pulver werden direkt in der Messzelle verpresst. Dadurch treten keine Luftspalten zwischen Probe und Messzelle auf, welche Messfehler verursachen würden. In Bild 4 ist die Messzelle mit der Materialprobe der Dicke d und der Wellenimpedanz Z_1 ersichtlich. Port 1 und Port 2 stellen die Ebenen zur Ermittlung der Transmission und Reflexion mit einem vektoriellen Netzwerkanalysator dar. Für die Berechnung der elektrischen Materialparameter wird der Einfluss des Bereichs l , welcher mit Luft (Wellenwiderstand Z_0) gefüllt ist, rechnerisch korrigiert.

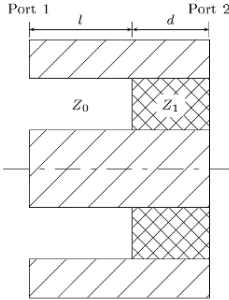


Bild 4: Messzelle mit Probe

Für die Betrachtung des Einflusses der zwischen den Ferritkristallen eingeschlossenen Luft bzw. des Presshilfsmittels wurden zunächst Gemische der BHF-Pulver mit unterschiedlichen Anteilen des Presshilfsmittels Polyvinylalkohol (PVA 15000/ Fluka Chemie AG, Buchs/ Schweiz) hergestellt und diese bei einem Pressdruck von 400 N/mm^2 in der Messzelle verpresst. Eine Ausnahme bildet die Probe P1 + 0 Ma-% PVA, welche aus Stabilitätsgründen mit 450 N/mm^2 verpresst wurde. Die aus der Masse m_p des Presslings, dessen Volumen V_p , dem Masseanteil ω_{MUT} und der Dichte ρ_{MUT} des betrachteten Materials nach:

$$v_{MUT} = \frac{m_p \omega_{MUT} / \rho_{MUT}}{V_p} \tag{2}$$

errechneten Volumenanteile sind in Tabelle 2 ersichtlich. Die Feststoffdichte des Presshilfsmittels PVA 15000 beträgt $1,297\text{ g/cm}^3$.

Tabelle 2: Volumenanteile der Presslinge

Zusammensetzung	Volumenanteile P1	Volumenanteile P2
P + 0 Ma-% PVA	$v_{p1} = 0,557$	$v_{p2} = 0,537$
P + 2Ma-% PVA	$v_{p1} = 0,539, v_{pVA} = 0,044$	$v_{p2} = 0,540, v_{pVA} = 0,041$
P + 4Ma-% PVA	$v_{p1} = 0,529, v_{pVA} = 0,089$	$v_{p2} = 0,527, v_{pVA} = 0,082$
P + 6Ma-% PVA	$v_{p1} = 0,537, v_{pVA} = 0,138$	$v_{p2} = 0,493, v_{pVA} = 0,117$
P + 10Ma-% PVA	$v_{p1} = 0,461, v_{pVA} = 0,207$	$v_{p2} = 0,454, v_{pVA} = 0,188$

Für die Proben mit 0 Ma-% PVA wird für die Korrektur mit Gl.(1) der Volumenanteil der Luft berücksichtigt. Bei den Proben mit einem PVA-Anteil wird zunächst ein Stoffgemisch aus PVA und Luft berechnet. Dabei ergibt sich der Luftanteil durch $v_{Luft} = 1 - v_P - v_{PVA}$. Für die Berechnung wird der Anteil der Stoffe entsprechend:

$$v'_{MUT} = \frac{v_{MUT}}{v_{MUT} + v_2} \quad (3)$$

auf eins normiert. Danach wird die Messung der Probe mit dem berechneten PVA-Luft-Gemisch korrigiert, wodurch man die Werte für das reine BHF erhält.

3 ERGEBNISSE

Anhand der Werte der unkorrigierten relativen Permittivität für P2 (siehe Bild 5) ist erkennbar, dass zunächst die relative Permittivität mit steigendem PVA-Anteil zunimmt. Die Ursache dafür ist, dass die Zwischenräume durch PVA, welches eine höhere relative Permittivität als Luft aufweist, gefüllt werden. Mit weiter steigendem PVA-Anteil nimmt die relative Permittivität des Gemischs ab, da der BHF-Anteil sinkt.

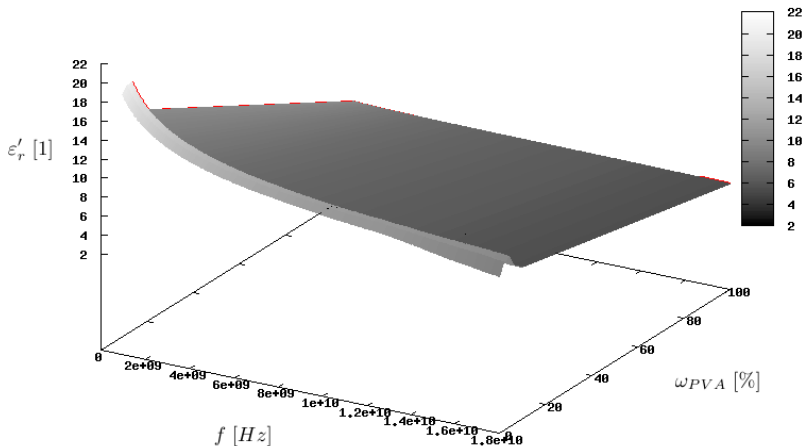


BILD 5: Relative Permittivität von P2 in Abhängigkeit von der Frequenz und des PVA-Masseanteils

Bei der relativen Permeabilität der Probe P2 (siehe Bild 6) ist ein fallender Verlauf mit steigendem PVA-Anteil zu beobachten. Dieser Hergang ist darin begründet, dass der Verlauf lediglich vom Anteil des BHF abhängig ist. Es kommt zu keiner Erhöhung der relativen Permeabilität, da Luft wie auch PVA den μ_r -Wert von eins aufweisen. Ein ähnliches Verhalten der elektrischen Parameter weisen die P1-PVA-Gemische auf.

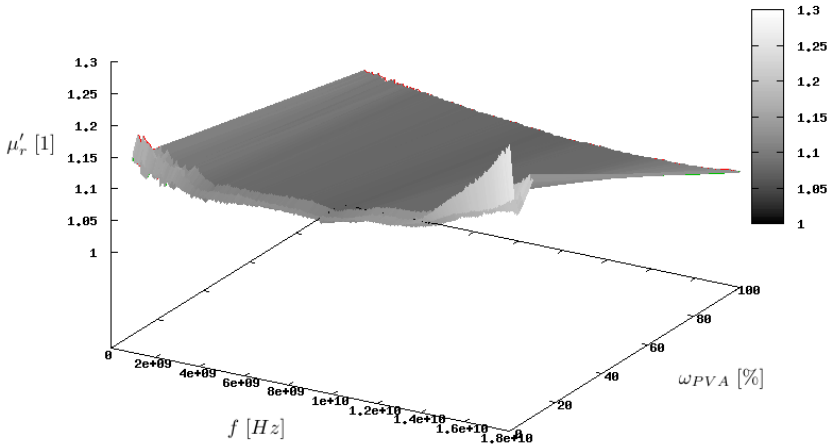


BILD 6: Relative Permeabilität von P2 in Abhängigkeit von der Frequenz und des PVA-Masseanteils

In den Abbildungen 7 und 8 ist die komplexe relative Permittivität und Permeabilität der Proben P1 und P2 mit verschiedenen PVA-Anteilen dargestellt. Dabei ist der Einfluss der eingeschlossenen Luft bzw. des PVA-Luft-Gemisches herausgerechnet. Im Vergleich zu den unkorrigierten Werten (z.B. für P2, Bild 5 und Bild 7) ergibt sich ein deutlicher Unterschied. Dieser ist in der geringen Volumenkonzentration des BHF begründet, die selbst bei den reinen BHF-Proben nur $\nu_{p1} = 0,557$ bzw. $\nu_{p2} = 0,537$ beträgt. Die Ergebnisse der Proben mit verschiedenen PVA-Konzentrationen unterscheiden sich nur geringfügig, was darauf schließen lässt, dass die Korrektur nach Bruggeman auch für Hexaferrite möglich ist.

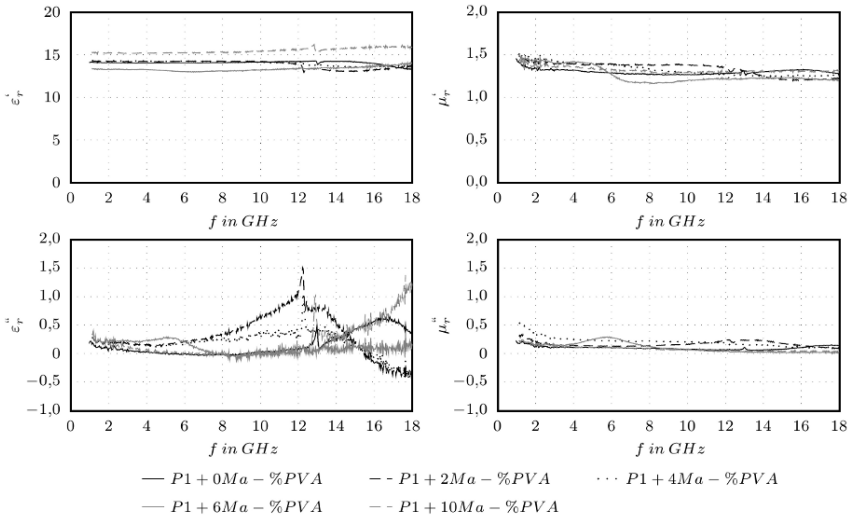


BILD 7: Relative komplexe Permittivität und Permeabilität von P1 in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Masseanteilen von PVA

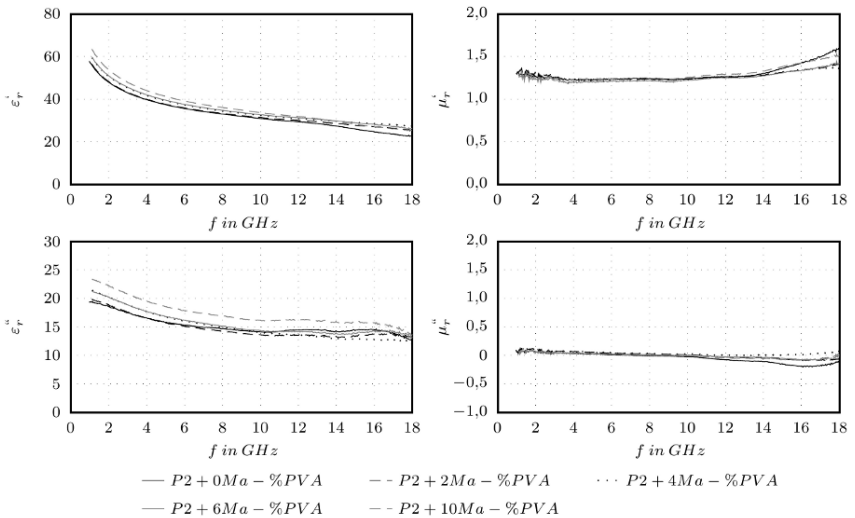


Bild 8: Relative komplexe Permittivität und Permeabilität von P2 in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Masseanteilen von PVA

4 ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel wurden die Herstellung und die Ermittlung der relativen komplexen Permittivität und Permeabilität für verschiedene BHF-Luft-PVA-Gemische dargestellt. Zur Korrektur der Werte wurde die Mischungsregel nach Bruggeman, welche für ungeordnete Kugelaggregate gilt, angewendet. Obwohl die BHF-Partikel keine sphärische Form aufweisen, zeigen die korrigierten Ergebnisse für die verschiedenen Mischungen eine gute Übereinstimmung, was darauf hindeutet, dass die Mischungsregel auch für die eher plattenförmigen Hexaferrite anwendbar ist. Um hier den Fehler zu verifizieren ist die Simulation der Hexaferritstrukturen sinnvoll. Die Messungen der Proben machen deutlich, dass der PVA-Anteil noch erhöht werden kann, woraus sich eine bessere Pressbarkeit der Proben ergibt. Dadurch ist auch ein geringerer Materialeinsatz der zu untersuchenden Pulver möglich.

Literatur

- [1] Waldron R.A., Theory of a Strip-Line Cavity for Measurement of Dielectric Constants and Gyromagnetic-Resonance Line-Widths, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, Volume 12, Nummer 1, S. 123-131, Jan. 1964
- [2] Nicolson A. M., Ross G. F.), Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques, IEEE Transactions of Instrumentation and Measurements, S. 377-382, November 1970
- [3] Bruggeman D. G. A., Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, Ann. Phys. Vol. 24, S. 636-679, 1935
- [4] Halbedel B., Belau St., Jakob M., Hülsenberg D., Niemz F.-G., Vorbach, D., Maßgeschneiderte, flexible, ferrimagnetische Verbundmaterialien für die Absorption elektromagnetischer Felder > 1 GHz. HF-Report 22. Jahrgang , Februar/März, S. 30 -35, 2008
- [5] Quiroz P., Halbedel B., Synthesis and Characterization of Ti- doped Barium Hexaferrite Powders by Glass Crystallization Technique. In: Proceedings 54th International Scientific Colloquium, Topic 5 „Advanced Materials and Devices“, Ilmenau University of Technology, 07.-11.09.2009

Absorbermaterialien für hochfrequente elektromagnetische Felder auf Basis von modifizierten Bariumhexaferritpulvern

B. Halbedel¹ und M. Naß²

¹ Technische Universität Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, FG Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, Gustav-Kirchhoff- Str.6, D - 98693 Ilmenau

² CE-LAB GmbH Prüfzentrum, Am Hammergrund 1, D-98693 Ilmenau

Abstract

Für die Herstellung elektromagnetischer Absorbermaterialien sind aufgrund ihrer in einem weiten Bereich modifizierbaren elektromagnetischen Eigenschaften erneut hexagonale Ferrite interessant geworden.

Im vorliegenden Beitrag wird vorgestellt, wie geeignete Mikrowellen absorbierende Pulverdotierungen ausgewählt wurden, wie mit dotierten Bariumhexaferritpulver Rohpapiere beschichtet werden können und dass diese beschichteten Papiere selektiv signifikante Schirmdämpfungen im Frequenzbereich 1 bis 10 GHz aufweisen. An den Papiermustern (Größe: 2,5 m *2,5m) wurden Schirmdämpfungen von 4 bis 4,8 dB bei 1,8 GHz und um 11 dB bei 6,5 GHz nachgewiesen. Die Muster besitzen vergleichsweise geringe Strichauftragsgewichte bis zu ca. 250 g/m² und Schichtdicken von < 200 µm.

Mit solchen Materialien sind großflächige Auskleidungen in Gebäuden, Fahrzeugen, Wohnmobilen, Flugzeugen zur selektiven Reduktion der Expositionen von Mikrowellen auf Menschen und/oder zur Verringerung der Störpegel von elektronischen Geräten durch Absorption realisierbar.

1 EINLEITUNG

Stark wachsende individuelle und industrielle Nutzungen drahtloser Kommunikationstechniken [1] und erfolgreiche industrielle Anwendungen von Mikrowellentechniken [2] bis hin zu medizinischen Applikationen bilden mit die Basis für den weiteren technischen Fortschritt. Diese Entwicklung birgt aber auch gewisse Risiken in sich. So kommt es immer öfter vor, dass sich elektronische Systeme gegenseitig beeinflussen und damit Fehlfunktionen auslösen. Auch die Wirkungen von Expositionen hochfrequenter elektromagnetischer Felder auf lebende Organismen sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Obwohl in den letzten Jahren vermehrt wissenschaftliche Studien initiiert wurden, die die Einwirkung der Hochfrequenzstrahlung auf lebende Organismen und Zellen untersuchten, fehlen bis heute gesicherte Einwirkungsmodelle, mit denen die verschiedenen Effekte, insbesondere im nichtthermischen Bereich, erklärt werden können [3].

Um einerseits das Risiko für Menschen und Tiere einzuengen und andererseits eine sichere Funktion von elektronischen Systemen zu gewährleisten, wurden die in vielen Industrieländern einzuhaltenden Grenzwerte für maximale Leistungsdichte von

Strahlungsquellen sowie Testbedingungen gesetzlich festgelegt [4] und neuartige HF-Materialien entwickelt.

Für die Herstellung elektromagnetischer Absorbermaterialien sind erneut hexagonale Ferrite aufgrund ihrer in einem weiten Bereich modifizierbaren elektromagnetischen Eigenschaften interessant geworden.

Speziell Bariumhexaferrite sind durch partielle Substitution der Eisenionen magnetisch - ohne ihre Struktur zu verändern - „leicht“ modifizierbar. Dadurch verringert sich ihre ferromagnetische Resonanzfrequenz von 48,6 GHz [5] in den gegenwärtig technisch interessanten Frequenzbereich von ...1 bis 27 GHz, sodass sie selektiv aus einem hochfrequenten elektromagnetischen Feld Energie absorbieren [6 - 9] und damit die magnetische Feldstärken senken.

Im vorliegenden Beitrag wird vorgestellt, wie geeignete Pulverdotierungen ausgewählt wurden, mit solchen Bariumhexaferritpulver Rohpapiere beschichtet werden können und dass diese beschichteten Papiere selektiv signifikante Schirmdämpfungen im Frequenzbereich 1 bis 10 GHz aufweisen.

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Geeignete Pulverdotierungen wurden durch Messung von Erwärmungskurven $\Delta\vartheta(t)$ in einem speziellen Mikrowellenherd bei 2,45 GHz ausgewählt. Die eigens dafür aufgebaute Testapparatur besteht aus einem Mikrowellenherd (Typ AFKP[®] MW 17.3 (700 W /2,45 GHz), AFK Deutschland GmbH/Hamburg) und einem IR-Sensor (Optris CT[®], Optris GmbH/ Berlin), der bei konstanter Strahlungsleistung in-situ die Erwärmung einer in einem Kieselglastiegel definiert gestopften und immer an dem selben Ort im Mikrowellenherd positionierten Pulverprobe von 0,5 g erfasst (s. Bild 1).

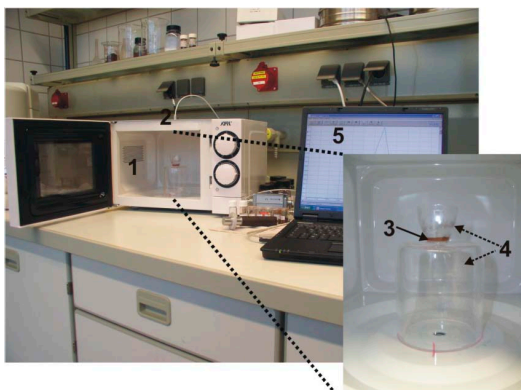


Bild 1: Testapparatur zur Ermittlung der Erwärmung $\Delta\vartheta(t)$ der BHF-Pulver infolge Mikrowellenabsorption bei 2,45 GHz

- 1 – Mikrowellenherd, 2 – IR-Sensor, 3 – Pulverprobe, 4 – Kieselglastiegel,
- 5 – PC mit Messwertfassungs- und -verarbeitungsprogramm

Das Beschichten des Papiers mit Mikrowellen absorbierenden BHF-Pulvern erfolgte durch Streichen auf einer kleintechnischen Streichmaschine mit Blade-Auftragswerk (PTS München, s. Bild 2). Die Beschichtungsanlage hat eine Arbeitsbreite von 30 cm.

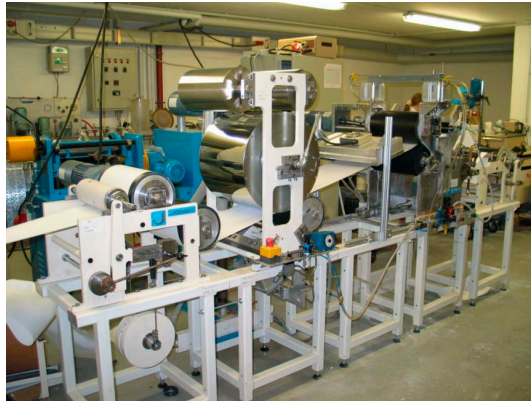


Bild 2: Kleintechnische Streichmaschine mit einem Blade-Auftragswerk der PTS München, [6]

Bild 3 zeigt das Prinzip eines Bladecoaters. Die Streichfarbe wird mit einer in einem Streichfarbensumpf rotierenden Auftragswalze auf das Papier übertragen und anschließend durch ein Blade (Streichmesser) auf das gewünschte Auftragsgewicht reduziert und egalisiert [6].

Die Streichfarbe stellt einen stabilen wässrigen Slurry dar, der die Bariumhexa-ferritpartikel (Feststoffgehalt 28,3 %), ein Dispergiermittel (kationische Stärke: 15 Teile mit 10,8 % Feststoffgehalt) und einen Binder (Styrol-Acrylat: 10 Teile) enthält und in einer Labor-Rührwerkskugelmühle (Labstar LS1-LMZ, Netzsch Feinmahltechnik Selb) im Kreislauf hinreichend lange (60 min) dispergiert worden war.

Der pH-Wert der fertigen Streichfarbe betrug 8,4.

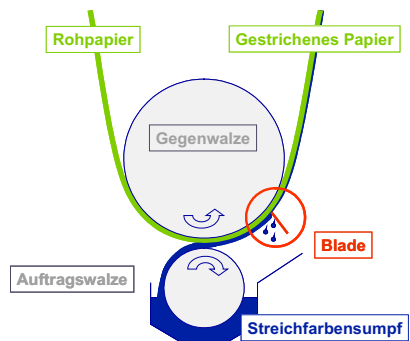


Bild 3: Prinzipskizze Bladecoater [6]

Nach der Beschichtung durchläuft das gestrichene Papier eine Trocknungsstrecke (IR-Lampe, s. Bild 1), um das Wasser zu entziehen und die Schicht zu fixieren.

Massenpapiere werden bei 10 m Papierbahnbreiten mit Geschwindigkeiten von bis zu 2200 m/min gestrichen [6]. Die Maschinengeschwindigkeit betrug hier aufgrund

der kurzen Trocknungsstrecke und des hohen Wassergehaltes nur ca. 3m/min. Es wurde ein Auftragsgewicht von $24,2 \pm 1,8 \text{ g/m}^2$ und eine Strichschichtdicke von $17,2 \pm 4,5 \mu\text{m}$ erreicht.

Aus diesem beschichteten Papier und auch aus dem unbeschichteten Rohpapier wurden durch stoßüberlappendes Übereinanderkleben mit handelsüblichen Tapetenkleber 10-lagige Muster der Größe 2,5 m *2,5 m für Schirmdämpfungsmessungen hergestellt. Somit besitzt das 10 lagige beschichtete Muster insgesamt ein Strichauftragsgewicht von 242 g/m^2 und eine effektive absorbierende Schicht von $172 \mu\text{m}$.

Die HF-Charakterisierung der Muster erfolgte nach EN 501147-1, MIL-STD 285 mit Hilfe einer elektromagnetisch ausreichend dichten Abschirmkammer gemäß dem in Bild 4 dargestellten prinzipiellen Messaufbau.

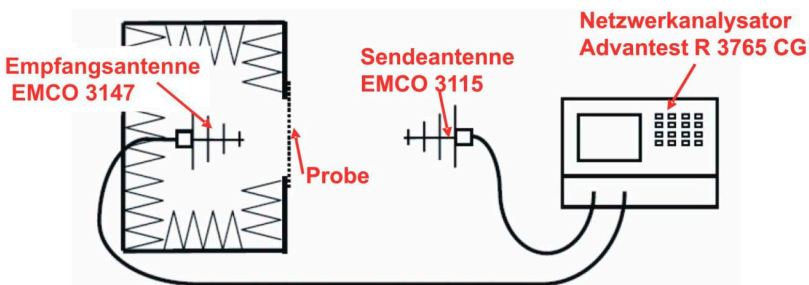


Bild 4: Prinzipieller Messbau zur Bewertung der Schirmdämpfung ausgewählter Papiermuster nach EN 50147-1, MIL-STD 285

($\leq 3,8 \text{ GHz}$ mit Netzwerkanalysator, $> 3,8 \text{ GHz}$ mit Signalgenerator und Spektralanalysator)

Die Schirmdämpfung S der Schicht ergibt sich aus der Differenz der Schirmdämpfung des beschichteten (SB) und unbeschichteten (SU) Musters bei gleichen Frequenz f gemäß

$$S(f) = S_B(f) - S_U(f), \quad (1)$$

wobei für die Schirmdämpfung S allgemein gilt

$$S = 10 \lg \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

mit P_1 - abgestrahltes Leistungsspektrum und

P_2 – empfangenes Leistungsspektrum.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Bild 5 sind die ermittelten Erwärmungskurven $\Delta\theta(t)$ verschieden synthetisierter Pulver dargestellt.

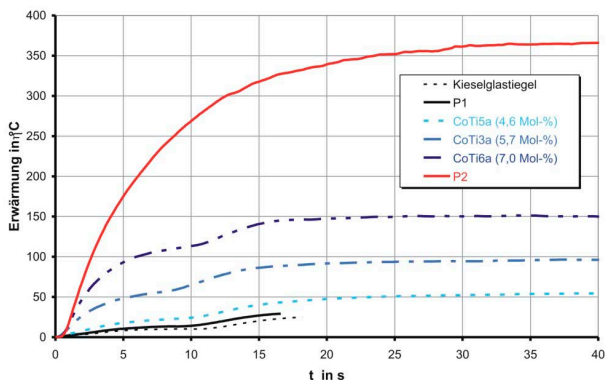


Bild 5: Erwärmungskurven verschiedener BHF-Pulverchargen (je 0,5 g) infolge des Mikrowellenfeldes bei 2,45 GHz

Das undotierte Bariumhexaferritpulver P1 erwärmt sich wie erwartet ähnlich der Kieselglastiegel kaum. Das heißt, es wird von diesen Materialien nur eine geringe Mikrowellenenergie absorbiert. Die höchste Erwärmung (bis zu 365°C) weist das Tiodotierte BHF-Pulver P2 auf. Hier beträgt die Aufheizgeschwindigkeit infolge Mikrowellenabsorption bis zu 40 K/s.

Die Erwärmungen der anderen, Co- und Ti-dotierten BHF-Pulver sind deutlich geringer, jedoch abhängig von der Dotierungshöhe.

Ursache für die mit der Art und den Anteilen der Dotierungionen veränderbare Erwärmung ist eine davon abhängige Absorption der Mikrowellenenergie. Die Dotierungsart und -höhe verändern die magnetischen Austauschwechselwirkungen in den Bariumhexaferriten [6 - 8]. Aus dem ursprünglich hartmagnetischen, undotierten Pulver P1 werden je nach Substitution der Eisenionen unterschiedlich „weichmagnetische“ Pulver, die eine geringere magnetische Anisotropie aufweisen, sodass die Spins auf die magnetische Komponente des hochfrequenten elektromagnetischen Feldes reagieren können. Die dafür notwendige Energie wird dem Feld entzogen.

Das muss sich auch auf die Schirmdämpfung des mit P2 beschichteten Papiermusters auswirken.

In Bild 6 sind die ermittelten Schirmdämpfungen S in Abhängigkeit der Frequenz f im Bereich von 1 bis 10 GHz dargestellt.

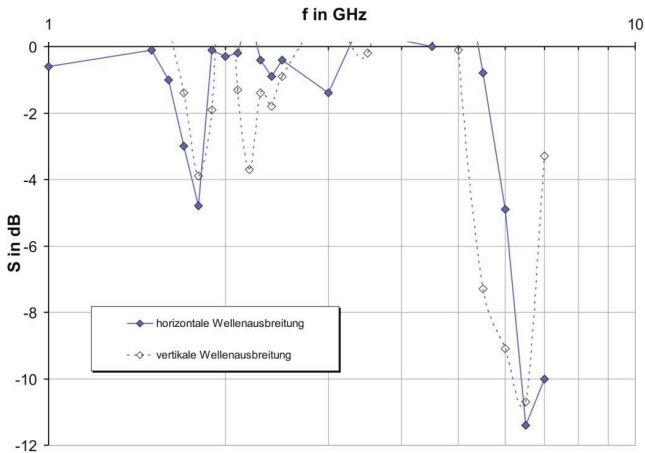


Bild 6: Schirmdämpfung S in Abhängigkeit der Frequenz f des mit P2 beschichteten, 10-lagigen Papiermusters bei horizontaler und vertikaler Wellenausbreitung

Strichauftragsgewicht der 10 Lagen: 242 g/m², Schichtdicke der 10 Lagen: 172 µm

Die Spektren $S(f)$ weisen unabhängig von der Wellenausbreitung signifikante Schirmdämpfungen von 4 bis 4,8 dB bei etwa 1,8 GHz und um 11 dB bei ca. 6,5 GHz auf. Diese Effekte, die auf die Absorption von Energie aus dem hochfrequenten elektromagnetischen Feld zurückzuführen sind, machen Anwendungen zur Reduzierung von Störpegel oder Dämpfung von Expositionen im F- und L-Band (Mobilfunk, WLAN-Technik) sowie im C- und X-Band (Satellitenkommunikation, Radar) möglich.

Der Einfluss der Wellenausbreitung entsteht vermutlich durch die Probenpräparation und durch eine Texturierung der Beschichtung beim Blade-Auftrag.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass speziell modifizierte Bariumhexaferrite Mikrowellen ausreichend absorbieren, sodass der Effekt für technische Anwendungen nutzbar ist - zum Beispiel für die Herstellung von Absorbermaterialien in Form von Beschichtungen von Papieren, die als Tapeten oder Wandbelegen appliziert werden können. Auch Beschichtungen von Leichtbauplatten sind möglich. Ebenso können die BHF-Pulver in Farben und Polymere eingebunden werden.

Mit solchen Materialien sind großflächige Auskleidungen in Gebäuden, Fahrzeugen, Wohnmobile, Flugzeugen oder Ummantelungen von Kabel/ Leitungen zur selektiven Reduktion der Expositionen von Mikrowellen auf Menschen und/ oder zur Verringerung der Störpegel von elektronischen Geräten durch Absorption realisierbar.

Natürlich ist der Absorptionseffekt selektiv. Sind breitbandige Absorptionen notwendig, können verschieden dotierte Pulver gemischt werden.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten dieser Hexaferritpulver ergeben sich aus der Pulvererwärmung infolge der MW-Absorption, d.h. wenn die Erwärmung selbst genutzt werden kann. Solche Applikationen sind:

- mikrowelleninduzierte Verklebungen (Komposite) oder
- Trocknungs-/ Aushärtungsprozesse oder
- Mikrowellen-Hyperthermie (magnetische Carriers) in der Medizin.

Für den Scale-up der Pulversynthese und die Realisierung anderer Absorptionsfrequenzen sind weitere FuE-Aufwendungen erforderlich.

Danksagung

Wesentliche Ergebnisse entstanden im Rahmen des Gemeinschaftsprojektes IGF 200 ZGB mit der PTS München. Wir danken für die Unterstützung.

Literatur

- [1] Pauli, P.; Moldan, D.: Reduzierung hochfrequenter Strahlungen – Baustoffe und Abschirmmaterialien. 2. komplett überarbeitete und erweiterte Auflage, 2003
- [2] Silny, J.: Wirkungsmechanismen gepulster Mikrowellen im Organismus. Informationsbroschüre im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 2004
- [3] Stever, H.; Kuhn, J.; Otten, Ch.; Wunder, B.; Harst, W.: Verhaltensänderung unter elektromagnetischer Exposition. Universität Landau, Arbeitsgruppe Bildungsinformatik, Pilotstudie 2005
- [4] Sicherheit in elektrischen, magnetischen und elektromagnetischen Feldern. DIN VDE 0848, August 2000
- [5] Sogimoto, S.; et al: Barium M-type Ferrite as an Electromagnetic Microwave Absorber in the GHz Range. Materials Transactions, JIM, Vol. 39, No.10, pp. 1080-1083, 1998
- [6] Halbedel, B.; Güzelarslan, M.K.: Erarbeitung eines optimierten Verfahrens zum Aufbereiten von Spezialpigment-Slurries und anschließendem Beschichten von Papier zum Zwecke elektromagnetischer Abschirmung im Hochfrequenzbereich. Schlussbericht, IGF-Vorhaben Nr. 200 ZGB, 01.02.2006 – 31.04.2008
- [7] Halbedel, B.; Kirmeier, R.: Funktionale Papiere für die Absorption von elektromagnetischen Feldern und Verfahren zu deren Herstellung. WO 2007/101646 A1
- [8] Quiroz, P.; Halbedel, B.: Synthesis and Characterization of Ti- doped Barium Hexaferrite Powders by Glass Crystallization Technique. In: Proceedings 54th International Scientific Colloquium, Session 5.3 „New concept for materials and technologies“, Ilmenau University of Technology, Verlag isle GmbH Ilmenau, 2009
- [9] Begard, M.; et al: Thermal spraying of Co,Ti-substituted Ba-hexaferrite coatings for electromagnetic wave absorption applications. Surface & Coatings Technology 203, pp. 3312 – 3319, 2009

Modulare Vorrichtung zur Thermoanalyse in magnetischen Gleichfeldern bis 5 Tesla

Ulrich Lüdtkke¹, Bernd Hamann² und Uwe Schadewald³

¹ TU Ilmenau, FG Elektrothermische Energiewandlung, Gustav-Kirchhoff-Str. 1, 98693 Ilmenau

² Ingenieurbüro GlasPartner, Humboldtstraße 16, 98693 Ilmenau

³ TU Ilmenau, FG Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, Max-Planck-Ring 12, 98693 Ilmenau

Abstract

Vorgestellt wird eine modular aufgebaute Apparatur zur Differential-Thermoanalyse (M-DTA) in homogenen magnetischen Gleichfeldern. Die Entwicklung dieser Messapparatur wurde im Rahmen der Nachwuchsforschergruppe EPM begonnen, um Kristallisationsvorgänge und Phasenumwandlungen in hocheisenoxidhaltigen Gläsern zu untersuchen.

Es wird erwartet, dass sich die M-DTA insbesondere zur Untersuchung des Magnetfeldeinflusses auf die Gefügeausbildung bei der Erstarrung von Metallschmelzen eignet, da jede Gefügestruktur eine unterschiedliche exotherme Wärmemenge freisetzt. Durch dieses Verfahren wäre es somit möglich, die sonst sehr aufwändigen Gefügeuntersuchungen einzuschränken.

Die M-DTA zeichnet sich durch folgende technische Daten aus:

- Temperaturbereich: RT bis 1400 °C
- Magnetfeld: Gleichfeld von 0 bis 5 Tesla
- einstellbare Atmosphären: Luft, O₂, N₂, CO/CO₂, Ar

Die Datenaufzeichnung, Speicherung und Auswertung erfolgt mit kommerzieller Software von Setaram S.A. Die Apparatur steht an der TU Ilmenau am FG Elektrothermische Energiewandlung. Das neuartige Messverfahren wurde 2009 zum Patent angemeldet.

Die Nutzung der M-DTA für externe Kunden ist prinzipiell als Dienstleistung möglich, wobei jedoch Forschungs- und Entwicklungsvorhaben angestrebt werden, um sowohl die Messtechnik als auch das Messverfahren weiterzuentwickeln.

Literatur

- [1] Kubo, O.; Ido, T.; Inomato, T.; Yohoyoma, H.: German Patent # DE 304 1960, Tokyo Shibaura Denki, 1980/81.
- [2] Hamann, B.; Ludwig, Y.; Ertel-Ingrisch, W.; Kraffert, C.; Lohse, U.: Experimentiereinrichtung für die Kristallisation bei hohen Temperaturen im starken magnetischen Gleichfeld, elektrowärme international, S. 104 – 106, H2/2006.
- [3] Hamann, B.; Ertel-Ingrisch, W.; et. all: Final report of the Junior Research Group EPM, Ilmenau, Jan. 2007, 101 p.

Selbststrukturierende Oberflächen von Verbundschichten bei Hochtemperaturanwendungen mit Minderung des Strömungswiderstandes und Selbstreinigungseffekt

S. Günschmann¹, J. Wilden², V. Drescher², M. Hopfeld¹, E. Remdt¹, P. Schaaf¹,
C. Borschel³, C. Ronning³

¹ TU Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik und Institut für Mikro- und Nanotechnologien, Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik - Gustav-Kirchoff-Str.5 - 98693 Ilmenau

² TU Berlin – Fachgebiet Fertigungstechnik, Pascalstraße 8-9 - 10587 Berlin

³ Friedrich - Schiller - Universität Jena- Physikalische Astronomische Fakultät- Institut für Festkörperphysik Max-Wien-Platz 1 - 07743 Jena

Abstract

Bettet man Keramiken mit negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in eine Metallmatrix mit positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten ein, so kann eine thermisch induzierte Deformation der Oberfläche stattfinden, welche das Strömungsverhalten der Oberfläche optimieren kann. Wird dieser Vorgang beim Abkühlen umgekehrt, so können durch das Entstehen von mechanischen Spannungen an der Oberfläche anhaftende Schmutzpartikel wieder abgelöst werden.

$Y_2W_3O_{12}$ ist eine bei hohen Temperaturen stabile Keramik, die einen großen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Aufgrund der starken hygroskopischen Eigenschaften von $Y_2W_3O_{12}$ sollte eine „in situ“- Synthese erfolgen, um Komplikationen beim Herstellungsprozess zu vermeiden. Um diese Synthese nachzuweisen, wurden DTA-Untersuchungen durchgeführt, welche eine solche Synthese für Pulvermischungen bestätigen konnten. Basis für diese Verbundschichten sind Pulver der Ausgangsstoffe Y_2O_3 und WO_3 , welche in die Metallmatrix (MCrAlY) eingebettet werden. Durch Ionenimplantation wird die orts- und tiefenaufgelöste Keimbildung der NEC-Keramik aktiviert. In einer anschließenden Wärmebehandlung wird das Wachstum der Keramikcluster aktiviert und es bildet sich die gewünschte dreidimensionale Verteilung der keramischen Bestandteile. Zur Herstellung der Schichten sind unterschiedliche thermische Spritzprozesse (Laserauftragschweißen und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen) verwendet worden. So konnten speziell mittels Laserauftragschweißen homogenen Schichtstrukturen hergestellt werden. Dabei sind Mischungen aus Metallpulver und den Oxiden einmal kugelmahlen und handgemischt verwendet worden. Anschließend erfolgte die Ionenimplantation mit Xe und Y und es konnte eine Strukturierung der Oberfläche erzielt werden. Später erfolgte eine Hochtemperaturaktivierung, welche die Diffusionsvorgänge anregen soll.

1 EINLEITUNG

Gerade in der heutigen Zeit sind innovative Entwicklungen Teil des Erfolges in der Industrie. Qualitätsverbesserung der einzelnen Bauteile durch neue Werkstoffe oder Weiterentwicklung derer Eigenschaften sind enorm wichtig geworden um Verschleiß- und Korrosionsschutz sowie Lebensdauer zu verbessern. In der Turbinenindustrie ist neben den genannten Zielen, auch eine Steigerung der Effizienz notwendig, um im Wettbewerb zu bestehen. Gerade bei Triebwerken oder Turbinenschaufel sind hohe Temperaturen und starke Temperaturwechsel an der Tagesordnung. Die Temperaturgrenzen sind in diesem Bereich werkstofftechnisch weitestgehend erreicht, so

dass eine andere Möglichkeit gefunden werden muss, die Effizienz solcher Systeme zu steigern. Denkbar ist dies durch Einsatz einer strukturierten Oberfläche, welche durch ihre speziell angepassten Eigenschaften den Strömungswiderstand herabsetzt, da dieser und der damit verbundene Reibverlust, die tatsächlich erreichbare Leistung wesentlich herabsetzen. Angelehnt ist die Idee an Untersuchungen der Haifischhaut von Haifischarten, welche überdurchschnittlich schnell schwimmen können [1]. Hierbei wurde eine Rippenstruktur beobachtet, die eine deutliche Reduzierung der Reibung erwirkten. Trotz dieser Erkenntnisse ist eine solche Struktur bei Turbinenschaufel noch nicht zur Anwendung gekommen. Einerseits sind solche Strukturen nur aufwendig herzustellen und andererseits sind derartige Oberflächen empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Diese lagern sich bevorzugt an den Rippen an und können so den positiven Effekt reduzieren und die Reibung dabei erhöhen [2]. Diese Tatsache erfordert einen zusätzlichen Selbstreinigungseffekt der Oberfläche, um aufwendige Reinigungen und Wartungsarbeiten zu vermeiden.

Ein vielversprechender Ansatz zur Herstellung solcher Schichten liegt in der geschickten Ausnutzung der Kombination einer Keramik mit negativem thermischem Ausdehnungskoeffizienten (NTE), eingebettet in einer Metallmatrix mit positivem thermischem Ausdehnungskoeffizienten. Beim Aufheizen führt das Schrumpfen der NTE-Keramik verbunden mit dem Ausdehnen der Metallmatrix zur Ausbildung der gewünschten Oberflächenstruktur, während beim Abkühlen der Gegeneffekt eintritt und Verunreinigungen abgesprengt werden können.

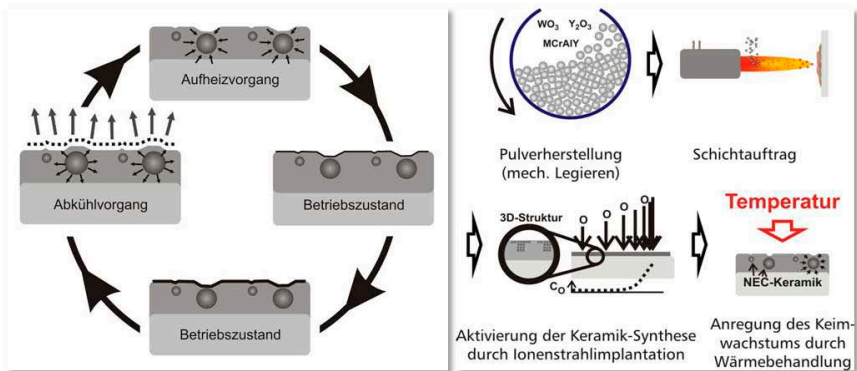


Bild 1: (links) Prinzip der strukturierten Oberfläche; (rechts) Arbeitsschritte

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Um die Synthese im Vorfeld zu bestätigen, wurden Differenzial-Thermo-Analysen (DTA) durchgeführt. Hierbei kam ein Gerät vom Typ STA 409 EP der Firma Netzsch zum Einsatz, welches es erlaubt DTA und thermogravimetrische Analyse (TGA) simultan ablaufen zu lassen [3].

Als Ausgangspulver für die Synthese dienten die Oxidpulver Yttriumoxid (Amperit 849.054) und Wolframoxid (Yellow Tungsten Oxide – carbide Grade milled) der Firma H.C. Starck GmbH, Goslar. Der Matrixwerkstoff Co₃₂Ni₂₁Cr₈Al_{0.5}Y (AMDRY 995 C) stammte von der Firma Sulzer Metco Europe GmbH, Hattersheim. Zur Herstellung der Schichten aus MCrAlY (AMDRY 995C) mit homogen verteilten Y₂W₃O₁₂-Partikeln sind 4 Schritte (Bild 1; rechts) vorgesehen. Die Oxide Y₂O₃ und WO₃ sind zuerst mit dem MCrAlY Pulver kugelmahlen worden, um eine Homogenität in Pulver zu erwirken und es mechanisch zu Legieren. Weiterhin wurde mit unterschiedlichen Oxidkonzentrationen gearbeitet, um deren Auswirkung auf die Phasensynthese zu erproben [4].

Auch handgemischte Pulvermischungen wurden untersucht, um die Unterschiede zu den mechanisch legierten Pulvermischungen genauer zu untersuchen. Der zweite Schritt bestand aus dem Auftragen des Pulvers mittels unterschiedlicher thermischer Spritzverfahren (Laserauftragschweißen, HVOF). Das Laserbeschichten wurde mit einem Hochleistungsdiodenlaser DL 030 S (Rofin-Sinar Technologies Inc., Plymouth) mit einer Ausgangsleistung von 3 kW durchgeführt. Dabei wurde mit einer Wellenlänge von 808 und 940 nm gearbeitet. Des Weiteren fanden Versuche mit einem Nd:YAG-Festkörperlaser vom Typ HL 3006 D (Trumpf GmbH & Co. KG, Ditzingen) bei einer Laserleistung von 3 kW statt. Das HVOF-Spritzen wurde mit dem HVOF-Spritzsystem K2 (GTV Verschleiss-Schutz GmbH, Luckenbach) mit einer angepassten Düse (100/14) gearbeitet.

Nach dem Beschichten erfolgte das Polieren der Oberfläche, um sie für den anschließenden Implantationsprozess vorzubereiten. Die Implantation ist unter Winkeln von 0°, 30° und 45° durchgeführt worden. Anschließend wurden die Proben bei 800°C und 1200°C ausgelagert.

3 ERGEBNISSE

Durch die DTA konnte die in situ Synthese der NTE Keramik nachgewiesen werden. Es wurde dabei sowohl kugelmahlenes als auch handgemischtes Pulver verwendet. Es wurde festgestellt, dass die Synthese bei den handgemischten Proben stärker verläuft. Durch das Hochenergiekugelmahlen konnte ein homogenes Ausgangspulver hergestellt werden. Die hochaufgelöste REM-Aufnahme in Bild 2 beweist, dass die Keramikpartikel zerkleinert werden und nach dem Prozess fein verteilt auf der Oberfläche des MCrAlY-Teilchens anhaften.

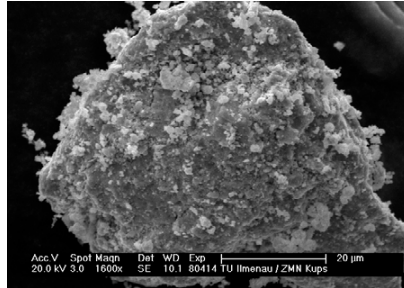


Bild 2: Kugelmahlenes Pulver, REM-Aufnahme

Bei den anschließenden Beschichtungsverfahren hat sich das Laserauftragsschweißen als gutes Verfahren zur Herstellung homogener Schichten erwiesen. Die beim thermischen Spritzen erzeugten Schichten erwiesen sich als zu inhomogen für die zu erreichende Schicht. Es konnten in beiden Schichtsystemen eingelagerte Keramikpartikel identifiziert werden. Nach der anschließenden Implantation unter verschiedenen Einfallswinkeln, war es möglich deutliche Veränderungen der Oberflächentopographie zu beobachten. Bei den kugelmahligen Proben konnten insbesondere bei einem Implantationswinkel von 30° Rippenstrukturen beobachtet werden (Bild 3; oben). Diese haben eine Länge von 15 – 20 µm und eine Breite von 2 – 3 µm.

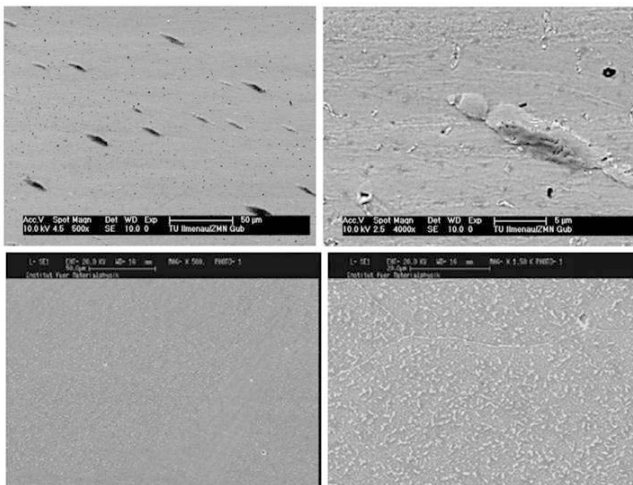


Bild 3: Rippenstruktur bei einem Einfallswinkel von 30° (oben); Struktur nach dem Anlassen (unten)

Die anschließende thermische Aktivierung von 4 h bei 1000°C führte zur Entstehung von gleichmäßigen Ausscheidungen (Bild 3; unten) über die gesamte Oberfläche. Durch die geringe Ausdehnung dieser Ausscheidungen konnte keine genaue Analy-

se durchgeführt werden. Bei parallel laufenden röntgenographischen Untersuchungen konnte jedoch kein $Y_2W_3O_3$ festgestellt werden. Bevorzugt war die Bildung der YAG-Phase zu beobachten. Bei den handgemischten Proben führte die Implantation nicht wie zu erwarten zu einer Strukturierung der Oberfläche (Bild 4; oben). Ferner konnte kein nennenswerter Effekt festgestellt werden. Nach dem Anlassen sind jedoch deutliche Unterschiede in der Ausbildung der Oberfläche zu erkennen (Bild 4; unten). Die implantierte Seite weist ein wabenförmiges Kornwachstum auf, während bei der unimplantierten Seite kaum eine Veränderung der Oberfläche zu sehen ist. Auch hier konnte bei den nachfolgenden röntgenographischen Untersuchungen kein $Y_2W_3O_{12}$ nachgewiesen werden.

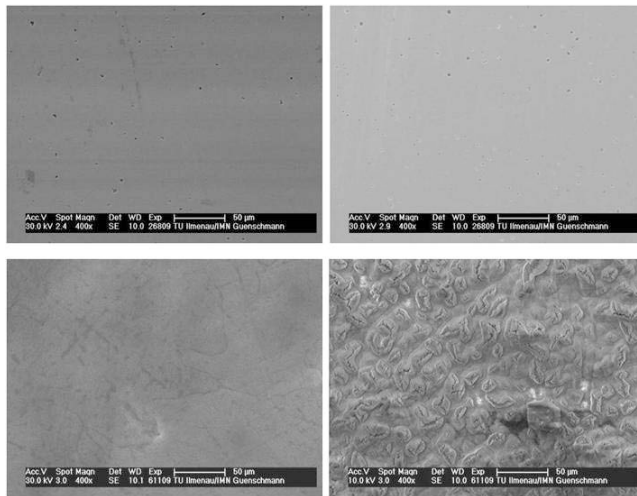


Bild 4: (oben) nach Implantation; (unten) nach dem Anlassen (rechts implantiert; links unimplantiert)

4 DISKUSSION

Mit Hilfe von werkstoffwissenschaftlichen Untersuchungen sind alle Proben genauer erforscht worden. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Keramik beim Beschichten teilweise zerstört wurde oder infolge des zu hohen Aufmischungsgrad nicht homogen in die Schicht eingebracht werden konnte. Weiter hat sich das kugelmahlene Pulver als nicht geeignet herausgestellt, da durch das nahe aneinander liegen der Keramikpartikel andere Reaktionen bevorzugt stattfanden. So entstand bei den kugelmahlene Proben vornehmlich die YAG-Phase und nicht wie gewünscht das $Y_2W_3O_{12}$. Weiterhin führten die hohen Temperaturen beim Mahlen und beim Aufbringen der Schicht zu einer Reduktion des WO_3 wodurch dieses nicht mehr für die Synthesereaktion zur Verfügung stand. Aus diesem Grund sind auch handgemischte Pulver zur Probenherstellung verwendet worden. Durch die Ionenimplantati-

on konnte bei den Proben mit kugelmahlenem Pulver eine gerichtete Strukturierung der Oberfläche erzielt werden. Dabei waren besonders bei einem Winkel von 30° gerichtete Rippenstrukturen zu erkennen. Nach dem Anlassen bei Temperaturen von 800°C konnten Ausscheidungen beobachtet werden. Die Proben, welche mit handgemischtem Pulver hergestellt wurden, wiesen nach der Implantation keine Strukturierung der Oberfläche auf. Nach dem Anlassen ist aber ein deutlicher Unterschied der Oberflächenstruktur, infolge des unterschiedlichen Kornwachstums zu erkennen. Ein strukturverändernder Einfluss durch die Implantation konnte somit nachgewiesen werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Trotz zahlreicher interessanten Effekte und Ergebnisse ist es bis jetzt noch nicht gelungen $Y_2W_3O_{12}$ in einer Metallmatrix nachzuweisen. Das mechanische Legieren des Pulvers durch Hochenergiekugelmahlen hat sich als nicht zielführend herausgestellt, sodass ein anderer Weg gefunden werden muss um das Pulver optimal an den Prozess anzupassen. Von den untersuchten Beschichtungsverfahren hat sich das Laserauftragschweißen als bestes Beschichtungsverfahren erwiesen um eine sehr gute Homogenität der Schicht zu erzielen, jedoch sind durch die hohen Temperatureinträge die Keramiken teilweise zerstört worden, sodass eine neue Beschichtungsmethode gefunden werden muss. In einem neuen Ansatz sollen Beschichtungsverfahren, wie Kaltgasspritzen, erprobt werden.

Danksagung

Diese Arbeiten werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Schwerpunktprogramm 1299 „Adaptive Werkstoffe“ gefördert (DFG Scha 632/9).

Literatur

- [1] Steuben, K. et al: Die Haie der sieben Meere; 2. Auflage; Paul Parey Verlag; Hamburg; 1989.
- [2] Lazos, B.S.: Effects of Contamination on Riblet Performance; Journal of Aircraft; Volume 26; Issue 7; Page 684-686; 1989
- [3] Hopfeld M.: Untersuchungen zu adaptiven Oberflächen mit NTE-Keramik für Hochtemperaturanwendungen; Diplomarbeit, Fakultät für Maschinenbau; TU Ilmenau 2009
- [4] Schikora H.: Hochtemperatur-Funktionalisierung von adaptiven Oberflächen- Mikrostrukturen Haifischhaut und Selbstreinigung; II. Physikalisches Institut; Georg-August-Universität Göttingen 2008
- [5] J. Wilden, S. Jahn, V. E. Drescher, P. Schaaf: Drag Reduction and Self-Cleaning of Thermal Sprayed Surfaces by the Combination of Materials with Positive and Negative Thermal Expansion Coefficients. Proc. the International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC 2009); May 4-7, Las Vegas, USA, ASM International, Materials Park, 2009, pp. 1112-1116

Einsatzmöglichkeiten von Quarzglas für spritzgusstechnische Anwendungen

K. Hecht¹, J. Bliedtner¹, M. Rost¹, H. Müller², T. Schmidt², C. Steinbauer²

¹ Fachhochschule Jena – Fachbereich SciTec, Carl-Zeiss-Promenade. 2, 07745 Jena

² ifw – Günter-Köhler-Inst. für Fügetechnik & Werkstoffprüfung gGmbH, O.-Schott-Str. 13, 07745 Jena

Abstract

Der Anspruch des Forschungsvorhabens besteht darin, die klassischen Formmaterialien im Werkzeug- und Formenbau durch Quarzglas teilweise oder vollständig für bestimmte Einsatzbereiche zu ersetzen. Der Werkstoff Quarzglas besitzt aufgrund seiner besonderen Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungsfeldern ein großes Einsatzpotenzial. Die Standzeit von traditionellen Werkzeugen und Formen aus metallischen Werkstoffen ist durch deren Verschleiß und Korrosionsneigung eingeschränkt. Wird die Oberfläche von Formelementen durch Abriebserscheinungen angegriffen, so reagiert sie wesentlich schneller mit den eingesetzten Formmassen. Diese haften dann stärker an, wodurch sich die gegossenen Kunststoffteile schlechter entformen lassen. Deshalb ist eine periodische Nachpolitur bzw. Nachbearbeitung oder teilweise der vorzeitige, kostenintensive Ersatz der Werkzeuge oder Werkzeugformeinsätze erforderlich.

Die werkstofftechnischen Vorzüge des Quarzglases erfordern jedoch anspruchsvolle Bearbeitungstechnologien. Zunächst werden in unterschiedlichen Schleifverfahren Oberflächen und Geometrien auf Quarzglasproben erzeugt. Anschließend erfolgt die Laserpolitur. Im Vorhaben wird ein Verfahren zum spannungsminimierten Laserstrahlpolieren entwickelt, wodurch Quarzglasoberflächen Eigenschaften erhalten, die für spritzgusstechnische Anwendungen Vorteile bieten. Die Politur erfolgt mit einem schnell scannenden CO₂-Laserstrahl, welcher auf Grund seiner Strahleigenschaften hierfür sehr gut geeignet ist. Die Absorption der IR-Laserstrahlung liegt im Quarzglas bei nahezu 100%, womit eine wirksame Bearbeitung des Werkstoffs möglich wird. Der Polierprozess ist ein abtragsarmes Verfahren, bei dem durch den Wärmeeintrag des Laserstrahls die Glasoberfläche aufgeschmolzen wird. Die Oberflächenspannung der sich ausbildenden Schmelzschicht und die abnehmende Viskosität des Glases, führen dazu, dass vorhandene Profilschichten eingeebnet und Profiltäler gefüllt werden. Im vorgestellten Verfahren erfordert dies eine parameterorientierte Untersuchung, um den Materialabtrag zu minimieren. Die Laserstrahlpolitur ist ein berührungsloses Verfahren mit einer eng begrenzten Wechselwirkungszone, so ist es beispielsweise möglich Mikro- und Freiformgeometrien zu polieren.

Als problematisch bei der Laserstrahlpolitur von Quarzglas erweist sich bisher die auf der Oberfläche entstehende Temperaturverteilung. Durch den räumlich stark begrenzten Eintrag der Laserenergie wird das Bauteil ungleichmäßig erwärmt, woraus unerwünschte Spannungen resultieren. Diese Spannungen können im Extremfall schon bei der Herstellung / Bearbeitung der Glas-teile zu Defekten oder deren vollständiger Zerstörung führen. Spätestens bei der Anwendung der Quarzglaskörper im Spritzgussprozess würden spannungsbelastete Formen den hohen Arbeitsdrücken und -temperaturen nicht mehr standhalten. Die Temperatur muss während des Polierens konstant gehalten werden und wird mittels Pyrometer detektiert. Ein Anspruch des Forschungsvorhabens ist die Herstellung von spannungsminimierten Quarzglasbauteilen.

Im Anschluss an die Politur erfolgt die Analyse der Quarzglasoberflächen mittels verschiedener Verfahren wie z.B. Tastschnitt, AFM und REM. Die daraus gewonnenen Ergebnisse werden zur Prozessoptimierung genutzt.

1 EINLEITUNG

Um Quarzglaseinsätze in Spritzgusswerkzeugen zu integrieren, müssen Prozessschritte zur Strukturierung und nachfolgend zur Politur der Oberflächen ermittelt werden. In ersten Versuchen werden ebene Flächen auf Proben der Größen [25x25x4...6] mm³ und [50x50x6] mm³ durch verschiedene Schleifverfahren erzeugt und anschließend mittels Laserstrahlung poliert. Später werden mit Hilfe des Formprofilenschleifens auch einfache Geometrien in Quarzglas gefertigt, deren Oberflächen ebenfalls unter Anwendung des dann bereits optimierten Polierverfahrens geglättet werden. Die Versuche und Untersuchungen zum Laserstrahlpolieren wurden an einer 1,5kW CO₂- Laseranlage, deren Konzept in Bild 1 zu sehen ist, durchgeführt. Der durch den Laser erzeugte Strahl wird über mehrere Spiegel zum Scannersystem geführt und mit dessen Hilfe über die Quarzglasoberfläche bewegt. Dieser Strahlführung kommt bei der Laserstrahlpolitur eine wichtige Rolle zu. Ziel ist es, in den Untersuchungen die Polierbewegung zu ermitteln, die optimale Oberflächenwerte und die geringsten Materialspannungen erzeugt. In den experimentellen Untersuchungen wird auch überprüft, ob eine zeitliche Aufteilung des Strahles in einen Haupt- und einen Nachwärmstrahl prozessfördernd ist.

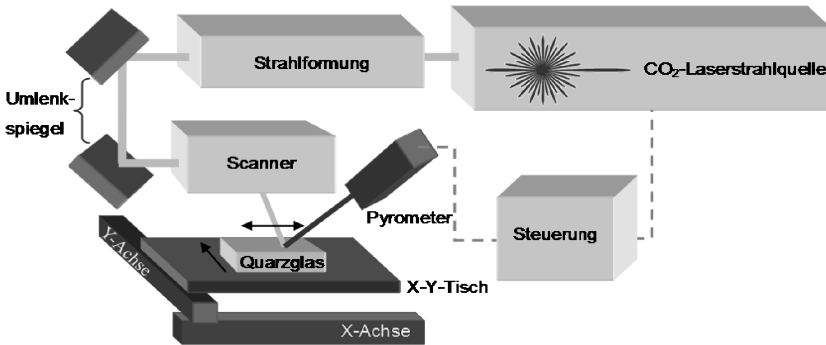


Bild 1: Prinzipskizze des Anlagenkonzeptes zum Laserstrahlpolieren

Eine entscheidende Prozessgröße für die Beeinflussung des Polierergebnisses ist die Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche, welche konstant gehalten werden sollte, um ein homogenes Polierergebnis über die gesamte Oberfläche zu erreichen. Ihre Detektierung und die Anpassung der Polier- und Nachwärmtemperatur sind entscheidend für die Prozessführung. Damit wird die Temperaturmessung zu einer wichtigen Teilaufgabe der Untersuchungen. Um ein konstantes Temperaturfeld während der Politur zu schaffen, kann z.B. die Vorschubbewegung über die zu polierende Oberfläche angepasst werden.

Das verwendete Quarzglas hat eine Erweichungstemperatur von 1730°C [1] (Softening Point; $\eta = 10^{6,6}$ Pa·s) und besitzt eine Verdampfungstemperatur von 2230°C [2]. Um Temperaturen in diesem Bereich auf der Oberfläche zu detektieren,

bietet sich das berührungslose Messverfahren mittels Strahlungspyrometer an. Für eine solche Messung wurde ein Konzept entwickelt, bei dem die exakte Positionierung und das schwingungsfreie Mitführen des Pyrometers gewährleistet werden kann. Die Anwendung von Temperaturregelkonzepten für den Laserstrahlpolierprozess ist bislang aus der Literatur nicht bekannt. Für verschieden große Glasproben wurden umfangreiche Versuche durchgeführt, um ideale Parameter für die Laserbearbeitung zu finden, durch die die gewünschte Endrauheit / Qualität der Oberfläche erreicht wird.

Die Optimierung des Laserpolierprozesses erfolgte auch anhand der Oberflächen- und Bauteilbewertung. Es erweist sich als äußerst schwierig, die durch die Politur auf der Oberfläche hervorgerufenen Erscheinungen aussagekräftig zu analysieren. In den Untersuchungen konnten folglich die verschiedenen Oberflächenanalyseverfahren Atomkraftmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Tastschnittverfahren angewendet werden. Ziel ist es die Ergebnisse der einzelnen Verfahren, soweit möglich, zu vergleichen und eine optimale Methodenauswahl und -abfolge zur Quarzglasoberflächenanalyse zu finden.

2 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE

Die Vorbearbeitung der Quarzglasbauteile zur Politur erfolgt mittels unterschiedlicher Schleifverfahren. In den Untersuchungen wurden zunächst, durch Umfangsplanschleifen, Formschleifen (mit Ringwerkzeug) und Formprofilschleifen sowie durch Läppen mit verschiedenen Läppmittelkörnungen, Oberflächen mit definierten Rauheiten und Welligkeiten erzeugt. Diese Werte werden im Tastschnittverfahren gemessen und dienen so auch zur Bestimmung der idealen Ausgangsbedingungen. Bild 2 zeigt Ra-Werte die nach der jeweiligen, gesondert durchgeführten, Prozessoptimierung erreicht werden. Es ist dabei zu beachten, dass durch gezielte Optimierung der Bearbeitungsparameter (mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung) mit gleichen Körnungen unterschiedliche Rauheiten möglich sind. Besonders deutlich wird das beim Vergleich vom Umfangsplan- oder Formprofilschleifen mit dem Läppverfahren.

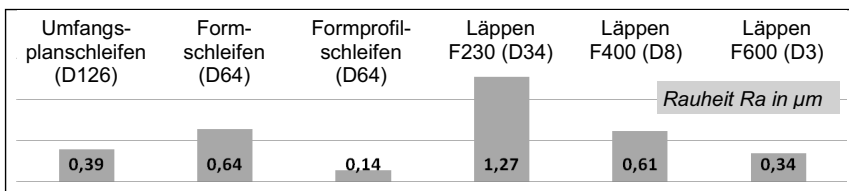


Bild 2: Übersicht der Ergebnisse der Vorbearbeitung durch Schleifen und Läppen

Die vorbereiteten Quarzglasflächen werden im nächsten Schritt der Untersuchungen mittels Laserstrahlung poliert. Wie im Abstract und in der Einleitung beschrieben, ist das Laserstrahlpolieren ein abtragarmes Verfahren, wobei der Materialabtrag

durch spezielle Untersuchungen minimiert wird. In den Experimenten werden außerdem die Prozessparameter Laserleistung, Laserstrahlgeschwindigkeit, Vorschub, Fokusbereich sowie Bauteilgröße, Ausgangsrauheit und Temperaturentwicklung als Einzelgrößen und zum Teil in Kombination untersucht. Zum Verständnis der Parameter muss an dieser Stelle erklärt werden, dass der Scanner eine Pendelbewegung in x-Richtung ausführt (siehe Bild 1), die der Strahlgeschwindigkeit entspricht und so schnell ist, dass eine „Polierlinie“ entsteht. Diese Linie wird durch den Vorschub der y-Achse der Laseranlage über die zu polierende Oberfläche geführt.

Um eine gleichmäßig polierte Oberfläche zu erreichen, wird mit einem defokussierten Laserstrahl gearbeitet. Der Fokusbereich hat einen deutlichen Einfluss auf das Polierergebnis und muss deshalb zu Beginn der Untersuchungen ermittelt werden. Nachdem dieser Durchmesser so festgelegt wurde, dass er zusammen mit dem Zeilenabstand der „Polierlinien“ eine Überlappung $> 99\%$ erreicht, wird er in den weiteren Untersuchungen zunächst nicht mehr verändert.

Es zeigt sich, dass durch die Variation der Strahlgeschwindigkeit als Einzelgröße die Oberflächenqualität nicht gut beeinflusst werden kann. Ist die Geschwindigkeit sehr gering, nimmt die Poliertemperatur deutlich zu, es kommt zu Materialabtrag und damit zu schlechten Oberflächenrauheiten. Bei sehr hohen Geschwindigkeiten, von über 1000 mm/s, nimmt die Rauheit der geglätteten Probenoberflächen durch zu geringe Poliertemperaturen ebenfalls zu. Das heißt, nur eine bestimmte Strahlgeschwindigkeit führt zu guten Oberflächen. Die Laserleistung hat einen ebenso großen Einfluss auf das Polierergebnis, wie z.B. der Fokusbereich. Ist die Leistung zu gering, steigt die Temperatur nicht höher als 1800°C und es erfolgt wenig oder gar keine Glättung. Durch höhere Leistungswerte kann ein Temperaturbereich von $1800\text{...}2100^{\circ}\text{C}$ und damit eine sehr gute Politur erreicht werden. Wird die Leistung dann weiter erhöht, kommt es bei Temperaturen ab 2200°C zu deutlichem Materialabtrag durch Sublimation und die Oberflächenqualität verschlechtert sich. In den Untersuchungen der Einzelgrößen Strahlgeschwindigkeit und Laserleistung wurden Ra-Werte im Bereich von $5\text{...}10\text{ nm}$ erreicht. Die Optimierung des Vorschubs erfolgt zunächst in der Art, dass der Vorschub im Verlauf der Politur der Temperaturentwicklung angepasst wird. Das heißt, dass am Probenanfang ein sehr langsamer Vorschub gewählt wird, damit die Probe aufgewärmt wird und die Politur sofort beginnt. Im weiteren Verlauf bleibt der Vorschub über die Probenoberfläche konstant um dann am Probenende soweit erhöht zu werden, dass ein Überhitzen des Bauteils vermieden werden kann. Auf diese Weise wird eine sehr gleichmäßige Temperatur auf der gesamten Oberfläche erreicht. Jedoch ist dieses Verfahren sehr aufwendig, da mit jeder neuen Bauteilgröße ein neues Vorschubkonzept entwickelt werden muss. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wird mit einem optimierten aber konstantem Vorschub gearbeitet, da auch damit sehr gute Polierergebnisse erreicht werden können. Eine konstante Poliertemperatur kann auch durch die Steuerung der Leistung anhand der Temperatur erreicht werden, erste Untersuchungen dazu sind bereits erfolgt.

Da die Variation einzelner Parameter sehr zeitaufwendig ist und zeigt, dass bestimmte Parameter vor allem in Kombination untersucht werden müssen, folgten weitere Untersuchungen. In diesen wird der Fokusbereich konstant gehalten aber Strahlgeschwindigkeit, Laserleistung und Vorschub werden so aufeinander abgestimmt, dass immer der gleiche Energieeintrag in die Quarzglasoberfläche erfolgt.

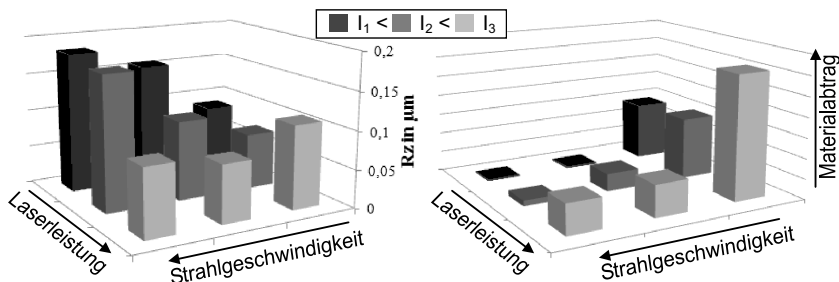


Bild 3: Rauheitsänderung und Materialabtrag bei konstantem Energieeintrag $E = 550 \text{ J/mm}^2$

Im linken Diagramm in Bild 3 ist die Entwicklung der Oberflächenqualität (Rz) und im rechten der zugehörige Materialabtrag zu sehen. Betrachtet man die Rauheit, so fällt diese erwartungsgemäß mit steigender Intensität (I). Allerdings hat die steigende Intensität auch einen höheren Materialabtrag zur Folge, der im Extremfall zu einer Verschlechterung der Oberfläche führt. Folglich muss eine Parameterkombination gewählt werden, die bei minimalem Materialabtrag zu maximaler Oberflächenqualität (also minimaler Rauheit) führt.

Durch diese zweite Reihe von Untersuchungen können reproduzierbar Rauheiten von $R_a = 4 \text{ nm}$ und ein Materialabtrag von nur noch 0,04% erreicht werden. Die Welligkeit der so geglätteten Proben reduziert sich von $W_z = 490 \text{ nm}$ auf 28 nm .

Wie bereits beschrieben erfolgt die gesamte Prozessoptimierung auch anhand von Oberflächenuntersuchungen. Auf diese soll nun näher eingegangen werden. Das einfachste, schnellste und in den Untersuchungen am meisten genutzte Verfahren ist die Bestimmung der Oberflächenrauheit und -welligkeit mittels Tastschnittmessgerät. Damit können z.B. R_a -Werte bis 10 nm sicher bestimmt werden. Es wird ein Gerät der Firma Taylor Hobson verwendet und eine Diamanttafnadel mit einem Spitzenradius von $3 \mu\text{m}$. Durch diese Messungen konnte nicht nur die Oberfläche charakterisiert, sondern auch ein unerwünschter Nebeneffekt der Politur aufgedeckt werden. Es hat sich gezeigt, dass die Laserpolitur zu einer Durchbiegung der Proben führt, die von der Materialdicke abhängt. Mit steigender Materialstärke nimmt die Durchbiegung erwartungsgemäß ab. Es konnte bis zum jetzigen Stand der Untersuchung jedoch noch nicht eindeutig ermittelt werden, durch welche Optimierungsstrategie diese Durchbiegungen verhindert werden können. Für die Anwendung des Quarzglas in Spritzgusswerkzeugen müssen hier noch detailliertere Untersuchungen erfolgen.

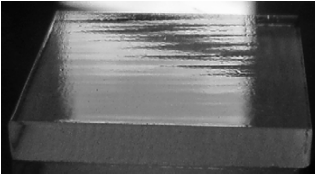


Bild 1 Struktur nach dem Laserstrahlpolieren (nicht optimiert)

Durch den Laserpolierprozess wird auf den Oberflächen eine spezielle Struktur erzeugt, die in Bild 4 zu sehen ist. Diese Struktur – obwohl mit bloßem Auge sichtbar – zu charakterisieren ist schwierig. In Aufnahmen mit dem REM kann sie nur unter einem starken Kippwinkel sichtbar gemacht werden, woraus ersichtlich wird, dass sie eine sehr geringe Höhe aufweist. Die AFM-Messungen zeigen,

dass die Differenz zwischen Erhebung und Tal dieser Struktur nur etwa 10 nm beträgt. Außerdem bestätigen die Messungen, dass durch die beschriebene Prozessoptimierung Parameter für das Laserstrahlpolieren ermittelt wurden, mit denen Rauheiten von $R_a = 0,3$ nm erreichbar sind. Unter dem REM wurden teilweise auch Mikroabplatzungen und –verunreinigungen gefunden. Durch EDX-Analysen konnten Spuren verschiedener Elemente gefunden werden, die beim Aufschmelzen der Quarzoberfläche neue Glasgemische bilden, welche aufgrund völlig anderer Abkühlraten und damit entstehenden Spannungen, aus der erkaltenden Oberfläche ausplatzen. Deshalb sind für zukünftige Anwendungen Maßnahmen notwendig, die die Oberflächen vor Fremdpartikeln schützen.

3 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Untersuchungen zur Laserstrahlpolitur von vorgearbeiteten planen Quarzglasoberflächen ($R_a \approx 300$ nm) zeigen, dass mit den optimierten Parametern innerhalb von relativ kurzen Prozesszeiten polierte Oberflächen mit Rauheitswerten von $R_a < 5$ nm erreichbar sind.

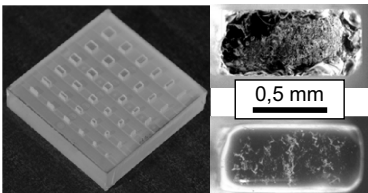


Bild 5: links – Raster
rechts – Quader vor / nach Politur

In bereits begonnenen Versuchen werden auch einfache Geometrien (siehe Bild 5) auf Quarzglaskörpern der Größe $[40 \times 40 \times 10]$ mm³ durch Formprofil schleifen erzeugt und mittels Laserstrahlung poliert. Der Einsatz ähnlicher Quarzglaselemente in Spritzgussformen steht kurz bevor, wobei hierfür noch wichtige Untersuchungen zur Platzierung und Halterung der Elemente im Werkzeug entwickelt werden

müssen. Es haben bereits erste orientierende Spritzgussversuche stattgefunden, die gut entwicklungsfähig sind und anhand von Simulationen optimiert werden konnten.

Literatur

- [1] www.sico.at/assets/files/Datenblatt%20Sico%20Deutsch.pdf, Datenblatt für synthetisches und natürliches Quarzglas (Silux), Firma Sico, Februar 2010
- [2] D. Ebbing, S. Gammon: General Chemistry, Houghton Mifflin Company, Boston, 2007, S.425

Structural Characterization of Metal-Ceramic Coatings by Electron Microscopy

Th. Kups¹, A. Knotz², H. Kern², E. Remdt¹ and L. Spieß¹

¹ Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik, FG Werkstoffe der Elektrotechnik, Postfach 100565, 98684 Ilmenau, Germany

² Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik, FG Metallische Werkstoffe und Verbundwerkstoffe, Postfach 100565, 98684 Ilmenau, Germany

Abstract

The influence of the formation process and used materials of metal-ceramic coatings on the structural properties of the deposited layers were investigated and optimized to increase the mechanical properties. The deposition of metal-ceramic-layers occurred by a combination of electrophoretic and galvanic deposition with Siloxane as bonding compound. Nickel and Copper respectively were applied as metal component to fill the porous ceramic structure of Silicon Carbide (SiC) and Silicon Nitride (Si₃N₄) to increase the strength of the layers. A pre-Nickel or pre-Copper plating of the steel substrate was used to increase the layer adhesion. The layer characterization was made by scanning und transmission electron microscopy.

1 INTRODUCTION

In a wide range of technology applications heat and wear resistant and noncorrosive materials are needed. Their properties can increase e.g. the degree of efficiency of a jet engine with an increase of exhaust gas temperature at which the turbine blade should resist. Therefore it is tried to combine the advantageous properties of metals like stability and robustness with properties given by ceramics like heat resistance. There is still a need for coated metallic devices for corrosion and wear protection as well for high temperature application. These coatings often not resist extreme loads. They should have a high corrosion and wear resistance and especially a good adhesion at the metallic substrate, an excellent resistance against changes of temperature and a big failure tolerance at mechanical loads.

Alternative to pure ceramic coatings the synthesis of metal-ceramic coatings was chosen where the favourable characteristics of metals, e.g. ductility can be combined with the useful properties of ceramics as hardness and wear resistance. At the galvanic dispersion deposition smaller particles are dispersed and deposited together with metal. [1, 2]. Dispersion layers formed by using nanoscaled powders are expected to show a significant increase of hardness, wear resistance and maximum working temperature [3, 4].

Another possibility to synthesize metal-ceramic compound coatings is the co-deposition of metal and ceramic particles or metal coated ceramic particles by electrophoreses [5, 6]. Because of the following sinter process the ceramic particles are

included into the metal matrix. Current research is focussed on a combination of electrophoretical and galvanic coating technology which is indicated by the use of electrophoretical and galvanic coating where thermal intermediate steps are possible and also necessary [7 - 10]. These coatings show big adhesion problems which are not adequate solved. Therefore we used here to increase coating adhesion the additional deposition of a metal intermediate layer (pre-Nickel and pre-Copper plating) on metal substrate X6Cr17. The application of metal-ceramic compound coatings is of technical interest for many different domains. By the use of electrophoretical and galvanic techniques it was successfully achieved to synthesize coatings at stainless steel substrate which perfectly combine the properties of metals and ceramics [11, 12]. To identify the influence of sinter temperature on the formation of particle-siloxane bonding two sinter temperature 600°C and 750°C were compared. Silicon Carbide (SiC) and Silicon Nitride (Si₃N₄) were chosen as ceramic components. To bond the ceramic particles to an open porous layer commercial Siloxane was used. The structural investigations of the interfaces between metal, Siloxane and ceramic were performed with a Scanning electron microscope ESEM FEI XL30 and a non-corrected transmission electron microscope FEI Tecnai 20 S-Twin (LaB₆-cathode).

2 RESULTS

The interface between Siloxane and the ceramic particles could be proved more considerably in the following since Siloxane put around the individual particles and a clear amorphous edge was therefore formed in the range of 5-10 nm. The figures 1 and 2 show a clear agglomeration inclination of the SiC and Si₃N₄ particles at sinter temperature of 600°C. Because of the small size of the Silicon Nitride particle (< 1 µm), figure 1, in comparison with the more micrometers big SiC particle, figure 2, the Si₃N₄ particles produce a more compact but nevertheless porous structure [11].

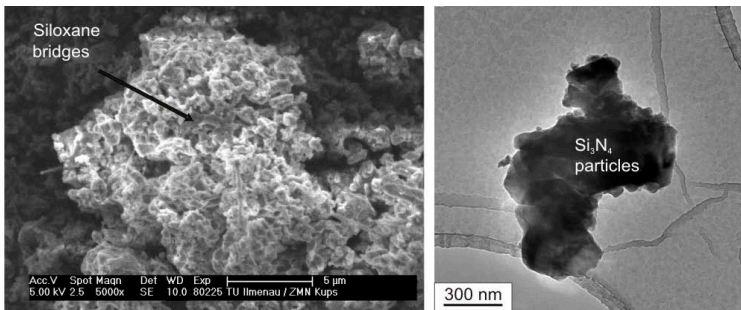


Figure 1 SEM (left) and bright field TEM image (right) of Si₃N₄ particles after deposition (600°C). The strong agglomeration of the particles is visible as well as the formation of Siloxane bondings and bridges between the ceramic particles



Figure 2 SEM Images of SiC particles after deposition (600°C). A smaller agglomeration because of the particle size and the Siloxane bonding bridges can be obtained.

It is recognizable by the SEM images that siloxane forms straps and bridges between the Si_3N_4 and SiC particles and therefore consolidate and stabilize the structural considerably. The first references to traceable connections of the Siloxane-particle connection can be clarified by high-resolution TEM (HRTEM) imaging, figure 3 [11, 12].

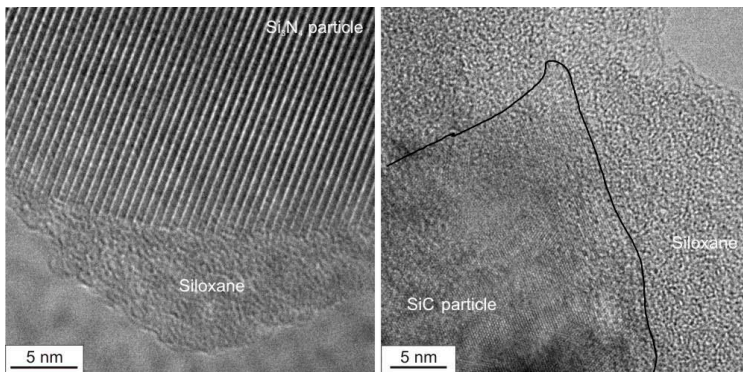


Figure 3 HRTEM images of the bonding of Siloxane on Si_3N_4 (left) and SiC (right) particles. The black curve marks the edges of the SiC-particle.

Both kinds of particles show clearly the seamless accretions of particles with Siloxane and therefore the increased strength of the adhesion between the particles. A detailed analysis of the boundary surface at an atomic level was avoided by the amorphous structure of Siloxane.

Furthermore SEM investigation of samples which has been treated with different temperatures that the particle-Siloxane connection after a temperature treatment of 600°C was more strongly than at samples treated at higher temperatures. SEM images of SiC particles with Siloxane after heat treatment at 600°C and 750°C are presented in figure 4. They show that the Siloxane is destabilizing at higher temperatures and therefore the bonding effect becomes weaker [11, 12].

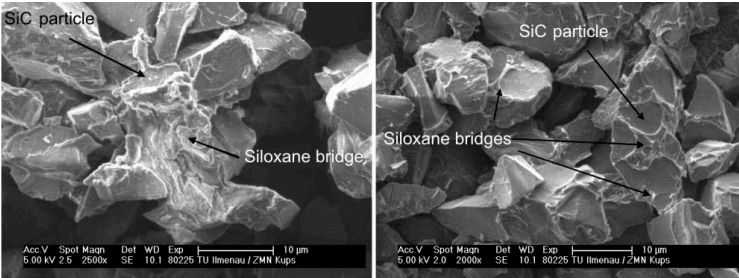


Figure 4 SEM images of the Siloxane bondings between SiC particles sintered at 600°C (left) and 750°C (right). A strong decrease on the bonding size and strength to higher sinter temperatures can be obtained

In the SEM images of samples with pre-Nickel plating before the electrophoretical deposition has occurred, no such extra layer can be recognized below the ceramic particles. But this pre-Nickel plating leads to an increase of adhesive strength of the ceramic layer on the substrate. SEM images of figure 5 show the adhesive strength is additionally increased by a higher sintering temperature.

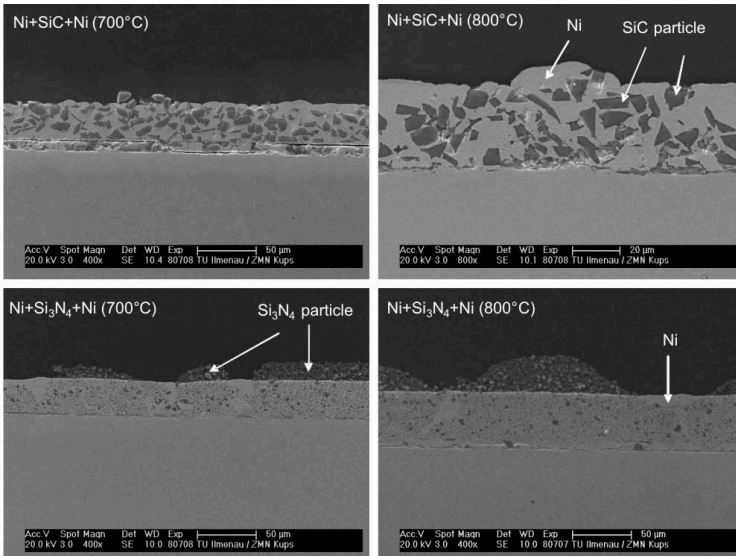


Figure 5 SEM images of Nickel plated layers of both ceramic particles once with and without pre-Nickel plating and different sinter temperatures; SiC particles (upper part), Si₃N₄ particles (lower part); sintering at higher temperature (right part); lower temperature (left part); (Ni+SiC+Ni: pre Nickel-plating + SiC particle deposition with Siloxane + pore filling with Nickel)

Because of the size of the particles in the SiC layers these are distributed very irregularly in the layer while the Si₃N₄ particles are distributed more evenly. In addition is recognizable that at the Si₃N₄ samples the Nickel plating was not finished up to the

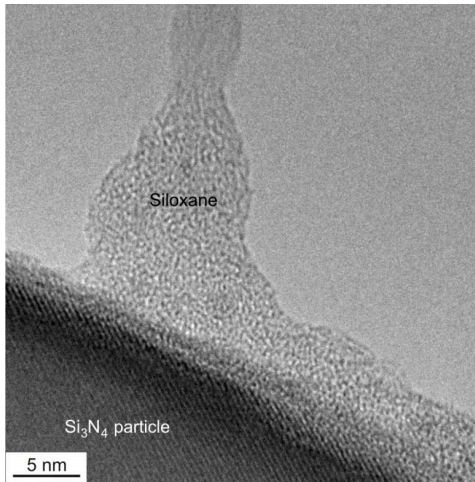


Figure 6 HRTEM image of the seamless connection of Siloxane and Silicon Nitride particle.

complete covering of the layer. Si₃N₄ islands above the Nickel-plated layer were still visible. The TEM images of a Copper plated Si₃N₄ layer shows the clear accretions of Siloxane to the particle, see figure 6. From the TEM images the take off and lost of the metallic compound (Nickel or Copper) because of the necessary preparation of the layers for the microscopy in transmission can be obtained. The adhesive strength of the Siloxane at the ceramic particles is larger than the adhesive strength in the interplay of Nickel or Copper with Siloxane [2].

3 SUMMARY

Metal-ceramic coatings (Nickel- and Copper-Silicon Carbide and -Silicon Nitride) with a high ceramic content were successfully prepared by using a combination of electrophoretic and galvanic deposition with Siloxane as bonding compound. Nevertheless a pre-Nickel plating of the steel substrate X6Cr17 was necessary to increase coating adhesion. The annealing of the electrophoretic deposited layers was performed at 600°C and 750°C. In the result open porous layer structures with high internal strength were formed.

The investigation of the layer morphology shows strong dependency of the bonding size of Siloxane and ceramic compound on the process and sinter parameters and additionally on the size variations between the ceramic particles differences in the mixture of ceramic particle and Siloxane. The addition of Siloxane on the surface of the ceramic particles was observed. Layers which consist of Silicon Nitride as ceramic component were more suitable for structural investigations because of the better adhesion of the layers as seen in SEM images in comparison to Silicon Carbide.

Acknowledgements

The work was financially supported by the German Research Foundation (DFG) within the projects "Herstellung und komplexe Charakterisierung von Metall-Keramik-Verbundschichten" (project no. KE 359/7-1 and KE 359/8-1).

Literature

- [1] W. Burghardt, Über galvanisch und chemisch-reduktiv abgeschiedene Schichten für funktionelle Anwendungen. *Galvanotechnik* **85** (1994), 406
- [2] C. Karayianni, and P. Vassiliou, A study on the reflectance of composite nickel electrodeposits. *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 398-390
- [3] Th. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage Correlation between structure and corrosion behaviour of nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes. *Surface and Coatings Technology* **201** (2006) 3510-3517.
- [4] S. Steinhäuser, B. Wielage, A. Zschunke, C. Jakob, F. Erler, R. Nutsch Galvanische Verbundwerkstoffe - Ni-Dispersionsschichten mit nanoskaligen Partikeln. *Galvanotechnik*, **92** (2001), 78-84
- [5] S. Put, J. Vleugels, O. Van der Biest Functionally graded WC-Co materials produced by electro-phoretic deposition. *Scripta Materialica*, **45** (2001), 1139-1145.
- [6] S. Zhao, S. Chen, S. Wang; Z. Quan Composite Au/TiO₂ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Assembly by Using Potentiostatic Technique. *J Colloid Interface Sci.* **221** (2000) 161-165.
- [7] Z. Wang, J. Shemilt, P. Xiao Novel fabrication technique for the production of ceramic/ceramic and metal/ceramic composite coatings. *Scripta Materialia* **42** (2000) 653-659.
- [8] N.K. Shrestha, K. Sakurada, M. Masuko, T. Saji Composite coatings of nickel and ceramic particles prepared in two steps. *Surface and coatings technology* **140** (2001) 175-181.
- [9] H.G. Krüger, A. Knote, U. Schindler, H. Kern, A.R. Boccaccini Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods. *J. Mat. Sci.* **39**, (2004) 839– 844.
- [10] H. Kern, H. G. Krüger; U. Schindler, A. Knote Method for the coating of electrically conducting support materials. European patent WO03025258 (A1), 2003.
- [11] A. Knote, H. G. Krüger, S. Selve, Th. Kups, H. Kern and L. Spiess, Metal-ceramic composite layers on stainless steel through the combination of electrophoretic deposition and galvanic processes, *J. Mater. Sci* **42** (2007), 4545
- [12] Th. Kups, A. Knote and L. Spieß, SEM and TEM investigation of electrophoretically deposited Si₃N₄ and SiC particles in Siloxane on steel substrate, EMC 2008, Vol. 2 Materials Science; Richter S., Schwedt A. Eds. Springer Berlin Heidelberg (2008) 695-696

Erhöhung der Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit passivierter Trommelware durch Hartstoffpartikeleinbau

M. Wilke¹, U. Schmidt², M. Lerp², F. Schlütter³, H. Romanus², E. Remdt²,
G. Teichert¹

¹MFPA Weimar – Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften an der TU Ilmenau, Gustav-Kirchhoff-Str.5, 98693 Ilmenau

²TU Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik, Gustav-Kirchhoff-Str.5, 98693 Ilmenau

³Schlütter Oberflächentechnik GmbH, Am Köhlersgehäu 13, 98544 Zella-Mehlis

Abstract

Die weltweit immer strenger werdenden Umweltverordnungen sowie Qualitätsanforderungen führten in den letzten Jahren bei vielen Oberflächen-Schutzsystemen zu Umstellungen. Im Bereich der Automobilindustrie, die eine der wichtigsten Kundengruppen der Oberflächentechnik darstellt, wurde 2007 im Rahmen der EU-Altautoverordnung der Einsatz von hexavalentem Chrom in allen Fahrzeugbauteilen verboten. Somit ist die Anwendung der über die Jahre entwickelten und durch sehr gute Korrosionsschutzeigenschaften gekennzeichneten Chrom(VI)-haltigen Gelb-, Schwarz- sowie Olivchromatierungen für Zink- und Zinklegierungsschichten, die das mengenmäßig größte Metallisierungsverfahren in der Galvanotechnik darstellen, stark eingeschränkt. Aufgrund des Cr(VI)-Verbotes werden heute neben Blaupassivierungen vor allem Dickschichtpassivierungen eingesetzt. Ohne den für Cr(VI)-haltige Schichten beschriebenen „Selbstheilungseffekt“ sind diese Schichtsysteme aufgrund ihrer geringen Härte anfällig bezüglich mechanischen Verletzungen, so dass speziell bei Trommelware die geforderten Korrosionsschutzeigenschaften nur durch zusätzliche silikatische oder organische Topcoats erreicht werden können. Der Beitrag soll zeigen, wie durch die Einlagerung von Hartstoffpartikeln in die Passivierungsschicht die Verschleißbeständigkeit und hierüber durch die Vermeidung von Oberflächenverletzungen während der Herstellung sowie des Bauteiltransportes auch die Korrosionsbeständigkeit erhöht werden kann. Die abgeschiedenen Schichtsysteme werden bezüglich ihrer mechanisch-tribologischen Eigenschaften sowie mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie (GDOES), Rasterelektronenmikroskop (REM) sowie Transmissionselektronenmikroskop (TEM) charakterisiert. Im Vergleich zu bereits am Markt erhältlichen SiO₂-haltigen Dickschichtpassivierungen, die lediglich eine Anlagerung im oberflächennahen Bereich zeigen, konnte durch die Verwendung von Al₂O₃-Hartstoffpartikeln ein Einbau über die gesamte Schicht realisiert werden. Zum Vergleich wird auch das Einbauverhalten weiterer Hartstoffpartikel (Metall-Oxide, -Nitride, -Carbide) beschrieben. Durch eine geeignete Partikelvorbehandlung sowie sterische Stabilisierung konnte die Agglomeration der Hartstoffpartikel im stark sauren Milieu der Passivierungslösung sowie bei den hohen Ionenstärken unterdrückt werden. Hierdurch sind wichtige Voraussetzungen für einen industriellen Einsatz als innovatives Passivierungsverfahren verzinkter Massenware geschaffen worden. Weitere Einflussfaktoren auf den Partikeleinbau sowie die Partikelstabilität werden diskutiert.

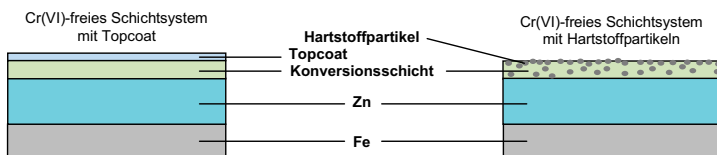


Bild 1: Verdeutlichung der konventionellen sowie hartstoffpartikelhaltigen Schichtsysteme

Schweißen von Glas mittels Laserstrahl - Potenzial für neue Anwendungsgebiete

M. Göbel¹, J. Hildebrand¹, F. Werner¹, H. Müller², Th. Schmidt², J. Bliedtner²

¹ Bauhaus-Universität Weimar, Professur Stahlbau, Marienstraße 7a, 99423 Weimar

² Günter-Köhler-Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung GmbH, Otto-Schott-Str. 13, 07745 Jena

³ Fachhochschule Jena, Carl Zeiss Promenade 2, 07746 Jena

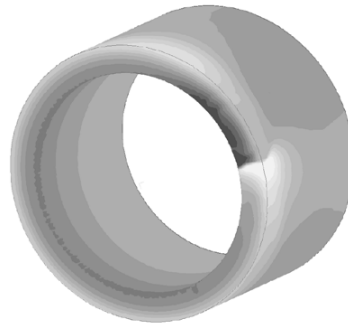
Abstract

Das Schweißen von Quarzglas stellt aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften vor allem bei Materialstärken von über 5mm für den Glasapparatebauer ein erhebliches Problem dar. Die Untersuchungen zeigen, dass mittels Laserstrahlung Quarzglas bis zu 20mm Dicke vollständig durchgeschweißt werden kann. Zum Einsatz kommt ein Laser-Zweistrahlverfahren. Mit der Steuerung der beiden Strahlanteile und der entsprechenden Prozessparameter gelingt es Quarzglasdicken über $d = 10\text{mm}$ reproduzierbar zu fügen. Die Ergebnisse an verschiedenen Probekörpern zeigen eine hohe Nahtqualität und weisen eine optische Transparenz der Fugestelle auf. Die Anwendung des Verfahrens ist durch den Laser sehr gut automatisierbar und damit zur Fertigung großer Stückzahlen einsetzbar.

Die Nutzung der Finiten Elemente Methode gestattet es, die thermischen und mechanischen Vorgänge innerhalb des Glases während des Schweißvorgangs und nach vollständiger Abkühlung berechnen zu können. Dadurch entsteht die Möglichkeit, den Schweißvorgang durch eine Optimierung der Verfahrensparameter gezielt zu beeinflussen, die Wirtschaftlichkeit des Schweißverfahrens zu verbessern, und ein zuverlässiges Schweißergebnis zu erhalten. Dabei können auch, nur unter hohen experimentellen Aufwand durchführbare Versuche simuliert werden. Die Simulation ermöglicht es, eine effektive Vorauswahl der erforderlichen Versuche zu treffen, die in der Praxis durchzuführen sind. Dies führt zu einer Reduzierung des experimentellen Aufwandes und damit zu einer Verkürzung des Entwicklungszeitraumes für das angestrebte Verfahren. Die Wirtschaftlichkeit des Schweißverfahrens kann dadurch verbessert werden.



Komplett lasergeschweißtes Bauteil (Dmr. 100mm, h=250mm, d=2,5mm)



Eigennormalspannung in Rohrlängsrichtung nach dem Schweißvorgang [N/mm²]

Nanolaminare MAX-Phasen als Hochtemperatur-Funktionsschichten

M. Hopfeld¹, M. Wilke², C. Lange¹, Th. Kups¹, E. Remdt¹, P. Schaaf¹

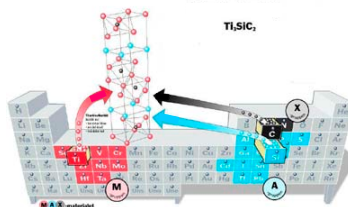
¹ Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik und Institut für Mikro- und Nanotechnologie IMN MacroNano, Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau, Deutschland

² Materialforschungs- und -prüfanstalt Weimar, Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften an der TU Ilmenau, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

Abstract

Unter MAX-Phasen versteht man ternäre Carbid- und Nitridverbindungen der Stöchiometrie $M_{n+1}AX_n$. M steht hierbei für ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 6, A für ein Hauptgruppenelement der Gruppen 13 bis 16 und X für Kohlenstoff oder Stickstoff. Derartige Phasen vereinen die Eigenschaften von Keramiken, wie Beständigkeit gegen Oxidation und thermische Zersetzung bei Temperaturen über 1200 °C und Metallen mit guter elektrischer sowie thermischer Leitfähigkeit und Temperaturschocktoleranz. Dieses Eigenschaftsprofil ist auf die nanolaminare Struktur der Elementarzellen zurückzuführen und lässt die Verwendung dieser Materialien beispielsweise als Hochtemperatur- und / oder Tribokontakt zu. Eine Vielzahl von MAX-Phasen als bulk-Material wurde bereits mit verschiedenen Sinterprozessen hergestellt. Dünne Schichten dieser Phasen gewinnen immer mehr Bedeutung in Forschung und Beschichtungsindustrie. Einige wurden mit Hilfe von CVD und PVD-Prozessen bereits synthetisiert.

In dieser Arbeit wird die Abscheidung von verschiedenen MAX-Schichten mittels der gepulsten Laserabscheidung (Pulsed Laser Deposition) realisiert. Es wurden vorsynthetisierte Targets der MAX-Phasen Ti_3SiC_2 und Cr_2AlC zur Herstellung von dünnen Schichten genutzt. Die Analyse der so erzeugten Schichten zeigte, dass die kinetische Energie der am Substrat ankommenden Partikel so hoch ist, dass die Elemente A und X wieder abgesputtert werden. Bei Raumtemperatur zeigen sich röntgenamorphe Schichten mit inhomogener Stöchiometrie. Bei Temperaturen ab 450 °C weisen die Schichten teilkristalline Bereiche auf, welche den strukturmahen Carbiden, bei Ti_3SiC_2 dem TiC und bei Cr_2AlC dem Cr_7C_3 sowie $Cr_{23}C_6$, entsprechen. XPS-Untersuchungen der Schichten mit Ti_3SiC_2 wiesen nach, dass Si sowohl elementar irregulär verteilt, als auch als SiC vorliegt. Auf Grund dieses Ergebnisses erfolgen weitere Untersuchungen zur Synthese dünner Ti_3SiC_2 -Schichten mit dem Ziel der Verwendung als Hochtemperaturkontaktwerkstoff.



Literatur

- [1] C. Lange, M. W. Barsoum, P. Schaaf. "Towards the synthesis of MAX phase functional coatings by pulsed laser deposition". Applied Surface Science **254** (4) (2007) 1232-1235.

Danksagung

Diese Arbeiten werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (DFG Scha 632/10).

Rohstoffanalytik und Qualitätssicherung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

B. Hamann¹ und R. Schramm²

¹ Ing.-Büro GlasPartner, Humboldtstr.16, 98693 Ilmenau

² FLUXANA GmbH & Co. KG, Borschelstr.3, 47551 Bedburg-Hau

Abstract

Beim Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist das mehrheitliche Hauptziel aller Anwender eine quantitative Analyse. Diese verlangt eine bestimmte Richtigkeit und Reproduzierbarkeit. Beide Parameter stehen in direktem Zusammenhang mit der Qualität der Probenvorbereitung.

Bei Feststoffproben hängt die Reproduzierbarkeit direkt von der Partikelgröße und der Dichte der präparierten Probe ab. Da die sich Intensität der einzelnen Elemente in Abhängigkeit der Partikelgröße ändert, muss für eine gute Reproduzierbarkeit einer Applikation die Partikelgröße konstant gehalten werden. Dies kann nur durch eine effiziente und reproduzierbare Vermahlung der Probe erreicht werden. Um mechanisch stabile Proben (Presslinge) mit hoher Dichte zu erreichen, wird das gemahlene Probenmaterial verpresst, häufig unter Zusatz von Bindemitteln. Die Dichte der Probe beeinflusst das Messsignal. Ursache ist die Zunahme des analysierten Probenvolumens mit zunehmender Dichte.

Eine gute Richtigkeit und Reproduzierbarkeit setzen also eine Probenvorbereitung voraus deren Vermahlung eine konstante Partikelgrößenverteilung und eine konstante Dichte der Probe garantieren. Partikelgrößeneffekte in den Presslingen limitieren aber die maximal zu erreichende Reproduzierbarkeit. Dieses Problem kann nur durch den Einsatz des Schmelzaufschlusses beseitigt werden. Hierbei wird die fein aufgemahlene Probe (< 60 - 100 µm) in einem Borataufschluss aufgelöst. Dadurch wird die Originalprobe zerstört und bindet sich homogen in eine Glasmatrix ein. Die bessere Reproduzierbarkeit ist bedingt durch fehlende Partikelgrößeneffekte, bessere Homogenität und durch eine definierte Dichte.

Um allerdings eine stabile und reproduzierbare Applikation in der RFA zu erhalten, müssen noch weit mehr Parameter kontrolliert werden. Dazu bietet FLUXANA „ready to go“ Applikationspakete für die RFA an, die die gesamte Probenvorbereitung aber auch die Kalibrierung des RFA-Gerätes einschließen. Diese sind standardmäßig für die Zement-, Stahl- und Glasindustrie sowie für die Rohstoffanalyse verfügbar.

Weiterhin bietet FLUXANA sogenannte Driftmonitore an. Das sind langzeitstabile Gläser mit unterschiedlicher Zusammensetzung, die dazu eingesetzt werden, um die Verringerung der Strahlleistung der Röntgenröhre und den Empfindlichkeitsabfall des Detektors im Langzeitbetrieb des RFA-Gerätes zu korrigieren. Diese Driftmonitore werden entsprechend der Analyseaufgabe des Kunden im Ing.-Büro GlasPartner entwickelt und durch die FLUXANA-Betriebsstätte in Ilmenau produziert.

Anwendung von faserverstärkten Klebstoffen

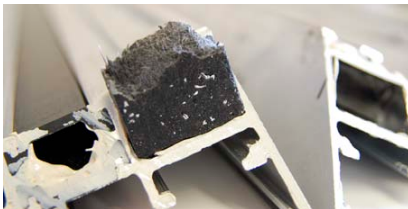
M. Göbel¹, F. Werner¹, T. Friedrich²

¹ Bauhaus-Universität Weimar, Professur Stahlbau, Marienstraße 7a, 99423 Weimar

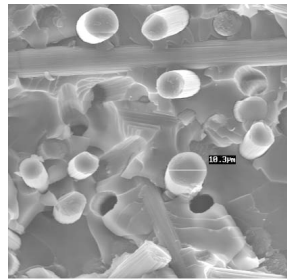
² RSB Rudolstädter Systembau GmbH, Oststraße 40, 07407 Rudolstadt

Abstract

Klebstoffe werden in ihrer herkömmlichen Form hauptsächlich als Adhäsionsmittel eingesetzt, um zwei Bauteile unterschiedlicher oder gleicher Art miteinander stoffschlüssig zu verbinden. Eine Anwendung von Klebstoffen als volumige Tragelemente ist bisher aufgrund der vergleichsweise geringen Zugfestigkeiten nicht bekannt. In einem von der AiF geförderten Forschungsprojekt der Bauhaus-Universität Weimar werden faserverstärkte Klebstoffe hergestellt und deren Eigenschaften untersucht. Für die Eignungsprüfung der unterschiedlichen Klebstoff- und Fasersysteme wird eine große Anzahl an verfügbaren Materialien untersucht. Die Analyse des Verbundtragverhaltens erfolgt experimentell und numerisch in verschiedenen Mikro- und Makromodellen. Dabei können ausgezeichnete Zugeigenschaften des Klebstoff-Faser-Verbundwerkstoffs (KFV) festgestellt werden. Die faserverstärkten Klebstoffe bieten, zusätzlich zu den aus Spritzgussmaterialien bekannten guten Festigkeitseigenschaften, ein hohes Adhäsionsvermögen. Damit eröffnet sich eine Vielzahl möglicher Anwendungsbereiche. In der vorliegenden Form wird der faserverstärkte Klebstoff bei der Herstellung von Fenstern und als Bewehrung im Betonbau eingesetzt. Auf KFV basierende Verbindungen oder Verstärkungen führen zu verwindungssteifen Bauteilen, die eine stark verbesserte Gebrauchstauglichkeit im Vergleich zu herkömmlich gefertigten Bauteilen besitzen. Die realisierten Untersuchungen zeigen, dass es für KFV unterschiedliche, ökonomische und technisch interessante Einsatzgebiete gibt. Weiterführende Untersuchungen zu optimalen Werkstoffsystemen sind notwendig, insbesondere auch hinsichtlich Dauerhaftigkeit.



Bruchfläche einer mit glasfaserverstärkten PP-Spritzguss hergestellten Profilecke



Versagensbild nach einem Zugversuch an Epoxidharzklebstoff mit Kohlenstofffasern ohne Schlichte

Realisierung von aerostatischen Führungsflächen auf hydraulisch gebundenem Beton durch Urformen

M. Berg¹, T. Erbe¹, R. Bernau¹, K. Bode², A. Dimmig-Osburg², R. Theska¹

¹ Technische Universität Ilmenau– Institut für Maschinen- und Gerätekonstruktion (IMGK), PF 100565 98684 Ilmenau

² Bauhaus Universität Weimar– F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde Institut 2, Coudraystr. 11, 99421 Weimar

Abstract

Naturhartgestein (Granit) wird aktuell häufig für Gestelle und Führungselemente hochpräziser Geräte und Maschinen in der Koordinatenmess- und Positioniertechnik verwendet. Naturhartgestein ist aufgrund der gegenüber Stahl und Gusswerkstoffen guten thermischen und mechanischen Langzeitstabilität hierfür besonders geeignet. Nachteilig sind hingegen die hohen Material- und aufgrund der Härte die Bearbeitungskosten des Materials sowie dessen schlechte Verfügbarkeit.

Als alternativer Werkstoff zu Naturhartgestein kann hydraulisch gebundener Beton (HGB) angesehen werden. Er bietet vergleichbare Materialeigenschaften und kann im Urformverfahren hergestellt werden. Beton stellt aufgrund der geringen Werkstoffkosten und der durch den Urformprozess bei geringer Temperatur gegebenen Wiederverwendbarkeit der Formen zudem eine kostengünstige Alternative zu Naturhartgestein dar.

In der Präzisionstechnik wird HGB aktuell kaum und wenn lediglich als Fundamenten für Naturhartgesteinplatten verwendet. Grund hierfür ist die Schwierigkeiten bei der Erreichung glatter und ebener Flächen, wie Sie für aerostatische Führungselemente notwendig sind.

In Zusammenarbeit der TU-Ilmenau und Bauhausuniversität Weimar wurde eine Technologie entwickelt, mit der ebene und glatte für aerostatische Führungselemente geeignete Flächen durch Urformen hergestellt werden können. Ohne Nachbearbeitung (z.B. Schleifen), konnte eine Rauigkeit der Oberfläche (R_a) unter $0,2 \mu\text{m}$ erzielt werden.

Das Verfahren und die Ergebnisse der Rauheits- und Ebenheitsuntersuchungen sollen in dieser Arbeit vorgestellt werden.



Bild 1: Durch Urformen hergestellte HGB- Oberfläche mit einer Rauheit von $< 0,2 \mu\text{m}$

Namensverzeichnis:

Alsiooufy, M.A.	91
Ambacher, O.	85
Barthelmä, F.	9
Bartsch de Torres, H.	6, 139
Berg, A.	59
Berg, M.	200
Berger, M.	41
Bernau, R.	200
Bliedtner, J.	183, 195
Bode, K.	200
Borschel, C.	177
Brokmann, U.	71, 75
Brueckner, K.	85
Buchheim, C.	85
Cimalla, V.	85
Dimmig-Osburg, A.	200
Dittrich, L.	79
Drescher, V.	177
Dwars, A.	41
Emmel, A.	41
Endlich, M.	91
Erbe, T.	200
Fischer, M.	6
Fischer, R.	109
Fortwengel, K.	8
Frank, H.	9
Friedrich, T.	199
Fröber, U.	109
Gastrock, G.	33
Göbel, M.	195, 199
Göckeritz, R.	91
Goldhahn, R.	85
Grieseler, R.	149
Grimm, St.	35, 115
Groß, A.	33
Günschmann, S.	177
Gutzmann, A.	65
Gypser, A.	143
Halbedel, B.	155, 161, 169
Hamann, B.	5, 176, 198
Hecht, K.	183
Hein, M.	85
Helmerich, M.	105
Henkel, T.	33
Hildebrand, G.	59
Hildebrand, J.	7, 143, 195
Himmerlich, M.	91
Hoffmann, M.	6, 27, 79, 109
Hofmann, M.	49, 133
Hopfeld, M.	177, 197
Hotovy, I.	121
Hummel, Ch.	91
Jakob, Ch.	79
Kern, H.	189
Knote, A.	189
Koch, R.	91
Köhler, J.M.	33
Kriegel, R.	15
Krieger, U.	155
Krischock, S.	91
Kups, Th.	121, 127, 189, 197
Lange, C.	197
Lerp, M.	195
Liefeith, K.	59
Litzkendorf, D.	115
Lüdke, U.	176
Ludwig, A.	115

Maaß, T.	21
Mache, T.	79
Mächler, D.	105
Machnig, M.	IX
Mahr, P.	9
Masri, P.	99
Metze, J.	33
Meyer, K.H.	21, 71
Müller, D.	8
Müller, H.	183, 195
Müller, J.	6, 139
Müller, K.	7
Nagel, M.	4
Naß, M.	169
Nechwatal, A.	7
Niebelschütz, F.	85, 99
Pawlowski, B.	6
Pezoldt, J.	91, 99
Quiroz, P.	161
Raab, D.	71, 75
Rabe, C.	161
Rädlein, E.	71, 75
Rehacek, V.	121
Reichel, V.	35
Remdt, E.	149, 177, 189, 195, 197
Richter, K.	3
Romanus, H.	149, 195
Ronning, C.	177
Rossner, W.	1
Rost, M.	183
Rüssel, Ch.	4
Schaaf, P.	VII, 2, 149, 177, 197
Schade, R.	59
Schadewald, U.	176
Schaefer, J.A.	91
Schiermeyer, S.	21, 71
Schilling, C.	109
Schlaver, D.	161
Schlütter, F.	195
Schmidt, D.	127
Schmidt, T.	183
Schmidt, Th.	195
Schmidt, U.	195
Schnabelrauch	59
Schneider, Ch.	5
Schramm, R.	198
Schulz, K.	5
Schuster, M.	35
Schwierz, F.	91
Spieß, L.	121, 127, 133, 149, 189
Stachel, D.	105
Staudten, Th.	99
Steinbauer, C.	183
Stubenrauch, M.	109
Teichert, G.	133, 195
Theska, R.	200
Tonisch, K.	85, 99
Töpfer, J.	115
Tümmler, M.	127
Tünker, G.	75
Wallrodt, M.	105
Weiß, T.	59
Werner, F.	7, 195, 199
Westphal, H.	127
Wilden, J.	177
Wilke, M.	121, 127, 195, 197
Wisniewski, W.	4
Witte, H.	109
Wittor, B.	143
Wolf, M.	143

Eingereichte Beiträge nach Redaktionsschluss

Schweißen von Glas mittels Laserstrahl - Potenzial für neue Anwendungsgebiete

M. Göbel¹, J. Hildebrand¹, F. Werner¹, H. Müller², Th. Schmidt², J. Bliedtner³

¹ Bauhaus-Universität Weimar, Professur Stahlbau, Marienstraße 7a, 99423 Weimar

² Günter-Köhler-Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung GmbH, Otto-Schott-Str. 13, 07745 Jena

³ Fachhochschule Jena, Carl Zeiss Promenade 2, 07746 Jena

Abstract

Das Schweißen von Quarzglas stellt aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften vor allem bei Materialstärken von über 5 mm für den Glasapparatebauer ein erhebliches Problem dar. Die Untersuchungen zeigen, dass mittels Laserstrahlung Quarzglas bis zu 20 mm Dicke vollständig durchgeschweißt werden kann. Zum Einsatz kommt ein Laser-Zweistrahilverfahren. Mit der Steuerung der beiden Strahlanteile und der entsprechenden Prozessparameter gelingt es Quarzglasdicken über $d = 10$ mm reproduzierbar zu fügen. Die Ergebnisse an verschiedenen Probekörpern zeigen eine hohe Nahtqualität und weisen eine optische Transparenz der Fugestelle auf. Die Anwendung des Verfahrens ist durch den Laser sehr gut automatisierbar und damit zur Fertigung großer Stückzahlen einsetzbar.

Die Nutzung der Finiten Elemente Methode gestattet es, die thermischen und mechanischen Vorgänge innerhalb des Glases während des Schweißvorgangs und nach vollständiger Abkühlung berechnen zu können. Dadurch entsteht die Möglichkeit, den Schweißvorgang durch eine Optimierung der Verfahrensparameter gezielt zu beeinflussen, die Wirtschaftlichkeit des Schweißverfahrens zu verbessern und ein zuverlässiges Schweißergebnis zu erhalten. Dabei können auch, nur unter hohen experimentellen Aufwand durchführbare Versuche simuliert werden. Die Simulation ermöglicht es, eine effektive Vorauswahl der erforderlichen Versuche zu treffen, die in der Praxis durchzuführen sind. Dies führt zu einer Reduzierung des experimentellen Aufwandes und damit zu einer Verkürzung des Entwicklungszeitraumes für das angestrebte Verfahren. Die Wirtschaftlichkeit des Schweißverfahrens kann dadurch verbessert werden.

1 EINLEITUNG

Das Schweißen von Quarzglas stellt aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften vor allem bei Materialstärken von über 5 mm für den Glasapparatebauer ein erhebliches Problem dar. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass mittels Laserstrahlung Quarzglas bis zu 20 mm Dicke vollständig durchgeschweißt werden kann, siehe Bild 1. Zum Einsatz kommt ein Laser-Zweistrahilverfahren. Quarzschweißen wird in der Industrie ausschließlich mit der Brenntechnik durchgeführt. Dieses Verfahren hat aber seine Grenzen, vor allem bei größerer Materialstärke. An dieser Stelle setzt das entwickelte Verfahren an. Die folgenden Anforderungen werden an eine Quarzglasschweißnaht gestellt:

- optisch transparent, kein Fremdmaterialeintrag, frei von Blasen und Einschlüssen, gesamte Materialstärke durchgeschweißt, kein Nahteinfall an Ober- und Unterseite.

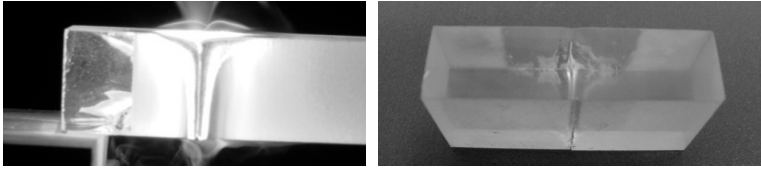


Bild 1: Schweißnaht bei Plattendicke $d = 20$ mm (links) und Schweißnaht bei Plattendicke $d = 5$ mm (rechts)

2 EXPERIMENTELLER AUFBAU

Für das Quarzglasschweißen werden prinzipiell zwei Laserstrahlen eingesetzt, ein Schweißstrahl und ein Wärmestrah. Beide Strahlen werden in der Bearbeitungsebene vorzugsweise koaxial überlagert, sind in der Leistung getrennt regelbar und der Strahldurchmesser ist variabel einstellbar. Für den Wärmestrah ist zudem die Möglichkeit einer variablen Anpassung der Energieverteilung des Strahls gegeben. Weiterhin können beide Laserstrahlen relativ zueinander positioniert werden. Zum Einsatz kommen zwei CO_2 -Laser mit $P = 1500$ W und $P = 1200$ W Laserleistung, die in einem neu konzipierten Laserschweißkopf nach dem Schema in Bild 2 kombiniert werden. Der hellgrau dargestellte Strahl fungiert als Schweißstrahl, der Wärmestrah ist schwarz markiert.

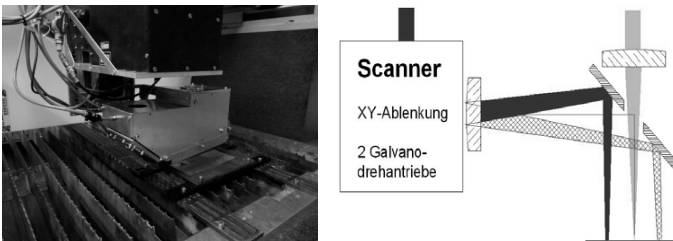


Bild 2: Versuchsaufbau Zweistrahlkopf (links) und Schematischer Strahlengang (rechts)

3 LASERSCHWEIßEN

Zum Quarzglasschweißen wird der Schweißstrahl auf die Quarzglasoberfläche fokussiert. Dies allein bewirkt noch keinen Schweißprozess, da durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Materials zu wenig Volumen aufgeschmolzen wird. Der Wärmestrah, vorzugsweise mit ringförmiger Energieverteilung, erwärmt den Bereich um die Schweißnaht, was eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bewirkt. Dadurch schmilzt ein genügend großes Quarzvolumen an den Fügeflächen auf, welches sich

hinter dem Schweißstrahl verbindet. Laserleitung und Vorschubgeschwindigkeit müssen so gesteuert werden, dass das Material komplett durchgeschweißt wird.

Es werden Schweißgeschwindigkeiten erreicht, die 4-5mal schneller als die des Glasapparatebauers sind. Beispielsweise wird 20 mm dickes Glas mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mm/min}$ geschweißt, siehe Bild 3.

Folgende Schweißgeometrien sind mit der vorhandenen Anlagentechnik herstellbar:

Platten Stoß an Stoß, Platten zu Winkel, Rohr an Rohr, Deckel an Rohr, Rohr in Ring, Konturen (Rissausheilung).

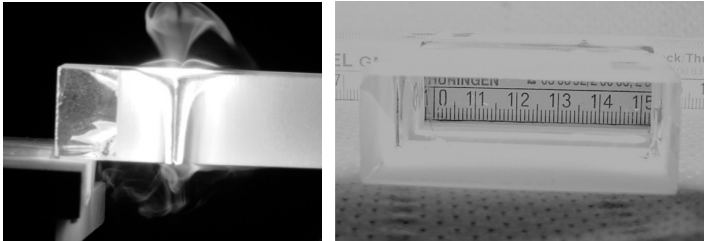


Bild 3: Schweißvorgang bei Plattendicke $d = 20 \text{ mm}$ (links) und Blick durch eine transparente Schweißnaht $d = 20 \text{ mm}$ (rechts)

4 NUMERISCHE ANALYSE

Die numerische Analyse umfasst sowohl die thermische Untersuchung, zur Ermittlung des transienten Temperaturfeldes, als auch die anschließende mechanische Untersuchung, zur Bestimmung der orts- und zeitabhängigen Spannungen. Bei beiden Untersuchungen werden temperaturabhängige Werkstoffkennwerte verwendet.

Für die Energiebilanz bei der Ermittlung des Temperaturfeldes müssen drei wesentliche Prozesse erfasst werden:

- Wärme wird durch eine Wärmequelle dem Volumenelement zugeführt und durch eine Wärmesenke Wärme entzogen.
- Ein Wärmestrom aus dem Volumenelement fließt über die Oberfläche ab.
- Die gespeicherte Wärmemenge im Volumenelement verändert sich bei zeitlichen Temperaturänderungen.

Zur vollständigen und eindeutigen Beschreibung von zeitlich variablen Wärmeleitvorgängen ist es erforderlich, Randbedingungen und einen Anfangswert für die Temperatur festzulegen. Die Neumann'sche Randbedingung dient zur Erfassung eines Wärmestroms und kann für die Modellierung einer Wärmequelle genutzt werden. Die Randbedingung 3. Art, auch Robin'sche Randbedingung genannt, wird genutzt, um den Energieaustausch zwischen Körper und Umgebung infolge Konvektion und

Strahlung im Modell zu betrachten. Die freie Konvektion bei dem Werkstoff Glas wird mit dem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_K = 25 \cdot 10^{-6} \text{ W}/(\text{mm}^2 \text{ K})$ berücksichtigt. Eine erzwungene Konvektion wird nicht erfasst. Die Strahlung kann mit Hilfe des Stefan-Boltzmann-Gesetzes und eines richtungs-, material- sowie oberflächenabhängigen Emissionskoeffizienten für einen „grauen“ Körper beschrieben werden. Der Emissionskoeffizient beim Werkstoff Quarzglas wird in [1] bei $T = 20 \text{ °C}$ mit $\varepsilon = 0,91$ angegeben.

Die mechanische Analyse wird mit einem viskosen Modellansatz durchgeführt. Das Standard-Solid-Modell stellt eine Erweiterung des Modells nach MAXWELL [2] dar. Die Erweiterung zu dem Modell nach MAXWELL besteht in dem Vorhandensein eines unabhängigen End-Elastizitätsmoduls, wodurch die während eines mechanischen Vorgangs innerhalb des Materials erfolgten Verformungen gespeichert werden. Dieses Modell repräsentiert die mechanischen Eigenschaften von Glas unterhalb der Transformationstemperatur bei geringen Verformungen.

Für das Schweißen von Quarzglas wird ein CO_2 -Laserstrahl mit der Wellenlänge $\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet, um die Einkopplung der Energie in das Glas zu ermöglichen. Beim Auftreffen des Laserstrahls auf die Glasoberfläche beträgt die Absorptionsrate ca. 75 - 78 %. Die Reflektionsrate beträgt ca. 22 - 25 %. Die optische Eindringtiefe des Laserstrahls ergibt sich zu $\delta_{\text{opt}} < 10 \text{ }\mu\text{m}$. Ein sehr großer Teil der Energie wird in eine sehr dünne Schicht eingetragen. Dadurch würde ein großer Temperaturgradient über die Plattendicke entstehen. Die Strahlintensität des Lasers ist ohne weitere optische Lenkung mathematisch idealisiert betrachtet Gauß-Normalverteil.

Ein weiterer Einfluss auf das Temperaturfeld neben dem Energieeintrag durch den Schweißlaser ergibt sich aus der Geometrie des Vorwärmstrahls auf der Bauteiloberfläche. Ziel ist es, ein homogenes Temperaturfeld vor und nach dem Schweißlaser zu erzeugen, um die Einstellung eines kleinen Temperaturgradienten im Bauteil zu begünstigen.

Mit Hilfe eines beweglichen Laserstrahlkopfes und einer modernen Steuerungseinheit zur ortabhängigen Aktivierung des Lasers lassen sich verschiedene Verteilungen des Lasers einstellen. Diese Variante der Oberflächenbestrahlung wird genutzt, um eine großflächige Erwärmung des Quarzglases zu erreichen. Ziel ist es, eine homogene Temperaturverteilung mit einer minimalen Strahlleistung P und –zeit t über eine möglichst große Fläche zu erreichen. Der Einfluss des Vorwärmstrahls auf die Verteilung der Temperatur in Abhängigkeit von Strahlleistung und –zeit wird an vier unterschiedlichen Geometrien untersucht.

Im Bild 4 sind Ergebnisse der transienten Temperaturfeldanalyse für ausgewählte Zeitpunkte dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Leistung und Zeit besteht. So ergibt sich zum Beispiel ein Temperaturfeld bei einer Laserleistung von $P = 100 \text{ W}$ und einer Strahlzeit von $t = 5 \text{ s}$,

welches nicht vergleichbar ist mit einem Temperaturfeld bei einer Laserleistung von $P = 50 \text{ W}$ und einer Zeit von $t = 10 \text{ s}$.

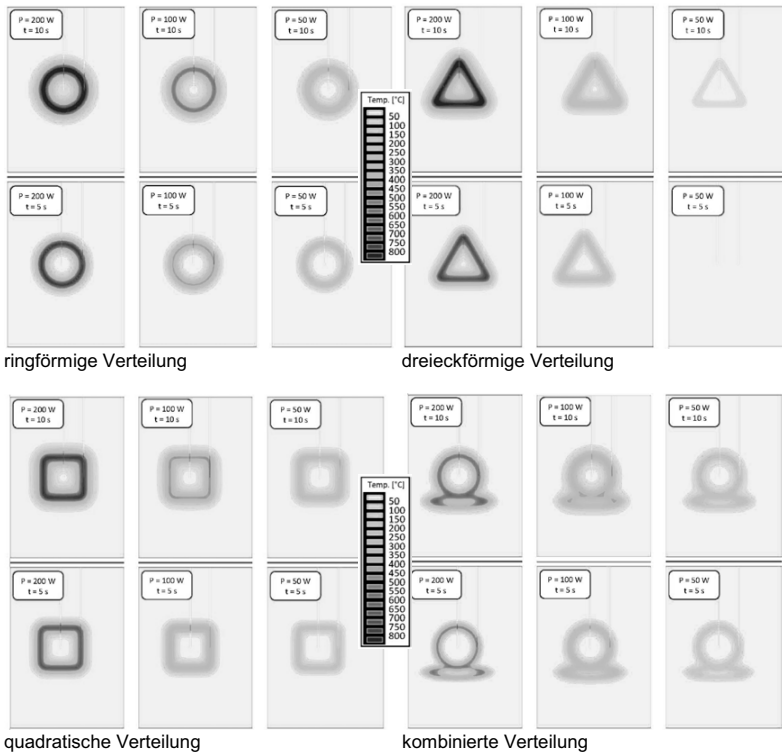


Bild 4: Einfluss von Strahlleistung und –zeit des Vorwärm lasers

Die unterschiedlichen Geometrien des Vorwärmstrahls wurden hinsichtlich der Anwendbarkeit im Experiment untersucht. Es zeigt sich, dass vor allem bei der quadratischen und dreieckförmigen Verteilung eine starke Verdampfung des Quarzglas infolge der Verzögerung des Laserstrahls an den Ecken auftrat. Die kombinierte Verteilung - Ring mit nachfolgender Ellipse - sollte ursprünglich den Sublimatniederschlag reduzieren. Durch den längeren Weg des Lasers waren aber die Vorwärmtemperaturen geringer. Dies konnte auch in der numerischen Simulation gezeigt werden, siehe Bild 4. Die ringförmige Verteilung eignet sich sehr gut für die Vorwärmung des Quarzglas.

Eigenspannungen in den Versuchskörpern – Platte und Rohr – aus Quarzglas lassen sich mit Hilfe eines optischen Verfahrens bestimmen. Für die Erzeugung linear polarisierter Lichtwellen wird ein Polarisator verwendet. Im Bild 5 ist das Ergebnis für ei-

nen Probekörper, der aus zwei 6 mm dicken Glasplatten mit einer Abmessung $b \times l = 30 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ bestehen, dargestellt. Dabei wurden die Veränderung der Spannungen und der Nahtgeometrie durch Verwendung eines zugeführten Schweißzusatzwerkstoffes untersucht.

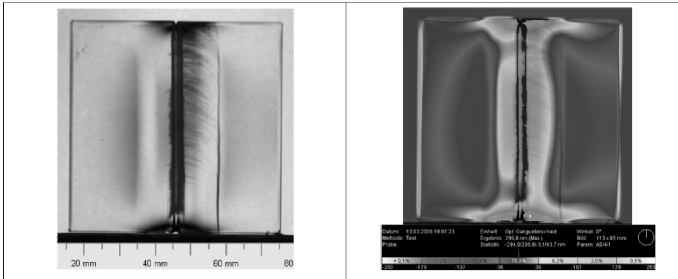


Bild 5: Spannungsoptische Messung zur Ermittlung des richtungsabhängigen Gangunterschieds in einer laserstrahlgeschweißten Stumpfnahprobe

Mit Hilfe der Messungen können optische Gangunterschiede, die beim Durchlaufen des Lichts durch die Probe entstehen, erfasst werden. Aus dem optischen Gangunterschied und der Hauptgleichung der Spannungsoptik lassen sich Zug- und Druckspannungen im Glas ermitteln. Beispielsweise kann anhand der Untersuchungsergebnisse der Einfluss des Vorwärmelasers auf den optischen Gangunterschied gezeigt werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Das Quarzglasschweißen mit Laser bietet hinsichtlich Schweißtiefe, Geschwindigkeit, Reproduzierbarkeit und Genauigkeit unschlagbare Vorteile gegenüber der Verwendung mit einer Gasflamme. Das Verfahren ist automatisierbar und dadurch ideal auch für größere Stückzahlen geeignet. Derzeit wird in einem Folgeprojekt (Euro-Norm - MF090044) eine zusätzliche Drahtzuführung entwickelt, die den noch existierenden Naht einfall auf der Lasereintrittsseite auffüllen bzw. eine Nahtüberhöhung erzeugen soll. Damit soll vor allem bei dicken Schweißungen eine weitere Qualitätssteigerung erreicht werden. Die Beispiele für die Verteilung der Temperatur zeigen, dass die numerische Simulation eine sehr effiziente Methode ist, um Zustände im Bauteil vorherzusagen und Verfahrensparameter zielgerichtet einzugrenzen

Literatur

- [1] Hohmann, R., Setzer, M. J. (1997), „Bauphysikalische Formeln und Tabellen“, 3. Auflage, Werner-Verlag, Düsseldorf.
- [2] Christensen, R. M. 1982, „Theory of viscoelasticity – An Introduction“ Academic Press Inc.

Hybridkonstruktionen – Transparente Tragelemente aus Glas-Kunststoff

J. Hildebrand¹, F. Werner¹, K. Müller², A. Nechwatal²

¹Bauhaus-Universität Weimar, Professur Stahlbau, Marienstraße 7a, 99423 Weimar

²Thüringisches Institut f. Textil- u. Kunststoff-Forschung e.V., Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt

Abstract

Transparente Elemente, wie Träger und Stützen, werden zunehmend gewünscht. Eine hohe Tragfähigkeit des Bauteils wird durch den Werkstoff Glas ermöglicht. Eine definierte und ausreichende Resttragfähigkeit ergibt sich durch den Einsatz duktiler Kunststoffe. Die Anwendung der Klebtechnik ermöglicht eine Kombination der Werkstoffe Glas und Kunststoff zur Realisierung von dauerhaft tragfähigen Hybridelementen. Die Auswahl eines geeigneten Klebstoffes stellt eine wesentliche Aufgabe dar, um die Übertragung von Schubkräften in optimierten Querschnitten bei unterschiedlichen Randbedingungen zu gewährleisten. Im Rahmen eines DFG-Forschungsprojektes werden innovativ geklebte Hybridbauteile experimentell und numerisch untersucht. Werkstoffuntersuchungen an Kunststoffen und Klebstoffen sowie Festigkeitsuntersuchungen der Glaskanten in verschiedenen Qualitäten bilden die Grundlage komplexer Betrachtungen. Entsprechende Ausführungsbeispiele verdeutlichen die Erweiterung des Einsatzes von tragendem Glas.

1 EINLEITUNG

Die Verbindung von sprödem Glas und duktilem Kunststoff schafft die Möglichkeit, tragende Glas-Hybridkonstruktionen mit einer hohen Resttragfähigkeit herzustellen. Die Entwicklung beruht auf der Klebverbindung von Kunststoffen, wie Polycarbonat, und üblichen Flachgläsern. Es wird möglich, Querschnitte wie Doppel-T-, U- oder Kastenprofile zu gestalten, die in ihrer Effizienz denen der üblichen Metallprofile entsprechen. Untersuchungen zum Tragverhalten der Einzelemente Glas, Kunst- und Klebstoff bilden die Grundlage für die Entwicklung von neuartigen Tragsystemen. Zentrale Aufgabenstellung ist die Auswahl geeigneter Klebstoff-Kunststoff-Glassysteme zur Gewährleistung dauerhafter und optisch anspruchsvoller Verbindungen. Weiterhin werden Kunststoffe untersucht, die den hohen Anforderungen einer Baukonstruktion genügen. Das Verhalten nach Initialbrüchen bildet einen wesentlichen Forschungsschwerpunkt, um Aussagen zur Resttragfähigkeit zu erhalten.

2 UNTERSUCHUNGEN

Bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Verbundkomponenten des Hybridsystems wird unterschieden in Werkstoffe und Verbindungen.

Da die Beschaffenheit der Glaskante einen wesentlichen Einfluss auf die Tragfähigkeit eines Glasbalkens hat, wurden in Vierpunkt-Biegeversuchen Floatgläser verschiedener Hersteller mit unterschiedlichen Kantenbearbeitungen untersucht. Diese Untersuchungen an $t = 8$ mm dicken Floatgläsern wurden in Anlehnung an die DIN EN 1288-3 durchgeführt. Die Kunststoffe lagen zum Teil als extrudierte Platten vor, bei einigen Sonderfällen wurden Platten auch spritzgegossen. Untersucht wurden jeweils das Spannungs-Dehnungs-Verhalten im Zugversuch (DIN EN ISO 527), die Schlagzähigkeit (DIN EN 179), die HDT-Wärmeformbeständigkeit (DIN EN ISO 75) sowie das Kriechverhalten der Kunststoffe (DIN EN ISO 899-1). Zur Charakterisierung der Klebfuge wurden Druckscherversuche an Kleinproben in Anlehnung an eine DELO-Richtlinie durchgeführt. Weiterhin erfolgten Klimawechseltests (DIN EN ISO 9142), um die Alterung der Verbindung infolge Temperatur, Feuchtigkeit und UV-Bestrahlung zu untersuchen.

3 ERGEBNISSE

Bei der Betrachtung der mechanischen Werkstoffeigenschaften des Glases kann aufgrund des wesentlich höheren E-Moduls von Glas ($E = 70.000$ N/mm²) im Vergleich zum Kunststoff ($E \approx 1.500 - 3.000$ N/mm²) von einem weitgehend ideal-elastischen Werkstoffverhalten für Glas ausgegangen werden. Die Festigkeit des Werkstoffes Glas ist dabei stark von der Qualität der Glaskante abhängig. In experimentellen Untersuchungen werden Flachgläser mit unterschiedlicher Kantenqualität, wasserstrahlgeschnitten, geschliffen und poliert, analysiert. Erkennbar sind zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den Scheiben der einzelnen Hersteller. Weiterhin ist festzustellen, dass sich die Zugfestigkeit der Scheibenkante mit zunehmender Kantenbearbeitungsqualität nicht oder nur bedingt verbessert [1].

Zunächst steht eine große Palette an transparenten Kunststoffen zur Auswahl. Die vorgesehene Anwendung als „tragendes Bauteil“ bringt jedoch besondere Anforderungen mit sich: Transparenz wie Glas, höchste E-Moduli und Festigkeiten bei hinreichender Bruchdehnung über einen weiten Temperaturbereich, geringe Kriechneigung auch bei erhöhter Temperatur sowie eine gute Verklebbarkeit zu Glas. Angesichts dieser anspruchsvollen Kombination an Eigenschaften kamen für die nachfolgenden Untersuchungen nur Polycarbonate (PC), Polymethylmethacrylate (PMMA) oder transparente Polyamide (PA) in die engere Wahl. Die an sich noch besser geeigneten Hochtemperaturkunststoffe wie Polyetherimid (PEI) verbieten sich aufgrund ihrer Eigenfarbe [2].

Von den untersuchten Materialien weist PA vom Typ Trogamid[®] T5000 (T5000) die hervorragende mechanische Kennwerte und eine akzeptable Wärmeformbeständigkeit ($HDT = 104 \pm 0,4$ °C) auf. Ebenfalls vielversprechend sind schlagzähe PMMA-Typen (PMMA 45 und PMMA 65) sowie PC. Von diesen vier Materialien wurden mechanische Prüfungen bei -20 °C, 23 °C und 80 °C durchgeführt. Bild 1 zeigt die

Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Materialien resultierend aus Zugversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen.

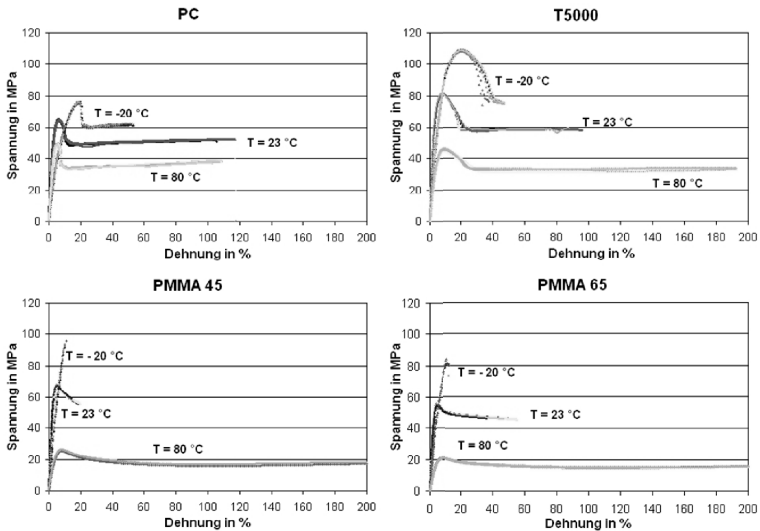


Bild 1: Spannungs-Dehnungs-Diagramme (Zugversuch) bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Ergebnisse bei -20 °C deuten auf die Schwachstelle der schlagzähmodifizierten PMMA-Typen hin: Bei niedrigeren Temperaturen (unterhalb der Glasübergangstemperatur des Copolymers) liegt die Bruchdehnung im Bereich von unmodifiziertem PMMA und ist damit für diesen speziellen Anwendungsbereich zu gering. Des Weiteren nehmen Zugfestigkeit und E-Modul im untersuchten Temperaturbereich mit zunehmender Temperatur stark ab. Am geringsten ist diese Abhängigkeit bei PC ausgeprägt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Einfluss der Temperatur auf den Zug-E-Modul ausgewählter Kunststoffe

Temperatur	PC	PA	PMMA 45	PMMA 65
-20 °C	(1895 ± 23) MPa	(3119 ± 37) MPa	(1999 ± 17) MPa	(1650 ± 24) MPa
23 °C	(1732 ± 14) MPa	(2856 ± 36) MPa	(2812 ± 105) MPa	(2577 ± 73) MPa
80 °C	(1730 ± 30) MPa	(2113 ± 25) MPa	(1146 ± 23) MPa	(934 ± 29,7) MPa

Damit erfüllt PC die oben genannten Anforderungen am besten. Auch die geringe Dehnung unter dauerhafter Belastung macht PC für Anwendungen im konstruktiven Bereich sehr interessant: In Kriechversuchen traten bei PC während der gesamten Messung lediglich Dehnungen bis 2% auf, wohingegen PMMA 45 bereits nach etwa einer Stunde mit Bruchdehnungen im Bereich von 20 bis 50% versagte. Der Kriechmodul von PC (Bild 2) sinkt innerhalb der ersten Stunde zwar auf ca. ein Viertel des Anfangswertes ab und liegt nach 500 h etwa bei einem Wert von 40 MPa. Vergleicht

man dies jedoch mit PMMA 45, so entspricht der Kriechmodul des PC nach 500 h dem des PMMA 45 zu Beginn der Messung! Außerdem trübten die PMMA-Probekörper ein, was auf die Bildung von Mikrorissen bzw. Crazes zurückzuführen ist [3, 4]. Auch dies unterstreicht noch einmal den Vorteil von PC gegenüber PMMA im Hinblick auf einen konstruktiven Einsatz des Materials.

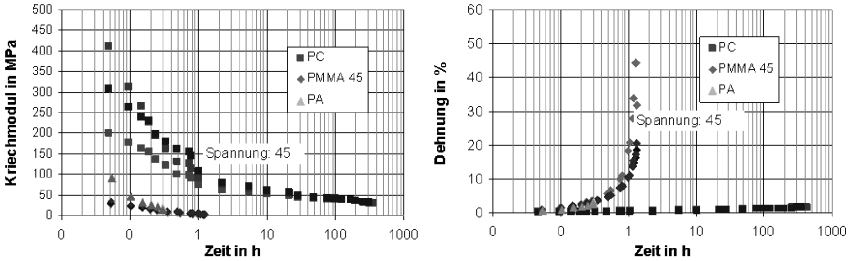


Bild 2: Kriechverhalten ausgewählter Kunststoffe

Hochtransparente Klebstoffe für das Kleben von Glaselementen bewahren den optischen Gesamteindruck und die Lichtdurchlässigkeit des Verbundes. Neben einer hohen Verbundfestigkeit werden niedrige Eigenspannungen in der Klebfuge durch eine möglichst geringe Klebstoffschumpfung gefordert. Der Klebstoff wird zudem für die Kompensation der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten benötigt.

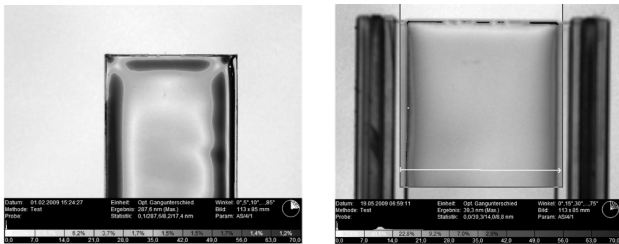


Bild 3: Optische Spannungsanalyse von Glasverbunden für Epoxidharz (links) und Acrylat (rechts)

UV- und lichthärtende Acrylatklebstoffsysteme erweisen sich als anforderungskonforme Klebstoffe für hochtransparente Glas-Kunststoff-Hybridträger. Obwohl UV-vernetzende Klebstoffe keine hohen Elastizitäten aufweisen, sondern überwiegend von einem spröden Eigenschaftsverhalten gekennzeichnet werden, sind die Eigenspannungsverhältnisse von Acrylatssystemen gegenüber Epoxidharzklebstoffen deutlich schwächer ausgeprägt, siehe Bild 3.

Die Experimente verdeutlichen die Bandbreite der mechanischen Eigenschaften verschiedener Klebstoffe, die Verbindungen von hochfest spröde bis zu duktil und mittelfest ermöglichen, siehe Bild 4. Die Implementierung der Klebschichteigenschaften in numerische Modelle gestattet aussagefähige Analysen des Tragverhaltens geklebter

Hybridbauteile. Dies stellt eine wesentliche Hilfestellung bei der Auswahl eines für die spezifische Problemstellung optimalen Klebsystems dar.

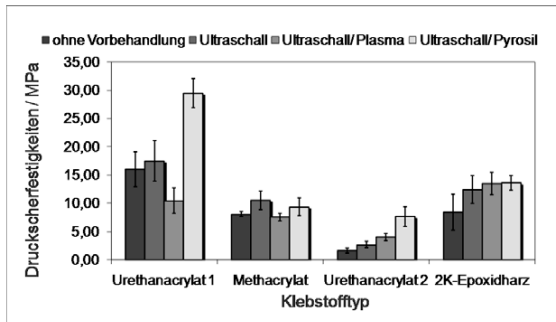


Bild 4: Druckscherfestigkeiten für unterschiedliche Klebstoffsysteme und Vorbehandlungen



Bild 5: Optische Träger mit Riss im Glas-Stegelement – Vier-Punkt-Biegeversuch

In weiterführenden Untersuchungen wurden mit Hinblick auf eine Optimierung der Querschnitte versucht, praxisgerechte Träger herzustellen. Dabei sind insbesondere das Verhältnis von Steg- zu Gurtflächen zu optimieren und die gewonnen Erkenntnisse aus der Qualität der Glaskanten in der Gesamtkonstruktion zu berücksichtigen. Versuche an Hybridelementen zeigen, dass in allen Fällen Spontanbrüche an den zugbeanspruchten Rändern der Glas-Stegelemente auftreten, siehe Bild 5.

4 WEITERFÜHRENDE ARBEITEN

Die Ergebnisse aus experimentellen und numerischen Untersuchungen hinsichtlich des Tragverhaltens von geklebten Hybridelementen ermöglichen die Entwicklung von vollständig transparenten Konstruktionen, die eine größere Spannweite als $l = 3$ m aufweisen. Ein Schwerpunkt der zukünftigen Arbeiten besteht in dem Entwurf von tragfähigen Verbindungsvarianten für einen mobilen und temporären Einsatz unter Verwendung von transparenten Werkstoffen, siehe Bild 6. Numerische Untersuchungen gestatten die Entwicklung von beanspruchungsgerechten und -optimierten Tragstrukturen. Weiterhin sind Prototypen anzufertigen, um einerseits die Bearbeitung der angedachten Werkstoffe mit der benötigten Maßhaltigkeit zu gewährleisten und andererseits die numerischen Analysen zum Tragverhalten zu verifizieren.



Bild 6: Entwurf einer mobilen Tragkonstruktion (links) und einer lösbaren Verbindung zwischen Stütze und Träger (rechts)

5 ZUSAMMENFASSUNG

Tragende Elemente aus sprödem Glas und duktilem Kunststoff mit einer hohen Resttragfähigkeit können durch Einsatz innovativer Klebtechnik hergestellt werden. Grundlage für die Entwicklung von neuartigen Tragsystemen bilden Untersuchungen zum Tragverhalten der Einzelelemente Glas, Kunststoff und Klebstoff. Die Auswahl geeigneter Klebstoffe zur Gewährleistung dauerhafter und optisch anspruchsvoller Verbindungen stellt die wichtigste Aufgabenstellung insbesondere beim großflächigen Fügen der Werkstoffe zu Scheiben dar. Die Untersuchungen zeigen, dass transparente Konstruktionen ohne metallische Verbindungsbauteile unter Anwendung von Glas-Kunststoff-Hybridelementen möglich sind.

Danksagung

Besonderer Dank gilt den beiden weiteren Forschungspartnern innerhalb dieses DFG-Projekts, dem Institut für Oberflächen- und Fertigungstechnik der Fakultät Maschinenwesen an der TU Dresden und dem Institut für Baukonstruktion an der TU Dresden sowie den Firmen DELO Industrie-Klebstoffe und Glaskontor Erfurt für die materielle Unterstützung der Versuche.

Literatur

- [1] Weller, B., Härth, K., Werner, F., Hildebrand, J.: Hybridbauteile im Konstruktiven Glasbau. In: Stahlbau 78 (2009) S1, S. 29-35.
- [2] Freek Bos, Fred Veer, "Transparent Polymer Joints in Glass Structures" Glass Performance Days 2007 in Tampere, Finnland.
- [3] Luo, W.; Wang, C.; Zhao, R.; Tang, X.; Tomita, Y.: „Creep behavior of poly(methyl methacrylate) with growing damage“; Material Science and Engineering A; Vol. 483-484 (2008); 580-582.
- [4] Kausch, H. H.; Halary, J.-L.; Plummer, C. J. G.: „Crazing and fracture in Polymers: Micro-Mechanisms and Effect of Molecular Variables“, Macromolecular Symposia; Vol.: 214/1 (2004); 17-30.

