

Abb. 10: Durchbiegung gemessen am Laserprofilometer 6 Zoll / 3 Zoll

6 Potentiale zur Einflussnahme auf die Material-System-Hersteller aus Ergebnissen dieses Forschungsvorhabens

6.1 Erwirken der Wiederaufnahme der Entwicklungsarbeiten an einem Pastensystem als Ergebnis optischer Dilatometrie

Bei der Neueinführung eines Tape – Pasten – Systems, das wesentlich verbesserte Hochfrequenzeigenschaften aufweist, war es nicht möglich in einer Mixed-Metal-Version im Gegensatz zur Gold-metallisierten Version ebene Substrate zu fertigen. Als auch eine Reihe von Modifikationen der Sinterbrandführung zu keinem Erfolg geführt hatten, konnte durch in situ-Beobachtung im optischen Dilatometer nachgewiesen werden, dass sich durch die Prozessmodifikationen (in Abb. 11 exemplarisch an 3 Brand-Profilen dargestellt) zwar ein Verschieben des Onsets der Verwölbung zeigen lässt, die Verwölbung selbst durch die Prozessvariation offensichtlich jedoch nicht zu unterdrücken ist. Es konnte auf Basis dieser Ergebnisse als Mittelstandsunternehmen insofern Einfluss auf einen Konzern genommen werden, dass das Pastensystem, das durch sein zum Tape stark unterschiedliches Sinterverhalten noch mal in die Entwicklung zur Überarbeitung zurückgezogen wurde.



Abb.11 : Verwölbungen von HF 943A5 Mixed-Metal-Substraten als Funktion der Sinterprozessführung

7 Zusammenfassung

Entsprechend den Projektzielen ist es gelungen, mittels des Arbeitsplanes und der getätigten Investitionen das Verhalten der Grünfolien in verschiedenen Verarbeitungszuständen innerhalb der LTCC-Fertigung zu charakterisieren und auf die spezifischen Tape-Eigenschaften zurückzuführen. Die Untersuchungsreihe wurde aus aktuellem Anlass um ein Hochfrequenz-geeignetes Tape erweitert.

Bei Mixed-Metal-Substraten dieses Systems ist eine Durchbiegung aufgetreten, die durch verfahrenstechnische Maßnahmen nicht zu beheben war. Durch die Dokumentation mit Abbildungen des optischen Dilatometers war der Hersteller bereit, dieses Problem in der Entwicklungsabteilung durch Eingriffe in die Pastenzusammen-setzung grundlegend zu beheben. Eine Rückkopplung mit einem anderen Tape-Hersteller führte zur Festlegung neuer Lieferspezifikationen, da im Projektrahmen festgestellt wurde, dass der Verzug großflächiger Substrate aus Folien dieses Herstellers geringer ist, wenn die Gründichte geringfügig höher als bisher liegt. Insgesamt konnte die angestrebte Vermeidung von Verbiegungen von <0,3 % bei großflächigen Substraten sowie die Positionsgenauigkeit von 60 µm - in Abhängigkeit vom Design - erreicht werden. Damit ist die angestrebte Verbesserung der Qualität und der technischen Marktposition der beteiligten Firmen erreicht worden.

7 Veröffentlichungen, Vorträge und Posterpräsentationen

- U. Deisinger, *Eine neue Integrationsstufe in der Elektronik und Sensorik,* Symposium: LTCC-Module Dresden (24.+25.01.2000)
- Matthias Wagner, Andreas Roosen (University of Erlangen-Nuremberg, Martensstraße 5, Glass and Ceramics, 91058 Erlangen, D), Dieter Schwanke (Micro Systems Engineering, Schlegelweg 17, 95180 Berg/Oberfranken, D), Franz Bechtold (VIA electronic GmbH, Robert-Friese Straße 3, 07629 Hermsdorf, D), *In-situ shrinkage measurements of LTCC multilayers by means of an optical dilatometer*, in 7th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, hierzu ein Vortrag (2001)
- Matthias Wagner, Andreas Roosen (University of Erlangen-Nuremberg, Martensstraße 5, Glass and Ceramics, 91058 Erlangen, D), Christa Schmaus (Siegert electronic GmbH, Pfannenstielstraße 10, 90556 Cadolzburg, D), Dieter Schwanke (Micro Systems Engineering, Schlegelweg 17, 95180 Berg/Oberfranken, D), Franz Bechtold (VIA electronic GmbH, Robert-Friese Straße 3, 07629 Hermsdorf, D), Optimisation of the shrinkage behavior of LTCC multilayer devices by means of an optical dilatometer, in Materials Week, München 2000, International Congress on Advanced Materials, their Processes and Applications, zusätzlich dazu ein Vortrag (2001)

 U. Desinger, A. Stiegelschmitt, A. Roosen, Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften, Erlangen, D. Schwanke, Micro Systems Engineering GmbH, Berg/Oberfranken, F. Bechtold, VIA electronic GmbH, Hermsdorf, C. Schmaus, Siegert electronic GmbH, Cadolzburg: *Charakterisierung und Schwindungsverhalten von LTCC-Grünfolien*, in PLUS, 3/2001, 483-490

PACKAGING / HYBRIDTECHNIK

Charakterisierung und Schwindungsverhalten von LTCC-Grünfolien

Von Ulrike Deisinger, Alfons Stiegelschmitt, Andreas Roosen, Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften, Erlangen, Dieter Schwanke, Micro Systems Engineering GmbH, Berg/Oberfranken, Franz Bechthold, Via electronic GmbH, Hermsdorf, Christa Schmaus, Siegert electronic GmbH, Cadolzburg

Um das Sinterverhalten von keramischen Mehrlagenschaltungen in situ in allen drei Raumrichtungen beobachten zu können, wurde ein optisches Dilatometer mit zwei optischen Achsen entwickelt. Die Funktionsweise dieses Geräts wird beschrieben. Für zwei keramische Folien, die umfassend hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht wurden, wird die Schwindung in den drei Richtungen und das Sinterverhalten diskutiert. In order to study the sintering behaviour of ceramic thick film multilayer devices in all three dimensions, an optical dilatometer with two optical axes was specially developed. The performance of this unit is reported. For two commercial green tapes, which had been characterised concerning their physical and chemical behaviour, the shrinkage behaviour in all three dimensions is discussed.

11

S

1 Einleitung

Basis der LTCC-Technik (Low Temperature Cofired Ceramics) zur Herstellung hochintegrierter Mehrlagenschaltungen [1, 2, 3] sind keramische Grünfolien, die über das Foliengießverfahren hergestellt werden [4]. Diese Folien werden von den LTCC-Herstellern gestanzt, metallisiert, laminiert, gesintert und weiteren Nachbearbeitungsschritten unterzogen. Durch Inhomogenitäten in den keramischen Grünfolien sowie durch die unterschiedlichen Schwindungen der Keramikfolie und der metallischen Leiterbahnen kann es beim Sintern zu Schwindungsgradienten und damit zum Verzug der men, wodurch die notwendige Über-Bauteile kom lappung der Vias mit den Leiterbahnen der jeweils zu verbindenden Ebenen nicht mehr sichergestellt ist. Der Verzug kann außerdem zu einer derartigen Verwölbung des Substrates führen, dass funktionale Bauteile nach dem Sinterschritt nicht mehr exakt auf der Oberfläche platziert werden können bzw. das Bauteil nicht mehr die geforderte Bauteilhöhe zum Einbau aufweist.

Um diese unerwünschten Effekte besser zu verstehen und damit kontrollieren zu können, muss die

Schwindung und Verformung der Bauteile in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sein. Der Zusammenhang zwischen Schwindung und Temperatur wird in Dilatometern bestimmt. Es gelang bisher jedoch nicht, die Bauteile unter Fertigungsbedingungen während des Sinterns in situ in allen drei Raumrichtungen zu beobachten und gleichzeitig die Schwindungskurven aufzunehmen. Zur Realisierung dieser Möglichkeit wurde in Zusammenarbeit zwischen der Universität Erlangen-Nürnberg und der Firma M-Systeme ein optisches Dilatometer entwickelt, in dem die Proben oder Bauteile während des Sinterns in allen drei Raumrichtungen gleichzeitig beobachtet werden. Die Auslegung erfolgte insbesondere vor dem Hintergrund des Sinterns von planaren Strukturen wie Grünfolien und Laminaten, wie sie im Bereich der mikroelektronischen Fertigung zum Einsatz kon

Zwei kommerzielle Grünfolien werden hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften umfassend charakterisiert. Das Schwindungsverhalten der Folien wird in dem optischen Dilatometer untersucht. Die Ergebnisse werden in Abhängigkeit der Foliencharakterisierung diskutiert.

483)

PRODUKTION VON LEITERPLATTEN UND SYSTEMEN 3/2001

Matthias Wagner, Andreas Roosen (University of Erlangen-Nuremberg, Martensstraße 5, Glass and Ceramics, 91058 Erlangen, D), Christa Schmaus (Siegert electronic GmbH, Pfannenstielstraße 10, 90556 Cadolzburg, D), Dieter Schwanke (Micro Systems Engineering, Schlegelweg 17. 95180 Berg/Oberfranken, D), Franz Bechtold (VIA electronic GmbH, Robert-Friese Straße 3, 07629 Hermsdorf, D), Use of an optical dilatometer for in-situ shrinkage measurement of LTCC multilayers, in IMAPS: 13th European Microelectronics and Packaging Conference & Exhibition, p. 397-403, zusätzlich dazu ein Posterpräsentation (2001)

Use of an Optical Dilatometer for In-situ Shrinkage Measurement of LTCC Multilayers

Matthias Wagner, Andreas Roosen (University of Erlangen-Nuremberg, Martensstraße 5, Glass and Ceramics, 91058 Erlangen, D), Christa Schmaus (Siegert electronic GmbH, Pfannenstielstraße 10, 90556 Cadolzburg, D), Dieter Schwanke (Micro Systems Engineering, Schlegelweg 17, 95180 Berg/Oberfranken, D), Franz Bechtold (VIA electronic GmbH, Robert-Friese Straße 3, 07629 Hermsdorf, D)

> Phone: ++49(0)9131-8527548 Fax: ++49(0)9131-8528311 Email: <u>wagner@ww.uni-erlangen.de</u>

Abstract

Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) are increasingly used for the production of high integrated multilayer circuits. LTCC combines the features of high temperature co-fired ceramics (HTCC) and thick film technology with the additional advantage of a low sintering temperature (< 900 °C). The dielectric material of LTCC fulfils the requirements of the microelectronic industry for higher circuit density and faster switching and signal speeds, because it offers higher electrical conductivity of the metallization, a low dielectric constant and a sufficient thermal conductivity of the dielectric material. A small distortion of the multilayer device and a high dimensional stability of the printed layers and vias throughout the entire processing is an important requirement for high quality LTCC devices, specifically during the binder burnout and co-firing process.

To investigate the influence of the green tapes and of processing parameters on the shrinkage behaviour, three different commercial green tapes (DuPont 951, Ferro A6, Heraeus CT 700) were used and characterised. For an in situ observation of the sintering behaviour of the green tapes in dependence of the different processing steps, an optical dilatometer was developed. It allows to determine the shrinkage in all three dimensions simultaneously in one run. Two CCD-cameras can take pictures of the investigated tapes during the whole temperature range of binder burnout and co-firing at any desired temperature. Thus it is possible to observe the shrinkage and warpage of the specimen directly during the firing process. In addition a laser microscope was used to determine the shrinkage after co-firing with an accuracy of 1 µm.

The influence of different processing parameters like lamination pressure, degree of metallization, metallization direction, type of inks and heating rate on the shrinkage behaviour have been investigated. The results will be presented and discussed.

Keywords: LTCC, multilayer, In situ observation, optical dilatometer, design of experiments

Introduction

Smaller and faster devices with increased performance at lower costs are the general trends in microelectronic industry. These developments continuously demand new packaging technologies to accommodate high switching and signal transmission speed, and high wiring density (Fig. 1). To meet these requirements low dielectric constant materials on the basis of glass-ceramic materials have been developed [2,3,4]. As seen in Fig. 2 a small distortion of the multilayer device and a high dimensional stability of the printed circuits and vias during LTCC manufacturing are important for the production of high quality LTCC devices. This prerequisite to obtain high quality LTCC products requires the control of the x-y-z-shrinkage and of any camber. To investigate the

shrinkage and warpage of LTCC products during the binder burnout and co-firing process, an optical dilatometer



Fig.1: LTCC multilayer device [1]

6 BEREICH III : NEUE KERAMISCHE PRODUKTE UND ANWENDUNGEN

Projekt III-2: Herstellung mehrlagiger keramischer Flachmembranen für die Querstromfiltration durch Co-firing

Projekt III-3: Optimierung der Lebensdauer an dynamisch belasteten piezokeramischen Biegewandlern

Projekt III-4: Konstruktionsteile aus Zirkonoxid für die Textilmaschinenindustrie

Projekt III-2

Herstellung mehrlagiger keramischer Flachmembranen für die Querstromfiltration durch Co-firing

Projektleitung

Kerafol GmbH Dipl.-Ing. Franz Koppe 92676 Eschenbach i.d.Opf. Tel.: 09645-88300 Fax: 09645-88390 Email: kerafol.com@t-online.de

Projektpartner

Universität BayreuthTel.: 0921-555500Lehrstuhl Keramik und VerbundwerkstoffeFax: 0921-555502Prof. Dr. Günter ZieglerEmail: Guenter.Ziegler@uni-bayreuth.de95440 BayreuthEmail: Guenter.Ziegler@uni-bayreuth.de





1 Einleitung

Keramische Membranen zeichnen sich im Gegensatz zu Kunststoffmembranen durch eine hohe Festigkeit und Steifigkeit sowie durch gute chemische und thermische Beständigkeit aus. Ziel dieses Projekts war es, im Hinblick auf eine industrielle Umsetzung ein Beschichtungsverfahren zu entwickeln, bei dem sämtliche Membranlagen als **einstufiger** Prozeßschritt auf das Substrat im grünen Zustand aufgebracht und anschließend **gemeinsam** gesintert werden können (Co-firing), ohne dass es zu Delaminationserscheinungen zwischen den Schichten und Rissen auf der Membranoberfläche kommt.

2 Ergebnisse

2.1 Herstellung stabiler Beschichtungssuspensionen

Bei der Verwendung selbst entwickelter Binder auf Basis von Polyol-Derivaten, die auf Grund ihrer speziellen Eigenschaften einen Co-firing Prozeß ermöglichen, kam es zu starken Sedimentationseffekten bei den wässrigen Al₂O₃- und ZrO₂-Beschichtungssuspensionen. Elektrophoretische Untersuchungen (ESA) zeigten, dass das Oberflächenpotenzial bei Zugabe der Binder abnimmt (Abb. 1a). Dies führt zur Agglomeration der Partikel und damit zu Absetzeffekten. Deshalb wurde vor dem Binder ein Stabilisator auf Polymethacrylatbasis zugegeben, der auf Grund seiner Adsorption auf der Partikeloberfläche das Oberflächenpotenzial und damit die Stabilität der Suspension stark erhöht und zusätzlich bewirkt, dass bei anschließender Zugabe des Binders das ESA-Signal konstant bleibt (Abb. 1b).



Abb. 1: Abhängigkeit des Oberflächenpotenzials (ESA-Signal) vom Bindergehalt mit und ohne Stabilisator

2.2 Co-firing

Die Al₂O₃-Trägermembranen wurden mit den Al₂O₃- und ZrO₂- Suspensionen über das Spin-coat-Verfahren beschichtet. Der asymetrische Membranaufbau bestand aus Substrat (d_{por} \approx 2,0 µm), zwei Mikrofiltrationsschichten (MF, d_{por} \approx 0,1 µm) und einer Ultrafiltrationsschicht (UF, d_{por} \approx 50-70 nm). Nach jeder Beschichtung fand ein Trocknungsschritt statt. Die Membranen wurden anschließend unter Luftatmosphäre gesintert.

REM-Untersuchungen zeigten, daß die Schichten auf dem Substrat homogen aufgebracht wurden und keine Risse in den Oberflächen auftraten. Die Bruchflächen-Untersuchungen ergaben, daß die Beschichtungen auf dem porösen Substrat gut haften und keine Delamination zwischen den einzelnen Schichten stattfindet (Abb. 2).



Abb. 2: REM-Aufnahme einer asymmetrischen Membran-Bruchfläche

Durch das spezifische Zersetzungsverhalten der Binder in der Frühphase der Sinterung konnten die Unterschiede im Schwindungsverhalten der Schichten ausgeglichen und somit die Eigenspannungen der einzelnen Schichten reduziert werden.

2.3 Trocknung

Zu Beginn der Arbeiten zeigten die Ultrafiltrationsschichten (UF) starke Inhomogenitäten auf der Oberfläche. Der Grund hierfür war nicht eine unvollständige Dispergierung der UF-Partikel sondern eine unzureichende Qualität der darunterliegenden MF-Schicht. Die folgenden Abbildungen (Abb.3a-c) zeigen Prinzipskizzen der Beschichtungstechnik und REM-Aufnahmen der unterschiedlich hergestellten Membranoberflächen.



Abb. 3:Prinzipskizzen der Beschichtungstechnik und REM-Aufnahmen der unter unterschiedlichen Trocknungsbedingungen hergestellten MF-Schichten

Es zeigte sich, dass die MF-Schichten ohne zusätzlichen Trocknungsschritt große Poren aufweisen (Abb. 3a). Dies hat eine sehr schlechte Oberflächenqualität der UF-Beschichtung zu Folge (Abb. 3b). Durch die Einführung eines Trocknungsschritts nach der ersten MF-Beschichtung konnte das Benetzungsverhalten der ersten MF-Schicht verbessert werden. Dieser Effekt beeinflußte stark die Homogenität der UF-Oberfläche (Abb. 3c).

2.4 Permeabilität und Trennschärfe

Die Untersuchungen zeigten, dass die Schichtdicken der Membran wesentlich stärker vom Bindergehalt als von den Spin-Coat Parametern (z. B. Drehzahl, Beschichtungsrampe, Haltezeit) abhängen. Mit zunehmendem Bindergehalt nimmt vor allem bei der MF-Beschichtung die Schichtdicke stark ab (Abb.4).



Abb. 4: Schichtdicke der Filtrationsschichten und Permeabilität in Abhängigkeit vom Bindergehalt

Die Permeabilität der Membranen nahm mit abnehmender Schichtdicke zu. Mikrostrukturelle Untersuchungen zeigten aber, dass dünnere Schichten eine rauhere und inhomogenere Oberfläche aufweisen. Dies bewirkt eine Verschlechterung der Trennschärfe der Membran. Als Resumee ergibt sich, dass mit Hilfe des Bindergehaltes die Schichtdicke genau eingestellt werden kann und somit entweder eine leistungsfähige Membran mit geringer Schichtdicke oder eine hochqualitative Membran mit hoher Schichtdicke erzeugt werden kann.

2.5. Charakterisierungsmethoden

2.5.1 Raster-Feldemissionsmikroskopie

Die Auflösung des Rasterelektronenmikroskops (REM) reichte nicht aus, um die Porenstruktur der UF-Oberfläche genau abzubilden. Auch die Rasterkraftmikroskopie (AFM) erwies sich als nicht geeignet, da die Rundungsabmessungen der AFM-Spitze im Bereich der Porendurchmesser lagen. Mit Hilfe der Raster-Feldemissionsmikroskopie (FE-REM) (Leo 1530 GEMINI) konnte dagegen die Ausbildung der Porenmorphologie in einfacher Weise abgebildet werden (Abb. 5).



Abb. 5: FE-REM-Aufnahme der Oberfläche einer UF-Membran

2.5.2 Hg-Porosimetrie und BET

Die Hg-Porosimetrie und BET wurden zur quantitativen Bestimmung der Porengrößenverteilungen der MF- und UF-Membranen verwendet. Es wurde sowohl der gesamte asymmetrische Membranaufbau in einem Schritt als auch die einzelnen MF- und UF-Membranschichten ohne Substrat charakterisiert. Abbildung 6 zeigt die Porengrößenverteilung einer mittels Co-firing hergestellten UF-Membran (gesamter asymetrischer Membranaufbau).



Abb. 6:Messung der Porengrößenverteilung einer asymetrischen UF-Membran mittels Hg-Porosimetrie (AutoPore III)

Es wird deutlich, dass die Porengrößenverteilung der asymmetrischen Membran drei Maxima aufzeigt, die den Porengrößen von Substrat, Mikrofiltrations- und Ultrafiltrationsschicht qualitativ entsprechen. Im Falle der UF- Schicht ergeben sich jedoch im Vergleich zu den rasterelektronischen Aufnahmen zu niedrige Werte für die Porengrößen. Da der Porenvolumenanteil der UF-Schicht im Vergleich zum Substrat und der MF-Schicht gering ist, reicht die Messgenaugigkeit der Hg-

Porosimetrie für die Charakterisierung der gesamten asymetrischen Membran nicht aus. Weitere Untersuchungen wurden deshalb an den einzeln hergestellten Membranschichten durchgeführt. Vergleichsmessungen zwischen BET und Hg-Porosimetrie zeigten hier, daß im Falle der UF-Schichten eine gute Übereinstimmung beider Messmethoden gegeben ist. Bei den MF-Schichten ist die Hg-Porosimetrie besser geeignet, da die Porengrößen an der Meßbereichgrenze der BET liegen.

2.5.3 Korrelation Pulvereigenschaften/Sinterverhalten-Porengröße/Morphologie

In Bezug auf die Korrelation Pulvereigenschaften/Sinterverhalten-Porengröße /Morphologie zeigte sich, dass grundsätzliche Aussagen bei porösen Systemen schwer zu treffen sind, da vor allem das Sinterverhalten **poröser** Schichten auf **porösem** Untergrund im Gegensatz zu dichten keramischen Materialien schwer zu charakterisieren ist.

A: Korrelation Sintertemperatur-Porendurchmesser-Permeablität

Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit von Porendurchmesser und Permeabilität von der Sintertemperatur. Bei beiden Membranarten wird deutlich, daß ein größerer Porendurchmesser zu einer Steigerung der Permeabilität führt. Ein Zusammenhang zwischen Sintertemperatur und Porendurchmesser ist vor allem in Falle der MF-Membran schwer erkennbar. Hier müssen weitergehende Untersuchungen die Sintermechanismen von dünnen Pulverschichten auf porösen bereits gesinterten Substraten noch genauer klären.

	Sintertemperatur (°C)	1000	1200	1300
MF	Porendurchmesser (nm)	106	110	100
	Permeabilität (l/mh²bar)	520	580	500
UF	Porendurchmesser (nm)	62	86	110
	Permeabilität (l/mh²bar)	500	550	600

Tabelle1: Abhängigkeit von Porendu	Irchmesser und Permeabilität	von der Sintertemperatur
(MF- und UF-Membran)		

B: Korrelation Sintertemperatur-Porosität-Permeabilität

Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der Porosität und Permeabilität einer MF-Membran von der Sintertemperatur. Zusätzlich zum Porenvolumenanteil (gemessen mit Hg-

Porosimetrie) wurde mit einem Bildverarbeitungsprogramm die Porenfläche der Membranflächen bestimmt. Es zeigte sich, dass bei steigender Sintertemperatur die Porosität und Porenflächen stetig abnehmen. Im Falle der Permeabilität scheint die Vergrößerung des Porendurchmessers (siehe Tabelle 1) einen stärkeren Einfluss auf die Durchlässigkeit der MF-Membran zu besitzen als die Reduzierung der Porosität.

Tabelle 2: Abhängigkeit der Porosität, des Porenflächeanteils und der Permeabilität von der Sinteremperatur

	Sintertemperatur (°C)	1000	1200	1300
MF	Porosität (%)	37	32	26
	Porenfläche Prozent (%)	10	8	6
	Permeabilität (l/mh²bar)	520	580	500

2.6 Anwendungen

Im Rahmen der Projektarbeiten wurde die unterschiedliche Gewichtung der Einflussparameter auf den Co-firing Prozeß aufgeklärt. Durch die gewonnenen Daten ist dem Industriepartner eine gezielte Einstellung der Membranqualität möglich. Insbesondere durch die Parameter Bindergehalt und Sintertemperatur lassen sich für spezielle Anwendungen geeignete Membranen maßschneidern. Derartige über die Co-firing Technik hergestellte Membrantypen wurden in verschiedenen Anwendungsfällen getestet. Die Testfiltrationen wurden mit Rotationsfiltrationsanlagen durchgeführt (Abb.7). Hierbei rotieren die keramischen Filter in einem Druckbehälter (dynamische Cross-flow-Filtration).



Abb. 7: Rotationsfiltrationsanlage (Membranfläche 3,5 m²)

2.6.1 Anwendungsfall 1: Papierindustrie / Wertstoffrückgewinnung

- Filtration einer kolloidalen Lösung / Feststoff TiO₂
- ➢ Korngrößenverteilung 90% < 1µm</p>
- Eingesetzte Membran: UF-Co-firing

Ergebnis: Aufkonzentration von 2 Gew. % auf 50 Gew. % Permeatstromdichte von 200 l/m²h bei 25 Gew.%

2.6.2 Anwendungsfall 2: Milchwirtschaft / Aufkonzentration von Quark

- Filtration von Milch
- kolloidaldisperses System (Eiweiß); Lösung (Zucker und Salze);
 Emulsion (fett)
- Eingesetzte Membran: UF-Co-firing

Ergebnis: Aufkonzentration von 9 Gew. % Trockenmasse auf 18 Gew. % Trockenmasse Permeatstromdichte von 82 kg/m²h bei 14 Gew. % Trockenmasse

3 Zusammenfassung

Es konnten unterschiedliche Membranqualitäten (verschiedene MF- und UF-Schichten) mittels des Co-firing Verfahrens hergestellt werden. Voraussetzung dabei sind spezielle polymere Bindersysteme, die die Eigenspannungen der einzelnen Schichten im Anfangsbereich der Sinterung reduzieren, wodurch Risse auf der Membranoberfläche und Delaminationseffekte zwischen den Schichten vermieden werden können. Bei derartigen Bindern müssen zusätzlich oberflächenaktive Substanzen auf Polymethacrylatbasis bei der Aufbereitung der Suspensionen verwendet werden, um Reagglomeration und Absetzeffekte zu vermeiden. Eine homogene UF-Oberfläche kann nur durch die Einführung eines zusätzlichen Trockenschrittes nach jedem Beschichtungsvorgang erreicht werden. Über den Bindergehalt kann die Schichtdicke genau eingestellt werden und somit entweder eine leistungsfähige Membran mit geringer Schichtdicke oder eine hochqualitative Membran mit hoher Schichtdicke hergestellt werden. Die Veränderung der Porenmorphologie während des Sinterns wurde mit Hilfe von REM und FE-REM untersucht. Die Porengrößenverteilung konnte mit Hilfe der Hg-Porosimetrie und BET charakterisiert werden. Insbesondere durch die Parameter Bindergehalt und Sintertemperatur lassen sich für spezielle Anwendungen geeignete Membranen maßschneidern. Derartige über die Co-firing Technik hergestellte Membrantypen wurden bereits in verschiedenen Anwendungsfällen (Papier- und Lebensmittelindustrie) erfolgreich getestet.

4 Veröffentlichungen

Vortrag:

Ch. Münch, New Standard in Dynamic Filtration: Turbulent Flow Filtration with Ceramic Membranes, Filtech Europa, Düsseldorf, 16.-18.10.2001

A New Standard in Dynamic Filtration: Turbulent Flow Filtration with Ceramic Membranes

Dr. Lüer, Andreas / MinerWa Umwelttechnik GmbH Münch, Christian / KERAFOL – Keramische Folien GmbH

Through a newly developed rotation filter concept with ceramic membranes, cross flow filtration at previously unattainable cross flow velocities combined with a considerably reduced energy requirement becomes possible. The so-named TRF Filtration[®] (TRF TuRbulent Flow) achieves through the patented rotation of the KERAFOL[®] ceramic filter bodies, an extremely powerful and turbulent flow on the filter surface. This prevents the formation of deposition layers. The micro pores or ultra pores thus remain free for the highest filtration throughput and a precise separation. These advantages, which provide a broad application spectrum in almost all areas where materials need to be separated and media are to be cleaned, including: environmental protection - metal processing - surface technology - paper - cellulose - fibres - food and dairy products - beverages - paints - textiles - chemistry - pharmaceuticals - biotechnology - and many more.

With the TRF Filtration[®] the 'cross flow effect' is generated by pump turbines delivering the filter media into the center, with a simultaneous rotation of the filter elements arranged in a circular form (up to 800 RPM / cross flow velocities up to 20 m/s). The shear forces needed to remove the deposition layer are not achieved by a re-pumping of large liquid volumes, but through rotating filter elements. This kind of process control is combined with a considerably reduced energy requirement. In addition to the extremely high cross flow velocities a complete decoupling of the transmembrane pressure process parameter is given. Due to the compact design and arrangement of the individual filter elements (flat

KERAFOL[®] ceramic filters lead to maximum process safety. The outstanding qualities of inorganic membranes have been long recognized. Their high thermal stability, chemical resistance throughout almost the entire pH-range, as well as a very high resistance to bacteriological attack, are all features of the ceramic filter media. Because of these properties, the processing of problematic media becomes possible. Ceramic membranes can be also regenerated within the process system, e.g. by hot steam sterilisation or automatic back flushing. With KERAFOL[®] ceramic filters the whole field of micro and ultra filtration can be covered. The pore sizes range from 7 nm (15 kD) up to 2 μ m.

Projekt III-3

Optimierung der Lebensdauer an dynamisch belasteten piezokeramischen Biegewandlern

Projektleitung

Dr. Thorsten Steinkopff	Tel.: 089-6364-5532
Siemens AG	Fax: 089-6364-8131
ZT MF 2	Email: Thorsten.Steinkopff@mchp.siemens.de
81730 München	

Projektpartner

Siemens AG - Energieerzeugung	Tel.: 09574-81126
KPW PP	Fax: 09574-81618
DiplPhys. Michael Riedel	Email: michael.riedel@red1.siemens.de
Postfach 607	
96254 Redwitz	

STELCO GmbH	Tel.: 09181-4509-68
Dipl. –Ing. Günther Stiegler	Fax: 09181-43533
Kanalweg 35	Email: guenther.stiegler@stelco.de
92318 Neumarkt	

TU Hamburg-Harburg Arbeitsbereich Technische Keramik Prof. Dr. Gerold Schneider Denickestr. 15 21073 Hamburg Tel.: 040-42878-3137 Fax: 040-42878-2647 Email: G.Schneider@tu-harburg.d400.de



1 Ziele und wichtigste Ergebnisse

Das Projekt III-3 hatte zum Ziel, auf der Grundlage statistischer Lebensdauerdaten einen Prooftest für piezokeramische Biegewandler abzuleiten. Derartige Tests tragen zur Sicherung der vom Kunden geforderten hohen Zuverlässigkeit des Bauelements bei.

Zentrale Bestandteile des Projekts waren:

- 1. die Ermittlung von Lebensdauern und Ausfallwahrscheinlichkeiten im Dauerversuch und
- 2. die systematische Untersuchung der Schädigungsmechanismen im Bauteil und ihrer zeitlichen Entwicklung.

Neben dem Prooftest besteht der unmittelbare Nutzen dieses Förderprojekts für den Bauteilhersteller in mehrfacher Hinsicht:

- Die in den umfangreichen Dauerversuchen bestimmten Lebensdauern zeigen die Einsatzgrenzen des Bauteils auch für neue Anwendungen verlässlich auf.
- Der Hersteller kann gegenüber seinen Kunden die Zuverlässigkeit des Bauteils unter den jeweiligen Einsatzbedingungen nachweisen.

2 Durchgeführte Arbeiten und Zusammenarbeit der Partner

Wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Abwicklung der Projektarbeiten war die Konzipierung und der Aufbau von zwei baugleichen Dauerversuchsanlagen, womit eine Fremdfirma beauftragt wurde. Es zeigte sich allerdings, dass die Schwierigkeiten bei der technischen Realisierung dieser Anlage unterschätzt wurden, da die Überwachung des Wandlerzustands im Dauerversuch ein hochkomplexes System der Steuer- und Prüfelektronik verlangt. Die Dauerversuchsanlage wurde in intensiver Zusammenarbeit zwischen dem Auftragnehmer und den Projektpartnern qualifiziert, und ein mehrmonatiger Verzug im Projektplan musste in Kauf genommen werden.

a) Langzeitversuche und Lebensdauerermittlung

Die Dauerversuchsanlagen erlauben die statistische Untersuchung der Biegewandler in einem an piezokeramischen Bauelementen bisher nicht annähernd praktizierten Umfang. In geeigneten Vorversuchen galt es zunächst, die Belastungsgrenzen des Biegewandlers ("Failure Maps") zu bestimmen, um daraus sinnvolle Dauerversuchsbedingungen ableiten zu können. Dauerversuche wurden an mehr als 700 Biegewandlern durchgeführt. Als Beispiel zeigt Abb. 1 einen Teil der nach Weibull ausgewerteten Lebensdauern von Siemens-Biegewandlern bei verschiedenen Betriebsspannungen. Die Weibull-Parameter wurden nach der Maximum-Likelihood-Methode unter Berücksichtigung der Durchläufer bestimmt (Geraden). Die Zuordnung der Versagenswahrscheinlichkeiten zu den einzelnen Proben erfolgte nach der empirischen Methode (Ordnen nach Zyklenzahl).

Die Ergebnisse zeigen, dass höhere Lasten prinzipiell zu niedrigeren Lebensdauern führen. Auf davon abweichende Ergebnisse im Bereich zwischen 200 und 250 V wird weiter unten eingegangen.



Abb. 1: Weibull-Statistik für Siemens-Biegewandler unter verschiedenen Betriebsspannungen.

b) Schadensanalysen, Schädigungsszenario

Versagensursache im Dauerversuch war ausnahmslos Durchriss einer der beiden Keramikschichten, der in fast allen Fällen frühestens nach mehreren 100 Zyklen auftrat. Dieser Tatbestand weist eindeutig auf unterkritisches Risswachstum hin. Die Rissöffnung führte zu nachfolgender thermischer Zerstörung der Elektrode. Ziel

systematischer Schadensanalysen war es, die Schadensursache(n) einzugrenzen und die Stadien der Schadensentwicklung zu identifizieren.

Mittels lichtmikroskopischer Analyse der Bruchflächen konnten die Rissursprünge und Bruchspiegel bestimmt werden (vgl. Abb. 3). Der überwiegende Teil der Risse (76 %) hat seinen Ursprung im Bereich des Elektrodenrands an der Biegeroberfläche.



Abb. 3: Rissursprung mit Bruchspiegel eines Querrisses.

In den Bruchflächen sind zwei Bereiche unterscheidbar: Der Bruchspiegel mit dem Rissursprung und der Rest der Bruchfläche mit sogenannten Wallner-Linien. Es gestaltete sich in den meisten Fällen als sehr schwierig, exakte Aussagen über die Größe der halbelliptischen Bruchspiegel zu treffen. Als Größenordnung kann für die Bruchspiegel eine große Halbachse von ca. 50 bis 150 µm abgeschätzt werden. Eine Korrelation zwischen Bruchspiegelgröße und Ansteuerspannung konnte bisher nicht festgestellt werden. Die Existenz von Wallner-Linien deutet auf instabiles Risswachstum hin, wenn der Ermüdungsriss die kritische Risslänge erreicht.

Es konnte gezeigt werden, dass nach Durchreißen der betroffenen Keramikschicht eine von der Risslage abhängige Restlebensdauer existiert: für kontakierungsnahe Risse $7 \cdot 10^3$ Zyklen und für weiter entfernte Risse $>1 \cdot 10^5$ Zyklen. Dieser Sachverhalt ist erklärbar durch die zum Biegerende hin abnehmende Strombelastung der Elektrode.

c) Vickers-Eindruckexperimente

Um das oben skizzierte Schädigungs-Szenario zu verifizieren und die Rissfortschrittsparameter abschätzen zu können, wurden Vickers-Experimente durchgeführt. Durch Einbringen unterschiedlich tiefer Vickers-Eindrücke in die

Keramik-Oberfläche an unterschiedlichen Positionen wurden Biegewandler mit definierten Anfangsschäden versehen und im Dauerversuch betrieben.

In einem ersten Versuch (U=350V, 2 mm lichte Weite, 100 Hz, R=10kOhm) wurde ein derart präparierter Biegewandler mit Anfangsrisslängen zwischen 110 und 170 μ m zykliert und nach Ausfall analysiert. Einer der künstlichen Anfangsrisse hat zum Ausfall des Biegers geführt. Aus der mittleren Rissverlängerung der übrigen Risse läßt sich eine mittlere Geschwindigkeit für das unterkritische Risswachstum zu 0,1 μ m/10³ Zyklen bzw. zu 0,01 μ m/s abschätzen.

Dieses vorläufige Ergebnis soll durch systematische weitere Experimente und Bestimmung von v-K-Kurven an reinen Keramik-Proben mittels Atomic-Force-Microscopy (AFM) präzisiert werden. Insbesondere soll die aus Anwendersicht wichtige Frage geklärt werden, ob eine Grenzlast existiert, unterhalb derer kein unterkritisches Risswachstum auftritt.

d) Numerische Belastungsanalyse, dynamisches Verhalten des Biegers

Die numerische Belastungsanalyse hat zum Ziel, sich einen prinzipiellen Überblick über die elektrischen und mechanischen Belastungen des piezokeramischen Bauteils zu verschaffen. Im ersten Schritt wurde die statische Belastungssituation mittels Finite-Elemente-Methode analysiert (Softwarepaket ANSYS[®]). Abbildung 3 zeigt die Verteilung der elektrischen Feldstärke in Polarisationsrichtung und die mechanischen Spannung in Biegerlängsrichtung. Typischerweise liegt die neutrale Faser in der kurzgeschlossenen Piezokeramikschicht, die angesteuerte Piezokeramik steht im Oberflächenbereich unter Druck und an der Grenzfläche zur Mittellage unter Zugspannung des gleichen Betrags. Entsprechend umgekehrte mechanische Belastungen wirken in der kurzgeschlossenen Piezokeramikschicht. Bei der bidirektionalen Ansteuerung des Biegers wechseln die mechanischen Belastungen zyklisch mit der Ansteuerfrequenz. Unter einer betriebstypischen Ansteuerung mit 0,9 kV/mm ergeben sich die oben genannten Zugspannungen zu 25 MPa.

Die Extrapolation der statischen Lasten zu höheren Ansteuerspannungen, wie sie im Dauerversuch verwendet wurden, ist prinzipiell vertretbar, aber im Fall des hier eingesetzten Weich-PZT wegen seines ausgeprägten nichtlinearen Verhaltens nur bedingt verlässlich. Das diesem Verhalten zugrundeliegende Domänenschalten kommt unter anderem in der Abhängigkeit der Resonanzfrequenz des Biegewandlers von der Ansteuerspannung zum Ausdruck (Abb. 5). Die Erhöhung der Betriebsspannung verschiebt die Resonanzfrequenz zu geringeren Werten infolge der zunehmenden Dämpfung durch vermehrte Domänenprozesse.



Abb. 3: Elektrisches Feld und mechanische Spannung über die Biegewandlerdicke bei statischer Ansteuerung mit 0,9 kV/mm.



Abb. 4: Einfluss der Betriebsspannung auf die Lage der Resonanzfrequenz des Biegers

Um die unmittelbaren Auswirkungen dieses Effektes zu verstehen, muss man sich eingehender mit dem dynamischen Verhalten des Biegers beschäftigen. Stroboskopische Untersuchungen zeigen, dass der dynamisch betriebene Bieger nicht nur der rechteckförmigen Ansteuerung folgt. Dem überlagert sind Biegeschwingungen entsprechend der Resonanzfrequenz des Biegers. Entscheidend für die dynamische Belastung ist die Phasenlage des Biegers zum Umschaltzeitpunkt der Ansteuerung. Untersuchung der Ladungstransienten für verschiedene Ansteuerfrequenzen zeigen die Überhöhung der Auslenkungsamplitude bei In-Phasenlage des Biegers und umgekehrt.

Dieser Sachverhalt ist eine mögliche Erklärung des vom üblichen Verhalten abweichenden Verlaufs der Wöhlerkurven: Höhere elektrische Ansteuerspannungen führen nicht zwangsläufig zu höheren dynamischen Belastungen des Biegers. Transiente Finite-Element-Analysen haben dazu beigetragen, die dynamischen Belastungen des Biegewandlers zeit- und ortsaufgelöst genauer zu quantifizieren. Insbesondere interessiert der Einfluss der Flankensteilheit des Ansteuersignals auf diese Belastungen und der Einfluss der Anschläge auf das dynamische Verhalten des Biegers. Die entsprechende FE-Methodik (transientes Kontaktproblem) wurde für einen vereinfachten Modellbieger erarbeitet. Abb. 5 zeigt anhand der Auslenkungsamplitude an verschiedenen Orten auf der Biegerlängsachse, dass das Prellverhalten dieses Biegers wesentlich durch die Anschlagweite bestimmt wird. Entsprechend ausgeprägt sind Amplitude und Abklingverhalten der mechanischen Spannungen im Bieger.

Im weiteren Vorgehen gilt es, diese Methodik zur systematischen transienten Analyse des eigentlichen piezoelektrischen Biegewandlers anzuwenden und die Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit den experimentellen Befunden zu prüfen.



Abb.5: Elektrisches Feld und mechanische Spannung über die Biegewandlerdicke bei statischer Ansteuerung mit 0,9 kV/mm.

e) Empirisches Prooftestkonzept, Ableitung der Prooflast

Prooftests werden erfolgreich an Strukturkeramik durchgeführt, um Bauteile mit zu geringer Festigkeit vor dem Einsatz im Feld auszusortieren. Nach der Aufbringung einer kurzzeitigen Überlast enthalten die bestandenen Prüflinge einen Fehler definierter maximaler Größe. Dadurch kann auch bei unterkritischem Risswachstum eine geforderte Mindestlebensdauer gewährleistet werden.

Die Anwendbarkeit eines Prooftests setzt grundsätzlich voraus, daß die im Prooftest initiierten Versagensmechanismen denen im normalen Betrieb entsprechen.

Grundlage für die Ableitung einer Prooflast sind Lebensdauerdaten, die geeigneterweise in einem Wöhlerdiagramm aufgetragen sind (Last gegen Lebensdauer für gleiche Ausfallwahrscheinlichkeit).

Der übliche Prooftest setzt die Kenntnis der Risswachstumsparameter voraus, die z.B. mittels modifizierter Lebensdauermethode bestimmt werden können. Hierzu müssen für zwei "identische" Probenserien die Verteilung der Lebensdauern bzw. die Verteilung der Inertfestigkeiten bestimmt werden. Über das Risswachstumsgesetz lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Mindestlebensdauer, der Betriebslast und der Prooflast ableiten. Der herkömmliche Prooftest wird nicht zyklisch durchgeführt - somit werden die Proben mit ungenügender Inertfestigkeit aussortiert. Alternativ können Prooflasten auch direkt aus den im Wöhler-Diagramm eingetragenen Kurven gleicher Ausfallwahrscheinlichkeit ermittelt werden. Dieses empirische Verfahren soll im folgenden kurz skizziert werden. Wie in Abb. 6

dargestellt, legen die geforderte Zyklenzahl N_{soll} und die Betriebsfeldstärke E_{Betrieb} einen Punkt auf einer Kurve bestimmter Ausfallwahrscheinlichkeit F_{ohne} fest. D. h. ohne Prooftest würden anteilmäßig F_{ohne} Proben bis zur Zyklenzahl N_{soll} unter der Betriebsfelstärke E_{Betrieb} ausfallen. Diese Ausfälle gilt es, durch geeignete Wahl der Prooflast zu vermeiden. Hierzu verfolgen wir die Wöhlerkurve F_{ohne} nach links zu solchen Zyklenzahlen N_{Proof}, die noch im Bereich der experimentell bestimmten bzw. zuverlässig extrapolierten Lebensdauerdaten liegen. Der zugehörige Ordinatenwert liefert die gesuchte Prooflast E_{Proof}. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Wöhlerlinien für kleine Zyklenzahlen von ihrem linearen Verlauf abweichen. Die Anfangswerte der Wöhlerlinien im Grenzfall N=1 stehen für die zugehörigen Inertfestigkeiten.



Abb. 6: Zur Ableitung der Prooflast beim empirischen Prooftestkonzept.

Die empirische Vorgehensweise liefert die Möglichkeit, ohne experimentelle Bestimmung der Inertfestigkeiten Prooflasten abzuleiten. Damit werden die am Bauteil gemessenen Lebensdauerverteilungen zur Ableitung des Prooftests direkt herangezogen. Eine aufwendige und möglicherweise fehlerhafte Übertragung der an Modellproben ermittelten Inertfestigkeitswerte auf das betreffende Bauteil entfällt.

In Abb. 7 ist exemplarisch ein Wöhler-Diagramm von in Dauerversuchen bestimmten Lebensdauerdaten dargestellt. Mit der geforderten Lebensdauer von 1.10⁹ Zyklen bei einer Betriebsspannung von 200 V kann nach dem beschriebenen Verfahren ein

Prooftest mit den Parametern 1·10⁴ Zyklen bei 370 V abgeleitet werden. In der Restlaufzeit des Projekts wird dieser zyklische Prooftest durchgeführt und durch anschließenden Dauerbetrieb der Gutteile verifiziert werden.



Abb. 7: Wöhler-Diagramm und abgeleitete Prooflast für Biegewandler.

f) Bruchmechanische und Materialcharakterisierung, Verformungs- und Rissfortschrittsanalysen

Die dargestellten Arbeiten wurden von grundlegenden Untersuchungen vor allem zur bruchmechanischen Charakterisierung begleitet und waren von methodischen Entwicklungen im Bereich der Materialcharakterisierung geprägt. Der folgende Abschnitt fasst Ziele und Ergebnisse dieser Arbeiten zusammen und stellt ihre Bedeutung im Rahmen des Förderprojekts heraus.

Speckle-Laser-Interferometrie

Die Speckle-Laser-Interferometrie ist ein optisches Verfahren zur Vermessung von Oberflächenreliefs. Bei diesem Verfahren werden die aus einem Laserstrahl erzeugten Objekt- und Referenzstrahlen zur Interferenz gebracht. Das Intereferenzbild wird über ein Korrelationsverfahren ausgewertet.

Abb. 8 zeigt beispielhaft die Oberflächendeformation einer 200 µm dicken PZT-Platte, bei der ein Spot mit 5 mm Durchmesser mit 1 kV/mm angesteuert wurde. Deutlich erkennbar ist, das sich nicht, wie erwartet, nur der Spot aus der Ebene heraus bewegt. Die komplette Platte verwölbt sich, wobei die maximale Auslenkung ca. 3,5 µm beträgt. Die eigentliche, noch zu verifizierende Verschiebung des Spots von ca. 200 nm wurde durch diesen Effekt überdeckt. Neben den Messungen an Modellproben wurden angesteuerte Biegewandler vermessen. Die Restlaufzeit des Projekts soll genutzt werden, die Geometrie der Modellproben zu optimieren und anschließend zu vermessen.



Abb. 8: Verformung einer PZT-Platte mit Spotelektrode, vermessen mittels Speckle-Laser-Interferometer.

Unterkritisches Risswachstum (v-K Kurven)

Im Rahmen dieser Untersuchungen soll geklärt werden, inwieweit unterkritisches Risswachstum bei statischer Belastung auftritt. Die Messung des Rissfortschritts erfolgt üblicherweise optisch, dadurch sind Risswachstumsgeschwindigkeiten kleiner als v=10⁻⁹ m/s kaum bzw. nur sehr zeitaufwendig messbar. Wichtig für die Lebensdauerberechnungen sind jedoch gerade kleine Wachstumsgeschwindigkeiten im Bereich 10⁻¹⁰ bis 10⁻¹² m/s. Insbesondere ist zu klären, ob ein unterer Grenzwert K_{th} existiert, d.h. ob es eine Belastung gibt, unterhalb derer kein Risswachstum auftritt. Bei Kenntnis der Belastungssituation im Bieger (siehe Interferometrie) kann somit geklärt werden, welche Risse im Bieger kritisch für die Lebensdauer von statisch ausgelenkten Biegern sind. Daher wurde an der TUHH eine andere Methode zur Bestimmung von sehr geringen Rissgeschwindigkeiten erprobt. Eine

Compact-Tension(CT)-Probe wird in eine Zugapparatur eingespannt, die wiederum in ein Rasterkraftmikroskop (AFM) eingebaut wird. Ein vorhandener Riss in der Probe wird definiert belastet und der Bereich der Rissspitze fortwährend gescannt.

R-Kurven

Im Rahmen der Untersuchungen wurden an unterschiedlichen Piezokeramiken der Firmen Siemens und Stelco mittels CT-Proben die Risswiderstandskurven für unterschiedliche elektrische Belastungen gemessen. Zum einen dienen diese Untersuchungen dem grundlegenden Verständnis von mechanischen und elektrischen Einflüssen auf den Rissfortschritt im PZT. Diese Einflüsse müssen mit den Dauerversuchsergebnissen für unterschiedliche elektrische Spannungen korreliert werden. Die untersuchten Materialien zeigten erhebliche Unterschiede bei Start- und Plateauwerten der Bruchzähigkeit; teilweise verbesserten sich die Werte erheblich mit zunehmenden E-Feld. In der Restlaufzeit des Projekts werden R-Kurven mit kurzgeschlossenen Elektroden (entspricht nichtaktiver Keramik des Wandlers) gemessen und mit den bereits vorhandenen Werten, gemessen mit offenen Elektroden, verglichen.

Potentialmessung mittels Rasterkraftmikroskopie

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Ergebnisse aus den statischen Finite-Element-Analysen zu verifizieren. So konnte die Art der berechneten Verteilungen der elektrischen Feldstärke parallel zur remanenten Polarisation im ausgelenkten Biegewandler bestätigt werden. Hierzu wurde mit der Surface-Potential-Methode am AFM der Potentialverlauf in der Keramikschicht gemessen. Die Absolutwerte der berechneten und modellierten Potentiale stimmen allerdings nur größenordnungsmäßig überein. Die Ursache dieser Diskrepanz soll bis zum Projektende aufgeklärt werden.

3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse des Förderprojekts lassen sich wie folgt zusammen fassen:

 Die Lebensdauercharakteristik der Biegewandler konnte in einem statistisch genügenden Maß quantifiziert werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Biegewandler unter Betriebsbedingungen die vom Kunden geforderten Zyklenzahlen erreichen. Insbesondere sind unter diesen Bedingungen keine Wandler bis zu Zyklenzahlen > 10⁹ ausgefallen.

- Unter der Annahme, dass die maßgeblichen Bauteildefekte der Weibull-Verteilung genügen, wurde ein empirisches Prooftestkonzept abgeleitet. Aus den umfassenden Dauerversuchsergebnissen konnten Prooftestbedingungen abgeleitet werden.
- Mit systematischen Schadensanalysen und Untersuchungen an gezielt geschädigten Biegewandlern konnte das Schädigungsszenario aufgeklärt und Ermüdungsrisswachstum als Versagensursache identifiziert werden. Es gelang, die Parameter des unterkritischen Risswachstums und die Inertfestigkeiten abzuschätzen.
- 4. Weiterführende bruchmechanische Untersuchungen tragen dazu bei, Grenzlasten für das unterkritische Risswachstum zu bestimmen.
- 5. Die Ergebnisse der transienten Belastungsanalyse bestätigen den experimentell erfassten Einfluss der Betriebsparameter auf die Bauteillebensdauer.

4 Veröffentlichungen

Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft; 5.-8.10.1999, Freiberg TUTech, TUHH Technologie GmbH (http://www.tutech.de); Hamburg Schneider G.A., Niefanger R.: Optimierung der Lebensdauer an dynamisch belasteten piezokeramischen Biegewandlern/Optimation of the lifetime of piezoceramic bending transducers

Denzler M., Steinkopff T., Niefanger R., Schneider, G.A., *Prooftest für piezokeramische Biegewandler*, DGM-Symposium Qualitätssicherung und Zuverlässigkeit elektrokeramischer Bauteile, Dresden, 22. – 23. Mai 2001,

Electromechanical Characterization and Reliability of PZT-Based Bending Actuators, 103rd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Indianapolis, 22. – 25. April 2001,

Influence of Electric Field on R-Curve Behavior in $BaTiO_3$ and PZT, 12th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, (ISAF 2000), Hawaii, 30. Juli – 2. August 2000 *R-Curve Behavior of PZT-Ceramics Under the Influence of an Electric Field*, Micro Materials 2000, Berlin, 17. - 19. April 2000

Derzeit sind zwei weitere Papers in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern in Vorbereitung

Projekt III-4

Konstruktionsteile aus Zirkonoxid für die Textilmaschinenindustrie

Projektleitung

Rauschert GmbH & Co. KG Paul Ernst Metzler Bahnhofstr. 1 96332 Pressig Tel.: 09265-7813 Fax: 09265-653 Email: info@rauschert.de

Projektpartner

Fachhochschule Nürnberg Fachbereich Werkstofftechnik Prof. Dr. Thomas Frey Wassertorstr. 8 90489 Nürnberg Tel.: 0911-58801372 Fax: 0911-58805177 Email: thomas.frey@wt.fh-nuernberg.de





1 Ausgangssituation und Ziel

Zirkonoxidkeramik - vor allem in den verschiedenen mit Y₂O₃-stabilisierten Versionen - erfährt derzeit auf Grund zum Teil herausragender Eigenschaften eine stürmische Entwicklung. In der Textilindustrie hat sich ZrO₂ als "fadenfreundlicher" Werkstoff bewährt. Aus Preisgründen kommt hier jedoch ausschließlich Mg-PSZ zum Einsatz. Unsichere Lieferbedingungen und schwankende Qualität der wenigen Lieferanten von MgO-stabilisiertem ZrO₂ zwingen die Keramikhersteller zu mehr Unabhängigkeit. Dies bedeutet, dass sie neue Herstellungsmethoden entwickeln müssen.

Eine besondere Herausforderung ist im Bereich der Textilindustrie die Spinndüse, die üblicherweise aus Metall hergestellt wird. Neben den sehr hohen Anforderungen (Festigkeit, Oberflächenqualität, Präzision des Düsenausgangs) an entsprechende keramische Spinndüsen gilt es auch, die Skepsis der Anwender gegenüber Keramik zu überwinden. Ein weiterer sehr wichtiger Gesichtspunkt ist der Preis. Aufgrund des relativ hohen Gewichts der Spinndüse stellt die Reduzierung der Rohstoffkosten einen wichtigen Aspekt dar.

Daraus resultieren die folgenden Projektziele:

- 1. Stabilisierung von reinem Zirkonoxid im "Mixed-Oxide-Verfahren"
- 2. Verbesserung der damit erzielten Werkstoffeigenschaften insbesondere hinsichtlich mechanischer Festigkeit
- 3. Erprobung am Beispiel neu zu entwickelnder keramischer Spinndüsen
- 4. Übertragung auf Serienanwendung

1.1 Gesamtprojekt

In den ersten Projektphasen (siehe Statusbericht 1999 und 2000) wurde die MgO-Stabilisierung von ZrO₂ im "Mixed-Oxide-Verfahren" entwickelt. Durch gezielte Versatz- und Verfahrensverbesserungen konnten Granulate hergestellt werden, aus denen Prüfkörper gefertigt werden, die eine um 20% höhere mechanische Festigkeit als Prüflinge aus kommerziellem Granulat aufweisen. In Zusammenarbeit mit einem Hersteller von Textilfasern (Akzo) wurden Spinndüsen konstruiert, die sowohl den industriellen Vorgaben entsprechen als auch den Materialeigenschaften angepaßt sind.

1.2 Dritte Projektphase

Ziel der dritten Projektphase ist - neben einer weiteren Anpassung des Zirkonoxid-Werkstoffes an die Anforderungen der Spinndüsen - insbesondere die Herstellung einer Pilotserie und entsprechende Tests in Textilmaschinen. Um einen reibungslosen Ablauf zu ermöglichen, wurde ein intensiver und reger Austausch der Projektpartner gepflegt.

2 Experimentelles

2.1 Zusammenarbeit mit Partnern

Die verschiedenen Aufgaben des Projektes wurden wie folgt aufgeteilt:

- FH Nürnberg: Entwicklung und Verbesserung des "Mixed-Oxide-Verfahren", Werkstoff- und Bauteilprüfung
- Fa. Rauschert: Entwicklung von Sprühgranulaten, Konstruktion, Herstellung und Oberflächenbearbeitung der Spinndüse (in Zusammenarbeit mit der Textilmaschinenindustrie)
- Akzo (Anwender): Einsatzerprobung von Spinndüsen
- FORKERAM-Partner: Neben den FORKERAM-Sitzungen, in denen ein intensiver Austausch mit allen anderen FORKERAM-Teilnehmern stattfand, wurde insbesondere eine enge Zusammenarbeit mit den Projekten FORKERAM I-5 und II-3 auf dem Gebiet der Meßtechnik, sowie mit der Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Glas und Keramik, gepflegt.

2.2 Werkstoffentwicklung

2.2.1 Versatz- und Verfahrensverbesserung

Anhand vielfältiger Versuche wurde in der dritten Projektphase ein Granulat entwickelt, das neben der höheren Festigkeit auch ein besonders großes Produktionsfenster (breiter Preßdruckbereich und großes Sinterintervall) hat (siehe Abb. 1). Die Prüfkörperherstellung fand dabei mit einem in der zweiten Projektphase gebauten Werkzeug, das beidseitiges axiales Pressen ermöglicht, statt. Mit diesem Werkzeug wurden grundsätzlich höhere Festigkeiten erzielt.





2.2.2 Einfluß der Phasenzusammensetzung auf die Biegefestigkeit

Zur Ermittlung der Biegebruchfestigkeit σ_{bB} wurde aus Zeit- und Kostengründen der Brittle-Ring-Test an unbearbeiteten Prüflingen angewendet. Zum Vergleich wurden zusätzliche Messungen mit den genormten Verfahren (3-Punkt und 4-Punkt-Biegung) an unbearbeiteten, sowie an geschliffenen und polierten Proben aus "Mixed-Oxide-Granulat" durchgeführt. Die so ermittelten Festigkeitswerte und Phasenzusammensetzungen sind in den folgenden Diagrammen dargestellt.



Abbildung 2: Phasenzusammensetzung (Diagramm oben) und Festigkeitswerte (Diagramm unten) von Sprühgranulat ("Mixed-Oxide-Verfahren") ermittelt mit verschiedenen Meßmethoden

Die Diagramme zeigen, daß wie von der Theorie erwartet im Brittle-Ring-Test ähnliche Werte erzielt werden wie an ungeschliffenen Biegestäbchen, die mittels 4-Punkt-Biegung getestet werden.

2.2.3 Grün- und Weißbearbeitung

Hartbearbeitung stellt in der Keramikproduktion den kostenintensivsten Arbeitsschritt dar. Effiziente Wege zur Minimierung der Hartbearbeitung stellen Grün- und Weißbearbeitung dar. Eine Produktionseinführung des entwickelten ZrO₂ erfordert

eine mindestens ebenso gute Bearbeitbarkeit wie das kommerziell erhältliche Vergleichsmaterial. Sowohl bei der Grün- als auch bei der Weißbearbeitung wird dieses Kriterium erfüllt.

2.2.4 Thermische Behandlung

Die Betriebstemperatur der Spinndüsen liegt bei 150 bis 200°C. Vor dem Einbau werden die Spinndüsen jedoch kurz auf ca. 500 °C erwärmt, damit die Betriebstemperatur auch beim Anfahren der Maschine gewährleistet ist. Um den Einfluß der Temperaturen auf die Keramik zu ermitteln, wurden Prüflinge auf verschiedene Temperaturen erhitzt und nach 30 Minuten rasch abgekühlt.



Abbildung 3: Mechanische Festigkeit und Dichte von Probekörpern aus Sprühgranulat ("Mixed-Oxide-Verfahren") nach Temperaturbehandlung

Aus Abbildung 3 geht hervor, daß diese thermische Kurzbeanspruchung keinen Einfluß auf die Festigkeit bis 500°C hat. In der noch verbleibenden Projektzeit ist zusätzlich geplant, in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Glas und Keramik der Universität Erlangen-Nürnberg Festigkeitsmessungen bei erhöhter Temperatur selbst durchzuführen.

Die Reinigung von keramischen Bauteilen in der Textilmaschinenindustrie geschieht durch Tempern bei 520°C (Ausbrand). Hierbei kann in Anwesenheit von Wasserdampf eine beschleunigte Umwandlung der tetragonalen Phase erfolgt. Es wurden daher sowohl mit MgO als auch mit Y₂O₃ stabilisierte Probekörper in einem Autoklav einem erhöhten Wasserdampfdruck (3,6 bar) bei 140°C ausgesetzt und der Einfluß auf die Phasenzusammensetzung überprüft.



Abbildung 4: Umwandlungsverhalten von Y₂O₃- und MgO-stabilisiertem ZrO₂ in überspanntem Wasserdampf bei 140°C

Abbildung 4 zeigt, daß auch in dieser Hinsicht verbessertes Y₂O₃ stabilisierten ZrO₂ bei den Versuchsbedingungen innerhalb nur weniger Stunden zumindest an der Oberfläche einer Phasenveränderung (Umwandlung von tetragonaler in monokline Phase) ausgesetzt ist. Die Gefahr der Schwächung des Gefüges bis hin zum Auftreten von Rissen besteht somit grundsätzlich auch beim verbesserten Material. Die Meßmethode erfaßt nur den Oberflächenbereich, nicht das Probeninnere. Dagegen zeigen die beiden MgO-stabilisierten Qualitäten ("Mixed-Oxide-Probe" und kommerzielle Probe) keine Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase. Die bedeutet, daß MgO-stabilisiertes ZrO₂ im Dauereinsatz bei Temperaturen bis 500°C stabil bleibt.

2.3 Spinndüsen

2.3.1 Konstruktion und Aufbau

Bild 5 zeigt eine Darstellung der Spinndüse. Die Düse weist 36 Bohrungen auf. Der Durchmesser des Düsenaustritts beträgt 0,25 mm.



Abbildung 5: Darstellung der Spinndüse (linkes Bild: Draufsicht mit Düseneingang; rechtes Bild: Querschnitt mit Gehäuse)

2.3.2 Feldversuch einer Pilotserie

Bei der Firma Akzo wurden verschiedene Spinndüsen einem einwöchigen Dauertest (3-Schicht-Betrieb) unterzogen. Getestet wurden Spinndüsen aus Mg-PSZ ("Mixed-Oxide-Verfahren") und einem neuen Y₂O₃-stabilisierten ZrO₂. Als Referenz dienten die konventionellen Metalldüsen. Die Metalldüsen mußten im Testzeitraum mehrmals "rasiert" werden, d.h. die Produktion wurde kurzzeitig gestoppt und die Düsen gereinigt. Das gleiche gilt für die Spinndüsen aus Mg-PSZ. Am besten schnitt der Werkstoff Y-TZP ab. Während der gesamten Testdauer war keine einzige "Rasur" nötig. Die Produktionsabläufe sind für die Metalldüsen optimiert, bei den Keramikdüsen dagegen besteht noch Spielraum für Verbesserungen.

Nach Testende fand eine Endreinigung durch Ausheizen bei 500°C (6 Stunden Haltezeit) statt. Die Reinigungsprozedur führte bei keiner der verschiedenen Spinndüsen zu Rißbildung. Diese Reinigung erfolgt während einer laufenden Produktion allerdings nur im Abstand von mehreren Monaten.

3 Diskussion und Ausblick

Die Ziele 1-3 (Entwicklung von Mg-PSZ mit – im Vergleich zu kommerziellen Granulat - verbesserter Festigkeit nach dem "Mixed-Oxide-Verfahren"; Entwicklung funktionierender keramischer Spinndüsen) wurden erreicht.

Vor einer Umsetzung der Entwicklung in die Produktion sind noch verschiedene Aufgaben zu lösen.

- Upscaling auf Produktionsmaßstab
- Überprüfung der Reproduzierbarkeit
- Langzeittest von 100 Spinndüsen in der Serienproduktion von Akzo

 spezielle Gefügeuntersuchungen mit hochauflösender Analytik (z.B. FEM)
 Die verbesserten Werkstoffeigenschaften in Verbindung mit den gegenüber kommerziellen Material günstigeren Rohstoffkosten schaffen verbesserte Bedingungen, im Bereich der Textilindustrie mit dem Werkstoff Metall zu konkurrieren. Die keramische Spinndüse stellt ein gutes Beispiel dafür dar. Bei erfolgreichem Großversuch sind erste Aufträge mit erheblichem Wachstumspotential zugesagt. Die Entwicklungen bieten mittelfristig das Potential zur Schaffung neuer Arbeitsplätze.

4 Veröffentlichungen

Posterpräsentation:

A. Haubenreich, Th. Frey, Untersuchung festigkeitsbeeinflussender Faktoren von magnesiumstabilistierten Zirkonoxid, 2. Statusseminar FORKERAM, Erlangen, 18.09.2000



7 BILDERSAMMLUNG



Materialica, München, 25.09-28.09.2000



Ceramitec, München, 17.10-21.10.2000



Fachseminar, "Wissenstransfer durch Kooperation", Erlangen, 30.03.01



High-Tech-Informationstag, Bayreuth, 03.11.2000



High-Tech-Tag der Bayerischen Staatsregierung, Selb, 31.03.01

1. Sprecher

Prof. Dr. Peter Greil Universität Erlangen-Nürnberg Institut für Werkstoffwissenschaften Lehrstuhl für Glas und Keramik Martensstr. 5 91058 Erlangen Tel.: 09131-8527543 Fax: 09131-8528311 Email: greil@ww.uni-erlangen.de

2. Sprecher

DiplIng. Guido Rösler		Tel.: 09269-7814
Firma Rösler Porzellan und Kuns	ststoffe	Fax: 09269-7890
96355 Tettau-Schauberg	Email: roesler.porzellan@	kronach.baynet.de

Geschäftsführer

Dipl. –Ing. Norbert Müller	Tel.: 09131-8527560
Universität Erlangen-Nürnberg	Fax: 09131-8528311
Institut für Werkstoffwissenschaften	Email: forkeram@ww.uni-erlangen.de
Lehrstuhl für Glas und Keramik	
Martensstr. 5	
91058 Erlangen	

Sekretariat

Brigitte Saigge Universität Erlangen-Nürnberg Institut für Werkstoffwissenschaften Lehrstuhl für Glas und Keramik Martensstr. 5 91058 Erlangen Tel.: 09131-8527542 Fax: 09131-8528311 Email: forkeram@ww.uni-erlangen.de

FORKERAM im Internet

http://www.forkeram.uni-erlangen.de (Deutsch/Englisch) http://www.abayfor.de/forkeram (Deutsch/Englisch)