

Steigerung der Präzision im Mikro-Pulverspritzgießen

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

Von der Technischen Fakultät der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg in Breisgau
genehmigte

Dissertation

von

Müller, Tobias (IAI)

Freiburg im Breisgau, 2016

Referent: Prof. Dr. Thomas Hanemann

Korreferent: Prof. Dr. Christoph Eberl

Beisitz: Prof. Dr. Claas Müller

Vorsitz: Prof. Dr. Jürgen Wilde

Prüfungsdatum: 19.10.2017

Promovend: Tobias Müller

Institution: Karlsruhe Institut für Technologie
Campus Nord
Institut für Angewandte Informatik (IAI)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein – Leopoldshafen

Universität: Albert–Ludwigs–Universität Freiburg i. Br.
Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK)
Professur für Werkstoffprozesstechnik
Georges–Köhler–Allee 101
79110 Freiburg i.Br.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 499 (SFB 499) „Entwicklung, Produktion und Qualitätssicherung urgeformter Mikrobauteile aus metallischen und keramischen Werkstoffen“ am Karlsruher Institut für Technologie, IAM-WK, und am Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK).

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Dissertation ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Insbesondere habe ich hierfür nicht entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberaterinnen oder Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere außerdem, dass ich mich noch nie an einer in- oder ausländischen wissenschaftlichen Hochschule um die Promotion beworben habe oder gleichzeitig bewerbe.

Gondelsheim, den 25.11.2016

Tobias Müller

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Karlsruher Institut für Technologie (Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffkunde) und wäre ohne die vielfältige Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen. Mein ausdrücklicher Dank gilt daher:

Herrn Prof. Dr. Thomas Hanemann für die Übernahme des Referats und die Betreuung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Christoph Eberl für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Volker Piotter und Herrn Klaus Plewa für die stete Unterstützung, Diskussionen und Hilfestellungen im Bereich des Pulverspritzgießens, die die Fertigstellung der Arbeit ermöglichten.

Herrn Dr. Steffen Antusch für die Diskussionen rund um die Formmassenherstellung und die Durchführung der zahlreichen Sinterläufe am Metallsinterofen.

Herrn Peter Holzer ohne dessen Unterstützung im Rahmen der Abformungen auf der Battenfeld MS50 die Entwicklung der Formmassen nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Heinz Walter für die Durchführung der Versuche mit dem Doppelkolbenwerkzeug und der Versuchsreihen an der Arburg Allrounder 420C sowie den fruchtbaren Diskussionen rund um eben jene Arbeiten.

Den wissenschaftlichen Hilfskräften Herren Andreas Kleine, Michael Horodyski, Kristianto Aditama und Fahmi Inderawan, die durch ihre zielstrebige und unermüdliche Arbeit in der Formmassenherstellung sowie der Begleitung und Auswertung von Spritzgießversuchen.

Den Kollegen des Instituts für Angewandte Materialien – KWT, Herrn Dr. Marcus Müller und Frau Margarete Offermann, für die Unterstützung bei der Durchführung rasterelektronischer Untersuchungen und die Analyse der Pulver.

Herrn Dr. Stefan Slaby für die Durchführung der Zugversuche an den spritzgegossenen MIM-Proben und die Diskussion der Ergebnisse.

Frau Karin Seitz und Frau Jana Herzog, die als gute Seelen im Institut bei jeglichen administrativen Aufgaben stets hilfreich zur Seite standen.

Herrn Dr. Steffen Scholz und allen Mitarbeitern am Institut für Angewandte Informatik, die mir während meiner jetzigen Tätigkeiten die Freiräume gelassen haben, die nötig waren, diese Arbeit zu Ende zu bringen und mir bei meinen weiteren Tätigkeiten hilfreich zur Seite standen und stehen.

Allen Mitarbeitern am Institut für Angewandte Materialien, am Lehrstuhl für Werkstoffprozesstechnik des IMTEK und allen Kollegen im Sonderforschungsbereich 499, die mir durch ihre Unterstützung das Anfertigen der Arbeit ermöglicht haben.

Meiner ganzen Familie, die mir stets den Rücken gestärkt haben und insbesondere meinen Eltern, die mir ihr ruhiges und unaufgeregtes Wesen vererbt haben, was mir auch in stürmischen Tagen geholfen hat die Ruhe zu bewahren.

Letztendlich meiner Frau, Dr. Oxana Weber, die mir den nötigen Schub verliehen hat, diese Arbeit zu vollenden und mich in jeder nur denkbaren Art und Weise, sei es fachlich oder menschlich, unterstützte und aufgebaut hat.

Kurzzusammenfassung

Das Pulverspritzgießen stellt eine relativ junge Fertigungsmethode zur Herstellung metallischer oder keramischer Bauteile in hohen Stückzahlen dar, dass gleichzeitig die Möglichkeit bietet, komplexe Geometrien endkonturnah und ohne aufwändige Nachbearbeitungsschritte herzustellen. Insbesondere die Darstellung sehr kleiner Bauteilgrößen und Mikrostrukturen ist dabei Gegenstand der Forschung und rückt zunehmend in den Fokus industrieller Anwendungen. In diesem Bereich werden besonders hohe Anforderungen an die Abformtreue, Grünlingsstabilität und erreichbare Präzision gestellt, was mit den derzeitigen Materialien und Prozesswissen nur unzufriedenstellend dargestellt werden kann. Somit wurde der Fokus im Rahmen dieser Arbeit auf die Verbesserung der Präzision im Mikro-Pulverspritzgießen abgeformter Mikrobauteile gelegt und mögliche Verbesserungen auf Material- und Prozessseite untersucht.

Das Hauptziel der Arbeit war dabei die Entwicklung eines für das Mikro-Pulverspritzgießen geeigneten Feedstocks für sehr feine Metallpulver und die Untersuchung des Einflusses verschiedener Dispergatoren auf die Formmasseneigenschaften. Hierzu wurden fünf verschiedene oberflächenaktive Substanzen auf ihre Eignung als Dispergator untersucht. Neben der Abhängigkeit der Feedstockeigenschaften von den zugesetzten Dispergatorkonzentrationen und -typen wurde weiterhin die maximal mögliche Pulverbeladung der Formmassen bestimmt. Die durch die gezielte Ausnutzung der Pulver- und Additiveigenschaften erarbeitete Feedstockkomposition ermöglichte eine signifikante Steigerung des Pulvergehaltes um bis zu 10 Vol % und somit eine erheblich geringere Sinterschwindung, womit eine deutlich erhöhte Präzision im Endbauteil erreicht werden konnte.

Im Hinblick auf die Prozesstechnik konnte durch den Einsatz eines speziellen Doppelkolbenwerkzeuges gezeigt werden, dass auch durch gezielte Einstellung der Spritzgießparameter, insbesondere aber durch die korrekte Werkzeugauslegung die Genauigkeit im Mikro-Pulverspritzgießen im Vergleich zum Stand der Technik deutlich gesteigert werden kann. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass funktionell relevante Geometrien oder Maße mit geringer Tolerierung idealerweise nahe am Angusspunkt liegen sollten und ermöglichen so die Aufstellung von Konstruktionsregeln für die Fertigung hochpräziser Mikrobauteile. In den durchgeführten Studien konnten dabei sehr gute Werte von nur 0,05 % Abweichungen vom Mittelwert gemessener Strukturdetails erzielt werden, was ebenfalls eine deutliche Steigerung zum in der Literatur beschriebenen Stand der Forschung entspricht.

Abstract

Powder injection moulding represents a fairly new production method for manufacturing metal and ceramic parts in large number of pieces. It also offers the opportunity to produce complex geometries in a near net shape way without costly post-processing steps. The fabrication of very small part sizes and micro structures is especially in the focus of current scientific research and is starting to get into the spotlight of industrial applications. In this area the forming accuracy, stability of green parts and the achievable precision are the main requirements. With current materials and process knowledge this is currently still a challenge. Therefore, the focus of this thesis was to enhance the precision of micro parts produced by powder injection moulding by taking in consideration both the feedstock material and the process parameters.

The main goal was the development of a feedstock for micro injection moulding based on very fine metal powders and the investigation of the influence of different dispersing agents on the properties of the feedstock material. Five surface reactants were analysed for the suitability as a dispersant in the binder matrix. Beside the dependence of feedstock properties on the concentration of added dispersant concentration and type the maximum amount of powder loading was determined. The investigations showed that an significant increase of powder loading by up to 10 Vol % is possible. In consequence this leads to a lower shrinkage of the parts during the sinter process and therefore to a distinctly higher precision in the final part.

With regard to the process development an especially developed double piston tool was used to investigate the influence of several process parameters. It could be proved that by choosing the right moulding parameters but in particular by spending sufficient effort on the tool design, a significant increase in precision is possible in comparison to the current state of the art. It was also shown that functionally relevant geometries or structures that require a high precision need to be positioned close to the gating area in order. Thereby, rules for the construction of a moulding tool for manufacturing extremely precise parts could be established. Within the studies excellent accuracies with a deviation of only 0.05 % from the mean value of the measured structural details could be achieved, which means a significant increase in precision when compared to the state of the art described in other publications.

1 Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	C
Kurzzusammenfassung.....	E
Abstract.....	F
1 Inhaltsverzeichnis.....	1
2 Einleitung und Zielsetzung.....	4
3 Grundlagen und Stand der Forschung.....	8
3.1 Der (Mikro-) Pulverspritzgießprozess.....	8
3.2 Formmassenherstellung	10
3.2.1 Metallische und keramische Pulver.....	10
3.2.2 Binder	11
3.2.3 Charakterisierung.....	12
3.3 Präzision von PIM-Bauteilen	17
3.3.1 Grundlagen Präzisionsbetrachtung.....	17
3.3.2 Präzision von PIM-Bauteilen.....	17
3.4 Mechanische Eigenschaften von PIM-Bauteilen.....	23
3.4.1 Mikromechanik	23
3.4.2 Festigkeit von PIM-Bauteilen	24
3.5 Statistische Versuchsplanung.....	27
4 Experimentelle Arbeiten und Materialien.....	29
4.1 Charakterisierung der Pulver und Binderbestandteile	29
4.1.1 Partikelgrößenverteilung.....	29
4.1.2 Spezifische Oberfläche	29
4.1.3 Partikelform.....	30
4.1.4 Thermische Analyse	30

4.1.5	Gelpermeationschromatographie.....	31
4.2	Verwendete Materialien.....	32
4.2.1	Metallische und keramische Pulver.....	32
4.1.2	Binderkomponenten	35
4.3	Herstellung von Formmassen	39
4.3.1	Kneter.....	39
4.3.2	Extruder	41
4.4	Spritzgießen.....	43
4.5	Charakterisierung der Formmassen und Bauteile.....	47
4.5.1	Hochdruckkapillarrheometrie	47
4.5.2	Dichtemessung.....	48
4.5.3	Geometrische Analytik	48
4.5.4	Mechanische Eigenschaften	49
4.6	Entbindern und Sintern.....	53
4.7	Wärmebehandlung	57
5	Ergebnisse und Diskussion.....	58
5.1	Formmassenentwicklung 17-4PH.....	59
5.1.1	Formmassen ohne Dispergator.....	59
5.1.2	Formmassen mit Monocarbonsäuren.....	62
5.1.3	Formmassen mit Polyethylenglykolalkylethern.....	69
5.2	Prozessieren von Formmassen	76
5.2.1	Spritzgießen metallischer Mikrobaueteile.....	76
5.2.2	Spritzgießen keramischer Bauteile.....	82
5.2.3	Entbindern.....	89
5.2.4	Sintern	94
5.3	Präzision von pulverspritzgegossenen Bauteilen.....	101
5.3.1	Einfluss der Spritzgießparameter am Beispiel keramischer Formmassen.....	101

5.3.2	Einfluss des Pulverfüllgrades	117
5.4	Mechanische Eigenschaften.....	125
5.4.1	Einfluss der Formmassenzusammensetzung.....	125
5.4.2	Einfluss der Wärmbehandlung	131
6	Zusammenfassung und Ausblick	133
	Literaturverzeichnis.....	138
	Publikationsverzeichnis	153
	Abbildungsverzeichnis.....	160
	Tabellenverzeichnis.....	165
	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	167
	Anhang.....	171

2 Einleitung und Zielsetzung

Die ersten Entwicklungen des Spritzgießens gehen bis in das Jahr 1872 zurück, wo in den Vereinigten Staaten von Amerika von J.W. Hyatt und dessen Bruder eine Maschine zur Verarbeitung von Celluloid patentiert wurde, die im Aufbau im Wesentlichen einer vertikalen Spritzgießmaschine entspricht [1; 2]. Bis in die 80er Jahre des letzten Jahrhunderts fand das Verfahren im Wesentlichen Anwendung in der Kunststoffindustrie und stellt bis heute eine der wichtigsten Technologien in diesem Sektor dar. Alleine in Deutschland sind ca. 1500 Lieferanten und Hersteller von Kunststoffspritzgussteilen ansässig [3; 4]. Der Gesamtumsatz der Kunststoffindustrie in Deutschland betrug dabei im Jahr 2012 52 Milliarden Euro, der Anteil von Spritzgussprodukten daran ist im Bereich von etwa 20 Milliarden anzusiedeln [5].

Das Pulverspritzgießen (englisch Powder Injection Moulding, kurz PIM) hingegen entwickelte sich in seinen Grundzügen in den 30er Jahren, erlangte aber erst in den 80ern wirtschaftliche Bedeutung, vornehmlich in der Produktion keramischer Bauteile [6]. Dabei ist der hauptsächliche Vorteil gegenüber Kunststoffprodukten die höhere mechanische und thermische Belastbarkeit der pulvertechnologisch hergestellten Komponenten. Daneben sind vor Allem die mögliche Formkomplexität, die Materialflexibilität sowie die geringen Produktionskosten im Vergleich zu klassischen, spanenden Herstellmethoden die herausragenden Eigenschaften des Prozesses.

In der Entwicklung des PIM-Prozesses erlangte die Herstellung von metallischen Teilen immer größere Bedeutung und ist in diesem stetig wachsenden Sektor die vorherrschende Prozessvariante. Die wesentlich Absatzmärkte sind dabei global gesehen Haushalts- und Verbraucherwaren (22 %), Elektronik (21 %), Automotive (20 %), Industriegüter (17 %), Medizin (8 %), Schusswaffen (6 %), Dental (3 %) sowie Luft- und Raumfahrt (2 %). Dabei wurden weltweit im Jahr 2010 erstmals mehr als 1 Milliarde Umsatz erzielt und für den Zeitraum zwischen 2013 und 2018 werden Wachstumsraten im Bereich von 11,37 % erwartet [7]. Einen der bedeutendsten Werkstoffe im Bereich des Metallpulverspritzgießens stellt der ausscheidungshärtende Edelstahl 17-4PH (entspricht DIN Werkstoffnummer 1.4542) dar. Durch die Kombination von hoher Festigkeit und guter Rostbeständigkeit findet er vielfältige Anwendung im Bereich Luft- und Raumfahrt, Lebensmittelverarbeitung und in der Metallverarbeitung.

Durch die stetige Miniaturisierung der Bauteile ergibt sich seit Ende der 90er Jahre ein weiteres Feld, das Mikro-Pulverspritzgießen, welches sich in drei Bereiche unterteilen lässt:

- Mikrobauteile mit Abmessungen kleiner als 1 mm und Details im Mikrometerbereich [8; 9].
- Mikrostrukturierte Bauteile mit Abmessungen bis zu mehreren Zentimetern und dreidimensionalen Mikrostrukturen an einer oder mehreren Oberflächen [8].
- Mikropräzisionsbauteile: Keine Beschränkungen in der Größe, aber Toleranzen im Mikro- oder Nanometerbereich [9].

Durch die dadurch entstandenen hohen Anforderungen an den gesamten Prozess gerät auch insbesondere das Ausgangsmaterial, der sogenannte Feedstock, immer mehr in den Blickpunkt der Entwicklung. Die Auswahl eines geeigneten Pulvers sowie das Zusammenspiel der einzelnen Binderkomponenten beeinflusst in allen Schritten der Prozesskette wesentlich die erzielbare Qualität der Bauteile. Daher ist eine genaue Kenntnis der Vorgänge bei der Compoundierung, der Abformung sowie der thermischen Nachbehandlung essentiell zur erfolgreichen Implementation eines neuen Materials oder eines neuen Produktes. Sollen zum Beispiel kleinste Strukturen erfolgreich repliziert werden, sollte ein Pulver zum Einsatz kommen, das Partikelgrößen mindestens eine Größenordnung kleiner als eben diese Strukturen aufweist. Mit dieser Feinheit der Ausgangspulver ergeben sich aber hohe spezifische Oberflächen, was die Benetzung während der Formmassenherstellung und die Viskosität der Pulver-Binder-Mischung erhöht und die Abformung erschwert. Schließlich müssen die Binderkomponenten zwei weitere Aufgaben erfüllen. Zum einen muss die Stabilität der Spritzlinge im Grünlingszustand, das heißt direkt nach der Abformung, hoch genug sein, um die Teile zerstörungsfrei aus der Kavität zu entformen und zu magazinieren oder anderweitig zu transportieren. Zum anderen soll der Binder möglichst schnell und rückstandsfrei entfernbar sein, ohne dabei die Qualität des Endproduktes negativ zu beeinflussen. Daher kommen in der Regel mehrkomponentige Systeme zum Einsatz, die chemisch mit dem Pulver und untereinander kompatibel sind, die aber gleichzeitig eine Entbinderung in einem mehrstufigen, selektiven Prozess ermöglichen. Bei vielen Bindersystemen ist dieser Prozess in einen Lösemittelschritt und eine anschließende thermische Entbinderungsstufe gegliedert.

Diese Abstimmung ist bei kommerziell erhältlichen Feedstocksystemen meist nur unzureichend gelöst. Eine gute Fließfähigkeit der Formmassen wird dabei entweder durch eine Reduktion der Feststoffgehalte oder eine Erhöhung der Pulverkörnung erreicht. Dies führt im Umkehrschluss in der Regel dazu, dass selbst bei optimierten Sinterparametern die erreichbare Präzision leidet oder feinste Strukturdetails gar nicht abgebildet werden können.

Daher besteht ein Ziel der Arbeit darin, das am IMFIII (IAM-WK) ursprünglich für keramische Feedstocks [10] entwickelte GoMikro-Bindersystem - bestehend aus Polyethylen, Paraffinwachs und Additiven - für feinste metallische Pulver zu modifizieren und weiterzuentwickeln. Durch die Auswahl und Untersuchung verschiedener Additive und deren Einfluss auf die resultierenden Formmasseneigenschaften soll ein Material generiert werden, dass im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Feedstocks zur industriellen Produktion von Mikrobauteilen aus 17-4PH geeignet ist. Dazu werden alle Prozessschritte untersucht und an die neuartige Pulver-Binder-Kombination angepasst, um eine möglichst hohe Bauteilqualität bei gleichzeitig unkomplizierter und schneller Prozessierung zu erzielen. Die finalen Produkte werden außerdem im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

Eine weitere Herausforderung im Bereich des Pulverspritzgießens stellt, insbesondere im μ -PIM-Bereich, die Präzision der gefertigten Bauteile dar. Da der Gesamtprozess aus mehreren Schritten besteht und in jedem Schritt Toleranzen, Ungenauigkeiten und Fehlergrenzen der Produktionsanlagen und Messeinrichtungen das Ergebnis beeinflussen, resultieren in der Regel größere Abweichungen als bei konventionellen Fertigungsmethoden (z.B. spanende Bearbeitung). Einen wesentlichen Prozessabschnitt im Hinblick auf die Bauteilgenauigkeit stellt außerdem dabei das Sintern dar. Aufgrund des Pulveranteils, der je nach Pulvertyp und Bindersystem in der Regel zwischen 40 und 62 Vol % anzusiedeln ist, tritt bei der finalen thermischen Konsolidierung der Pulverpartikel eine volumetrische Schwindung der äußeren Abmessungen auf. Diese kann zum Auftreten von Rissen, Lunkern oder Verbiegungen führen. Aber auch die erreichbare Genauigkeit der Bauteilabmessungen hängt fundamental vom Betrag der Schwindung ab.

Die Kenntnisse der Einflussfaktoren auf die Präzision von Pulverspritzgussprodukten stellt derzeit eine Schwachstelle dar. Grundlegende Untersuchungen konzentrieren sich im Wesentlichen auf den Einfluss der Pulvereigenschaften. Konkrete Forschungsergebnisse zur Beeinflussung durch eine möglichst optimierte Wahl der Prozessparameter oder der Werkzeugkonstruktion sind kaum vorhanden. Da aber gleichzeitig die Anforderungen an, in der Mikrosystemtechnik eingesetzte, Produkte, insbesondere im Hinblick auf deren Präzision und Toleranzen, stetig steigt, ist das nur unzureichend vorhandene Prozessverständnis ein limitierender Faktor für den Einsatz des Pulverspritzgießens in diesem Bereich.

Die Verbesserung der erreichbaren Präzision stellt somit den zweiten wesentlichen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Um die Genauigkeit der durch den Pulverspritzgießprozess hergestellten Bauteile zu verbessern, werden zwei verschiedene Strategien untersucht. Zum einen wird eine zusätzliche Kompression der Formmasse innerhalb der Kavität unmittelbar im Anschluss des

Einspritzvorgangs betrachtet. Dazu wird ein neuartiges Werkzeug konzipiert, das durch zwei Kolben Druck auf die Formmasse innerhalb des Formnestes ausüben kann, aber auch eine Verschiebung des Anspritzpunktes entlang des abzuformenden Bauteils ermöglicht. Zum anderen wird der Füllgrad der verwendeten 17-4PH-Feedstocks kontinuierlich gesteigert und die Auswirkungen des so verringerten Sinterschwundes auf die erzielbare Präzision ermittelt.

Somit ergeben sich zusammenfassend die folgenden Zielsetzungen:

- 1) Systematische Entwicklung einer Formmasse zur prozesssicheren Abformung von metallischen Mikro- und mikrostrukturierten Bauteilen unter Einsatz des feinsten auf dem Markt erhältlichen 17-4PH-Pulvers. Dabei sollen neben den prozessrelevanten Eigenschaften wie Compoundierbarkeit, Fließfähigkeit, Formgebungstreue und Entbinderbarkeit auch die resultierenden physikalischen und mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Feedstockzusammensetzung betrachtet werden.
- 2) Untersuchung der Prozess-Parameter-Eigenschaftsbeziehungen mit besonderem Hinblick auf die Präzision von PIM-Bauteilen. Dabei soll erstmalig der Einfluss verschiedener Prozess- und Konstruktionsparameter auf die Abformung sowie die mögliche Steigerung des Feststoffgehalts im Feedstock im Hinblick auf die erzielbare Bauteilgenauigkeit hin quantifiziert werden.

3 Grundlagen und Stand der Forschung

3.1 Der (Mikro-) Pulverspritzgießprozess

Das Pulverspritzgießen, kurz „**PIM**“ vom englischen „Powder Injection Moulding“, als Methode zur Fertigung endkonturnaher Geometrien aus metallischen und keramischen Werkstoffen, entwickelte sich in seinen Grundzügen bereits in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts. Eine größere Verbreitung zur Fertigung industrieller Güter erlangte der Prozess in den 80ern durch die Fertigung hitzeresistenter, keramischer Komponenten für Wärmekraftmaschinen [11; 12]. Das Pulverspritzgießen zeichnet sich vor allem durch folgende Vorteile aus:

- endkonturnahe Fertigung,
- hohe Komplexität der fertigbaren Geometrien,
- Rentabilität bei sehr hohen Stückzahlen,
- Flexibilität in der Materialwahl,
- effiziente Materialnutzung,
- hohe Automatisierbarkeit.

Der Prozessablauf selbst ist in vier große Abschnitte teilbar. Diese sind schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

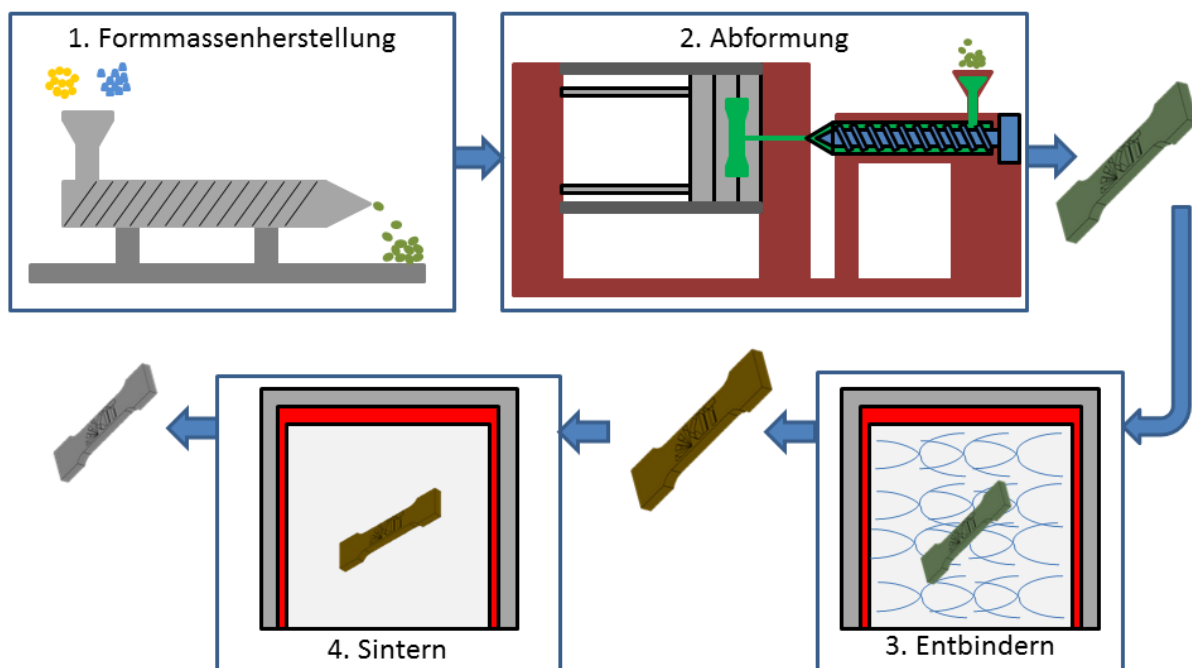


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Prozessablaufs des PIM

Zu Beginn erfolgt die Auswahl der Pulver- und der Binderkomponenten. Diese werden zu einem homogenen Material, der sogenannten Formmasse oder Feedstock, verarbeitet (Abbildung 3.1, 1.). Hierzu kommen in der Regel Messkneteter, Extruder oder Scherwalzen zum Einsatz. Die Verarbeitung der Massen erfolgt auf herkömmlichen Spritzgießmaschinen mit Spritzeinheiten und Werkzeugen, die dem Einsatz zur Pulvermassenverarbeitung angepasst werden (Abbildung 3.1, 2.). Dies geschieht durch das Aufbringen von abrasionsresistenten Schichten oder durch das Härten besonders beanspruchter Bauteile. Im dritten Schritt, dem Entbindern, wird aus dem im Formgebungsschritt erzeugten Grünkörper der Binder entfernt, was häufig in einem zweistufigen Verfahren durchgeführt wird. Dabei wird ein Teil des Binders durch ein Lösemittel zersetzt und extrahiert, anschließend wird der verbleibende Anteil in einem thermischen Schritt vollständig abgebaut (Abbildung 3.1, 3.). Im finalen Sinterschritt erhält das Bauteil seine endgültige Dichte, was mit einer Schwindung einhergeht (Abbildung 3.1, 4.). Diese ist abhängig vom Pulvergehalt der ursprünglichen Formmasse und liegt für metallische Bauteile typischerweise im Bereich von 12 – 18 % in alle Raumrichtungen [13].

Mikrobauteile werden gemeinhin definiert durch laterale Dimensionen kleiner als 1 mm, Strukturen im Bereich kleiner als 100 µm und Gewichte im Milligramm-Bereich [14; 15]. Der Einsatz des PIM-Prozesses für die Herstellung derartiger Produkte stellt besondere Anforderungen an die Maschinenteknik, die in der Lage sein muss, besonders wiederholgenau und exakt zu dosieren und hohe Einspritzdrücke und –geschwindigkeiten zu realisieren [16]. Dies hat dazu geführt, dass eigens entwickelte Maschinen für den Mikrospritzgussbereich angeboten werden [17–19]. Daneben ist der Beschaffenheit der eingesetzten metallischen oder keramischen Pulver, insbesondere deren Partikelgröße und –form, sowie der Zusammensetzung des gewählten Bindersystems, besondere Bedeutung zuzumessen. Nur durch die Anpassung aller Parameter können bestmögliche Ergebnisse im µ-PIM-Prozess erzielt werden.

3.2 Formmassenherstellung

Im Folgenden werden die für die Formmassenherstellung benötigten Materialien, die möglichen Aufarbeitungs- und Charakterisierungsmethoden, die eine Abschätzung der Eignung der hergestellten Feedstocks für das Pulverspritzgießen ermöglichen, vorgestellt.

3.2.1 Metallische und keramische Pulver

Die Eigenschaften des für die Herstellung einer Formmasse verwendeten Pulvers beeinflussen wesentlich das Fließ- und Füllverhalten während der Abformung sowie die erzielbare Bauteilqualität nach dem Entbindern und Sintern. Partikelgrößen, Partikelgrößenverteilung, Agglomerationen, Partikelform und -dichte sowie die Reinheit der Pulver sind dabei nur einige der relevanten Einflussgrößen [6].

Die gewünschten Eigenschaften des finalen Produktes bestimmen dabei wesentlich die Abwägungen bei der Pulverauswahl. So ermöglichen sehr feine Pulver die Darstellung sehr feiner Strukturdetails und eine rasche Konsolidierung des Materials während des Sinterschritts [20]. Damit einhergehend verschlechtern sich allerdings aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der feinen Partikel die rheologischen Eigenschaften und verhindern so die Herstellung von Formmassen bei mit hohen Füllgraden [21]. Dies wiederum führt zu höheren Schwindungen im finalen Sinterschritt und wirkt sich somit negativ auf die erreichbare Bauteilgenauigkeit und Formtreue der Werkstücke aus [22].

Im Pulverspritzgießen kommen sowohl metallische als auch keramische Füllstoffe zum Einsatz. Diese differieren oft schon im Ausgangszustand aufgrund verschiedener Herstellverfahren in ihrer Morphologie und Größe, woraus sich auch prozesstechnische Konsequenzen ergeben. Ein Überblick über die wichtigsten Eigenschaften gibt Tabelle 3.1.

Im Hinblick auf die Prozesskette ist der wesentliche Unterschied in der thermischen Prozessierung zu sehen, der im Falle der Metallpulver in einer Schutzgasatmosphäre erfolgen muss. Dies soll die Aufnahme von Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff verhindern und somit einer Veränderung der Legierungskomposition sowie einer möglichen Oxidation der Bauteile entgegenwirken. Aufgrund der dadurch erschwerten vollständigen Entfernung der Binderbestandteile müssen sowohl die Entbinderung als auch das Sintern äußerst sorgfältig erfolgen, da durch Restbinderbestandteile die Bildung von Oxiden, Carbiden oder Nitriden hervorgerufen werden kann, was sich negativ auf die Bauteileigenschaften (Versprödung, Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften) auswirkt.

Tabelle 3.1: Übersicht über die wichtigsten Pulvereigenschaften oxidkeramischer und metallischer Pulver für den Spritzgießprozess

Eigenschaft	Oxidkeramische Pulver	Metallische Pulver
Herstellung	Kugel-Mahlen Sol-Gel-Methoden Sprühpyrolyse Fällung über Sprühtrocknung	Gas- oder Wasseratomisierung Chemische Reduktion Elektrolytische Abscheidung Fällen aus Lösungen mechanische Methoden
Partikeleigenschaften	Partikelgrößen $< 1 \mu\text{m}$ selten sphärisch, eher verrundet oder kantig hohe spezifische Oberfläche	Partikelgrößen $5\text{-}100 \mu\text{m}$ sphärisch bis spratzig niedrige spezifische Oberfläche
Typischer Feststoffgehalt	ca. 45 – 52 Vol %	ca. 55- 63 Vol %
Therm. Prozessierung	An Luft 1.050 – 2.000 °C	Schutzgas (Argon, Stickstoff, Wasserstoff) oder Vakuum 1.200 – 1.400 °C

3.2.2 Binder

Neben den eingesetzten Pulvern bestimmt im Wesentlichen das Bindersystem und die zugesetzten Additive die Fließ- und Prozesseigenschaften des Feedstocks. Der Binder muss dabei mehrere Aufgaben erfüllen [23]:

- Vollständige Benetzung der Pulveroberfläche und homogene Pulververteilung in der Matrix,
- Erniedrigung der Viskosität bei hohen Temperaturen bei gleichzeitiger starker Anbindung der Partikel,
- Hohe Festigkeit bei niedrigen Temperaturen („Grünlingsstabilität“),
- Vollständige Löslichkeit im (mehrstufigen) Entbinderungsprozess.

Da all diese Eigenschaften nicht von einem einzigen Polymer abgedeckt werden können, bestehen Bindersysteme in der Regel aus einem Gemisch mehrerer Bestandteile. Dabei können drei Hauptkomponenten unterschieden werden:

- Das sogenannte *Basis-Polymer*. Diese Komponente bilden in vielen Bindersystemen niedrig-viskose Materialien, die dadurch bei den Prozesstemperaturen der Formgebung eine hohe Fließfähigkeit der Formmasse ermöglichen. Eine weitere wichtige Eigenschaft

ist die Löslichkeit dieses Bestandteils in geeigneten Lösungsmitteln, was eine Teilentbinderung der Bauteile möglich macht.

- Verantwortlich für die Stabilität der abgeformten Bauteile und damit für die Formbeständigkeit bis zum finalen Sinterschritt ist das *Backbone-Polymer*. Es hält die Pulverpartikel auch nach dem Entfernen des Basis-Polymers im Verbund zusammen. Hier kommen typischerweise hochmolekulare Kunststoffe, wie z.B. Polyethylen, Polyacetal, Polyvinylbutyral, Polyamid, Polymethylmethacrylat oder Polypropylen zum Einsatz. Das Backbone-Polymer wird erst kurz vor dem Sintern in einem thermischen Entbinderungsschritt ausgebrannt.
- Oberflächenaktive Substanzen, auch *Dispergatoren* genannt, erfüllen im Wesentlichen zwei Aufgaben. Zum einen sorgen sie für die vollständige Benetzung der Partikeloberflächen, zum anderen wird die homogene Verteilung der Pulverpartikel in der Bindermatrix ermöglicht. Dies geschieht durch den chemischen Charakter dieser Stoffe. Diese Additive verfügen über ein polares und ein unpolares Kettenende und erlauben so die Verbindung der unpolaren Matrix und der polaren Pulveroberfläche [24].

In der industriellen Fertigung von metallischen Formmassen kommt eine Vielzahl verschiedener Polymere für die oben genannten Aufgaben zum Einsatz. Daraus ergeben sich ebenfalls unterschiedliche Prozessierungsrouten, die sich im Wesentlichen in der Entbinderungsart unterscheiden. Häufig sind die Prozesse zweistufig ausgelegt und kombinieren eine Vorentbinderung in Lösemittel, Wasser oder salpetersaurer Stickstoffatmosphäre mit einem nachfolgenden thermischen Schritt. Vereinzelt sind auch rein thermisch prozessierbare Feedstocks erhältlich. Über die Verwendung von Dispergatoren in kommerziell erhältlichen Massen ist in der Regel keine Angabe zu finden. Dennoch ist die Wirkung dieser Additive in zahlreichen Forschungsarbeiten belegt. Insbesondere die Herstellung von Mikrobauteilen oder mikrostrukturierten Bauteilen wird oft erst durch den Einsatz entsprechender oberflächenaktiver Substanzen ermöglicht. Dies wird bedingt durch die Kombination aus möglichst niedriger Viskosität zur Füllung selbst feinsten Strukturdetails [25; 26] und der zur vermeidenden Entmischung der Pulver-Binder-Matrix durch hohe auftretende Scherkräfte während der Abformung [27; 28].

3.2.3 Charakterisierung

Um die Eignung verschiedenster Formmassen für das Pulverspritzgießen zu quantifizieren und verschiedene Compounds zu vergleichen, stehen eine Vielzahl von Charakterisierungsmethoden zur Verfügung. Dabei werden einige Methoden zur Analyse der Einzelbestandteile eingesetzt

(z.B. thermische Eigenschaften, Partikelgrößen, Pulverdichte, spezifische Oberfläche), andere wiederum dienen zur Beschreibung der Attribute der Stoffmischung (Fließfähigkeit, Dichte der Mischung). Auf einzelne Methoden wird im Kapitel 4 genauer eingegangen. Für die Herstellung von maßlich präzisen Bauteilen sind insbesondere die chemische und physikalische Homogenität der Pulver-Binder-Mischung sowie die Fließeigenschaften von besonderer Bedeutung, weshalb im Folgenden genauer auf die Grundlagen der Charakterisierungsmethoden eingegangen wird, mit denen eben jene Kriterien bewertet werden können.

Die Herstellung der Feedstocks kann auf verschiedene Weise erfolgen, in der Regel kommen Scherwalzen, Extruder oder Knetzer zum Einsatz. Letzteres war die Methode, die in dieser Arbeit zur Verwendung kam. Dabei ermöglicht ein Messknetzer oder Drehmoment-Rheometer die Aufzeichnung des zur Vermischung der Komponenten benötigten Drehmomentes am Antrieb der Knethaken und somit eine Bewertung der Homogenität und die Bestimmung einer relativen Viskosität. Die Messung kann ebenfalls zur Berechnung eines kritischen Pulverfüllgrades herangezogen werden [6].

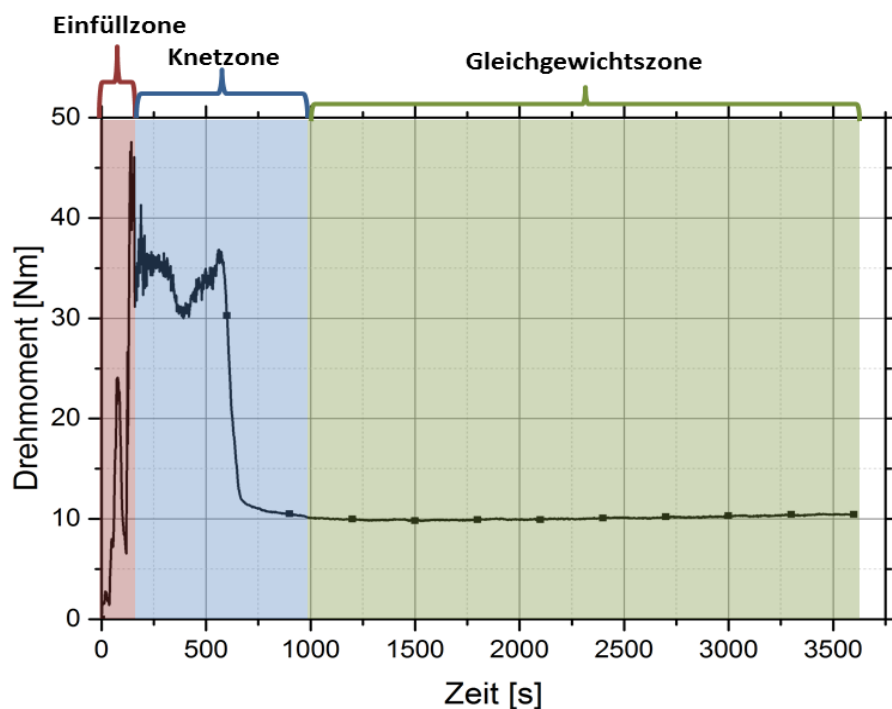


Abbildung 3.2: Typischer Drehmomentverlauf bei der Herstellung einer Formmasse für das Pulverspritzgießen

Bei der Herstellung von Formmassen für das Pulverspritzgießen ergeben sich bei dieser Herstellmethode charakteristische Kurven, wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Verlauf des Drehmomentes lässt sich dabei in drei Phasen einteilen:

- Einfüllzone: Die Binderbestandteile und Pulverpartikel werden der Mischkammer des Kneters unter ständigem Lauf der Knethaken zugeführt und miteinander vermischt. Durch das sukzessive Aufschmelzen der Polymere und Einarbeitung des Pulvers steigt das Drehmoment stetig an.
- Knetzone: Es kommt zum Aufbrechen eventuell vorhandener Partikel-Agglomerate sowie zu einer Benetzung der Partikeloberfläche durch die Bindermatrix. Daraus folgt eine allmähliche Homogenisierung der Masse und ein Absinken des Drehmomentes, da aufgrund der Abnahme von Pulver-Binder-Wechselwirkungen die zur Drehung der Haken benötigte Kraft sinkt.
- Gleichgewichtszone: Die Partikel sind gleichmäßig im Compound dispergiert, das zur Bewegung des in der Mischkammer befindlichen Materials benötigte Drehmoment bleibt nahezu konstant.

Der Drehmomentverlauf und das Drehmoment am Ende des Knetprozesses ermöglichen eine erste Abschätzung der Eignung für die Abformung. In früheren Arbeiten konnte bereits nachgewiesen werden, dass ein signifikanter Zusammenhang zwischen den im Compoundierungsschritt ermittelten Drehmomentwerten und der tatsächlichen Scherviskosität besteht [29; 30]. Eine weitere Möglichkeit den kritischen Pulverfüllgrad zu bestimmen stellt die sogenannte spezifische Knetenergie dar. Sie ermöglicht ebenfalls den Vergleich verschiedener Feedstocks sowie die Berechnung des theoretischen kritischen Pulverfüllgrades und ist definiert als die Fläche unter der Knetkurve, normiert auf die jeweilige Einwaage des Pulver-Binder-Gemisches. Die Berechnung kann durch Gl. 1 erfolgen:

$$E_{spez} = \frac{E}{m} = \frac{2 * \pi * f * \int_{t=0}^{t=t_{ges}} M(t) dt}{m} \quad (Gl. 1)$$

E_{spez}	spezifische Knetenergie [Nm/g]
E	Knetenergie [Nm]
m	Gesamtmasse aller Feedstockkomponenten [g]
f	Drehfrequenz der Knethaken [1/s]
t_{ges}	gesamte Knetdauer [s]
$M(t)$	gemessenes Drehmoment [Nm]

Neben dem Verhalten während des Compoundierungsschrittes stellt auch die Fließfähigkeit der Formmasse unter Druck- und Temperatureinwirkung eine charakteristische Größe dar, anhand derer sich verschiedene Pulver-Binder-Mischungen beurteilen lassen. Diese sogenannte dynamische Viskosität ist definiert als innere Reibung eines Stoffes oder Stoffgemisches, die von Kräften zwischen den Molekülen verursacht wird und Fließtendenzen des Materials entgegenwirkt. Sie beschreibt dabei den Quotienten aus einwirkender Kraft (Schubspannung τ)

und der Geschwindigkeit, mit der sich benachbarte Schichten gegeneinander verschieben (Scherrate $\dot{\gamma}$), vergleiche auch Gl. 2.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{dv/dy} \quad (\text{Gl. 2})$$

η	Viskosität [Pa*s]
τ	Schubspannung [Pa]
$\dot{\gamma}$	Scherrate [1/s]
y	Abstand der zueinander bewegten Schichten

Neben der Abhängigkeit von der einwirkenden Kraft bzw. der resultierenden Scherrate ist die dynamische Viskosität durch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit gekennzeichnet. Sie sinkt gemäß der Arrhenius-Andrade-Beziehung mit ansteigender Temperatur ab (Gl. 3).

$$\eta = \eta_0 * e^{\frac{E_A}{R*T}} \quad (\text{Gl. 3})$$

η_0	Materialkonstante [Pa*s]
E_A	Aktivierungsenergie [J/mol]
R	universelle Gaskonstante [J/mol*K]
T	absolute Temperatur [K]

Dabei lassen sich Stoffe bzw. Fluide in Abhängigkeit von ihrem Fließverhalten in verschiedene Typen unterteilen (siehe auch Abbildung 3.3):

- (1) Newtonsche Fluide: Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Schubspannung τ und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Dies bedeutet, dass bei gegebener Temperatur die Viskosität einer newtonschen Flüssigkeit konstant ist.
- (2) Strukturviskoses oder Pseudoplastisches Verhalten: Bei niedrigen Scherraten verhalten sich diese Stoffe wie newtonsche Fluide. Mit stetig steigenden Schergeschwindigkeiten nimmt die Viskosität hingegen ab und es besteht kein konstanter Zusammenhang mehr.
- (3) Dilatante Fluide: Diese Substanzen zeigen das gegenteilige Verhalten. Die Viskosität nimmt mit steigender Schergeschwindigkeit zu, d.h. die Flüssigkeit wird „dickflüssiger“.
- (4) Bingham-Fluide: Charakteristisch für Bingham-Fluide ist eine sogenannte Fließgrenze. Dies bedeutet, dass bis zur Überschreitung einer Mindestschubspannung kein Fließen zu beobachten ist. Wird dieser Haltepunkt überwunden, ist ein (pseudo-)plastisches Verhalten zu beobachten.

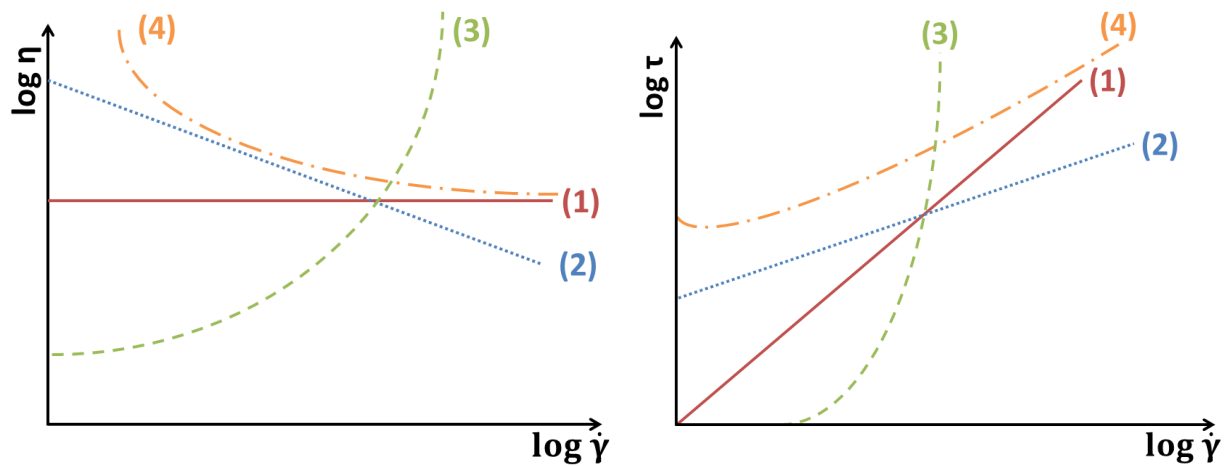


Abbildung 3.3: Rheologisches Verhalten verschiedener Stoffe in Abhängigkeit von der Scherrate

Weiterhin ist die Beschreibung der Viskosität durch mathematische Modelle möglich. Eine einfache Modellierung strukturviskoser Materialien kann dabei durch das Potenzgesetz erfolgen [31]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = A * \dot{\gamma}^n \quad (\text{Gl. 4})$$

η Viskosität [Pa*s]
 A Vorfaktor [Pa*s]
 n Fließindex []

Dabei charakterisiert der Fließindex n die Abweichung vom newtonschen Fließverhalten ($n < 1$ = strukturviskos; $n = 1$ = newtonsches Fluid; $n > 1$ = dilatant).

Die Viskosität von Pulverspritzguss-Feedstocks kann dabei von einer Vielzahl von Einflussfaktoren abhängen. So sind unter anderem ein geeignetes Bindersystem [32; 33] oder die Temperatur [34; 35] für das Erreichen eines verarbeitungsfähigen Fließzustandes nötig. Einen sehr großen Effekt hat aber auch die Wahl des Füllstoffes. Zum Beispiel steigt mit kleiner werdender Größe der Primärpartikel bei gleichbleibendem Pulveranteil sowie bei gleichbleibender Partikelgröße und zunehmendem Füllgrad, die Viskosität der Mischung [10; 36–38].

3.3 Präzision von PIM-Bauteilen

3.3.1 Grundlagen Präzisionsbetrachtung

Bei der Betrachtung der Fertigungsgenauigkeiten in industriellen Prozessen sind insbesondere Schwankungen spezifischer Bauteilmerkmale über einen längeren Produktionszeitraum von Bedeutung. Die Bewertung erfolgt dabei im ersten Ansatz zum einen über den Mittelwert der vermessenen Geometrien sowie über die Streubreite der Messwerte. Im Falle des Pulverspritzgießens variieren die Absolutmaße der Bauteile im Bereich weniger μm für einzelne Details bis hin zu mehreren Zentimetern. Daher ist die Angabe von Absolutwerten nur bedingt aussagekräftig, weshalb sich die Verwendung einer dimensionslosen Nenngröße eingebürgert hat. Dieser sogenannte Variationkoeffizient (C_v) kann wie folgt berechnet werden:

$$C_v(x) = \frac{\sigma_x}{\mu_x} * 100 \% \quad (\text{Gl.5})$$

σ_x Standardabweichung
 μ_x Mittelwert

Die Nennung von entsprechenden Toleranzwerten ist in der Literatur nicht einheitlich geregelt. In einigen Publikationen werden Angaben der Ober- und Untergrenzen in prozentuellen Abweichungen (z.B. $\pm 1 \%$) verwendet, andere Autoren geben wiederum einen Prozentwert für den gesamten Toleranzbereich an (z.B. 2% des Mittelwertes). Im Rahmen dieser Arbeit wurde letztere Darstellung gewählt.

3.3.2 Präzision von PIM-Bauteilen

Eine charakteristische Eigenschaft des Pulverspritzgießprozesses stellt die Schwindung der Bauteile im finalen Sinterschritt dar. Typischerweise liegen die dabei auftretenden linearen Dimensionsänderungen im Bereich von $15 - 25 \%$. Dadurch ergibt sich eine der größten Schwachstellen dieser Technologie: die Einhaltung vorgegebener Maße und Toleranzen [39]. Dabei gibt es eine Reihe von Faktoren, die die Präzision während der gesamten Prozesskette beeinflussen. Dazu zählen der Feststoffgehalt [39; 40], Pulvermorphologie [41], Spritzgießparameter, Entbinderungs- und Sinterparameter [42] sowie die Binderzusammensetzung.

Im Allgemeinen wird die für den PIM-Prozess erreichbare Präzision mit einem Wert von $\pm 0,3 \%$ angegeben [42–46], andere Quellen geben einen Bereich von $\pm 0,2$ bis $\pm 0,5 \%$ an [47; 48].

Für den Bereich des Metallpulverspritzgießens sind außerdem Toleranzmaße für Bauteile verschiedener Nennmaße [49; 50] zu finden. Diese Werte und, zur besseren Vergleichbarkeit, die in prozentuelle Angaben umgerechneten Werte sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Toleranzangaben für das Pulverspritzgießen in Abhängigkeit des Nennmaßes [49]

Nennmaß [mm]	Toleranz [± mm]	Toleranz [± %]	Toleranz für	Genauigkeit
< 3	0,05	≥ 1,67	Geradlinigkeit, Ebenheit und Parallelität	0,5 % des Längstmaßes
3 - 6	0,06	1 bis 2		
6 - 15	0,075	0,5 bis 1,25		
15 - 30	0,15	0,5 bis 1	Winkel	± 0° 30'
30 - 60	0,25	0,42 bis 0,83		
> 60	± 0,5 %	0,5		

Neben den Veröffentlichungen zu allgemeingültigen Werten zur Präzision gibt es eine Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten, die sich mit den Einflüssen einzelner Prozessparameter und der Erreichbarkeit geringerer Toleranzen durch gezielte Optimierung befassen. Dabei ist die erste Stufe eines möglichen Eingreifens die Feedstockherstellung, z.B. durch die Wahl eines geeigneten Pulvers. So stellten Arakida und Miura [51; 52] fest, dass durch die Verwendung eines gasatomisierten Pulvers aufgrund der höheren Sphärizität und Partikeldichte eine homogenere, fließfähigere Formmasse zu erzeugen ist und geringere Deformationen während des Entbinderungs schritts auftreten. Spratzige Partikel haben hingegen den Vorteil, dass durch die erhöhte innere Reibung eine größere Grünlingsfestigkeit erreicht wird, was sich durch geringere Verformungen während der Entbinderung und Sinterung bemerkbar macht [43; 51; 53]. In [54] gehen die Autoren sogar so weit, dass zur Einhaltung sehr geringer Toleranzen einzelne Pulverchargen unterschieden und z.B. in ihrem Schwindungsverhalten untersucht werden sollten. Generell bieten kleinere Partikel [55; 56] und eine möglichst weite bzw. multimodale Größenverteilung [56] die Möglichkeit, auch kleinste Strukturdetails auszufüllen und eine hohe Packungsdichte zu erzeugen. Dies ermöglicht in der Folge die Einhaltung auch kleinster Toleranzen.

Der Pulverfüllgrad der Spritzgussmassen kann nach derzeitigem Kenntnisstand ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die erreichbare Präzision haben. Im Allgemeinen wird dabei ein möglichst hoher Feststoffanteil angestrebt, um den Sinterschwund zu minimieren und dadurch geringere Toleranzen zu erzielen [57]. Tseng stellte eben diesen Effekt in einer seiner Studien

fest [58], konnte in einer nachfolgenden Arbeit aber ebenfalls nachweisen, dass zu hohe Pulverfüllgrade den gegenteiligen Effekt, also eine Verschlechterung der Präzision zur Folge haben können [59]. Mathematisch wurde dieser Effekt in [60] beschrieben. Demnach bestimmen die Sinterschwindung ε sowie die Schwindungstoleranz $\Delta\varepsilon$ die Präzision wie folgt:

$$a_l = 2 * \Delta l * \Delta\varepsilon = 2 * \varepsilon * l_{grün} * \Delta\varepsilon \quad (Gl.6)$$

a_l	Präzision [μm]
ε	relative Gesamtschwindung
$\Delta\varepsilon$	Schwindungstoleranz
Δl	Gesamtschwindung [μm]
$l_{grün}$	Grünlingsmaß [μm]

Die individuelle Schwindung von PIM-Bauteilen hängt, wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, im Wesentlichen vom Feststoffgehalt der Formmasse ab. Nimmt man nun an, dass die Bauteile im Sinterschritt in allen Dimensionen gleich stark, also isotrop, schwinden, dann ergibt sich der Zusammenhang zwischen Pulverfüllgrad und der Schwindung zu:

$$\varepsilon = (1 - \sqrt[3]{\Phi_{rel}}) \quad (Gl.7)$$

ε	relative Gesamtschwindung
Φ_{rel}	relativer Pulverfüllgrad (Füllgrad/100)

Es ergibt sich also eine Abhängigkeit der Präzision zur dritten Wurzel des Feststoffanteils der Pulver-Binder-Mischung. Kommerzielle Formmassenhersteller machen in der Regel keine konkreten Angaben zur Pulverbeladung ihrer Produkte. Um die Herstellung maßgenauer Werkzeuge zu ermöglichen, werden aber Aufmaßfaktoren, die die jeweilige Verarbeitungs- und Sinterschwindung berücksichtigen, angegeben. Aus diesen Werten lassen sich volumetrische Pulveranteile abschätzen. Tabelle 3.3 zeigt einige ausgewählte 17-4PH-Feedstocks zweier bekannter deutscher Formmassenhersteller und deren Attribute in Bezug auf den Feststoffgehalt und der damit zu erwartenden Schwindung.

Die Type 17-4PH A der BASF SE wird als besonders abbildungsgenau vermarktet, da im Vergleich zu anderen Typen ein feineres Pulver Verwendung findet [61]. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass damit zwei Nachteile in Kauf genommen werden. Zum einen handelt es sich bei dem Pulver um ein nicht vorlegiertes Pulver, was zur Ausbildung von Inhomogenitäten und keiner durchgehenden 17-4PH-Legierung im Bauteil führen kann. Dies wiederum kann zur Verminderung der chemischen Beständigkeit oder lokal veränderten mechanischen Eigenschaften führen. Zum anderen ist der Feststoffgehalt mit ca. 56 Vol % sehr niedrig, womit

eine höhere Schwindung und nachfolgend eine geringere Präzision einhergehen. Feedstocks mit höheren Füllgraden enthalten bei allen Herstellern hingegen meist deutlich gröbere Metallpulver mit d_{90} -Werten von 22-32 μm , wodurch zwar eine geringere Sinterschwindung erreicht, aber gleichzeitig die Abbildungstreue und die Eignung für das μ -Pulverspritzgießen eingeschränkt wird.

Tabelle 3.3: Kommerziell erhältliche 17-4PH-Formmassen und deren Schwindungsattribute

Hersteller	Typ	Pulver	Aufmaßfaktor [Mittelwert]	Abgeschätzte lineare Schwindung [%]	Abgeschätzter Füllgrad [Vol %]
BASF	Catamold 17-4PH A	Master Alloy	1,2160	~ 17,8	~ 56
BASF	Catamold 17-4PH F	Prealloy	1, 1669	~ 14,3	~ 63
polyMIM [62]	polyMIM 17-4PH D 110E	Prealloy gas atomized [62]	1,1669 [62]	~ 14,3	~ 63
polyMIM [62]	polyPOM 17-4PH CS 128	Alloy gas atomized [62]	1,1784 [62]	~ 15,1	~ 61
polyMIM [62]	polyPOM 17-4PH B 211	Master Alloy	1,2160 [62]	~ 17,8	~ 56

Dabei ist der Zusammenhang zwischen Aufmaßfaktor und linearer Sinterschwindung wie folgt::

$$\text{Aufmaßfaktor} = \frac{1}{1 - \text{lineare Schwindung}} \quad (\text{Gl.8})$$

Das Bindersystem wiederum bestimmt maßgeblich die Viskosität eines PIM-Feedstocks und hat somit ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die finale Genauigkeit der Bauteile [63]. Weiterhin resultiert aus der Binderzusammensetzung die weitere Prozessierung der Bauteile (Entbindern und Sintern) und bestimmt somit die Robustheit dieser Schritte gegenüber auftretenden Störungen, wie z.B. Rissen, Blasenbildung, innere Spannungen oder Verformungen [57; 58].

Zusammenfassend lassen diese Untersuchungen den Schluss zu, dass zur industriellen Herstellung maßgenauer Bauteile die Reproduzierbarkeit der Feedstockzusammensetzung eine entscheidende Rolle spielt [64].

Der Abformschritt selbst ist ebenfalls Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten. Obwohl die Ergebnisse der Forschungen aus dem Bereich des Kunststoff-Spritzgusses [65–67] teilweise auf PIM-Anwendungen übertragbar sind [68], werden durch mögliche Entmischungen, lokale Dichteunterschiede sowie die nachgeschalteten Prozesse weitere Einflüsse auf die Toleranzen eingebracht. Somit können aufgrund des mehrphasigen Charakters der Formmassen und der möglichen Wechselwirkungen verschiedener Prozessparameter selbst kleine Veränderungen des Prozessfensters Auswirkungen auf die Bauteilqualität haben [69].

Aufgrund der aufwändigeren Nachbearbeitungsmöglichkeiten fokussiert sich eine Vielzahl der Arbeiten auf den Bereich des keramischen Pulverspritzgießens. So wurden intensive Studien zur Auswirkung der Temperierung der Werkzeuge [54; 70], der Druckbedingungen [71] sowie der Prozessführung (Geschwindigkeitsprofile [72; 73], Kühlzeiten [74; 58] und Entformung [58; 59]) auf die Bauteilqualität durchgeführt. Aufgrund der Fülle bestehender Arbeiten soll hier nur auf die für diese Arbeit relevanten Parameter genauer eingegangen werden und der Fokus auf metallische Feedstocks gelegt werden.

In den Untersuchungen der Gruppe um Berginc und Kampus [74; 73] wurde festgestellt, dass die Werkzeugtemperatur den größten Einfluss auf die erreichten Toleranzen der produzierten Bauteile aus 316L (1.4404, nichtrostender, austenitischer Stahl) hatte. Weiterhin konnte in diesen Experimenten gezeigt werden, dass Nachdruck, Zylindertemperatur und Einspritzgeschwindigkeiten die Masse der Bauteile und somit das spätere Schwindungsverhalten bestimmen. Ebenfalls an 316L-Formmassen wurde in [75] die Auswirkung von Zylinder- und Werkzeugtemperatur, Einspritzgeschwindigkeit und Nachdruck auf die Masse, Grünlingsdichte und Schwindung untersucht. Auch hier zeigen die Temperaturen den größten Einfluss, allerdings waren hier niedrigere Werte vorteilhaft. Greene und Heaney konnten hingegen in ihren Versuchen mit Carbonylisen-Formmassen zeigen, dass durch einen erhöhten Nachdruck eine

höhere Grünlingsdichte erzeugt werden kann [76; 77]. Die dadurch etwas verringerte Sinterschwindung kann sich positiv auf die Präzision der Bauteile auswirken, was in dieser Arbeit aber nicht explizit untersucht wurde. Niedrige Toleranzen von bis zu $\pm 0,1$ % konnten hingegen in den Untersuchungen von Weaver [78] erreicht werden. Allerdings zeigte sich, dass die Probengeometrie wesentlich die jeweiligen Einflussgrößen bestimmt. So wurden bei den eingesetzten Formteilen (Zugprobe und eine fünfstufige Pyramide) verschiedene Prozessparameter als signifikant erkannt. Der Nachdruck beeinflusste bei beiden Geometrien die erreichbare Qualität, es waren jedoch verschiedene Einstellungen (Pyramide: hoher Nachdruck, Zugprobe: mittlerer Nachdruck) vorteilhaft. In [79] wurden schließlich zwei kommerzielle Stahl-Feedstocks untersucht. Ein erhöhter Nachdruck führte hier zu höheren Grünlingsdichten und -massen und in der Folge zu geringerer Bauteilschwindung im Sinterprozess. Die Einspritzgeschwindigkeit zeigte hingegen keinen wesentlichen Effekt, es wurden bei höheren Werten sogar kleinere Grünlingsmaße aufgrund erhöhter Verarbeitungsschwindung festgestellt. Einen Vergleich der erreichbaren Präzision bei Verwendung keramischer bzw. metallischer Formmassen wurde an der DTU Kopenhagen durchgeführt [80]. Aufgrund der feineren Pulver wiesen die keramischen Bauteile zwar eine geringere Oberflächenrauigkeit auf, die genauere Abbildung der Kavität gelang laut den Autoren aber mit den Bauteilen aus 316L. In Bezug auf die maßliche Toleranz konnte hingegen kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Insgesamt bleibt nach Betrachtung der bisher veröffentlichten Ergebnisse festzuhalten, dass für den Bereich des Pulverspritzgießens bisher keine allgemeingültigen Regeln für den Einfluss der Prozessparameter auf die Bauteilpräzision aufgestellt werden konnten. Die Ergebnisse der verschiedenen Arbeitsgruppen widersprechen sich teils und sind oft nur für die jeweiligen Bauteile aussagekräftig.

3.4 Mechanische Eigenschaften von PIM-Bauteilen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter anderem die mechanischen Eigenschaften von spritzgegossenen Zugproben untersucht. Da die verwendeten Formmassen insbesondere für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik entwickelt wurden, sind bei der Interpretation der Ergebnisse zwei Besonderheiten zu beachten. Dies sind zum einen der Größeneffekt der mechanischen, physikalischen und thermischen Eigenschaften und zum anderen die besonderen Struktureigenschaften unbehandelter spritzgegossener Bauteile. Daher soll im Folgenden kurz auf diese Charakteristika eingegangen werden.

3.4.1 Mikromechanik

Die mechanischen Eigenschaften eines Materials werden wesentlich von der Mikrostruktur oder Gefüge beeinflusst. Daneben werden in der Literatur aber seit langer Zeit auch Größeneffekte beschrieben, erste Hinweise finden sich bereits in den Arbeiten von Griffith (1893-1963) der an Glasfasern mit abnehmendem Durchmesser einen Anstieg der Festigkeit beobachtete. Aus diesen Arbeiten entstand der Begriff der Weakest-Link-Theorie, die besagt, dass mit kleiner werdender Probengröße die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines kritischen Defektes abnimmt. Somit bildet dieses Konzept die Basis für die Weibull-Theorie zur statistischen Festigkeitsbewertung [81; 82]. Dieser sogenannte „size-effect“ lässt sich in zwei grundsätzliche Gruppen unterteilen: Auswirkungen, die erst ab bestimmten Probenabmessungen nachweisbar sind und solche, die sich kontinuierlich mit der Veränderung der relevanten Größe variieren.

Als Beispiel für ersteren Mechanismus lässt sich der Hall-Petch-Effekt aufführen [83]. Dieser besagt, dass die Fließspannung eines polykristallinen Materials mit abnehmender Korngröße zunimmt [84; 85]. Liegt nun die Defektgröße in derselben Größenordnung vor wie die Mikrostruktur, so verliert die Hall-Petch-Beziehung ihre Gültigkeit. Der Grund dafür ist laut Zhang [86; 87], dass sich keine Netzwerke zwischen einzelnen Versetzungen mehr ausbilden können, sondern die Versetzungen selbst im Material bewegt werden und durch die Oberfläche austreten können, das Material also an Defekten verarmt.

Ein Mechanismus, der über den gesamten Größenbereich zu beobachten ist, ist der Einfluss des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses auf die mechanischen Eigenschaften. Je kleiner die Probengeometrie wird, desto größer ist deren Oberfläche im Verhältnis zum Probenvolumen. Somit steigt der Einfluss von Oberflächeneffekten [88; 83], wie z.B. Oxidationsschichten oder Rauigkeit und nominell gleiche Wärmebehandlungen können aufgrund der geringeren

Probendicke eine deutliche Veränderung der Festigkeiten im Vergleich zu makroskopischen Proben bedeuten.

Neben den eigentlichen Effekten der Probengröße auf die mechanischen Eigenschaften ergeben sich einige weitere Probleme bei der Durchführung der entsprechenden Testverfahren. Als erster Punkt wäre dabei das Probenhandling zu nennen, welches nach Gianola [89] in drei Größenbereiche eingeteilt werden kann. Diese sind, nach absteigender Probenabmessungen, die Manipulation mittels Pinzette, Mikromanipulatoren und Nanomanipulatoren. Die in dieser Arbeit hergestellten Proben fallen dabei in die größte Kategorie. Eine weitere Herausforderung stellt das Spannen und korrekte Ausrichten der Testgeometrien dar. Dieses Problem wird oftmals durch die Herstellung spezieller, selbstausrichtender Systeme gelöst [90; 91]. Zur Aufbringung der entsprechenden Kräfte wiederum werden spezielle Aktuatoren benötigt, die es ermöglichen, kleine Verfahrswege und entsprechend benötigte Kräfte darzustellen. Dies kann durch die Verwendung von piezoelektrischen Stapelaktuatoren [89] oder durch Systeme, die auf der Basis der thermischen Ausdehnung arbeiten, realisiert werden [92]. Schließlich ist eine exakte Messung der während des Versuchs auftretenden Probendehnung für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften unerlässlich. Hierfür sind insbesondere kontaktfreie Methoden in Verwendung, die auf dem Prinzip der digitalen Bildkorrelation beruhen. Dabei wird eine Abbildung des unbelasteten Zustandes mit Bildern während der Belastung verglichen und aufgrund charakteristischer Oberflächenmerkmale die Dehnung der Probe berechnet [93; 94].

3.4.2 Festigkeit von PIM-Bauteilen

Aufgrund der pulvermetallurgischen Herstellungsverfahren unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften von pulverspritzgegossenen Bauteilen von konventionell spanend hergestellten (Drehen, Fräsen). Dabei wird, bei korrekter Durchführung der gesamten Prozesskette, in der Regel davon ausgegangen, dass ähnliche Festigkeiten wie in konventionellen Herstellverfahren erreicht werden können [95], allerdings wird z.B. in [96] beschrieben, dass nur 50 % der Testproben derartige Zugfestigkeiten aufwiesen. Im Allgemeinen können aber durch den Einsatz des PIM-Prozesses Werte erreicht werden, die über denen von rein pulvermetallurgischen Presslingen liegen [97].

Die Einflussfaktoren, mit denen im Bereich des Pulverspritzgießens die mechanischen Eigenschaften verändert werden können, sind dabei vielfältig. Grundsätzlich sind in jedem Prozessschritt Änderungen an den eingesetzten Materialien und Prozessparametern denkbar, die sich auf die Qualität des finalen Bauteils und somit auf die erreichbare Festigkeit und Härte auswirken. Dies beginnt schon bei der Herstellung der Formmassen. So wurde von Wu [98] und

Gülsoy [99] der Einfluss der Pulverherstellungsrouten untersucht und festgestellt, dass mit gasverdünsten Pulvern leicht höhere Festigkeitswerte erreicht werden als durch den Einsatz wasserverdünster 17-4PH-Pulver. Dabei führt Wu dies auf weniger SiO_2 -Einschlüsse und Gülsoy auf die höheren Porositäten bei Teilen aus wasserverdünsten Pulvern zurück. Ebenfalls in der Gruppe von Gülsoy wurden Versuche mit FeB- oder NiB-Dotierungen in 17-4PH-Pulvern durchgeführt [100; 101]. Hier konnte gezeigt werden, dass selbst durch geringe Zugaben von Boriden die Restporosität verringert und die Zugfestigkeit gesteigert werden kann. Schließlich können durch eine Einstellung des Feststoffgehaltes in der Formmasse ebenfalls die mechanischen Eigenschaften verändert werden. So wurden in [102] 17-4PH-Formmassen für makroskopische Bauteile mit verschiedenen Pulverfüllgraden untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass mit steigendem Pulveranteil von 60 Vol % auf 70 Vol % die Zugfestigkeit um 300 MPa auf Werte über 1200 MPa gesteigert werden konnten. Die Autoren führen dies in erster Linie auf die Verringerung von Porositäten in den Probekörpern zurück. Eine letzte Möglichkeit, direkt durch die eingesetzten Pulver Einfluss auszuüben, stellt, zumindest im Bereich des Spritzgießens von Metallen, die Verwendung verschieden vorlegierter Ausgangsmaterialien dar. So beschreiben Davies et al. [103] Versuche mit 316L-Feedstocks, von denen ein Teil mit Master Alloys (Carbonylisen + zweites Pulver, Mischung ergibt die finale Zusammensetzung) und ein Teil mit Prealloys (verdünstes Pulver aus Schmelze mit Zusammensetzung der finalen Legierung) angesetzt wurde. Hierbei wurde mit den Prealloys eine geringfügig höhere Festigkeit erreicht. Im Gegensatz zu den reichhaltigen Untersuchungen der Pulverkomponente wurden die Auswirkungen des Bindersystems bisher kaum untersucht. So findet sich nur in [104] explizit ein Ansatz zur Analyse der Festigkeiten in Bezug auf das Bindersystem. Allerdings wurde dort kein signifikanter Einfluss der Bindervariation festgestellt.

Das andere Ende der Prozesskette wird durch den Sinterprozess repräsentiert. Hier kann durch Heizraten, Sinterdauer sowie die eingesetzten Gase in den Prozess eingegriffen und die Bauteilqualität positiv wie negativ beeinflusst werden. Eine intensive Untersuchung der Auswirkungen der Sinteratmosphäre findet sich in [105]. Hier wurden Zugstäbe gemäß ISO 2740 [106] aus zwei verschiedenen 17-4PH-Pulvern in Wasserstoff-, Stickstoff-, Argonatmosphäre oder Vakuum gesintert und anschließend deren Zugfestigkeit charakterisiert. Dabei wiesen die Proben, die in reinem Wasserstoff gesintert wurden, die höchsten Werte auf.

Da sich diese Arbeit im Besonderen mit dem Mikropulverspritzguss beschäftigt, soll auch noch auf den derzeitigen Forschungsstand zu mechanischen Eigenschaften im μ -PIM im Speziellen eingegangen werden. Hier sind nur wenige Arbeiten verfügbar, von denen viele im Rahmen des

Sonderforschungsbereiches 499 in Karlsruhe durchgeführt wurden. Allerdings befassen sich diese vorwiegend mit keramischen Bauteilen. So wurden in den Arbeiten von Rögner [107], Müller [108] und Cetinel [109–113] Mikrobiegeproben aus Zirkoniumdioxid untersucht, die mittels Niederdruckspritzguss (Low Pressure Injection Molding, L-PIM) hergestellt wurden. Dabei wurde festgestellt, dass durch eine leichte Abrundung der Probenkanten eine deutliche Steigerung der Biegefestigkeit erzielt werden kann und diese Verrundung durch eine gezielte Veränderung der Feedstock- und Entbinderungsparameter eingestellt werden kann. Zurückzuführen ist dies auf die Binderkomposition, die neben Dispergatoren nur Wachs enthält, welches beim Erreichen der Schmelztemperatur die Verrundung begünstigt. Da in Formmassen für das Hochdruckspritzgießen auch stabilisierende Backbone-Polymere in der Binderzusammensetzung Verwendung finden, ist ein festigkeitssteigernder Effekt durch eine Kantenverrundung nicht zu erwarten.

Arbeiten, die sich explizit mit metallischen μ -PIM-Proben beschäftigen, finden sich dagegen nur bei drei Forschergruppen. So berichten Fu et al. in [114] von Experimenten mit mikrostrukturierten Silizium-Formeinsätzen, mit denen Säulenstrukturen aus 316L repliziert wurden. Mittels eines Nanoindenters wurde an polierten Proben der E-Modul bestimmt, der mit 187 GPa im für das Material normalen Bereich lag. Ebenfalls aus 316L-Formmassen fertigten Qinard [115] verschiedene Zug- und Biegeproben mittels Pulverspritzgießen. Allerdings wird hier nur der eigentliche Replikationsschritt sowie die Konsolidierung beschrieben. Eine Aussage über finale Festigkeiten wird nicht getroffen. Nishiyabu et al. [116] beschäftigten sich mit der Herstellung von Mikrozahnradern aus 17-4PH und bestimmten dabei auch die erreichbare Vickers-Härte. Dabei werden Werte von 325 H_V erreicht, welche nur wenig unter den in [117] aufgeführten 340 H_V liegen. Nach einer Wärmebehandlung werden bis zu 400 H_V erzielt, was laut den Autoren den Werten in japanischen Standards für entsprechende kaltgewalzte Stähle entspricht [118].

3.5 Statistische Versuchsplanung

Die Versuchsplanung umfasst alle Methoden zur Planung und Ausführung von Versuchen sowie deren Ausführung, Interpretation und Verifizierung [119]. Die Methoden der statistischen Versuchsplanung ermöglichen eine systematische Planung und Ausführung von Versuchsreihen. So können Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Einflussparametern und den Ergebnissen erkannt und die Anzahl der Einzelversuche möglichst gering gehalten werden. Sie dienen also dazu, den Aufwand zu minimieren und gleichzeitig möglichst viele Informationen über den zu untersuchenden Prozess zu generieren.

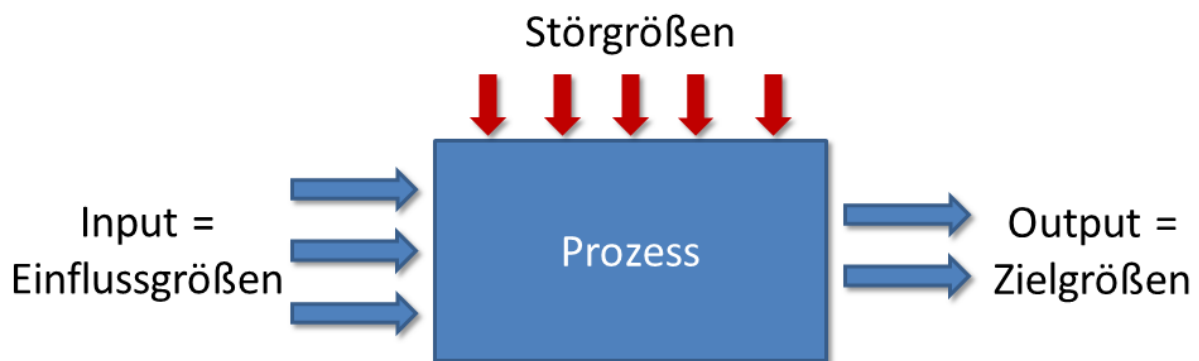


Abbildung 3.4: Einfaches Prozessmodell zur statistischen Versuchsplanung

Durch den Einsatz dieser im Englischen als „design of experiments“ (DoE) genannten Methode kann der Einfluss verschiedener Stellgrößen auf das Endprodukt sowie eventuelle Wechselwirkungen der Parameter untereinander, bestimmt werden. Abbildung 3.4 zeigt das Prinzip auf dem die statistische Versuchsplanung beruht. Dabei sind die Einflussgrößen die vorgegebenen Parameter des Versuchsmodells, die Zielgrößen die Messwerte, die zur Bewertung herangezogen werden und Störgrößen nicht kontrollierte oder nicht kontrollierbare Einflussgrößen auf den Prozess.

Die Erstellung eines entsprechenden Versuchsplanes kann auf verschiedene Weise erfolgen, im Rahmen dieser Arbeit wurde auf einen vollfaktoriellen Versuchsplan zurückgegriffen. Das heißt, dass alle in der statistischen Versuchsplanung erfassten Parameter mit ihren gewählten Stufen so kombiniert werden, dass alle möglichen Kombinationen erfasst wurden. Dies ergibt zwar eine im Vergleich zu anderen Methoden größere Versuchsmatrix, ermöglicht aber die Erfassung aller Wechselwirkungen [120]. Die Anzahl der Versuche ergibt sich dabei wie folgt:

$$N = S^p \quad (\text{Gl.9})$$

Hierbei steht N für die Anzahl der resultierenden Versuche, P für die zu variierenden Parameter und S für die Stufenanzahl, in denen die Versuchsparameter verändert werden. Es wird deutlich, dass bei steigender Stufen- oder Parameteranzahl sehr umfangreiche Versuchspläne generiert werden. Die Auswertung des Versuchsplans erfolgt über sogenannte Haupteffektdiagramme. Dabei werden die Mittelwerte der gemessenen Zielgrößen für jede Faktorstufe in einem Diagramm dargestellt und mittels einer Gerade verbunden. Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft ein entsprechendes Diagramm.

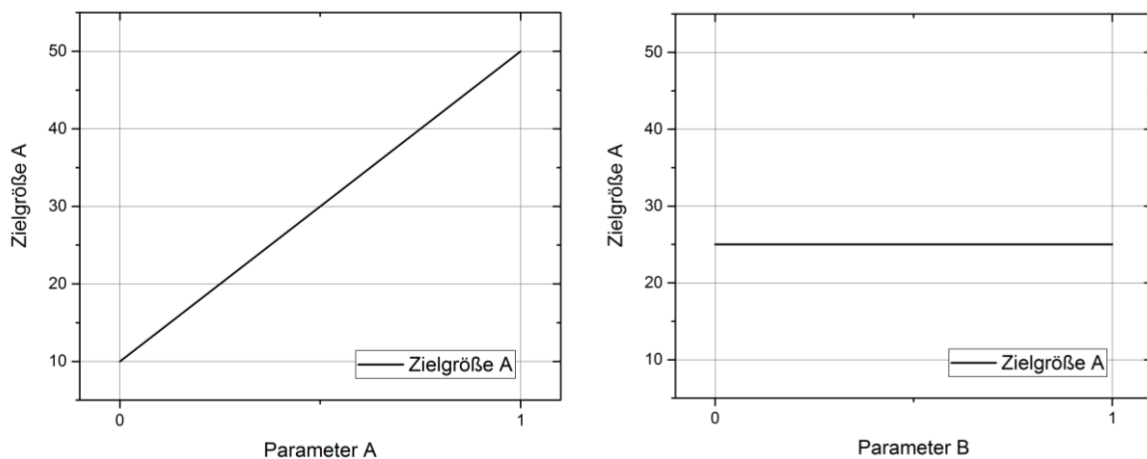


Abbildung 3.5: Beispiele für Haupteffektdiagramme

Die Steigung der Geraden kann nun herangezogen werden, um den Einfluss eines Versuchsparameters auf die Zielgröße zu beschreiben. Verläuft die Kurve mit einer deutlichen Steigung, wie in der Abbildung oben links, so ist ein signifikanter Einfluss des Parameters auf die betrachtete Zielgröße gegeben. Je steiler dieser Anstieg verläuft, umso deutlicher ausgeprägt sind die Auswirkungen bei einer Veränderung dieser Stellgröße. Verläuft die Linie hingegen horizontal, wie im Beispiel rechts, so ist kein Effekt des Parameters auf die betrachtete Zielgröße vorhanden.

4 Experimentelle Arbeiten und Materialien

4.1 Charakterisierung der Pulver und Binderbestandteile

Der massenbezogene Hauptanteil einer Formmasse für das Metallpulverspritzgießen wird durch das jeweilige Pulver gebildet. Dabei kommen je nach Partikelgröße, -form, spezifischer Oberfläche und Bindersystem verschiedene Gehalte zum Einsatz. Einige kommerziell erhältliche Feedstockformulierungen wurden bereits in Kapitel 3.3.2 genannt. Um eine Pulver-Binder-Mischung zu erstellen, die sowohl die Anforderungen der Prozessführung (Abformung, Entbindern und Sintern) erfüllt als auch sehr gute Produkteigenschaften gewährleistet, sind genaue Kenntnisse der Eigenschaften der eingesetzten Pulver nötig [121]. Weiterhin sind Kenntnisse über die thermischen Eigenschaften der Binderbestandteile essentiell, um sowohl die Compoundierungs- und Abformprozesse als auch die Entbinderung der spritzgegossenen Bauteile weiterzuentwickeln. Die dazu nötigen Charakterisierungsmethoden werden im Folgenden erläutert.

4.1.1 Partikelgrößenverteilung

Im Rahmen dieser Arbeit kam zur Charakterisierung dieser Pulvereigenschaft ein Laser-Streulichtspektrometer des Typs Partica LA 950 V2 der Firma Retsch Technology zum Einsatz. Das Gerät arbeitet mit dem Prinzip der statistischen Lichtstreuung (auch „Laserbeugung“) gemäß DIN ISO 133320 [122]. Aufgrund des Messprinzips kann ein universeller Messbereich von 10 nm bis 3 mm abgedeckt und eine hohe Wiederholgenauigkeit erreicht werden. Die Ermittlung der eigentlichen Partikelgrößen erfolgte durch die Auswertung der Messsignale nach der Mie-Theorie [123]. Der Einsatz der Nassmessungsmethode in Isopropanol verhindert dabei eine zusätzliche Agglomeration durch die hohen Adhäsionskräfte der sehr kleinen Pulverpartikel [124].

4.1.2 Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Gesamtoberfläche erfolgte durch das sogenannte Sorptionsverfahren nach Brunauer-Emmet-Teller (BET) [125; 126]. Die Messungen wurden mittels eines Gerätes der Firma micromeritics vom Typ FlowSorb II 2300 gemäß DIN ISO 9277:2014 [126] durchgeführt. Die Berechnung der Pulveroberfläche erfolgte anschließend mit dem Einpunktverfahren nach Haul und Dümbgen [127]. Dabei wurden die Pulver vor der eigentlichen Messung für mindestens zehn Stunden bei 150 °C in einem Stickstoff-Helium-Gasgemisch (30:70 Vol %) ausgelagert und anschließend bei -196 °C analysiert.

4.1.3 Partikelform

Die äußere Gestalt der Primärpartikel und Agglomerate der in dieser Arbeit verwendeten Pulver wurden mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) der Firma Carl Zeiss SMT AG des Typs Supra 55 [128] untersucht. Das Gerät besitzt durch die Verwendung einer Feldemissionskathode sowohl ein sehr hohes Auflösungsvermögen als auch sehr gute Analysefähigkeiten.

Um auch bei elektrisch nicht leitfähigen Proben, wie z.B. keramischen Bauteilen, eine kontrastreiche Darstellung zu erreichen, wurden die Proben unter Zuhilfenahme eines Sputter-Coaters SCD500 (BalTec AG) beschichtet. Dabei wurden die Proben auf Graphit-Leit-Tabs aufgebracht und mittels eines Gold-Palladium-Targets und einer Stromstärke von 20 mA bei einer Beschichtungsdauer von 50 Sekunden eine ca. 7 nm dicke leitfähige Schicht erzeugt. Die Untersuchungen der Partikelmorphologie erfolgten danach im REM mit dem Sekundärelektronenstrahl, welcher eine genaue Abbildung der Topographie ermöglicht. Die Beschleunigungsspannung wurde je nach Aufnahme zwischen 10 und 15 keV eingeregelt.

4.1.4 Thermische Analyse

Zur sicheren Compoundierung und Abformung müssen Glasübergangs-, Schmelz- und Zersetzungspunkte der Binderkomponenten bekannt sein, um eine sichere Prozesstemperatur definieren zu können. Dadurch wird zum einen eine ausreichende Vermischung der Komponenten ermöglicht, zum anderen wird eine Beeinträchtigung der Masse durch zu hohe Temperaturen vermieden. Weiterhin sind auch die Schritte der eigentlichen Abformung und der Entbinderung auf die thermischen Eigenschaften der organischen Formmassenbestandteile abzustimmen.

Die Bestimmung der relevanten Materialkenndaten erfolgte über die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, englisch für Differential Scanning Calorimetry), wobei ein Gerät der Firma Netzsch vom Typ STA 449 C zum Einsatz kam. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 1.000 °C in synthetischer Luft und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Der Aufbau der DSC-Messzelle besteht aus einem Ofen mit zwei Stellflächen für Probe- und Referenztiegel. Beide Stellflächen sind mit Temperatursensoren versehen, die es ermöglichen die Temperatur der Proben sowie die Differenz zwischen den Stellflächen zu messen. Aus dem Differenzsignal der beiden Messkurven können Phasenübergänge, die sich als Peaks in der Differenzkurve zeigen, bestimmt werden.

4.1.5 Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung der Molmassenverteilung und –mittelwerte der Binderbestandteile erfolgte durch die Gelpermeationschromatographie (GPC). Bei dieser Methode werden verschieden große Moleküle aufgrund unterschiedlicher Diffusionsvolumina durch ein poröses Trennmittel voneinander getrennt und deren Größe durch die Laufzeiten durch die Trennsäulen bestimmt.

In dieser Arbeit kam ein Gerät der Firma Thermo Scientific Separation Products zum Einsatz, das mit einer Pumpeneinheit des Typs P 100 von Spectra Series und einem Probenroboter der Firma Thermo Finnigan (AS 100) bestückt war. Mittels der Software WinGPC (Polymer Standard Service) erfolgte die Kalibrierung, Signalaufzeichnung und Auswertung der Messungen. Die Hauptbinderkomponenten und Additive wurden zur Analyse in 10 g/l Tetrahydrofuran gelöst und das entstandene Gemisch mit Toluol versetzt, das als Referenz für die Messung diente. Vor jeder Messung wurden die Trennsäulen auf eine Temperatur von 30 °C eingestellt und mittels eines Standards (Polystyrol mit enger Molmassenverteilung) kalibriert.

4.2 Verwendete Materialien

4.2.1 Metallische und keramische Pulver

Im Rahmen dieser Arbeit kamen zwei verschiedene Pulver zum Einsatz. Es wurde dabei auf kommerziell erhältliche Pulver zurückgegriffen, um eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf reale Produktionsprozesse zu ermöglichen. Die für die Feedstockherstellung und Charakterisierung der Formmassen wichtigen Pulvereigenschaften wurden mit den in den Kapiteln 4.1.1 bis 4.1.3 erläuterten Methoden analysiert. Tabelle 4.1 zeigt die wichtigsten, daraus erhaltenen Kenndaten der eingesetzten Pulver.

Tabelle 4.1: Wesentliche gemessene Kenngrößen der eingesetzten metallischen und keramischen Pulver

Pulvertyp	Partikelgröße [μm]			Dichte [g/cm ³]	BET [m ² /g]
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀		
17-4PH	2,14±0,03	3,01±0,05	4,08±0,07	7,75±0,01	0,46±0,04
ZrO₂	0,34±0,04	1,04±0,05	2,85±0,04	5,99±0,01	6,60±0,02

Für die Entwicklung der Formmassen zur Herstellung von metallischen Mikrobauteilen wurde auf einen Edelstahl des Typs 17-4PH (1.4542) der Firma Sandvik Osprey Ltd. (vergleiche Anhang Abbildung 0.1) zurückgegriffen. Die Herstellerangaben zur chemischen Zusammensetzung der Legierung sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung des 17-4PH-Pulvers laut Herstellerangaben

Element	Fe	C	Cr	Si	Mn	S	P	Cu	Nb	Ni
Anteil [wt-%]	Bal	≤0,07	15,5– 17,5	≤1,0	≤1,0	≤0,04	≤0,03	3,0-5,0	0,15- 0,45	3,0-5,0

Die Herstellung des Pulvers erfolgt per Gasatomisierung aus einer vorlegierten Schmelze, es handelt sich also um ein sogenanntes „pre-alloyed“ Material, was eine einfachere Prozessführung und leicht verbesserte mechanische Eigenschaften ermöglicht [103]. Aus dem Herstellprozess ergibt sich außerdem eine einheitlich globulare Kornform der Primärpartikel (Abbildung 4.1, oben links), was zu guten Fließeigenschaften und einer im Vergleich mit irregulären Kornmorphologien kleinerer Partikeloberfläche führt.

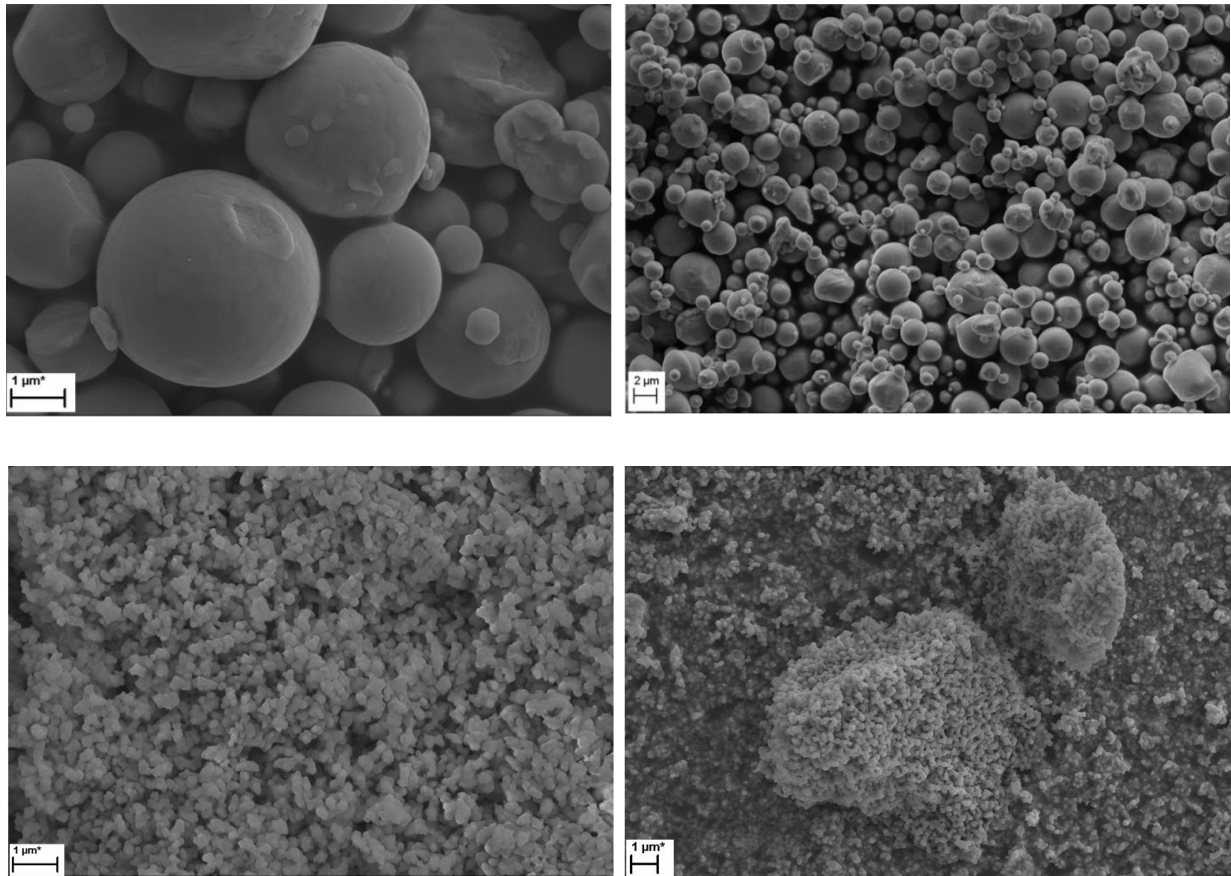


**Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangspulver:
Sandvik Osprey 17-4PH (oben links und rechts) und
Tosoh TZ-3YS-E Zirkoniumdioxid (unten links und rechts)**

Im Ausgangszustand ist das Pulver zum Teil leicht agglomeriert (Abbildung 4.1, oben rechts), diese verbundenen Aggregate können jedoch im Laufe des Compoundierungsprozesses leicht aufgebrochen werden.

Neben metallischen Formmassen kam zur Ermittlung von Spritzparametern zur Verbesserung der Präzision eine am IAM-WK seit langem verwendete Standardformmasse mit keramischem Feststoff zum Einsatz. Dies war nötig, da zum Zeitpunkt der Parameterstudie die Arbeiten zur Feedstockentwicklung mit metallischem Pulver noch nicht weit genug fortgeschritten waren, um einen solchen Standard für 17-4PH zu generieren. Als keramischer Füllstoff wurde ein Zirkoniumdioxid des Typs TZ-3YS-E (Tosoh Corporation) mit einem Volumenanteil von 50,5 Vol % mit dem am IAM-WK entwickelten Bindersystem „GoMikro“ [10] vermengt. Die wichtigsten Kenndaten des Pulvertyps sind ebenfalls in Tabelle 4.1, die Herstellerangaben sind im Anhang, Abbildung 0.2, aufgeführt. Die Herstellung der ZrO_2 -Keramik erfolgt durch Hydrolyse-Prozesse, was in hervorragenden Eigenschaften in Bezug auf Reinheit, kleine erreichbare

Partikelgröße sowie Sinteraktivität resultiert. Vergleicht man allerdings die Morphologie der beiden eingesetzten Pulver, so wird deutlich, dass das keramische Material deutlich angularer ausgebildet ist (Abbildung 4.1, unten links) und eine höhere Tendenz zur Agglomeratbildung besitzt (Abbildung 4.1, unten rechts).

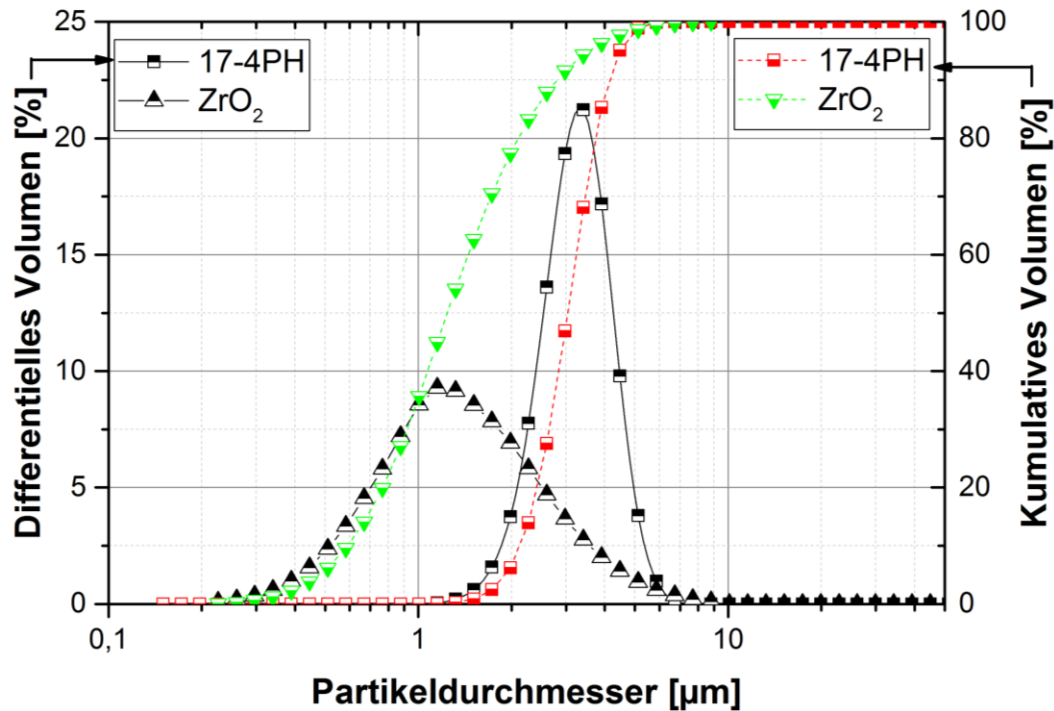


Abbildung 4.2: Differentielle und kumulative Partikelgrößenverteilung für das Sandvik Osprey 17-4PH-Pulver (Quadrate) und Tosoh TZ-3YS-E Zirkoniumdioxid (Dreiecke)

An allen verwendeten Pulvern wurde mittels der im Kapitel 4.1.1 genannten Methode die Größe der Pulverpartikel ermittelt (siehe Abbildung 4.2). Das Edelpulver weist dabei eine sehr enge Partikelgrößenverteilung zwischen 1 und 7 μm auf, wobei 90 % der Aggregate kleiner als 4 μm sind. Die Messung der Partikeldurchmesser des keramischen Pulvers ergab einen d_{50} – Wert von 1,24 μm , der sich allerdings durch die Präsenz der agglomerierter Primärpartikel erklären lässt. Laut Hersteller beträgt der mittlere Partikeldurchmesser 360 nm (siehe Anhang, Abbildung 0.2), womit das Zirkoniumdioxid deutlich feiner als das zuvor erwähnte Edelpulver ist. Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 4.1, unten links) lassen allerdings auf nochmals kleinere Partikelgrößen von ca. 90 nm schließen. Die Verteilung der Partikelgrößen ist deutlich breiter als beim 17-4PH-Pulver und erstreckt sich über einen Größenbereich von ca. 100 nm bis nahezu 10 μm . Aus der Kombination von feineren Partikeln und der unregelmäßigeren Kornform ergibt sich eine um den Faktor 14 höhere BET-Oberfläche (vgl. Tabelle 4.1).

4.1.2 Binderkomponenten

Für die Komposition des Bindersystems kamen jeweils drei Komponenten zum Einsatz, wovon zwei Materialien für alle untersuchten Feedstocks gleich belassen wurden.

Als volumetrischer Hauptbinderbestandteil und sogenanntes Backbone-Polymer wurde ein Low-Density (LD)-Polyethylen des Typs Lupolen PE1800H der Firma LyondellBasell verwendet. Die Aufgabe des Polyolefins ist die Stabilisierung der Spritzlinge im Grünlings- und Braunlingszustand, sodass ein Handling während der Entformung, Vorentbinderung und einem eventuellen Umsetzen der Braunlinge vor dem Sinterschritt möglich ist. Neben der Nutzung als Binderkomponente im Pulverspritzguss findet dieses Polymer weiterhin Anwendung im Kunststoffspritzguss, Blasformen und der Folienherstellung [129]. Typische Anwendungsgebiete sind Verschlüsse und Deckel für Verbrauchsartikel und Getränke [130], als Vorteile des Materials werden vom Hersteller gute Weichheit und Zähigkeit sowie eine gute Präzision angegeben.

Um den Formmassen die für den Spritzgießprozess nötige Fließfähigkeit zu verleihen, kam als leicht fließende Komponente ein Paraffinwachs der Firma Sasol Wax GmbH (Sasolwax 6403) zum Einsatz. Derartige Wachse finden Verwendung in der Herstellung von Schmelzklebstoffen, als Träger von Farbstoffen in der chemischen Industrie, in der Bau- und Isoliertechnik sowie als Beschichtung in der Verpackungsindustrie [131].

An beiden Hauptkomponenten wurden im Anlieferungszustand die für die Compoundierung und thermische Prozessierung wichtigen Eigenschaften analysiert (vgl. Kapitel 4.1), um Unterschiede in der Messmethodik der jeweiligen Hersteller auszuschließen und eventuell systematische Fehler in den Messungen gleich zu halten. Dies ermöglicht eine genauere Anpassung der Prozessparameter und eine optimierte Prozessführung. Die intern bestimmten Materialeigenschaften sind in Tabelle 4.3 gelistet.

Der dritte Bestandteil des Bindersystems sind die Dispergatoren. Hier wurden im Rahmen der Arbeit zwei verschiedene Stoffgruppen auf ihre Eignung als Netzvermittler untersucht, Fettsäuren und Polyethylenglykolalkylether (Brij-Typen). Die Aufgabe der Stoffe im Binder ist es zum einen, eine gute Anbindung der unpolaren Bindermatrix an die polare Oberfläche der Pulverpartikel zu ermöglichen. Zum anderen wird so in Zusammenspiel mit einer homogenen Benetzung der Partikeloberfläche durch die oberflächenaktiven Substanzen eine vollständige Dispergierung des Pulvers in der komplexen Bindermatrix ermöglicht. Grundvoraussetzung ist dabei ein möglichst nichtagglomerierter Zustand der Pulvermischung. Alle Dispergatoren wurden ebenfalls vor Beginn der Arbeiten untersucht, um eine einheitliche Datenlage als Startpunkt für

die Untersuchungen zu schaffen. Die Ergebnisse aller Binderkomponenten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten Binderbestandteile

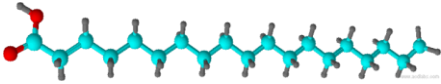
Typ	Hersteller	ρ [g/cm ³]	M_w , [g/mol]	T_s [°C]	T_z [°C]
Lupolen 1800H	LyondellBasell Industries GmbH	0,92	n.b.	~107	~260
Sasolwax 6403	Sasol Wax GmbH	0,90	n.b.	~53	~210
Laurinsäure	Merck KGaA	0,95	200	~49	~130
Stearinsäure	Carl Roth GmbH & Co KG	0,92	284	~70	~170
Behensäure	Carl Roth GmbH & Co KG	0,90	340	~77	~190
Brij72	Sigma Aldrich	0,89	358	~49	~150
Brij92	Sigma Aldrich	0,91	357	n.b.	~140

ρ = Dichte
 M_w = Mittlere Molmasse
 T_s = Schmelztemperatur
 T_z = Zersetzungstemperatur
 n.b. = nicht bestimmt

Um den Einfluss der Kettenlänge auf das Compoundier-, Fließ- und Abformverhalten sowie mögliche Unterschiede in den Prozessen nach dem Spritzgießprozess zu untersuchen, wurden in der Arbeit drei verschiedene Fettsäuren mit unterschiedlichen Molekülkettenlängen untersucht. Technische Bedeutung haben Fettsäuren als Zusatzstoffe in der Automobil-, Lebensmittel- und Arzneimittelindustrie, in der Herstellung von Seifen und Kerzen sowie deren Salze z.B. in Waschmitteln. Tabelle 4.4 zeigt in einer Übersicht die verwendeten Monocarbonsäuren sowie deren chemische Besonderheiten.

Die Moleküle bestehen aus einer Carboxyleinheit (-COOH), die das polare, funktionelle Ende des Moleküls bildet, und einer unverzweigten Kohlenwasserstoffkette. Mit der COOH-Gruppe können die Additive auf die Oberfläche der metallischen oder keramischen Pulveroberfläche adsorbieren und durch die in die Bindermatrix ragende Kohlenwasserstoffkette einen interpartikulären Abstand erzeugen, der die Mischung stabilisiert.

Tabelle 4.4: Übersicht über die verwendeten Fettsäuren

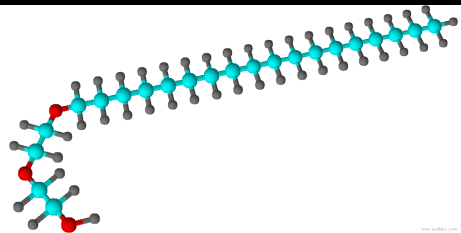
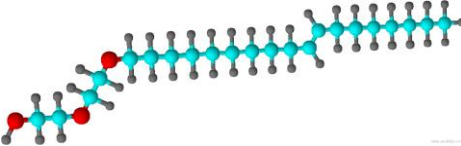
Bezeichnung	Strukturformel	Molekulare Länge [nm]	Struktur
Laurinsäure	$C_{11}H_{23}COOH$	1,7	
Stearinsäure	$C_{17}H_{35}COOH$	2,4	
Behensäure	$C_{21}H_{43}COOH$	2,9	

Man spricht in diesem Fall von sterischer Stabilisierung [132]. Alle in dieser Arbeit verwendeten Monocarbonsäuren gehören zur Gruppe der gesättigten Fettsäuren, was bedeutet, dass keine Doppelbindungen zwischen den C-Atomen existieren.

Als zweite Dispergatorgruppe kamen zwei Vertreter der Polyethylenglykolalkylether (PEGAE) zum Einsatz. Im weiteren Verlauf werden diese auch mit dem Handelsnamen (Brij72 bzw. Brij92) des Herstellers Sigma Aldrich bezeichnet. Die technische Anwendung der Polyethylenglykolalkylether ist in der Farben- und Beschichtungsindustrie, der Textilverarbeitung und in der Kosmetik zu finden. PEGAE bestehen aus einer Kohlenwasserstoffkette als unpolarem Ende und einem polaren Ende aus einer Hydroxylgruppe und einer, je nach Zusammensetzung, variablen Anzahl von Glykoleinheiten. Die beiden eingesetzten Typen unterscheiden sich nur in dem Vorkommen einer C=C Doppelbindung im Falle des Brij92, woraus eine leicht veränderte räumliche Struktur resultiert (Tabelle 4.5). Die Länge der hydrophilen Glykolkette bleibt bei beiden Vertretern der PEGAE gleich.

Vergleicht man alle eingesetzten Additive, so wird ersichtlich, dass die Länge der Moleküle um einen maximalen Faktor von 1,5 variiert. Dies wurde bewusst gewählt, um zu untersuchen, inwiefern schon kleine Änderungen in der chemischen Zusammensetzung von Feedstocks die jeweiligen Eigenschaften beeinflussen können. Insbesondere die Stearinsäure ist aus zahlreichen Untersuchungen in ihrer Wirkung als oberflächenaktive Substanz bereits detailliert untersucht, während Laurinsäure und Behensäure nur vereinzelt zum Einsatz kamen. Bei den Fettsäuren ist besonders der Effekt der verschieden langen Ketten auf die Formmasseneigenschaften von Interesse.

Tabelle 4.5: Übersicht über die verwendeten Polyethylenglykolalkylether

Bezeichnung	Strukturformel	Molekulare Länge [nm]	Struktur
Brij72	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$	3,1	
Brij92	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$	3,1	

Die beiden Vertreter der Polyethylenglykolalkylether wurden gewählt, da ihre molekulare Länge vergleichbar mit den Fettsäuren ist, allerdings eine andere funktionale Gruppe vorliegt. Innerhalb der PEGAE wurde durch die leicht räumlich veränderte Struktur des unpolaren Anteils ein mögliches differenziertes Verhalten erzeugt.

4.3 Herstellung von Formmassen

4.3.1 Kneteter

Auf Basis der Pulver-, Polymer- und Additivdaten konnte die Berechnung der Feedstockzusammensetzung erfolgen. Zur eigentlichen Compoundierung der Formmassen kam während der Entwicklungsphase ein Labormesskneteter W50 EHT der Firma Brabender GmbH & Co. KG zum Einsatz. Der Aufbau des Systems ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Es besteht aus einer Mischkammer (1) mit einem Volumen 50 cm³, die, über verschiedene im Knetkasten angebrachte Temperatursensoren geregelt, beheizt werden kann. Die Befüllung der Kammer erfolgt über eine trichterförmige Öffnung (2). Zur Aufarbeitung des Materials dienen zwei Walzen-Knethaken (3), deren Drehzahl ebenfalls geregelt ist und an denen das beim Compoundieren benötigte Drehmoment gemessen werden kann. Über einen zusätzlichen Temperatursensor im Inneren der Knetkammer (4) kann die Temperatur der Formmasse in Echtzeit erfasst werden. Sowohl die Innenwände der Kammer als auch die Haken sind mit einer Silbertitannitrid-Beschichtung versehen, um den Verschleiß und damit die Kontamination des Materials zu minimieren.



**Abbildung 4.3: Aufbau der Knetkammer des Messkneters W50 EHT
von Brabender GmbH & Co. KG**

- 1: Mischkammer 2: Befüllöffnung/Trichter**
3: Knethaken 4: Temperatursensor

Um die Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten, wurden alle Massen bei einer Knetertemperatur von 125 °C und einer Drehzahl von 30 U/min aufbereitet. Dabei wurden für

die Dauer der Untersuchung (60 min) kontinuierlich das für das Vermengen der Materialien benötigte Drehmoment und die tatsächliche Temperatur der Formmasse aufgezeichnet.

Abbildung 4.4 zeigt schematisch die Zusammensetzung einer Pulverspritzgieß-Formmasse mit einem metallischen Feststoff. Die Berechnung der jeweiligen Anteile der Feedstockkomponenten erfolgte folgendermaßen:

Nach der Festlegung des Pulvertyps und dessen volumetrischen Anteils wurde das Bindervolumen berechnet. Der Anteil des höherviskosen Gerüstpolymers wurde in den Experimenten bei 50 Vol % des Binderanteils festgehalten. Die Berechnung des Dispergatoranteils erfolgte anschließend auf Basis der experimentell bestimmten Pulveroberfläche. Durch Multiplikation der gewünschten Dispergatorkonzentration (in mg/m²) ergab sich der anteilige Additivgehalt. Schließlich konnte der Wachsanteil aus der Differenz des Gesamtbinderanteils und der Gerüstpolymer- bzw. Dispergatorgehalte bestimmt werden. Um bei der Einwaage der Pulverkomponente Ungenauigkeiten aufgrund von Wasseraufnahme an der feinen Pulveroberfläche aus der Umgebungsluft zu vermeiden, wurden alle verwendeten Pulver in einem Vakuumtrockenschrank Vacutherm 300 (Heraeus Instruments) bei 50 °C für mindestens 24 Stunden vorgetrocknet und direkt nach der Entnahme abgewogen.

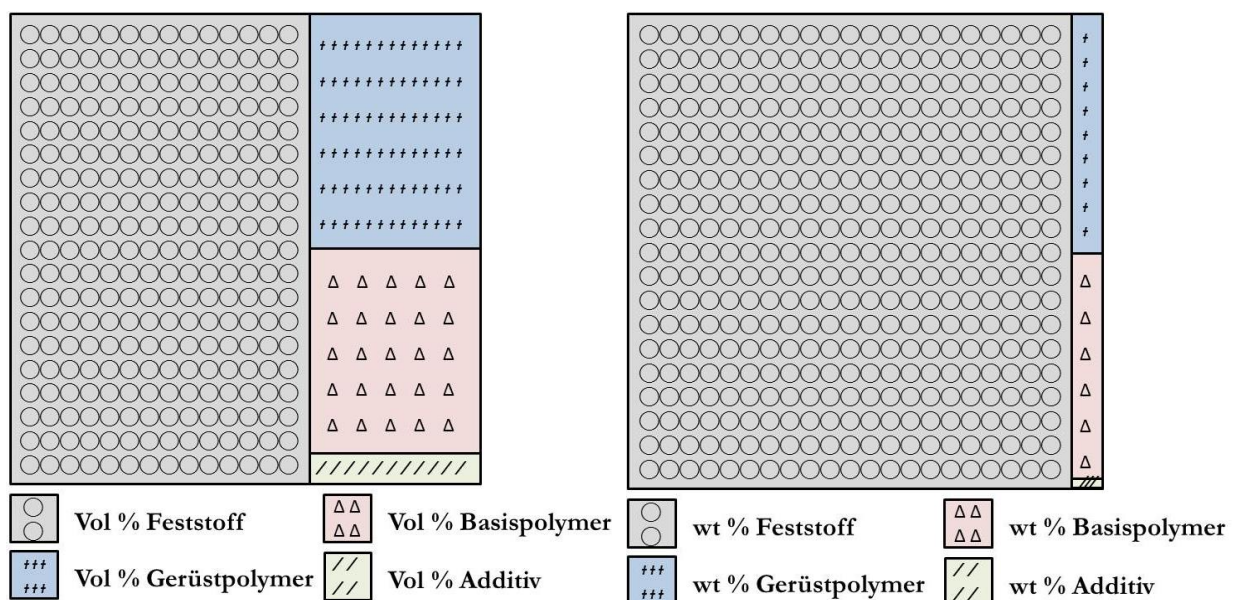


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Feedstockzusammensetzung nach Volumenanteilen (links) und Gewichtsanteilen (rechts) für einen beispielhaften 17-4PH-Feedstock

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf das Ergebnis des Knetexperiments ist die Reihenfolge, in der das Befüllen der Knetkammer erfolgt. Eine wechselnde Befüllstrategie sorgt für deutlich

unterschiedliche Verläufe der Knetkurve insbesondere zu Beginn der Compoundierung und erschwert oder verhindert so die Identifizierung von Einflüssen der Formmassenzusammensetzung und die Interpretation der Ergebnisse. Um dies zu verhindern, wurden alle Bestandteile stets in der gleichen Abfolge in die Knetkammer zugegeben. Nach dem Erreichen einer Kammertemperatur von 125 °C wurde zunächst reiner Feststoff zugeführt, bis die Kneithaken in etwa zur Hälfte bedeckt waren. Als zweite Komponente wurde der Dispergator zugegeben, um die Pulveroberfläche zu benetzen. Nach dem Schmelzen des Dispergators erfolgte im dritten Schritt die gleichzeitige Zugabe der beiden Gerüst- und Basispolymere. Nach deren vollständigen Aufschmelzen wurde sukzessive der restliche Pulveranteil ergänzt und die Knetkammer verschlossen.

4.3.2 Extruder

Für die Herstellung größerer Feedstockmengen, die zur Abformung von Bauteilen an Spritzgießmaschinen mit einer Schließkraft von 50 Tonnen und mehr benötigt wurden, stand ein Laborextruder der Firma Brabender GmbH & Co. KG des Typs DSE 20 (Abbildung 4.5) zur Verfügung.

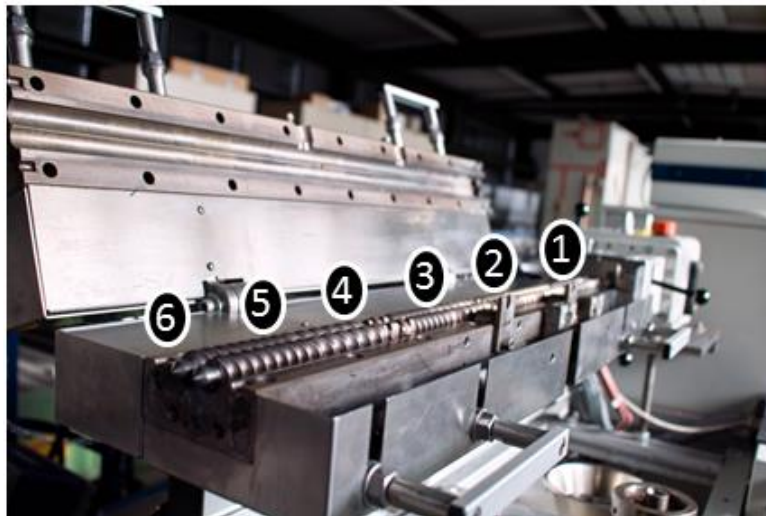


Abbildung 4.5: Messextruder Brabender DSE 20

1: Materialeinzug; 2-5: Kompression und Plastifizierung; 6: Düse

Dieser Doppelschneckenextruder arbeitet mit zwei gegenläufigen Schnecken (Durchmesser 20 mm, Länge 24 L:D), besitzt zur erleichterten Reinigung ein aufklappbares Schneckengehäuse und sechs individuell steuerbare Heizzonen entlang der Extrusionsstrecke. Die angeflanschte Antriebseinheit (Brabender Lab-Station) regelt die Drehzahl und zeichnet während der Extrusion kontinuierlich das benötigte Drehmoment auf. In der während dieser Arbeit verwendeten Konfiguration war mit dem Laborextruder ein Durchsatz von 0,5 bis ca. 10 kg/h möglich.

Tabelle 4.6: Solltemperaturen der Zonen des Brabender DSE 20 Extruders

Zone	1	2	3	4	5	6
Beschreibung	Materialeinzug	Kompression und Plastifizierung				Düse
Temperatur (°C)	200	190	180	170	150	140

Die Extrusion der 17-4PH-Formmassen konnte mit einem einheitlichen Temperaturprogramm erfolgen (Tabelle 4.6), wobei die Schneckendrehzahl konstant bei 100 min^{-1} gehalten wurde. Die Dosierung des Feststoffes und der Binderkomponenten erfolgte über verschiedene gravimetrische Dosiereinheiten der Firma Brabender Technologie.

Diese Dosierdifferentialwaagen standen in verschiedenen Größen mit Fördermengen von 0,25 bis 20 kg/h zur Verfügung und verfügen über ein Multifunktionsrührwerk zur Homogenisierung des Schüttguts und zur besseren Füllung der Schneckengänge der Förderschnecke.

4.4 Spritzgießen

Die Verarbeitung der während der Arbeit entwickelten Formmassen erfolgte in Abhängigkeit der geforderten Geometrie auf verschiedenen Spritzgießmaschinen. Eine Übersicht über die verwendeten Maschinen gibt Tabelle 4.7.

Tabelle 4.7: Übersicht über die verwendeten Spritzgießmaschinen sowie die jeweils gefertigten Bauteile

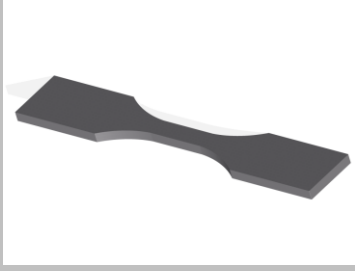
Typ	Hersteller	F _s	D _s	Plastifiziereinheit	Spritzeinheit	Bauteilgeometrie
Microsystem 50	Battenfeld	50	14	Schnecke	Kolben	Tribologiescheibe μ-Zugprobe μ-Biegeprobe μ-Leitrad
Microsystem 50 2K	Battenfeld	50	14	Schnecke	Kolben	μ-Zugprobe μ-Biegeprobe
Allrounder 420 C 600- 100	Arburg	600	12	Schnecke		Zylinder

F_s = Schließkraft (kN); D_s = Schneckendurchmesser (mm);

Bauteile mit dimensionalen Abmessungen im μm-Bereich und sehr komplexen Geometrien wurde an zwei verschiedenen Microsystem-Maschinen der Firma Battenfeld GmbH spritzgegossen. Der Aufbau als Schnecken-Kolben-Maschine ermöglicht eine äußerst genaue Dosierung, auch von sehr kleinen Schussvolumina von 12 mm³ bis 1,1 cm³.

Durch die vor den Dosierkolben geschaltete Schnecken-Plastifiziereinheit wird eine gute Homogenisierung des Feedstocks garantiert, während die Kombination aus Dosierkolben und Einspritzkolben eine hohe Dosiergenauigkeit und –wiederholbarkeit ermöglicht. Weitere Vorteile dieses Konzepts sind die Möglichkeit der Verwendung kleiner Fließwege und Angussysteme und somit eines geringen Anteils an Massepolster und Kaltkanalmaterial bzw. Regenerat. Dadurch eignen sich derartige Maschinen ideal für die Formmassenentwicklung, da mit einer geringen Materialmenge erste Erkenntnisse über die Verarbeitbarkeit gewonnen werden können. Um also die grundsätzliche Eignung der metallischen Formmassen und die Einflüsse der Binderzusammensetzung und des Feststoffgehaltes im Bereich des Mikropulverspritzgießens zu untersuchen, wurden an verschiedenen Maschinen des Typs Battenfeld Microsystem 50 Bauteile abgeformt. Die für die Versuche verwendeten Geometrien sind in Tabelle 4.8 dargestellt.

Tabelle 4.8: Übersicht der an den Battenfeld Microsystem Spritzgießmaschinen gefertigten Bauteile

Probenbezeichnung	Abbildung	3D-Modell	Max. Dimensionen [mm]
Tribologiescheibe			Dxd 10,6x1 bzw. 10x2
Biegeprobe			LxBxd 3x0,26x0,26
Zugprobe			LxBxd 4,56x0,78x0,13
Leitrad			Dxd 3,8x1,1

L = Länge; B = Breite; d = Dicke; D = Durchmesser

Für größere Bauteile wurde eine hydraulisch angetriebene Schnecken-Spritzgießmaschine des Typs Allrounder 420 C 600-100 der Firma Arburg GmbH verwendet. Zur Untersuchung der Präzision spritzgegossener Bauteile kam dabei ein neu entwickeltes Werkzeug zum Einsatz, das neben der Kompression durch den Nachdruck der Maschine ein regelbares System aus zwei Kolben beinhaltete. Dieses System ermöglichte ein gleichzeitiges oder dem Einspritzvorgang nachgeschaltetes Aufbringen eines stufenlos regelbaren Drucks auf die Formmasse in der Kavität. Abbildung 4.6 zeigt eine schematische Skizze des Werkzeugaufbaus.

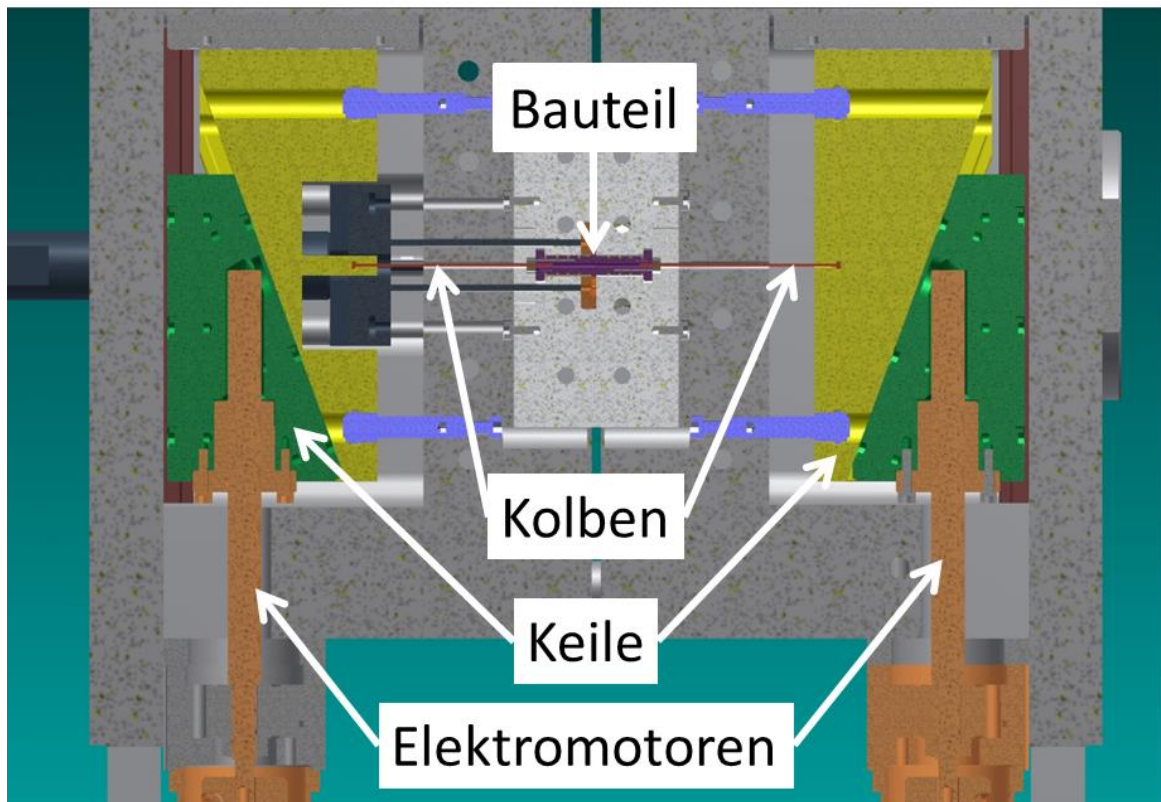


Abbildung 4.6: Schematische Skizze Doppelkolbenwerkzeug

Die in der Düsen- und Auswerferseite des Werkzeugs eingebrachten Kolben werden dabei über ein System aus zwei Elektromotoren und zwei gegeneinander gleitende Keile bewegt. Durch dieses Werkzeugkonzept können im Wesentlichen drei Funktionen realisiert werden, die in konventionellen Spritzgießwerkzeugen nicht möglich sind:

- Variation der Bauteillänge durch Positionierung der Kolben zu Beginn des Einspritzvorgangs,
- Variation der Lage des Angusspunktes durch Positionierung der Kolben relativ zueinander zu Beginn des Einspritzvorgangs,
- Kompression der Formmasse in der Kavität direkt nach oder zeitlich stufenlos regelbar nach der Beendigung des Einspritzvorgangs.

Insbesondere die Verschiebung des Angusspunktes ohne Änderung sonstiger konstruktiver Details des Werkzeuges ermöglicht dabei erstmalig eine gezielte Untersuchung des Einflusses der Lage des Angusspunktes auf die Formfüllung am realen Bauteil.

Durch dieses Werkzeug wird eine einfache zylinderförmige Probe mit einem Durchmesser von ca. 2 mm gefertigt. Durch die einfache, rotationssymmetrische Geometrie war eine sehr exakte Vermessung der Bauteile bei gleichzeitig hoher Flexibilität in Bezug auf die Wahl verschiedener

Messpositionen möglich. Zur Untersuchung der Präzision wurde die Länge der Bauteile festgehalten und vorrangig die beiden letzten angeführten Punkte variiert. In Abbildung 4.7 ist der Messkörper mit dem dazugehörigen Angussystem dargestellt.

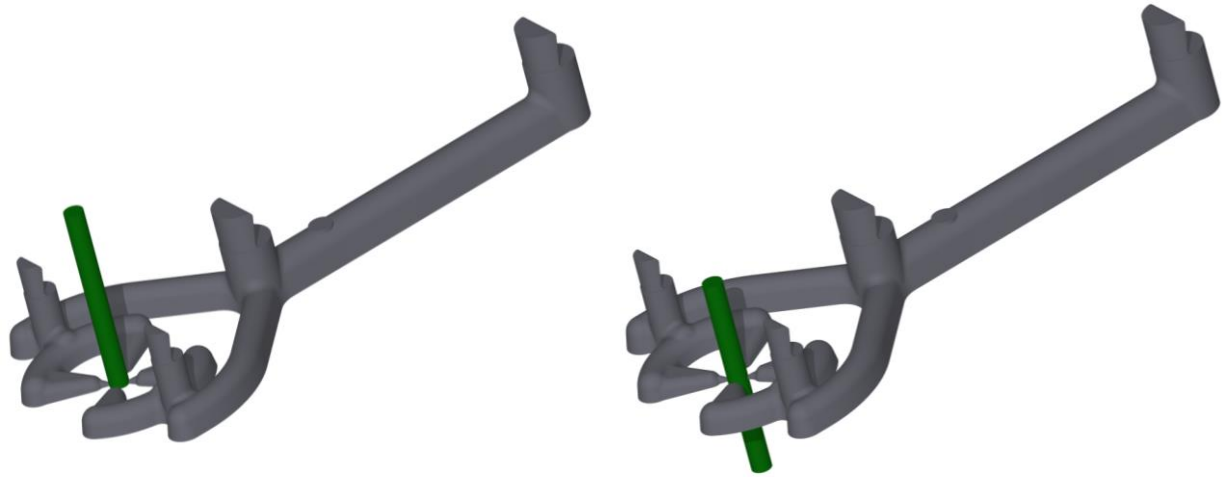


**Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des zylindrischen Bauteils (grün) zur Bestimmung der Präzision inkl. Angussystem (grau);
links: Anspritzpunkt am Bauteilende, rechts: Anspritzpunkt in der Bauteilmitte**

4.5 Charakterisierung der Formmassen und Bauteile

4.5.1 Hochdruckkapillarrheometrie

Die rheologischen Eigenschaften eines jeden Pulver-Binder-Gemisches wurden über einen möglichst weiten Scherratenbereich charakterisiert. Die scherratenabhängigen Messungen wurden dabei an einem Hochdruckkapillarrheometer Rheograph 25 [133] der Firma Göttfert Werkstoffprüfmaschinen GmbH durchgeführt (Abbildung 4.8).



Abbildung 4.8: Kapillarrheometer Rheograph 25 der Firma Göttfert Werkstoffprüfmaschinen GmbH

Das Gerät verfügt über einen Prüfkanal mit 12 mm Prüfkanaldurchmesser und einem Kraftmesskopf mit einer maximalen Prüfkraft von 25 kN. Alle Proben wurden mit einer konstanten Temperatur von 160 °C und einer Rundlochdüse mit einem Lochdurchmesser (D) von 1 mm, einer Messlänge (L) von 30 mm und einem Einlaufwinkel von 180° analysiert, woraus sich ein L/D-Verhältnis von 30/1 ergibt.

Neben den scherratenabhängigen Viskositätsmessungen wurden pVT-Messungen (Druck-Volumen-Temperatur) an ausgesuchten Formmassen durchgeführt, um für kommerzielle Simulationssoftware wie Sigmasoft oder Moldflow geeignete Datensätze zu erzeugen. Dazu kam eine spezielle, verschließbare pVT-Kapillare zum Einsatz. Die Messung erfolgte in einer isothermen Prozessführung, d.h. bei gleichbleibender Temperatur wurde das Material verschiedenen Drucken ausgesetzt.

Schließlich wurde das Kapillarrheometer eingesetzt, um die Formmassen nach dem Knetvorgang in einem weiteren Schritt zu prozessieren. Dazu wurde das Material ohne Messung durch eine geeignete Kapillare gepresst und von Hand zerkleinert. Durch diese Behandlung ist ein

homogenes, feines Granulat herstellbar, was für einen gleichmäßigeren Einzug des Feedstocks an Battenfeld Microsystem Spritzgießmaschinen sorgt.

4.5.2 Dichtemessung

Die Ermittlung der Dichte von Grün- und Sinterlingen erfolgte durch das Auftriebs- oder auch Archimedes-Verfahren [134]. Dabei wird das Gewicht des zu vermessenden Probekörpers zunächst an Luft (m_1) bestimmt und anschließend in einem flüssigen Medium (m_2) bekannter Dichte (ρ_m). Aus der Differenz der beiden Gewichte und der Dichte des Mediums bei der während der Messung herrschenden Temperatur lässt sich die Dichte der Probe (ρ) gemäß der Formel (Gl.10) bestimmen:

$$\rho = \frac{m_1 * \rho_m(T, ^\circ C)}{m_1 - m_2} \quad (Gl.10)$$

Für die Untersuchungen wurde aufgrund der teils sehr kleinen Formteilgewichte eine Präzisionswaage BP 211 D der Firma Sartorius verwendet. Als Flüssigkeit kam destilliertes Wasser zum Einsatz, dessen Dichte einer entsprechenden Referenztabelle entnommen wurde. Zur Reduzierung der Oberflächenspannung wurde die Flüssigkeit mit einem Benetzungsmittel versetzt.

4.5.3 Geometrische Analytik

Ein Hauptaugenmerk der Arbeiten war die Untersuchung und Verbesserung der erreichbaren Präzision von pulverspritzgegossenen Bauteilen. Zur Analyse der Bauteilabmessungen kamen je nach geforderter Genauigkeit und Probengeometrie verschiedene Methoden zum Einsatz.

Einfache Abmessungen wie Dicke und Durchmesser der Tribologiescheiben wurden per Mikrometerschraube bestimmt. Aufgrund der durch diese Messungen erhaltenen Werte konnte der Einfluss der Feedstockzusammensetzung und der thermischen Behandlung auf die Sinterschwindung der finalen Bauteile analysiert werden (siehe Kapitel 5.2.3). Die verwendete Bügelmessschraube wird vom Hersteller mit einer Genauigkeit von 0,005 mm angegeben.

Zur Bestimmung der Prüfquerschnitte der Mikrozugproben wurde deren Dicke und Höhe im zu prüfenden Querschnittsbereich an einem konfokalen Weißlichtmikroskop μ surf der Firma nanofocus bestimmt. Dieses Gerät erlaubt eine vertikale Auflösung von 0,1 μ m und eine horizontale Auflösung von 1,5 μ m [135]. Zur besseren Veranschaulichung ist ein beispielhaftes Messergebnis einer Zugprobe im Anhang (Abbildung 0.3) aufgeführt.

Die wesentlichen Untersuchungen zur Präzision erfolgten an zylindrischen Proben aus ZrO_2 -Keramik und 17-4PH-Edelstahl (siehe Kapitel 5.3). Für diese Untersuchungen musste eine Analysemethode gefunden werden, die eine möglichst exakte Bestimmung der Durchmesser der Probezylinder ermöglicht. Aufgrund der sehr guten Wiederholgenauigkeit (130 nm) und Linearitätsabweichung (400 nm) fiel die Wahl auf ein Lasermikrometer. Es handelte sich dabei um ein 1210 Gold der Firma Z-Mike Lasermesstechnik GmbH.

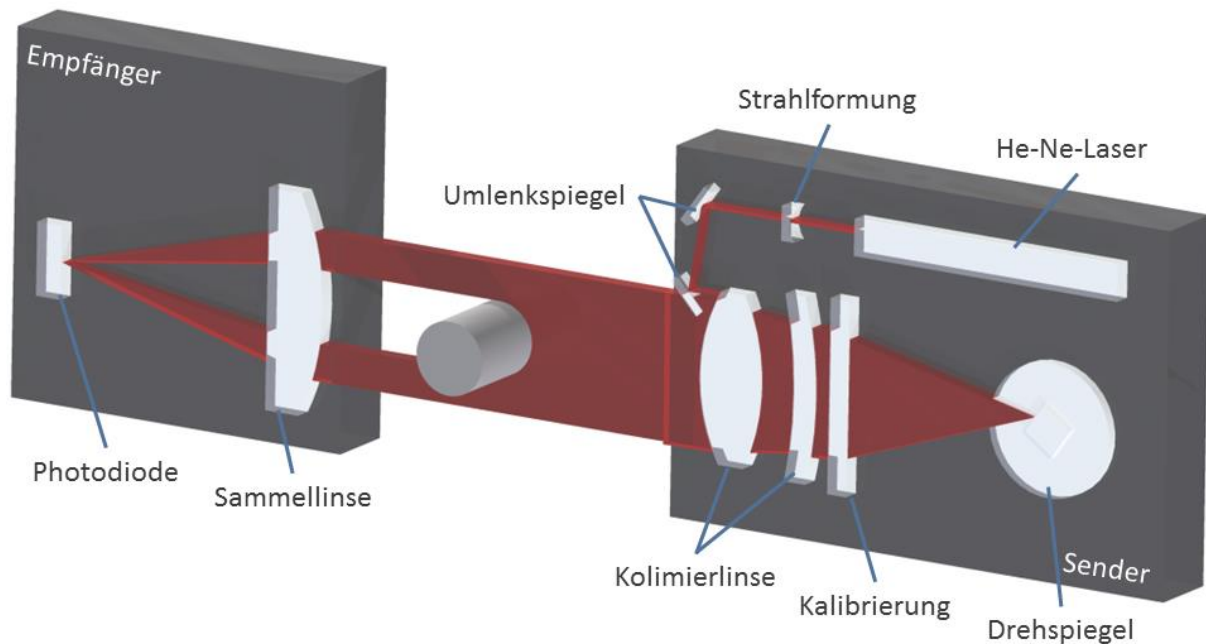


Abbildung 4.9: Schematische Skizze des Messprinzips des Lasermikrometers

Die Funktionsweise ist dabei wie folgt:

Ein sichtbarer Laserstrahl wird über einen Spiegel abgelenkt und durch eine Kollimatoroptik zu einem Lichtband geformt. Das zu vermessende Bauteil wird in dieses Lichtband eingebracht und erzeugt einen Schatten auf der Empfangsseite des Lasermikrometers (Abbildung 4.9). Der projizierte Schatten wird mit Hilfe der Kantenerkennung des Geräts in einen Durchmesser-Messwert umgerechnet. Durch die Modifikation mit einem zusätzlichen Probenstisch wurde eine vertikale Verschiebung und stufenlose Drehung des Messobjektes innerhalb des Lichtbandes ermöglicht, so dass Messungen in verschiedenen Höhen- und Winkelpositionen erfolgen konnten.

4.5.4 Mechanische Eigenschaften

Aufgrund der geringen Abmessungen der μ -Zugproben war der Aufbau einer speziellen Testapparatur nötig. Die Konstruktion und Auslegung der Zugprüfmaschine erfolgte am Institut

für Werkstoff und Biomechanik (IAM-WBM), wo anschließend die mechanischen Untersuchungen durchgeführt wurden.

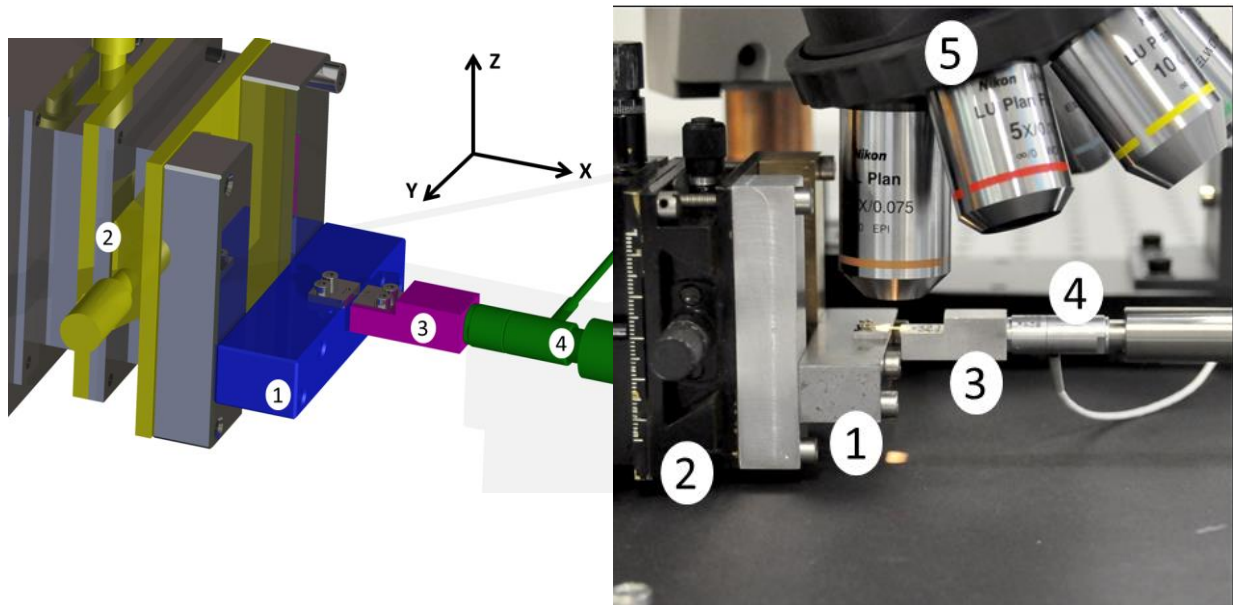


Abbildung 4.10: Spannbereich des Versuchsaufbaus „Mikrozugprüfung“ zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte an spritzgegossenen Zugproben; CAD-Zeichnung (links) und tatsächlicher Aufbau (rechts):

1: Feste Spannbacke; 2: Lineareinheiten; 3: Winkelstück; 4: Piezo-Aktuator, 5: Mikroskop

Die Probenhalterung (Abbildung 4.10) besteht aus einer festen Spannbacke (Abbildung 4.10, Markierung 1), die durch zwei Lineareinheiten (Abbildung 4.10, Markierung 2) mit einer vibrationsgedämpften Tischplatte verbunden ist. Dadurch ist es möglich, die Backen in y- und z-Richtung zueinander auszurichten. Antriebsseitig ist die Spannbacke durch ein Winkelstück (Abbildung 4.10, Markierung 3) mit einem Piezo-Aktuator (Abbildung 4.10, Markierung 4) gekoppelt, der eine Verschiebung von $60\text{ }\mu\text{m}$ in x-Richtung und eine Kraftauflösung von 25 mN erlaubt.

Der gesamte Aufbau des Systems ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Um den Verfahrensbereich zu erweitern, ist im Anschluss an den Aktuator eine weitere x-Lineareinheit angebracht. Die Steuerung erfolgt über ein System aus einem Elektromotor, der eine auf der Lineareinheit angebrachte Aufnahme bewegt. Um das Spiel des Motors auszugleichen, ist die Aufnahme zusätzlich durch ein Drahtseil mit einem Gegengewicht verbunden, das die Aufnahme gegen den Motor presst und das so dimensioniert wurde, dass die maximale Belastung der Kraftmesszelle nicht überschritten wird. Die in situ Beobachtung des Zugversuchs erfolgte durch ein

Lichtmikroskop der Firma Nikon (Typ LM, Abbildung 4.10, Markierung 5) und eine an dessen Tubus angebrachte Digitalkamera (PixelLink PL-B 782f, nicht dargestellt) zur Aufnahme der Bilder.

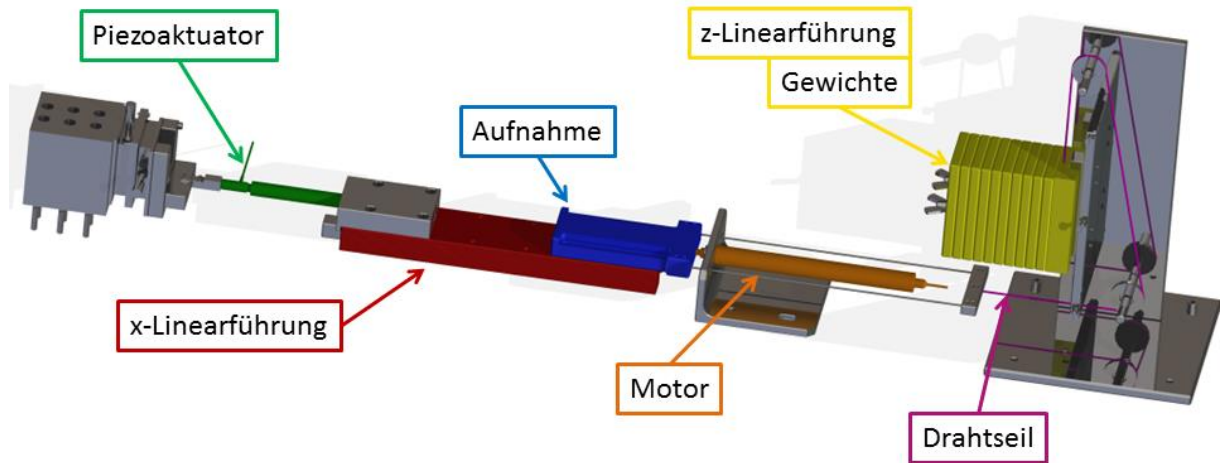


Abbildung 4.11: Aufbau der Antriebsseite des Versuchsaufbaus "Mikrozugprüfung"

Die Steuerung und Aufzeichnung der Kraftmesswerte des gesamten Versuchsstandes erfolgte mit Hilfe der Software LabView der Firma National Instruments. Dazu kam ein Quellcode zum Einsatz, der im Wesentlichen innerhalb einer Promotionsarbeit des IAM-WBM [136] entwickelt wurde.

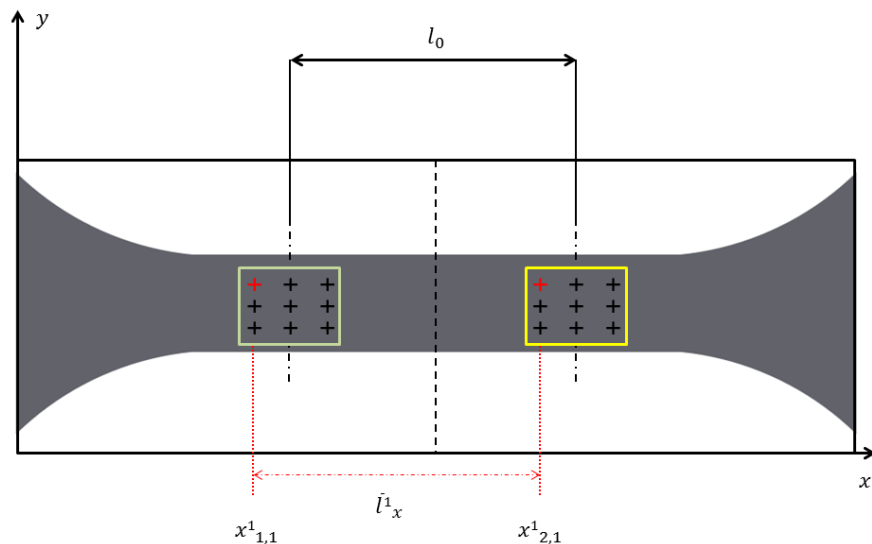


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Bestimmung der Dehnung des Probekörpers während des Zugversuchs

Um die Dehnung der Probe während der mechanischen Belastung zu ermitteln, wurde das aufgezeichnete Bildmaterial mittels Matlab und einem Bildkorrelationscode [137] analysiert. Dazu wird ein virtuelles Raster auf die Probenoberfläche projiziert (Abbildung 4.12) und einzelne

Rasterpunkte und deren Abstände zueinander während des Versuchsverlaufs verfolgt. Während des Zugversuchs verändert sich der Abstand l der Punktpaare, in der Abbildung als Abstand zwischen den Punkten $x_{1,1}^1$ und $x_{2,1}^1$ und somit l_x^i gekennzeichnet, zueinander und kann gemäß Gleichung 11 bestimmt werden.

$$\bar{l}_x^i = \sum_{j=1}^n \frac{x_{2,j}^i - x_{1,j}^i}{n} \quad (\text{Gl. 11})$$

$\bar{l}_x^i$ = Abstand des Punktpaares i während des Zugversuchs
 $x_{1,j}^i$ = Position des Punktes j im Feld 1 zum Zeitpunkt i
 $x_{2,j}^i$ = Position des Punktes j im Feld 2 zum Zeitpunkt i

Durch Subtraktion der Ausgangslänge l_0 lässt sich die Längenänderung Δl_x des jeweiligen Versuchsstadiums und damit die technische Dehnung zu jedem Zeitpunkt i bestimmen ($\epsilon_{x,technisch,i}$, siehe Gl. 12).

$$\epsilon_{x,technisch,i} = \frac{\Delta l_x}{l_0} = \frac{\bar{l}_x^i - l_0}{l_0} \quad (\text{Gl. 12})$$

Die Zuordnung der Dehnungswerte zu den zugehörigen Messwerten der Kraftmesszelle erfolgte auf Basis des Zeitstempels der gespeicherten Mikroskop-Aufnahmen. Um die Werte in ein entsprechendes Spannung-Dehnungs-Diagramm übertragen zu können, wurden schließlich die Kraftmesswerte unter Einbeziehung des Probenquerschnittes (vgl. 4.5.3, Absatz 2) in eine technische Spannung umgerechnet und aufgetragen.

4.6 Entbindern und Sintern

Um nach der Formgebung die Binderkomponenten, die nur als temporärer Träger des Feststoffes zu verstehen sind, zu entfernen, wurden sowohl lösemittelbasierte als auch thermische Entbinderungsverfahren verwendet.

Die flüssige Entbinderung wurde in einer speziell angefertigten Apparatur mit n-Hexan als Lösemittel durchgeführt, was zur Entfernung des Wachsanteils des Binders führt. Um einen gleichmäßigen Kontakt mit dem n-Hexan zu gewährleisten, wurden die zu entbindernden Bauteile in einem Korb aus Drahtgeflecht positioniert. Danach wurden die Proben in einen beheizbaren Glasbehälter verbracht, in dem das Lösemittel auf 50 °C erhitzt wurde. Um abdampfende Flüssigkeit wieder in den Kreislauf zurückzuführen, wurde ein Dimroth-Kühler zur Kondensation eingesetzt. Um die Beschädigung fragiler und kleinteiliger Spritzlinge durch aufsteigende Blasen zu vermeiden, wurden dem Lösemittel Siedekügelchen zugesetzt. Abhängig von der Bauteildicke erfolgte die Auslagerung der Probekörper im Lösemittelbad zwischen 6 und 24 Stunden. Der Fortschritt des Entbinderungs Vorgangs wurde verfolgt, indem Proben nach unterschiedlicher Auslagerungsdauer entnommen, getrocknet und deren Masseverlust bestimmt wurde. In Korrelation mit dem Ausgangsgewicht kann der Entbinderungsgrad gemäß Gl. 13 bestimmt werden.

$$M_{rel} = \frac{M_0 - M_1}{M_0} * 100 \% \quad (\text{Gl. 13})$$

M_{rel}	relativer Masseverlust
M_0	Ausgangsgewicht des lösaren Binderanteils in g
M_1	Masseverlust nach dem Lösemittelentbindern in g

Nach der Entfernung des lösaren Wachsanteils und im Vorgang des Sinterschritts folgte die Restentbinderung des Backbone-Polymers und der verbliebenen Anteile der weiteren Binderkomponenten durch einen thermischen Prozessschritt. Die im vorhergehenden Lösemittelschritt geschaffenen Kanäle und Porositäten erlauben den gasförmigen Produkten, die bei der thermischen Zersetzung der verbliebenen Organik entstehen, aus dem Bauteil zu entweichen, ohne die Probe zu zerstören. Zur Durchführung der thermischen Pyrolyse kamen je nach Pulvertyp verschiedene Ofentypen und Entbinderungsprogramme zum Einsatz. Im Fall der hier verwendeten 17-4PH-Formmassen erfolgte die thermische Entbinderung in einem kombinierten Entbinderungs- und Sinterofen ISO 15 der Firma MUT Advanced Heating GmbH in einer Argon/Wasserstoffatmosphäre und einem Partialdruck von 50 mbar. Der Ofen verfügt über ein Kammervolumen von 25 l und ist somit auch für das Prozessieren größerer Bauteile geeignet. Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen der thermischen Eigenschaften der

Binderbestandteile wurden verschiedene Temperaturprogramme definiert. Beispielhaft ist in Tabelle 4.9 ein Temperaturprogramm zur Entbinderung und Sinterung von 17-4PH-Bauteilen aufgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit verschiedenen Heizraten und Auslagerungsdauern werden in Kapitel 5.2.2 ausführlich diskutiert.

Dabei wird im ersten Schritt der Abgasstrang vorgeheizt, um ein Niederschlagen gelöster Binderkomponenten vor der eigentlichen Binderfalle zu verhindern. Die Entbinderungstemperatur von 550 °C wurde gewählt, da dort alle eingesetzten Binderbestandteile vollständig zersetzt werden. Der eigentliche Sinterschritt findet bei einer Temperatur von 1.310 °C statt. Im Vergleich zu in der industriellen Fertigung von MIM-Bauteilen genutzten, kommerziell erhältlichen Formmassen entspricht dies einer um etwa 50 °C niedrigeren Sintertemperatur. Dies liegt darin begründet, dass in den in dieser Arbeit verwendeten Feedstocks deutlich feinere Metallpulver zum Einsatz kommen, um die feinen Strukturen der Probekörper und die hohen Sinterdichten zu erreichen. Daraus resultiert eine höhere Sinteraktivität der Partikel, weshalb sowohl die benötigte Temperatur als auch die Haltezeit im Sinterschritt reduziert werden kann.

Tabelle 4.9: Kombiniertes Programm zum thermischen Entbindern und Sintern von teilentbinderten Grünlingen aus 17-4PH

Segment	Starttemperatur (°C)	Endtemperatur (°C)	Heizrate (K*min ⁻¹)	Dauer (min)	Gasfluß [l/min]
1	20	150	5	26	1,5/3,5 Ar/H ₂
2	150	550	1,5	266	1,5/3,5 Ar/H ₂
3	550	550	0	60	1,5/3,5 Ar/H ₂
4	550	1310	15	51	5 H ₂
5	1310	1310	0	30	5 H ₂
6	1310	350	15	64	5 H ₂
7	350	180	15	12	5 Ar
8	180	20	15	11	5 N ₂

Um eine Oxidation der Bauteile zu verhindern, läuft die gesamte thermische Prozessführung in reduzierender Atmosphäre unter Verwendung von Argon und Wasserstoff, der Sinterschritt unter reiner Wasserstoffatmosphäre ab. Im letzten Abkühlschritt wird aus Gründen der Kostenersparnis mittels Stickstoff gekühlt.

Probekörper aus ZrO_2 wurden in mehreren Schritten mit kurzen Haltezeiten ausgelagert (siehe Tabelle 4.10). Dabei wurden die ersten Schritte von 250 °C und 500 °C an die drei Binderbestandteile angepasst. Die Zersetzung des verwendeten Paraffinwachses beginnt dabei ab einer Temperatur von 210 °C, die der Fettsäuren bereits ab etwa 170 °C (Stearinsäure). Das Polyethylen Lupolen 1800H hingegen zersetzt sich ab etwa 260 °C, bei der Zieltemperatur von 500 °C für die thermische Entbinderung sind alle Binderbestandteile bereits zu einem hohen Prozentsatz verbrannt. Als Sintertemperatur wurde der für feine ZrO_2 -Pulver in früheren Arbeiten des IAM-WK ermittelte Wert von 1450 °C festgehalten.

Der dabei verwendete Ofen des Typs HT 6/28 der Firma Carbolite verfügt über ein Belüftungsrads, welches zur Erzeugung eines Konvektionsstroms innerhalb des Ofenraums und somit zum schnellen Abtransport der freigesetzten Stoffe führt.

Tabelle 4.10: Kombiniertes Programm zum thermischen Entbindern und Sintern von teilentbinderten ZrO_2 -Grünlingen

Segment	Starttemperatur (°C)	Endtemperatur (°C)	Heizrate (K*min ⁻¹)	Dauer (min)
1	70	250	0,5	160
2	250	250	0	60
3	250	500	1	250
4	500	500	0	120
5	500	1450	5	190
6	1450	1450	0	60
7	1450	70	5	~ 276

In beiden Entbinderungsprozessen kamen dünne, poröse Sinterunterlagen aus Keralpor99 (Al_2O_3 ; Kerafol Keramische Folien GmbH) zum Einsatz, die eine gleichmäßige Erwärmung der Proben und Entfernung der Organik gewährleisten.

Als letzte Charakterisierungsmethode des Entbinderungsschrittes wurden einige Biegeproben in einer durch eine Peltier-Temperiereinheit (TEC 400) beheizbare Kammer eines Kontaktwinkelmessgeräts (OCA 10, DataPhysics Instruments) einer an das oben genannte Temperaturprogramm angelehnten Aufheizkurve ausgesetzt. Die Heizrate betrug dabei 0,3 K/min bis zu einer Höchsttemperatur von 250 °C. Dabei wurde das Verhalten der Bauteile mittels einer Kamera und einer Bildfrequenz von 6 Bildern pro Minute aufgezeichnet, um Einflüsse verschiedener Bindertypen auf die geometrische Stabilität zu untersuchen.

Der letzte Schritt der Fertigungskette zum finalen Bauteil ist das Sintern. Während des Sintervorgangs kommt es zur Konsolidierung des losen Pulverpartikelverbundes und Ausbildung eines dichten Korngefüges. Für die in dieser Arbeit verwendeten Pulvertypen kamen zwei unterschiedliche Ofentypen zum Einsatz. Keramische Proben aus Zirkoniumdioxid wurden in einem Kammerofen RHF 17/3 der Carbolite GmbH ohne spezielle Gasführung und Atmosphärenregelung ausgelagert (Tabelle 4.10, Segmente 5-7). Das Prozessieren von Proben aus metallischen Pulvern erfolgte hingegen direkt im Anschluss an die thermische Entbinderung. Die Prozessführung des Sinterschritts ist in Tabelle 4.9 in den Segmenten 4 bis 6 gelistet.

Der Sinterschritt wurde mit einer Heizrate von 15 K/min bis zur Sintertemperatur von 1.310 °C in einer reinen Wasserstoff-Atmosphäre und einer Durchflussrate von 5 l/min durchgeführt. Die Haltedauer bei der Sintertemperatur betrug 30 Minuten, die Abkühlung bis Raumtemperatur wurde mit der je nach Temperaturbereich maximal möglichen ofenbedingten Abkühlgeschwindigkeit durchgeführt.

4.7 Wärmebehandlung

Im Rahmen der Arbeiten am IAM-WBM wurden zusätzlich einige spritzgegossene und gesinterte Metallprobekörper einer Wärmebehandlung unterzogen. Diese Proben wurden mit konventionell spanend hergestellten und ebenfalls spritzgegossenen, aber aus einem Makrobauteil per Laserschneiden herauspräparierten Zugproben verglichen und der Einfluss der Wärmehandlung auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurde der Härtezustand H1025 nach dem SAE AMS5659 Standard angestrebt, was bei nicht spritzgegossenen Bauteilen zu den in der Tabelle 4.11 aufgeführten mechanischen Eigenschaften führt.

Tabelle 4.11: Wärmebehandlung der Zugproben aus 17-4PH, angestrebte Werte nach SAE AMS5659

Härtezustand	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	Anlasstemperatur	Haltezeit	Abkühlmedium
H 1025	≥ 1070	≥ 1000	550 °C	4 h	Luft

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Additiven auf die Eigenschaften metallischer Formmassen sowie die mögliche Erhöhung des Pulverfüllgrades auf Werte deutlich über denen derzeitig kommerziell erhältlicher Feedstocks untersucht. Dabei galt besonderes Augenmerk den Compoundier- und Fließeigenschaften der verwendeten Massen. Das hierfür verwendete Bindersystem bestand aus einer Mischung aus LDPE und Paraffin, dem verschiedene Gehalte an Dispergatoren zugesetzt wurden. Als Pulver kam ein feinkörniges Pulver des Typs 17-4PH als Feststoffanteil zum Einsatz.

Zur weitergehenden Untersuchung der auf diesem Wege prozessierten Formmassen wurden im Anschluss Bauteile abgeformt. Zusätzlich wurden ebenfalls keramische Probekörper gefertigt, bei denen auf frühere Erkenntnisse der Formmassenentwicklung zurückgegriffen werden konnte. Hierbei kamen Probegeometrien zur mechanischen Prüfung sowie zylindrische Proben zum Einsatz, anhand derer eine genaue Bestimmung der Präzision erfolgen konnte.

Die mechanischen Eigenschaften wurden im Hinblick auf eventuelle Einflüsse der ursprünglichen Formmassenzusammensetzung durch Zugprüfungen für metallische Bauteile ermittelt. Die Einflüsse auf die maßlichen Schwankungen im Fertigungsprozess wurden in Bezug auf Dispergatorgehalt, Pulverfüllgrad und den eingestellten Fertigungsparametern untersucht.

Resultierend konnten Erkenntnisse zu optimierten Binderzusammensetzungen, Feststoffgehalten sowie Prozessparametern und, in geringerem Maße, Konstruktionsrichtlinien für Spritzgießwerkzeuge gewonnen werden.

5.1 Formmassenentwicklung 17-4PH

Neben den Eigenschaften des Pulvers wie Kornform, Partikelgröße sowie –verteilung werden die Eigenschaften der Formmassen im Wesentlichen durch das verwendete Bindersystem bestimmt. Bei ansonsten gleichbleibenden Binderbestandteilen kommt dabei insbesondere der Art und dem Anteil des zum Einsatz kommenden Dispergators eine entscheidende Rolle in Bezug auf Compoundier- und Fließverhalten zu. Demnach bestimmt das Bindersystem über den gesamten Prozessablauf hinweg die Qualität der Bauteile, die Robustheit des Abformungsprozesses, die mögliche Automatisierung und die nachgeschalteten Prozessschritte sowie das Endresultat, den gesinterten Körper.

Basierend auf früheren Untersuchungen zum Mikropulverspritzgießen wurde im Rahmen dieser Arbeit auf ein Bindersystem zurückgegriffen, welches sich aufgrund hervorragender Abformeigenschaften in Kombination mit feinkörnigen keramischen Pulvern als besonders geeignet für die Abbildung kleinster Strukturdetails erwiesen hat. Durch die Kombination eines Paraffins mit geringer Grundviskosität mit einem Gerüstpolymer behält das System sowohl seine guten Fließeigenschaften als auch die notwendige Bauteilfestigkeit zur Entformung des Grünlings. Um eine möglichst weitgehende chemische Kompatibilität zu erreichen, wurde als Gerüstpolymer ein Polymer aus der Gruppe der Polyolefine gewählt, da aufgrund der chemischen Verwandtschaft eine vollkommene Mischbarkeit der beiden Komponenten gegeben ist.

Als Dispergatoren wurden bewusst ähnliche Typen mit geringen Unterschieden in der eigentlichen Kettenlänge gewählt, um die Einflüsse selbst geringer chemischer Unterschiede zu untersuchen und herauszustellen.

5.1.1 Formmassen ohne Dispergator

Zu Beginn der Arbeiten wurde auf den Zusatz von Additiven verzichtet, um das reine Polyethylen/Wachs-Gemisch auf seine Eignung als Binder für metallische Spritzgießformmassen zu untersuchen. Dabei wurde der Feststoffgehalt in einem weiten Bereich von 0 bis 69 Prozent Volumenanteil des feinskaligen 17-4PH-Pulvers variiert und im Messkneten verarbeitet. In Abbildung 5.1 sind die Drehmomentverläufe dieser Untersuchungen dargestellt. Dabei wird deutlich, dass eine kontinuierliche Erhöhung der durchschnittlichen Drehmomente mit ansteigendem Pulverfüllgrad stattfindet. Bei sehr hohen Feststoffanteilen zeigt sich ein unruhiger Verlauf, gegen Ende der Compoundierungszeit werden Enddrehmomente nahe 20 Nm erreicht. Formmassen mit derartig hohen Endwerten erwiesen sich in der Praxis als nur bedingt

verarbeitbar und nicht für eine kontinuierliche Produktion im automatisierten Maschinenbetrieb geeignet.

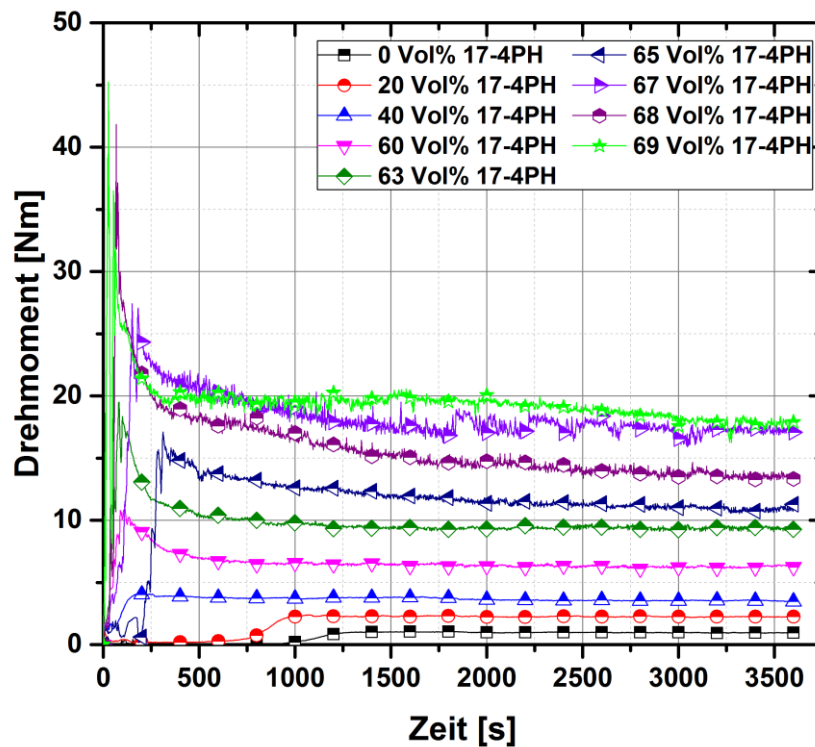


Abbildung 5.1: Drehmomentverläufe von Formmassen ohne Dispergator bei 125 °C
Knettemperatur; Füllstudie mit ansteigendem Feststoffanteil

Herauszuheben bleibt allerdings, dass selbst ohne die Zugabe eines Dispergators bis zu Volumenanteilen von 65 % feinem Pulver ein Knetverhalten zu beobachten ist, das eine grundsätzliche Eignung als gebrauchsfähige Formmasse nicht ausschließt. Im Gegensatz zu keramischen Formmassen deutet dies darauf hin, dass trotz der ebenfalls polaren Oberfläche der metallischen Pulverpartikel und der daraus resultierenden schlechten Benetzbarkeit durch die unpolaren Binderkomponenten eine ausreichende Dispergierung des Pulvers in der Bindermatrix und damit eine Erniedrigung der Viskosität erreicht werden kann. Zurückzuführen ist dies zum einen auf die kleinere spezifische Oberfläche aufgrund des größeren Partikeldurchmessers und zum anderen auf die durchgängig globulare Form der Aggregate, welche eine grundsätzlich bessere Fließfähigkeit der Compounds erlauben. Allerdings zeigt sich ebenfalls, dass die in der Praxis angestrebte Erhöhung des Pulveranteils ohne entsprechende Additive nicht möglich ist.

Das Ergebnis der Compoundierversuche konnte durch die scherratenabhängige Messung der Viskosität der Formmassen am Hochdruckkapillarrheometer (vgl. Kap. 4.5.1) bestätigt werden.

In Abbildung 5.2 ist erkennbar, dass alle Formmassen ein deutlich pseudoplastisches Verhalten aufweisen, also bei zunehmender Scherrate die Viskosität der Mischungen abnimmt.

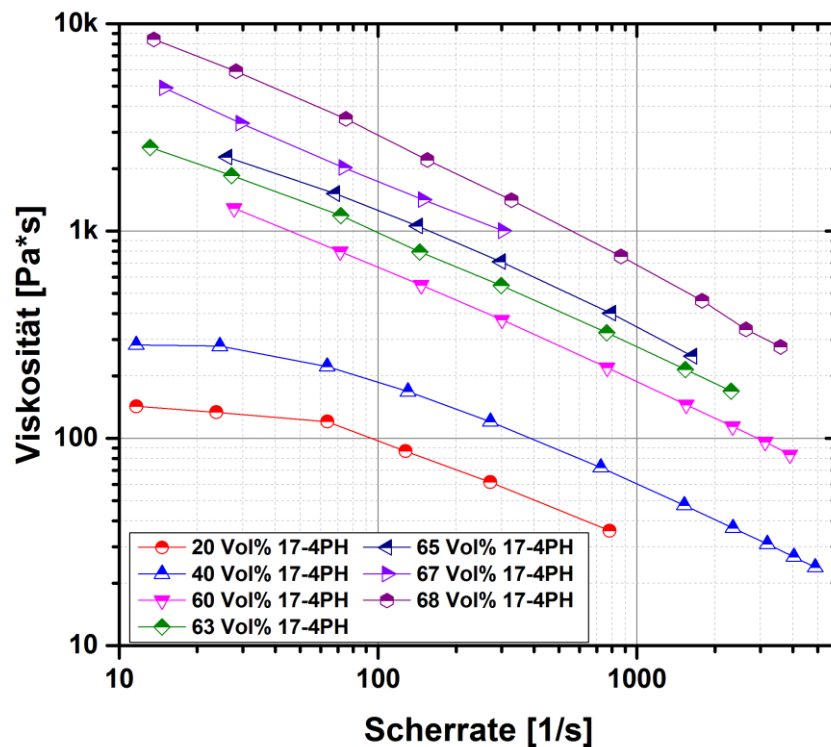


Abbildung 5.2: Scherratenabhängige Viskosität von Formmassen ohne Dispergator bei 160 °C; Formmassen mit Feststoffgehalten größer als 68 Vol % waren nicht mehr vermessbar.

Alle Kurven zeigen sehr ruhige Verläufe ohne stark abweichende Messwerte im Verlauf der Messung. Dies lässt auf ein gutes Compoundierungsergebnis und hohe Homogenität der Formmasse schließen. Betrachtet man den Anstieg der scherratenabhängigen Viskosität mit steigendem Feststoffgehalt, so wird deutlich, dass bis zu einem Feststoffgehalt von 60 Vol % Metallpulver die Fließfähigkeit alle 10 Vol % in etwa um den Faktor 1,5 abnimmt. Ab diesem Punkt werden ähnliche Verringerungen durch Zugabe von lediglich 2 Vol % Pulver erreicht. Formmassen mit Gehalten größer als 68 Vol % waren nicht mehr rheologisch vermessbar, die Messung wurde aufgrund zu hoher auf den Messkopf wirkender Kräfte abgebrochen.

Dabei ist immer zu bedenken, dass verglichen mit keramischen Formmassen aufgrund der größeren Pulverpartikel ohne zusätzliche Additive deutlich höhere Pulverfüllgrade möglich sind, ähnliche Viskositätswerte werden bei Zirkoniumdioxid-Compounds selbst mit Zugabe von Dispergierhilfen schon bei 50 Vol % erreicht [10].

Mit Formmassen ohne Dispergator wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Geometrien an Microsystem 50 Maschinen der Firma Wittmann-Battenfeld repliziert, die Ergebnisse werden im Kapitel 5.2.1 genauer betrachtet.

5.1.2 Formmassen mit Monocarbonsäuren

Um einen möglichst hohen Pulverfüllgrad und die damit einhergehenden Vorteile, wie niedrigen Sinterschwund und somit tendenziell höhere Präzision zu erzielen, wurden verschiedene Lipide untersucht. Verwendung fanden dabei verschiedene Fettsäuren mit unterschiedlich langen Molekülketten, um den Einfluss der Kettenlänge auf die Formmasseneigenschaften, wie z.B. die Viskosität zu ermitteln. Weiterhin erfolgte eine schrittweise Variation des Pulverfüllgrades um eventuelle Veränderungen in der Wirkung der Monocarbonsäuren bei sehr hohen Packungsdichten zu analysieren.

Um den Einfluss der Menge an zugesetztem Additiv zu untersuchen wurden Gehalte von 0,55 bis 8,8 mg/m² Monocarbonsäure, bezogen auf die spezifische Oberfläche des Pulvers, zum Bindersystem hinzugefügt. Abbildung 5.3 zeigt den Einfluss der Dispergatormenge auf das Knetverhalten (links) und die Scherviskosität (rechts) der Feedstocks am Beispiel der Stearinsäure.

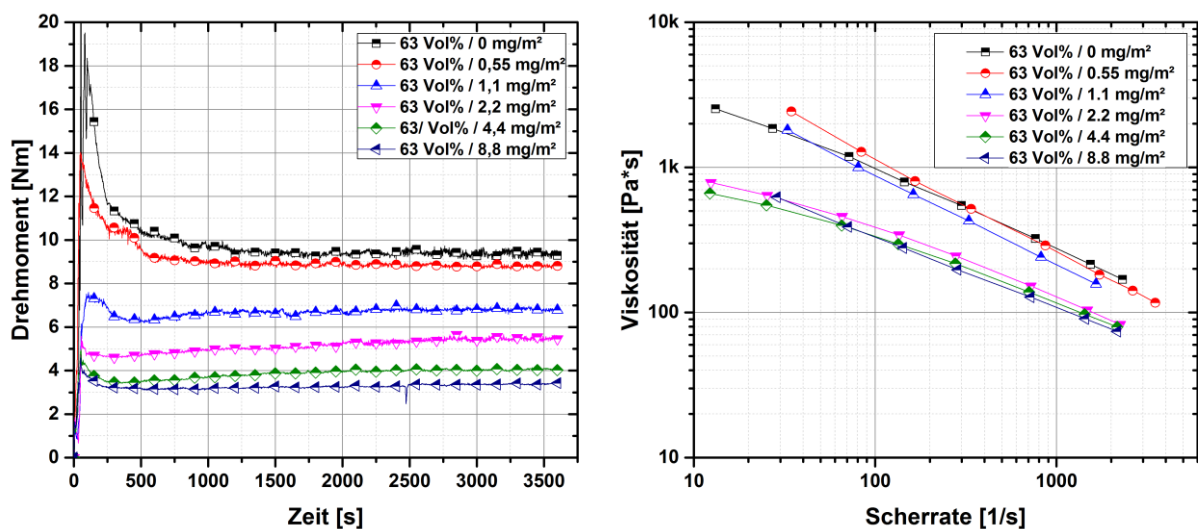


Abbildung 5.3: Knetverhalten bei 125 °C (links) und Scherviskosität bei 160 °C (rechts) von Formmassen mit 63 Vol % 17-4PH-Pulver in Abhängigkeit des Dispergatorgehaltes (Stearinsäure)

Bei niedrigen Additivanteilen von 0,55 bzw. 1,1 mg/m² ist ein deutliches Drehmomentmaximum während der Einfüllphase zu erkennen. Im Gegensatz zu keramischen Formmassen aus Zirkoniumdioxid [10] schließt sich daran allerdings keine ausgeprägte Knetzone an, stattdessen kommt es in der Regel zu einem direkten Absenken des Drehmomentes. Eine Erhöhung des

Dispergatorgehaltes bewirkt sowohl eine Erniedrigung des Einfüllmaximums als auch ein schnelleres Einstellen eines Gleichgewichtsdrehmomentes. Weiterhin sinkt das jeweilige Enddrehmoment mit wachsendem Additivanteil auf Werte bis zu 3 Nm, wobei bei Gehalten über 1,1 mg/m² ein leichter, sukzessiver Anstieg des Drehmomentwertes über die Knetdauer zu beobachten ist. Dies lässt sich durch eine anfängliche Beschichtung von Pulveragglomeraten erklären, die im Laufe der Compoundierung aufgebrochen und mit dem Dispergator benetzt werden. Dadurch wird eine scheinbare Verkleinerung der Partikel erreicht, was eine Erhöhung des Viskosität und damit des Drehmomentes bewirkt.

Im Falle der Viskosität zeigen sich ähnliche Effekte. Durch eine stetig steigende Dispergatorkonzentration kommt es zu einer Reduktion der Formmassenviskosität. Dabei ist ein deutlicher Sprung in den Viskositätswerten um das 2-3fache ab einer Stearinsäurekonzentration von 2,2 mg/m² erkennbar. Dies spricht für eine sich ausbildende Monolage des Additivs auf der Pulveroberfläche und einer daraus resultierenden optimalen Anbindung der polymeren Binderkomponenten. Durch die dadurch erzielte Homogenität kommt es somit zu verbesserten Fließeigenschaften. Höhere Additivgehalte können keine weitere Verbesserung der Verbindung des Bindersystems an die Partikeloberfläche bewirken und wirken nur mehr nur als Lubrikant. Dadurch werden nur noch geringfügige Verbesserungen in der Formmassenviskosität erreicht, was auch die Quantifizierung des Fließverhaltens über das Potenzgesetz (vgl. Gl. 4) bestätigt. Tabelle 5.1 fasst die über eine mathematische Anpassung ermittelten Parameter zusammen. Alle Kurven konnten mit einem sehr guten quadratischen Korrelationskoeffizienten angenähert werden.

Tabelle 5.1: Fitparameter des Potenzgesetzes in Abhängigkeit des Dispergatoranteils (Stearinsäure)

Dispergatoranteil [mg/m ²]	A [Pa*s]	n []	R ²
0,55	27233	0,31	0,99
1,1	16515	0,36	0,99
2,2	2147	0,61	0,99
4,4	1743	0,63	0,99
8,8	3299	0,50	0,94

Es zeigt sich, dass beim Übergang von 1,1 mg/m² zu 2,2 mg/m² der Exponent n deutlich zunimmt, was mit einer deutlicheren Ausprägung des strukturviskosen Charakters der Formmassen erklärt werden kann, höhere Scherraten bewirken also eine stärkere Abnahme der Viskosität als bei Formmassen mit geringerem Dispergatoranteil. Gleichzeitig ist am Vorfaktor A , der einer extrapolierten Viskosität bei einer Scherrate von 1/s entspricht, eine stetige Abnahme mit dem zugesetzten Dispergatoranteil erkennbar. Die Formmasse mit 8,8 mg/m² entspricht nicht dem allgemeinen Trend, konnte aber mit dem zugrunde gelegten mathematischen Modell auch nicht so exakt beschrieben werden wie die übrigen Kurvenverläufe.

Eine weitere wichtige zu untersuchende Variable stellt der größtmögliche erreichbare Pulvergehalt dar. Um den kritischen Bereich der Pulverfüllung zu ermitteln, wurde daher eine Füllstudie durchgeführt, bei der Formmassen mit 0 Vol % bis 70 Vol % des 17-4PH-Pulvers compoundiert wurden.

Die eingesetzten Fettsäuren ermöglichten es, Formmassen mit bis zu 69 Vol % Feststoffgehalt zu compoundieren. Beispielhaft sind in Abbildung 5.4 die Drehmomentverläufe beim Einsatz von 2,2 mg/m² Stearinsäure gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem Pulverfüllgrad zum einen das Einfüllmaximum und zum anderen das erreichte Enddrehmoment ansteigt.

Der Pulverfüllgrad wirkt sich weiterhin deutlich erkennbar auf den Verlauf der Knetkurven aus. Bei niedrig gefüllten Massen bis 40 Vol % ist kein ausgeprägtes Einfüllmaximum vorhanden, ein Anstieg des Drehmomentes ist sogar erst nach 10 bis 20 Minuten erkennbar. Dies spricht für ein Aufbrechen vorhandener Agglomerate während der andauernden Durchmischung des Materials, woraus eine Vergrößerung der Oberfläche und somit ein höherer Widerstand im Knetprozess resultiert. Erst ab einem Pulveranteil von 60 Vol % ist ein leichtes Maximum direkt nach dem Befüllen des Messkneters auszumachen, welches sich mit weiter steigendem Feststoffgehalt verstärkt. Parallel hierzu bildet sich eine schwach ausgeprägte Knetzone aus, in der die Homogenisierung des Feedstocks erfolgt. Alle hier gezeigten Formmassen mit Ausnahme des 69 Vol %-igen erreichen schon nach maximal 30 Minuten einen Zustand in dem keine signifikanten Veränderungen im Drehmomentverlauf mehr auszumachen sind und die Feedstocks somit als verarbeitungsbereit anzusehen sind. Im Vergleich zu Formmassen ohne Dispergator werden deutlich niedrigere Enddrehmomente erreicht, bei hohen Füllgraden liegen die Werte um den Faktor 2 niedriger. Dies bedeutet, dass durch die Zugabe des Dispergators eine deutlich bessere Verarbeitbarkeit erreicht wurde.

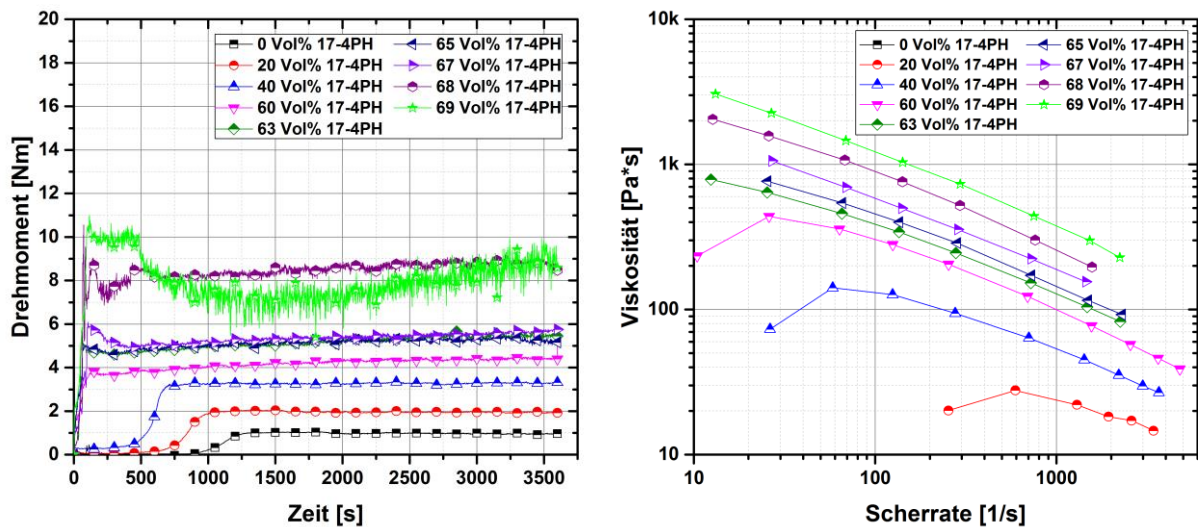


Abbildung 5.4: Drehmomentverläufe bei 125 °C (links) und Scherviskosität bei 160 °C (rechts) von Formmassen mit 2,2 mg/m² Stearinsäure; Füllstudie mit ansteigendem Pulverfüllgrad

Auffällig ist das Verhalten im Fall der Formmasse mit 69 Vol % Pulverfüllgrad. Trotz nur wenig erhöhtem Enddrehmoment ist ein deutlich unruhigerer Verlauf erkennbar. Dies wird durch eine nur unzureichende Homogenisierung der Masse in Folge des sehr hohen Anteils an metallischem Pulver erklärbar. Weiterhin konnte bei einigen Experimenten festgestellt werden, dass es bei sehr hoch gefüllten Compounds im Laufe der Knetdauer zu einer Ablösung des Materials von den Knethaken kommen kann, so dass diese frei drehen und somit keinerlei Drehmoment mehr gemessen werden konnte. Die Ursache für dieses Ablösen war nicht zweifelsfrei zu klären, eine mögliche Ursache könnte jedoch eine unzureichende Haftung des Compounds durch den geringen Wachsanteil sein. Da in der Formmassenzusammensetzung die Berechnung des Additivgehaltes auf die Pulveroberfläche erfolgt, steigt mit zunehmendem Pulveranteil auch die Dispergatormenge im Verhältnis zum Wachsgehalt. Da die Fettsäuren auch als Schmiermittel agieren, kann die größere Menge an Stearinsäure auch zur Ablösung des Compounds von den Knethaken beitragen.

Die weitere Charakterisierung durch die Messung der Viskosität am Hochdruck-Kapillarrheometer (vergleiche Abbildung 5.4 rechts) zeigte, dass erwartungsgemäß die Fließfähigkeit der Feedstocks durch einen zunehmenden Pulverfüllgrad sinkt, wobei jedoch im Gegensatz zu den Compounds ohne Dispergator alle Formmassen bis zu einem Feststoffgehalt von 69 Vol % vermessbar waren und mit Viskositätswerten um 2.000 Pa*s bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ selbst die am höchsten Gefüllten für die Abformung geeignet erschienen. Weiterhin lässt sich erkennen, dass bei Füllgraden über 67 Vol % eine deutlichere Erhöhung der Viskosität erfolgt. Während bei Füllgraden bis 67 Vol % eine Steigerung um etwa 10 % pro zusätzlichem

Prozent Füllgrad resultiert, sind bei hochgefüllten Massen Erhöhungen um über 30 % messbar. Dies deutet darauf hin, dass sich der Feststoffgehalt in einem kritischen Bereich bewegt, der durch die Krieger-Dougherty-Gleichung (Gl. 14) charakterisiert wird.

$$\frac{\eta}{\eta_m} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (\text{Gl. 14})$$

Diese Gleichung beschreibt die Wechselwirkungen zwischen dem Feststoffvolumengehalt Φ , dem maximalen Feststoffvolumengehalt Φ_m und der Viskosität η bzw. η_m (Viskosität des Mediums = Binder). Um den maximalen Füllgrad eines Formmassensystems bestimmen zu können, sind drei Messmethoden geeignet: Die Messung des Enddrehmomentes M_E , der Knetenergie E und der Formmassenviskosität η .

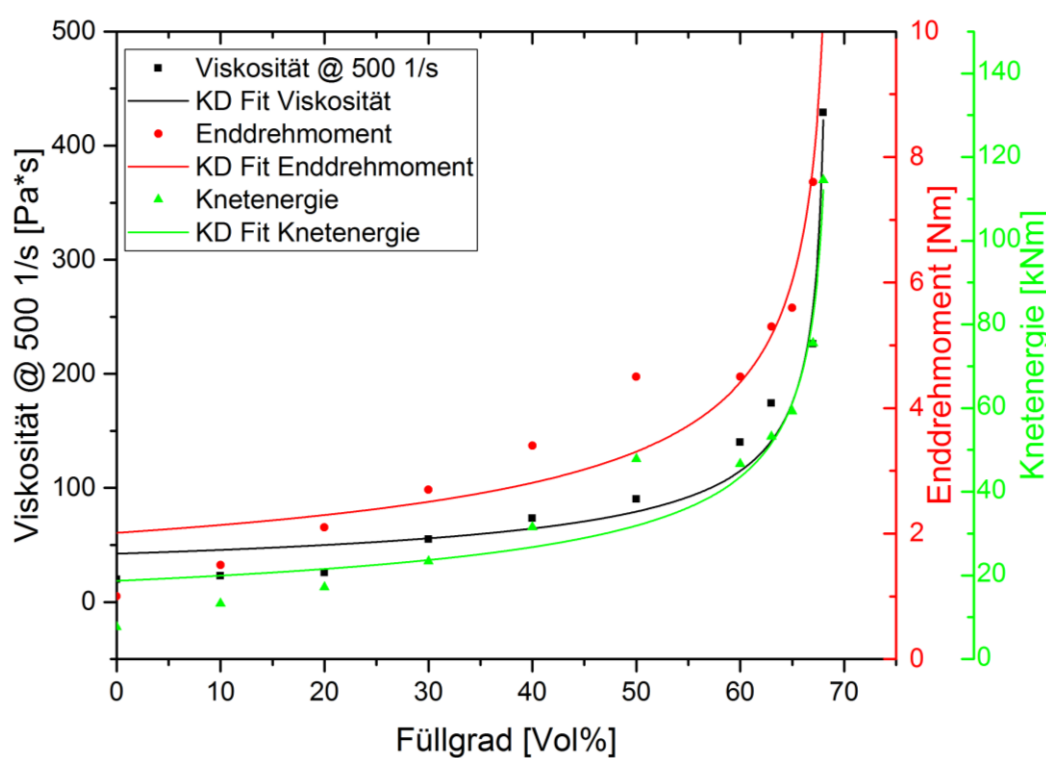


Abbildung 5.5: Bestimmung des kritischen Feststoffanteils nach Krieger-Dougherty (KD)

In Abbildung 5.5 ist die Entwicklung der Formmassenviskosität, des Enddrehmoments und der Knetenergie mit steigendem Pulverfüllgrad und die Anpassung der Fitkurven mittels des Krieger-Dougherty-Modells dargestellt. Schon aus der grafischen Darstellung ist eine gute Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den aus dem Modell berechneten Anpassungskurven ersichtlich, dies bestätigt sich bei genauerer Betrachtung der R^2 -Werte des Fits. Tabelle 5.2 zeigt die wichtigsten errechneten Werte aus der Krieger-Dougherty-Anpassung.

Tabelle 5.2: Ergebnis der Anpassung des Krieger-Dougherty Modells zur Bestimmung des kritischen Pulveranteils

Datengrundlage	Kritischer Pulveranteil ϕ_m , [Vol %]	Güte des Fits (R ²), []	Intrinsische Viskosität [η], []
Enddrehmoment	69,0	0,94	0,39
Knetenergie	68,9	0,93	0,41
Rheologie	69,6	0,96	0,48

Alle ausgewerteten Messmethoden konnten sehr gut angenähert werden, was sich in R²-Werten zwischen 0,93 und 0,96 äußert. Leichte Unterschiede zeigen sich in den sich rechnerisch ergebenden maximalen Pulverfüllgraden, wobei auch diese mit einem Unterschied von maximal 0,7 Vol % sehr gering ausfallen. Auch die Werte der intrinsischen Viskosität liegen dicht beieinander. Somit konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung des kritischen Pulverfüllgrades mittels des Krieger-Dougherty-Modells im Falle der vorliegenden Formmassenformulierung Ergebnisse liefert, die mit den realen Laborversuchen sehr gut korrelieren und somit zur Abschätzung maximal möglicher Pulvergehalte zukünftiger Formulierungen herangezogen werden kann.

Überraschend ist dabei allerdings der doch recht hohe kritische Pulverfüllgrad, der sich im Bereich einer kubisch raumzentrierten (=68 Vol %) Raumerfüllung bewegt, obwohl sich neben den eigentlichen Pulverpartikeln noch die Binderkomponenten in der Mischung und somit zwischen den Festkörpern befinden. Im Experiment zeigt sich jedoch, dass dieser hohe Füllgrad zwar erreichbar ist, allerdings bewirkt der geringe Binderanteil eine unvollständige Benetzung aller Pulveranteile, so dass Teile des Pulvers aus dem Compound gelöst werden können und somit eine Inhomogenität im Füllgrad, erhöhten Abrieb während der Abformung und Ablagerungen in der Maschinenmechanik zur Folge haben können.

Die Ergebnisse des Vergleichs der verschiedenen Monocarbonsäuren sind in Abbildung 5.6 beispielhaft an Formmassen mit 67 Vol % Pulvergehalt dargestellt. Die Ergebnisse für weitere Füllgrade sind im Anhang (Abbildung 0.4 bis Abbildung 0.7), zu finden. Die Kurven weisen keinen konsistenten Effekt der Molekülkettenlänge auf. Während bei sehr niedrigen Dispergatorkonzentrationen kein Unterschied erkennbar ist, treten bei Additivgehalten von 1,1 mg/m² und 2,2 mg/m² verschieden hohe Enddrehmomente und Viskositäten auf, die sich jedoch nicht mit der Länge der Moleküle korrelieren lassen. Bei höheren Fettsäuregehalten bleiben Unterschiede im Knetverhalten erhalten, wirken sich allerdings nur marginal auf das rheologische Verhalten bei der scherratenabhängigen Messung der Viskosität aus.

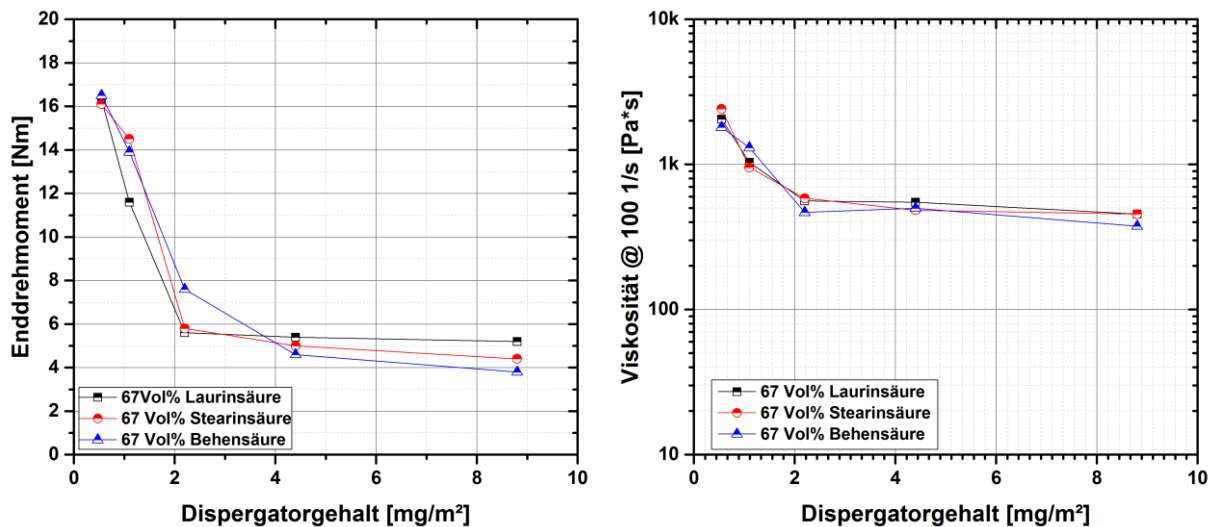


Abbildung 5.6: Vergleich der drei Monocarbonsäuren; Enddrehmomente bei 125 °C (links) und Scherviskosität bei 160 °C (rechts) bei variierendem Dispergatorgehalt und 67 Vol % Füllgrad

Es ist also deutlich sichtbar, dass trotz der unterschiedlichen Kettenlänge der Dispergatoren kein signifikanter Einfluss auf das Knetverhalten und die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Feedstocks besteht. Dies ist ein prägnanter Unterschied zur Wirkung der Fettsäuren in keramischen Formmassen. Dort zeigte sich, dass mit der Länge des Dispergatomoleküls sowohl ein Anstieg der Enddrehmomente als auch der Knetenergie und der Viskosität einhergeht [10]. Die Unterschiede zum metallischen Pulver können durch die Dicke der Dispergatormonolage auf der Pulveroberfläche erklärt werden. Während das keramische Pulver eine Primärpartikelgröße von ca. 90 nm aufweist [138], ist das Edelpulver mit Werten zwischen 1 und 5 μm deutlich grober. Die Anlagerung einer Monolage des Monocarbonsäurenmoleküls auf die kleinen Primärpartikel des keramischen Pulvers bedeutet also eine Änderung des Radius um bis zu 6 % und somit einen deutlichen Einfluss auf das rheologische Verhalten. Im Falle des 17-4PH-Pulvers bewirkt die Benetzung mit dem Dispergator eine Größenänderung im Bereich von lediglich 0,3 %, wodurch die unterschiedliche Wirkung der drei Fettsäuren auf Knetverhalten und Viskosität deutlich geringer spürbar wird.

Ein weiterer Effekt tritt durch die hohen Pulverfüllgrade bei metallischen Formmassen hervor. Bei keramischen Feedstocks mit hohen Füllgraden begünstigen die dort vorherrschenden geringen Abstände zwischen den Partikeln die Wirkung kürzerer Molekülketten. Dispergatoren mit längeren Ketten sind nicht mehr in der Lage eine vollständige Monolage auszubilden, da die langen Kettenenden die Anlagerung weiterer Moleküle an die Partikeloberfläche aufgrund der beengten Platzverhältnisse behindern. Dies führt in der Konsequenz zu steigenden Drehmomentwerten im Knetversuch und höheren Viskositäten. In metallischen Formmassen

sind von Grund auf deutlich höhere Feststoffgehalte erreichbar, was dazu führt, dass auch die Ketten von kürzeren Fettsäuren, wie zum Beispiel Laurinsäure, miteinander interagieren und die Bildung einer Monolage behindern.

5.1.3 Formmassen mit Polyethylenglykolalkylethern

Neben den im Kapitel zuvor beschriebenen Monocarbonsäuren kam im Rahmen der Arbeit ein weiterer Additivtyp zum Einsatz. Zwei Vertreter der Polyethylenglykolalkylether (PEGAE) wurden auf ihre Eignung als Dispergator untersucht. Spezielles Augenmerk war dabei auf das Entbinderungsverhalten der mit diesen Additiven versetzten Formmassen bzw. der daraus gefertigten Bauteile gerichtet.

Zur einfacheren Unterscheidung werden die beiden PEGAE-Typen im weiteren Textverlauf mit ihren jeweiligen Handelsnamen Brij72 bzw. Brij92 bezeichnet.

Mit beiden verwendeten Polyethylenglykolalkylethern wurden analog zu den Formmassen mit Monocarbonsäuren Messungen des Knetverhaltens und der Viskosität durchgeführt. Die Ergebnisse der Variation des jeweiligen Dispergatorgehaltes sind in Abbildung 5.7 (Brij72) und Abbildung 5.8 (Brij92) dargestellt.

Im Falle des Brij72 ist erkennbar, dass sich im Gegensatz zu den mit Fettsäuren versetzten Feedstocks ein ausgeprägtes Einfüllmaximum ausbildet, das bei niedrigen Additivgehalten bis zu 40 Nm betragen kann und bei hohen Anteilen bis auf 15 Nm absinkt. Gleichzeitig bildet sich bei allen untersuchten Dispergatorgehalten eine etwas markantere Knetzone aus, es kommt nicht zu einer sofortigen, sondern allmählichen Erniedrigung des Drehmomentwertes ohne Plateaubildung, bis sich alle dargestellten Formmassen bei einem Enddrehmomentwert um ca. 8 Nm einschwingen. Der Zustand einer sehr ruhigen Knetkurve, gleichbedeutend mit einer homogenen Pulver-Binder-Mischung, ist ebenfalls bei allen Kurven schon sehr früh, nämlich nach etwa 10 Minuten, erreicht.

Die Messung der Viskosität am Hochdruck-Kapillarrheometer spiegelt diese Beobachtung wieder. Während sich bei niedrigen Scherraten noch deutliche Unterschiede in der Viskosität mit bis zu 4-fachen Werten ergeben, nähern sich die Messkurven im Laufe gesteigerter Schergeschwindigkeit aneinander an, bis sie sich bei Scherraten über 1.000 s^{-1} komplett überlagern. Auffällig ist dabei, dass nicht die Feedstocks mit hohem Dispergatorgehalt anfangs die niedrigere Viskosität aufweisen, sondern der gegenteilige Trend, ein Anstieg der Formmassenviskosität mit steigendem PEGAE-Gehalt zu erkennen ist.

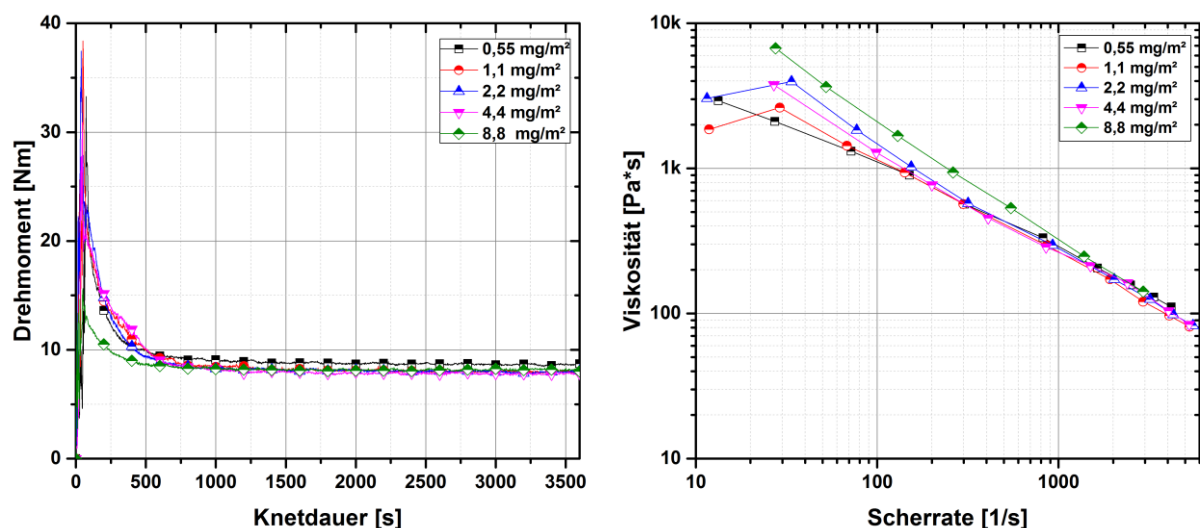


Abbildung 5.7: Knetverhalten und Scherviskosität von Formmassen mit 63 Vol % 17-4PH und Brij72; Abhängigkeit vom Additivgehalt

Dies bestätigt sich auch bei Betrachtung der Fitparameter nach dem Potenzgesetz (vergleiche Gl.4), die in Tabelle 5.3 dargestellt sind. Die Viskosität bei einer Scherrate von 1 s^{-1} (= Vorfaktor A) steigt bei Gehalten von 4,4 und 8,8 mg/m^2 sprunghaft an, gleichzeitig nimmt der strukturviskose Charakter deutlich zu (Erniedrigung des Exponenten n). Im Kurvenverlauf äußert sich dies in der größeren Steigung der Viskositätskurven der Formmassen mit hohem Dispergatoranteil.

Tabelle 5.3: Fitparameter des Potenzgesetzes in Abhängigkeit des Dispergatorgehaltes (Brij72)

Dispergatoranteil [mg/m^2]	A [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	n []	R ²
0,55	11251	0,48	0,99
1,1	6219	0,61	0,88
2,2	10615	0,58	0,81
4,4	49760	0,22	0,99
8,8	129246	0,11	0,99

Mischungen mit Brij92 als Additiv zeigen vergleichbare Kurvenverläufe bei der Compoundierung und Viskositätsmessung (Abbildung 5.8). Im Knetversuch tritt im Vergleich zu Formmassen mit Monocarbonsäuren ebenfalls ein deutlicheres Einfüllmaximum auf. Dies liegt allerdings mit maximal ca. 20 Nm deutlich niedriger als im Falle von Brij72. Das Vorliegen von Brij92 als flüssige Phase bei Raumtemperatur begünstigt ein schnelles Wechselwirken mit der Pulveroberfläche und eine beschleunigte Homogenisierung. Die gelartige Konsistenz des Brij72

verhindert eine direkte Benetzung und erzeugt somit höhere Anfangsdrehmomente. Im weiteren Verlauf des Knetganges schließt sich einem recht schnellen Absinken während der Knetphase eine ausgeprägte Zone homogenen Verhaltens an, welche allerdings erst nach etwa 15 Minuten erreicht ist. Die Kurve endet in einem Drehmoment, welches wieder im Bereich von ca. 9 Nm zu finden ist.

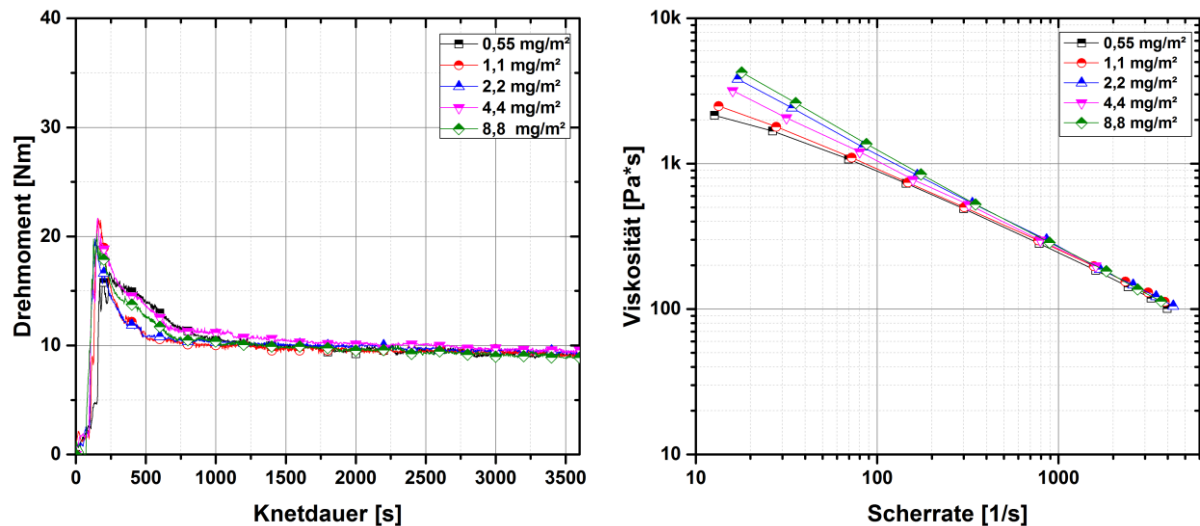


Abbildung 5.8: Knetverhalten und Scherviskosität von Formmassen mit 63 Vol % 17-4PH und Brij92; Abhängigkeit vom Additivgehalt

Auch die Messung der Viskosität liefert ein mit dem Verhalten der Brij72 enthaltenden Feedstocks ähnliches Bild. Eine wiederum anfangs deutliche, wenn auch geringere, Aufspreizung der Kurven verliert sich im Verlauf der Messung und endet in nahezu identischen Viskositätswerten. Die absoluten Viskositätswerte sind allerdings bei niedrigen Scherraten bis ca. 300 s^{-1} geringer, erst bei höheren Scherraten liefern beide PEGAE nahezu identische Werte. Da besonders diese hohen Scherratenbereiche für Spritzgießprozesse relevant sind, ist aus den Erkenntnissen der Scherviskositätsmessungen ein ähnliches (Fließ-)Verhalten während der Abformungen zu erwarten.

Das mit steigendem Additivgehalt gegensätzliche Verhalten der Polyethylenglykolalkylether im Vergleich zu den Fettsäuren lässt sich durch den molekularen Aufbau der PEGAE-Ketten erklären. In früheren Arbeiten am IMF III des Forschungszentrums Karlsruhe (heute: IAM-WK, Karlsruher Institut für Technologie) konnte an keramischen Formmassen gezeigt werden, dass es durch die nur partielle Löslichkeit der Brij-Dispergatoren in der Bindermatrix zur Ausbildung von Tröpfchen und Linsen aus reinem PEGAE kommen kann [10]. Diese Linsen können erst durch erhöhte Scherbeanspruchung aufgelöst werden und so den Effekt des höheren

Additivgehaltes nutzbar machen, indem nun der gesamte Brij-Gehalt zur Reduktion der Viskosität zur Verfügung steht. Während allerdings bei keramischen Massen keine Vermessung am Kapillarrheometer möglich war, da im Prüfkanal keine ausreichende Vorscherung des Materials erfolgt, reicht die niedrige Grundviskosität im Falles der 17-4-Feedstocks aus, um auch mit niedrigen Scherraten ein Fließen der Masse zu ermöglichen. Diese initiale Fließbewegung kann im Laufe der Messung durch höhere Scherraten gesteigert werden und führt letztendlich zu dem beobachteten Verhalten. Bei niedrigen Scherraten können die bei hohen Dispergatorgehalte ausgebildeten PEGAE-Linsen erst langsam aufgebrochen werden und im weiteren Verlauf der Messung zu einer steten Erniedrigung der Viskosität beitragen.

Um die Eignung der mit Polyethylenglykolalkylether versetzten Formmassen zur Steigerung des Pulverfüllgrades zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe mit steigendem Feststoffgehalt und variierendem Dispergatorgehalt durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.9 bzw. Abbildung 5.10 dargestellt.

In den Knetversuchen ist sowohl bei Mischungen mit Brij72 als auch Brij92 eine kontinuierliche Steigerung des Enddrehmoments mit dem Pulvergehalt bis 65 Vol % erkennbar (Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10, links).

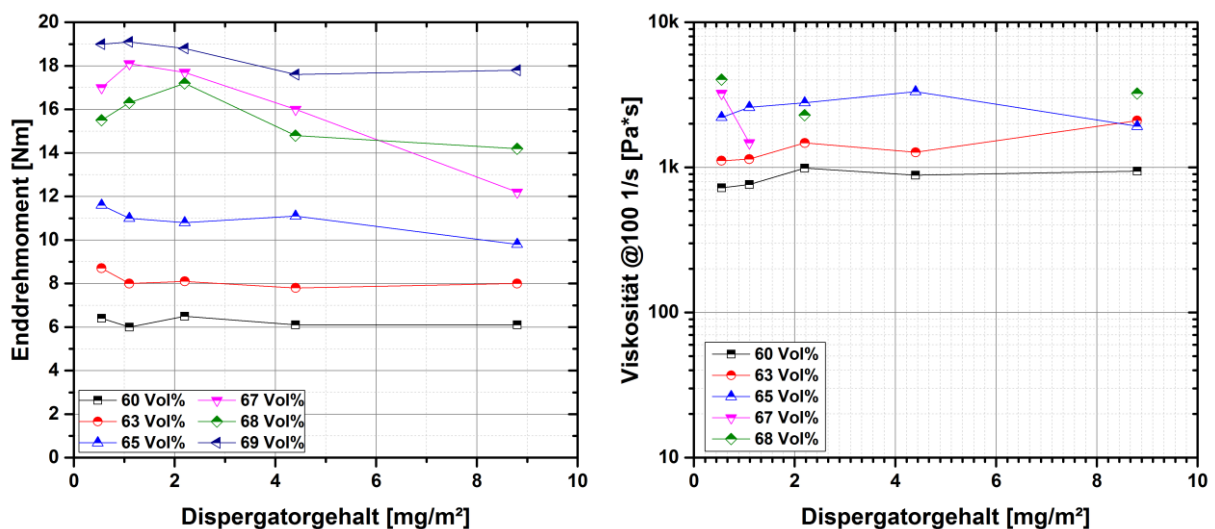


Abbildung 5.9: Enddrehmoment bei 125 °C und Scherviskosität bei 160 °C von Formmassen mit Brij72; Abhängigkeit vom Füllgrad

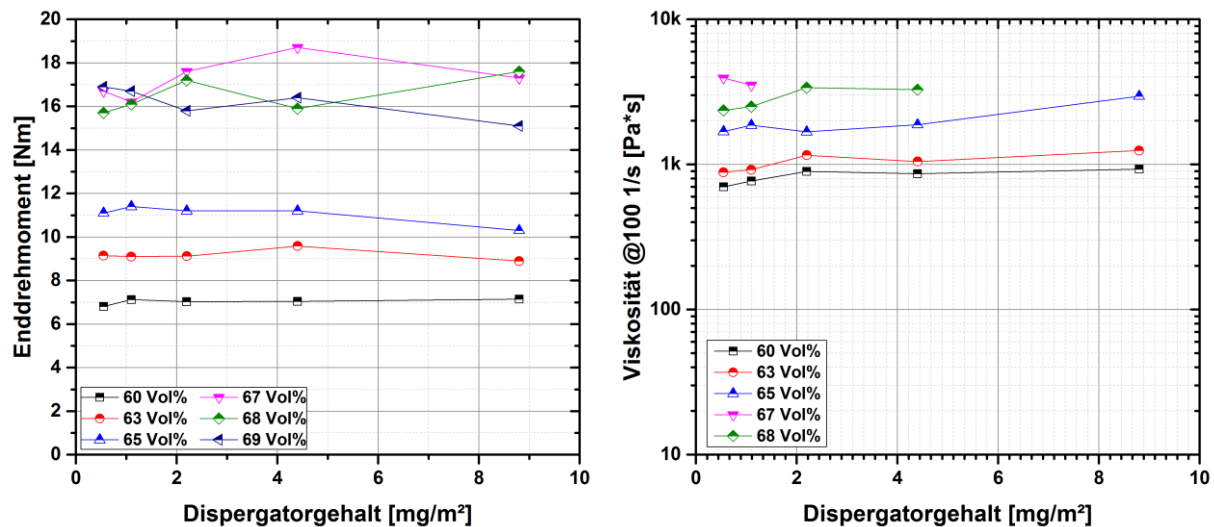


Abbildung 5.10: Enddrehmoment bei 125 °C und Scherviskosität bei 160 °C von Formmassen mit Brij92; Abhängigkeit vom Füllgrad

Es zeigt sich allerdings bis dahin kein signifikanter Einfluss des Dispergatorgehaltes, die Enddrehmomente liegen über den gesamten Bereich von 0,55 mg/m² bis 8,8 mg/m² in einer Bandbreite von ± 1 Nm. Bei einer Steigerung des Feststoffgehaltes von 65 Vol % auf 67 Vol % ist ein deutlicher Sprung im Betrag des finalen Drehmomentes ersichtlich und die Abfolgen der erreichten Enddrehmomente werden inkonsistent, z.B. liegen die Drehmomentwerte bei 2,2 mg/m² Brij92 in der inversen Folge der Pulverfüllgrade 67 Vol % bis 69 Vol %. Weiterhin zeigte sich an den zeitaufgelösten Knetkurven, dass Formmassen mit mehr als 65 Vol % unabhängig vom Additivgehalt einen sehr unruhigen Knetverlauf mit einer großen Bandbreite der Drehmomente während der Messung aufwiesen. Dieses Verhalten trifft auf Compounds mit beiden PEGAE-Typen zu. Die Ergebnisse der Knetversuche hochgefüllter 17-4PH-Formmassen sprechen für Inhomogenitäten in der Partikelverteilung des Stahlpulvers in der Bindermatrix. Es kann keine gesicherte Dispergierung der großen Pulvervolumina mehr erreicht werden und die Messergebnisse werden inkonsistent.

Noch deutlichere Auswirkungen des erhöhten Pulveranteils sind in den scherratenabhängigen Messungen zu erkennen (Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10, rechts). Bei beiden PEGAE-Typen sind scherratenabhängige Messungen am Kapillarrheometer in der verwendeten Konfiguration nur bis 65 Vol % möglich. Höher gefüllte Feedstocks sind nur teilweise (68 Vol % Brij92) bzw. gar nicht vermessbar. Auch diese Beobachtung lässt sich durch das thermomechanische Verhalten der Polyethylenglykolalkylether erklären. Nach dem Knetvorgang kommt es aufgrund der ausbleibenden Scherung zur Neubildung der zuvor erwähnten Linsen und Verkettung der Brij-Moleküle, da diese von der Pulveroberfläche desorbieren [10]. Dies führt zu einer

signifikanten Steigerung der Viskosität die, in Kombination mit dem gesteigerten Pulveranteil, dazu führt, das ohne entsprechende Vorsicherung die Fließfähigkeit des Gemisches so gering ist, dass durch die einfache Bewegung des Rheometerstempels im Messkanal kein Stadium ausreichender Viskosität erreicht werden kann, um den Fließprozess sicher zu initiieren.

Betrachtet man die Ergebnisse der Füllgrad- und Dispergatorgehaltstudien, so zeigt sich, dass sowohl Brij72 als auch Brij92 keine Eignung für das Erreichen deutlich gesteigerter Pulverfüllgrade bieten. Insbesondere die Viskositätsmessungen haben gezeigt, dass Feststoffgehalte größer als 65 Vol % zu erheblichen Problemen führen können. Während der Effekt der partiellen Löslichkeit und die dadurch nötige hohe (Vor-)Scherbelastung in konventionellen Schneckenmaschinen in der Regel weniger stark feststellbar sein sollte, wird die Auswirkung an Kolbenmaschinen, wie z.B. der Battenfeld Microsystem 50, deutlicher zu Tage treten, da die zur Aufdosierung verwendete Schnecke im Vergleich nur eine sehr geringe Vorplastifizierung/-homogenisierung leisten kann.

Vergleich Polyethylenglykolalkylether / Fettsäuren

Vergleicht man die Ergebnisse der zwei untersuchten Dispergatorgruppen, so zeigen sich sowohl bei den Knetversuchen als auch bei der scherratenabhängigen Viskosität deutliche Unterschiede. Während bei allen Vertretern der Monocarbonsäuren konsistente Abhängigkeiten vom Dispergatorgehalt und Füllgrad sowohl im Knetexperiment als auch bei der scherratenabhängigen Viskosität festgestellt werden konnten, zeigen die Formmassen mit Polyethylenglykolalkylethern ein weniger einheitliches Verhalten. Sowohl die Messungen des Drehmomentes während der Knetversuche als auch die Viskositätsmessungen am Hochdruckkapillarrheometer zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad. Mit steigendem Pulvergehalt nehmen die Enddrehmomente und Viskositäten zu. Ein anderes Bild ergibt sich bei der Betrachtung des Einflusses des Dispergatorgehaltes. Bei Füllgraden bis 65 Vol % zeigt sich kein Einfluss der zugefügten Dispergatormenge. Ab 67 Vol % sind Unterschiede zu beobachten, allerdings ist keine systematische Wirkung erkennbar.

In beiden Fällen ist kein signifikanter Unterschied zwischen den jeweiligen Vertretern ihrer Stoffgruppe feststellbar. Sowohl die drei Fettsäuren als auch beide Brij-Typen ermöglichen jeweils die Herstellung von Feedstocks mit nahezu identischen Fließeigenschaften, insbesondere bei hohen Scherraten. Allerdings ist es durch den Einsatz von Fettsäuren trotz vergleichbarer Kettenlänge zu den Brij-Typen möglich, höhere Pulverfüllgrade zu erzielen und bei gleichen Feststoffgehalten deutlich niedrigere Viskositäten der Formmassen zu realisieren. Weiterhin

weisen diese Feedstocks bessere Homogenitäten, insbesondere im Fließverhalten auf. Dies ist gleichbedeutend mit einer besseren Eignung zur Abformung sehr kleiner Strukturdetails und Erzielung höherer Präzision aufgrund geringerer Schwindung der Bauteile während des Sinterprozesses.

5.2 Prozessieren von Formmassen

Neben den messbaren Eigenschaften bei der Herstellung der Formmassen, wie Drehmoment und scherratenabhängiger Viskosität, ist die Verarbeitbarkeit im eigentlichen Spritzgießprozess ein wesentliches Qualitätsmerkmal. Das Verhalten beim Aufdosieren, Temperaturbeständigkeit beim Verweilen in der Dosiereinheit, Fließfähigkeit beim Einspritzen und Abbildungstreue sind nur einige der möglichen Qualitätscharakteristika, die die Verwendbarkeit eines Feedstocks zur industriellen Fertigung bestimmen. Im folgenden Kapitel werden die mit den im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Compounds durchgeführten Spritzgießexperimente vorgestellt und diskutiert. Dabei wird nicht nur auf die grundsätzlichen Abformeigenschaften, sondern insbesondere auf die Probenherstellung zur Untersuchung der Präzision und der mechanischen Eigenschaften eingegangen.

5.2.1 Spritzgießen metallischer Mikrobauerteile

Dabei kam für alle Formmassentests zunächst die einfachste Geometrie, die sogenannte Tribologiescheibe zum Einsatz. Dieses ursprünglich zur Ermittlung der Verschleißigenschaften eingesetzte Bauteil [139] kann zur Untersuchung der grundsätzlichen Eignung der Feedstocks im Spritzgießprozess verwendet werden. Die flache zylindrische Geometrie und der mittig positionierte Anspritzpunkt ermöglichen einen radialen und symmetrischen Füllvorgang der Kavität. Daher sind Dichte und Sinterschwund nicht geometriespezifisch und können somit direkt auf die Formmasseneigenschaften bezogen werden. Ferner ist das hier betrachtete Testwerkzeug in einer Drei-Platten-Technik ausgeführt, was wiederum hohe Anforderungen an die Grünlingsstabilität der Formmassen voraussetzt.

Die Abformung dieser Bauteile war mit nahezu allen Pulver-Binder-Mischungen möglich, die nach dem Kneten und der rheologischen Vermessung als geeignet erschienen. Die hierzu nötigen Maschinenparameter sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Selbst mit einem außerordentlich hohen Pulverfüllgrad von 69 Vol % war es möglich, die scheibenförmige Geometrie abzubilden, wenn Fettsäuren als Dispergator zum Einsatz kamen. Dabei war in allen Fällen, also über den gesamten Dispergatorkonzentrationsbereich hinweg, keine variotherme Prozessführung nötig. Allerdings zeigte sich bei Füllgraden ab 68 Vol % eine eingeschränkte Eignung der betreffenden Formmassen für einen automatischen Zyklus. Der hohe Feststoffgehalt, der im Bereich des durch die Krieger-Dougherty-Gleichung ermittelten kritischen Füllgrades liegt, führt hier zur Separation von Pulverpartikeln aus der Bindermatrix. Diese gelangen in die Zwischenräume des einspritzenden Kolbens und führen im Laufe der Produktion zu Abformungenauigkeiten und fehlerhaften Bauteilen.

Tabelle 5.4: Abformparameter der an Maschinen des Typs Battenfeld Microsystem abgeformten Bauteile

Abformparameter	Tribologiescheibe	Biegeprobe	Zugprobe	Leitrad
Zylindertemperatur [°C]	150 - 170	160 - 170	160 - 170	170 - 175
Werkzeugtemperatur [°C]				
Auswerferseite	kalt	50	kalt - 60	45
Düsenseite	kalt	55	55 - 60	kalt
Staudruck [bar]	10 – 15	10	10 – 15	13
Dosiervolumen [cm³]	200 - 210	40	30 - 35	340
Spritzkolbengeschwindigkeit [mm/s]	120	100 - 300	120 – 400	250
Nachdruck [bar]	n.b.			
Nachdruckzeit [s]	0,6 - 3	0,5 - 2	0,5 - 3	1,5
Zykluszeit [s]	25 - 38	26 - 28	30 – 300	240

n.b. – nicht bestimmbar aufgrund des Maschinenaufbaus

Als weiterer Effekt hoher Feststoffbeladungen konnten Risse und eine unvollständige Füllung der Scheiben und in der Folge verrundete Kanten auf der Auswerferseite der Geometrie identifiziert werden. Abbildung 5.11 zeigt im Vergleich vollständig gefüllte Scheiben als Grün- und Sinterling und verrundete Scheiben als Resultat der unvollständigen Füllung. Werden Formmassen mit einem sehr niedrigen Dispergatorgehalt (0,55 oder 1,1 mg/m²) eingesetzt, tritt dieser Effekt schon bei niedrigeren Pulverfüllgraden von 65 Vol % auf. Betrachtet man die verschiedenen eingesetzten Dispergator Typen, so konnten in den Spritzgießversuchen die während der Compoundierung und scherratenabhängigen Viskositätsmessung gewonnenen Erkenntnisse bestätigt werden.

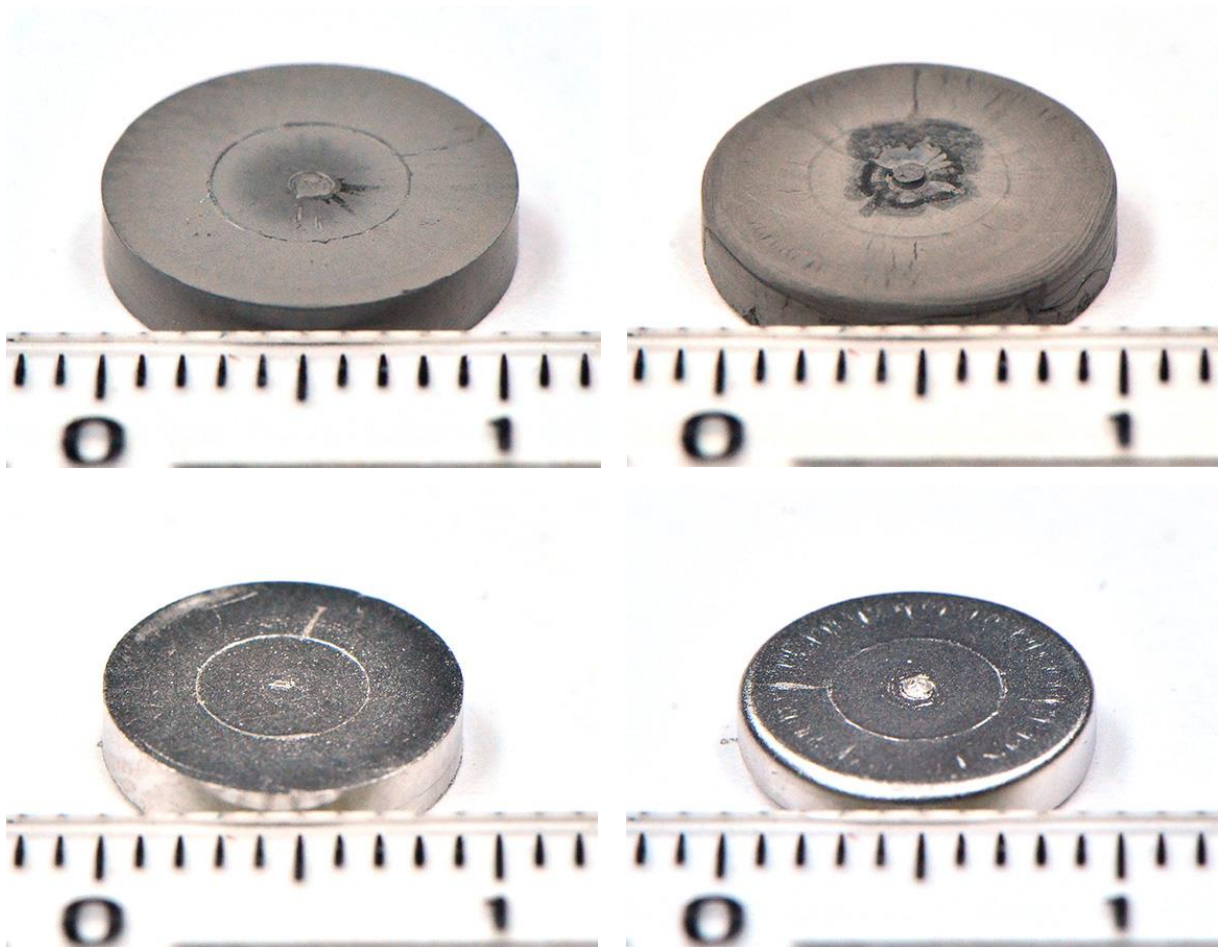


Abbildung 5.11: Vergleich zwischen vollständig abgeformter Tribologiescheibe (jeweils links) und fehlerhaftem Bauteil mit unvollständiger Formfüllung aufgrund eines hohen Feststoffgehaltes von 69 Vol %; obere Reihe: Grünling, untere Reihe: Sinterteil

Die mit verschiedenen Fettsäuren hergestellten Formmassen zeigen bei äquivalenter Zusammensetzung, also gleichem Dispergatorgehalt, keinerlei Unterschiede. Verschiedene Dispergatoranteile äußern sich in leichten Variationen in der Prozessführung, haben aber keinen entscheidenden Einfluss sofern der Additivgehalt $2,2 \text{ mg/m}^2$ nicht unterschreitet. Niedrigere Anteile benötigen entweder höhere Temperaturen oder Einspritzdrücke und führen durch die höhere Materialbelastung zu Bauteilen niedrigerer Qualität. Die Abformung der Scheibengeometrie war auch mit Feedstocks, die als Dispergator Polyethylenglykolalkylether enthielten, möglich. Hier konnten ebenfalls bis zu einem Füllgrad von 69 Vol % Bauteile repliziert werden, allerdings waren hierfür in der Regel höhere Spritzdrücke nötig. Die Tatsache, dass trotz des während der Messung der Viskosität am Kapillarrheometer deutlich schlechteren Verhaltens bis zur völligen Unbestimmbarkeit, ein Spritzgießprozess möglich war, lässt sich auf das im Kapitel 5.1.3 erwähnte Verhalten der Brijs erklären. Die dem eigentlichen Einspritzen vorgeschaltete Aufbereitung des Compounds durch die Förderschnecke bewirkt ein Aufbrechen

der Mizellen und erhöht die Fließfähigkeit der Masse, die sich so trotz scheinbarer Nichteignung für die Produktion der Bauteile verwenden ließ.

Da die Tribologiescheibe zwar für die Erprobung der Formmasseneigenschaften sehr gut geeignet ist, aber keine Strukturdetails im Mikrobereich aufweist, wurde im nächsten Schritt eine komplexere Geometrie, eine Mikrozugprobe (Abbildung 5.12), herangezogen.



Abbildung 5.12:
Mikrozugprobengeometrie
(Grünling) aus 17-4PH-Feedstock;
63 Vol %, 4,4 mg/m² Behensäure

Aufgrund des Aufbaus mit einer ausgeprägten Querschnittsverengung am Übergang vom Anguss in die eigentliche Probengeometrie, sowie dem sehr dünnen Fließkanal in der Kavität und der erneuten Querschnittserweiterung am Ende der Probe, gestaltet sich die Abformung deutlich anspruchsvoller. Trotzdem wurde eine Vielzahl von Feedstockzusammensetzungen für die Eignung untersucht. Bis zu einem Volumengehalt von 65 Vol % traten dabei keinerlei Probleme während der Replikation auf und die Abformung konnte im isothermen Zyklus erfolgen. Bei einem Füllgrad von 65 Vol % konnten Massen mit weniger als 1,1 mg/m² Fettsäure nicht mehr abgeformt werden, da der Dosierkolben der Maschine aufgrund nicht gebundener, feiner Pulverpartikel blockierte. Ab einem Gehalt von 67 Vol % konnten auch Formmassen mit höherem Dispergatorgehalt (2,2 mg/m²) nicht mehr störungsfrei repliziert werden. Hier erwies sich die Formfüllung der Zugprobenkavität als schwierig, da das Material an den kalten Kavitätswänden schnell erstarrte und somit nicht bis zum Ende des Formeinsatzes gelangt. Dieses Verhalten wurde bereits in anderen Arbeiten mit reinen [140] oder gefüllten Kunststoffen [141] am IAM-WK beobachtet und lässt sich durch das Beheizen der Werkzeughälften, also das Zurückgreifen auf eine variotherme Prozessführung, lösen. Dies verbessert die Fließfähigkeit des Materials und somit die Formfüllung, verlängert aber durch das Aufheizen des Werkzeugs auf Temperaturen nahe der Glasübergangstemperatur des Bindersystems und das anschließende Abkühlen zur Ermöglichung einer zerstörungsfreien Entformung die Zykluszeit. Schließlich

wurden auch μ -Zugproben mit Formmassen mit einem Feststoffanteil von 69 Vol % abgeformt. Auch hier war wieder nur mit einem variothermen Zyklus eine vollständige Formfüllung erreichbar, allerdings erwiesen sich die vollständig ausgeformten Grünlinge bei der Entformung als sehr instabil und das Material als sehr brüchig, so dass derart hohen Pulverfüllgrade zu einem hohen Ausschuss bei der Produktion dieser Geometrie führte. Die Abformungsergebnisse mit den Dispergatoren des Brij-Typs sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

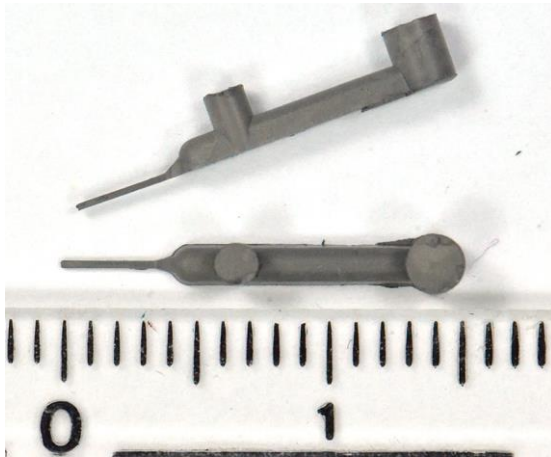


Abbildung 5.13:
Mikrobiegeprobe (Grünling)
aus 17-4PH-Feedstock;
63 Vol %, 4,4 mg/m²
Behensäure

Schließlich wurden an den Microsystem-Maschinen zwei weitere Geometrien repliziert. Mithilfe der μ -Biegeprobe (Abbildung 5.13) konnte die Untersuchung eines eventuellen Einflusses des Dispergatorstyps auf die mechanische Stabilität der Grünkörper während der thermischen Entbinderung erforscht werden. Die Geometrie eignet sich aufgrund der sehr dünnen (260 μm Seitenlänge im Querschnitt) und Länge (3.000 μm) und der damit starken Anfälligkeit zur Verformung sehr gut für diese Untersuchungen. Die Abformung weist hingegen ähnliche Herausforderung wie die bereits erwähnte Zugprobe auf und konnte daher mit vergleichbaren Einstellungen durchgeführt werden.

Am Bauteil Leitrail [142] konnte die Fähigkeit der Formmassen zur Replikation feiner Strukturdetails analysiert werden. Weiterhin wird das Bauteil über acht auf dem Außenring angeordnete Anspritzpunkte gefüllt, die je nur einen sehr kleinen Durchmesser von lediglich 180 μm aufweisen. Diese Anordnung erfordert eine hohe Fließfähigkeit des Materials, um eine komplette Füllung der Kavität zu ermöglichen. Eine weitere Besonderheit des Werkzeuges liegt in der speziellen Geometrie der Turbinenschaufeln begründet. Diese nach innen gerichteten Flügel sind geschwungen (vgl. Tabelle 4.8) und nur durch eine besondere Werkzeugkinematik darstellbar. Beim Schließen bzw. beim Öffnen des Werkzeuges rotieren die beiden Formeinsatzhälften gegeneinander und schließen so die Geometrie ab bzw. geben den Grünling zur Entformung frei. Dies bedeutet eine zusätzliche mechanische Belastung des Grünlings und

verlangt somit eine hohe Formmassenstabilität. Daher wurden Leiträder nur mit wenigen ausgesuchten Formmassen mit Füllgraden bis zu 65 Vol % abgeformt. Mit diesen Feedstocks war die Replikation des Leitrades uneingeschränkt möglich und konnte mit gleichbleibender Qualität erfolgen.



Abbildung 5.14: Bauteil Leitrads
(Sinterling) aus 17-4PH-Feedstock;
63 Vol %, 4,4 mg/m² Behensäure

In den folgenden Tabellen sind die wesentlichen Ergebnisse der zuvor diskutierten Abformungen der 17-4PH Feedstocks für die Tribologiescheibe (Tabelle 5.5) und μ -Zugprobe (Tabelle 5.6) anhand eines Ampelsystems nochmals zusammengefasst. Da innerhalb der Fettsäuren bzw. der PEGAE - Familie keine signifikanten prozesstechnischen Unterschiede festgestellt wurden, repräsentiert die Tabelle zur besseren Übersichtlichkeit jeweils alle Vertreter der Dispergatorarten.

Tabelle 5.5: Spritzgießfähigkeit von Tribologiescheiben in Abhängigkeit des Dispergatorart und -gehaltes

		Fettsäuren					
Feststoffgehalt [Vol %]		Dispergatorgehalt [mg/m ²]					
		0,0	0,55	1,1	2,2	4,4	8,8
60							
63							
65							
67							
68							
69							

		Polyethylenglykolalkylether					
Feststoffgehalt [Vol %]		Dispergatorgehalt [mg/m ²]					
		0,0	0,55	1,1	2,2	4,4	8,8
60							
63							
65							
67							
68							
69							

	sehr gut abformbar	gut abformbar	schlecht abformbar
--	--------------------	---------------	--------------------

Die einfache Geometrie der Tribologiescheibe ist, wie zuvor beschrieben, mit hohen Füllgraden selbst isotherm abformbar. Die Kombination „hoher Füllgrad – niedriger Dispergatorgehalt“ erschwert allerdings die Abformung bzw. führt zu Fehlern im Bauteil, die nicht toleriert werden

können. Insgesamt zeigen Formmassen mit Fettsäuren ein etwas besseres Verhalten bei der Replikation der Scheibe.

Tabelle 5.6: Spritzgießfähigkeit der μ -Zugprobe in Abhängigkeit des Dispergatortyps und -gehaltes

Fettsäuren						
Feststoffgehalt [Vol %]	Dispergatorgehalt [mg/m ²]					
	0,0	0,55	1,1	2,2	4,4	8,8
60						
63						
65						
67				V	V	V
68				V	V	V
69				V	V	V

Polyethylenglykolalkylether						
Feststoffgehalt [Vol %]	Dispergatorgehalt [mg/m ²]					
	0,0	0,55	1,1	2,2	4,4	8,8
60						
63						
65						
67						
68						
69						

	sehr gut abformbar		gut abformbar		schlecht abformbar
		V	nur variotherm abformbar		

Im Falle der μ -Zugprobe ist der Einfluss des Dispergatortyps noch deutlicher erkennbar. Während mit den Brij-Typen viele Kombinationen keine vollständige Formfüllung erlauben, ist durch den Einsatz einer variothermen Prozessführung selbst der Einsatz höchstgefüllter Feedstocks möglich und führt zu defektfreien Bauteilen.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die im Compoundierungsprozess erreichten hohen Füllgrade auch im Spritzgießprozess verarbeitbar waren und zur Herstellung optisch einwandfreier Bauteile genutzt werden konnten. Dabei sind Fettsäuren als Dispergator den PEGAE vorzuziehen, da sie ein breiteres Verarbeitungsfenster zulassen und auch die Replikation komplizierter und feiner Strukturen ermöglichen.

5.2.2 Spritzgießen keramischer Bauteile

Zur Untersuchung der Präzision wurden an einer Arburg 420C Spritzgießmaschine zylinderförmige Probekörper repliziert. Mit dem eigens entwickelten Doppelkolbenwerkzeug (siehe Kapitel 4.4) wurden vor den eigentlichen Versuchsreihen zur geometrischen Analyse einige Voruntersuchungen durchgeführt, um eventuell anschließend auftretende Phänomene erklären zu können.

Dabei wurden zunächst unter Verwendung eines Standard-Zirkoniumdioxid-Feedstocks mit einem Füllgrad von 50,5 Vol % Füllgradstudien realisiert. Die Formmasse kam zu diesem Zeitpunkt zum Einsatz, da die Untersuchungen an den metallischen Formmassen noch nicht

abgeschlossen und aufgrund früherer Arbeiten am IAM-WK bereits ein tiefgehendes Verständnis für das Verhalten dieses Materials vorhanden war.

Durch ein Verschieben des düsen- und auswerferseitigen Kolbens des Doppelkolbenwerkzeuges wurde die Lage und Größe der Kavität derart verändert, dass der Angusspunkt in einem Experiment in die Mitte und anschließend an das düsenseitige Ende des Probekörpers gelegt wurde. Danach wurde durch eine stetige Anpassung des Umschaltpunktes das Volumen der eingespritzten Formmassen so reguliert, dass verschiedene Stadien der Formfüllung simuliert und somit das Verhalten des Materials nachgestellt werden konnte. Bei den Untersuchungen konnten Unterschiede im Formfüllverhalten festgestellt werden. Diese werden im Folgenden erläutert.

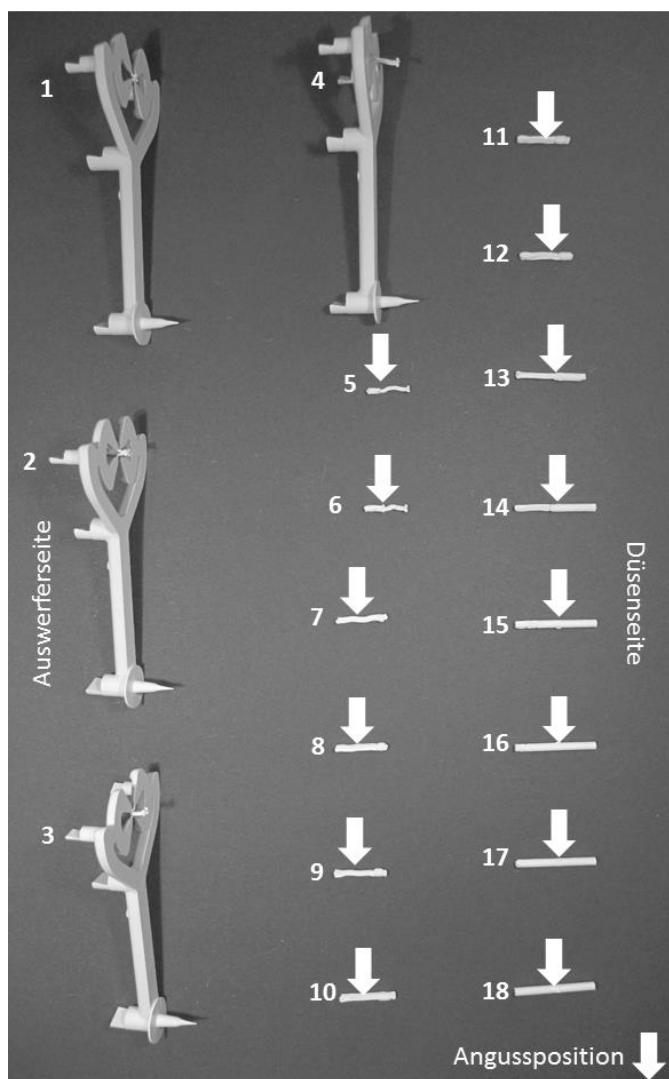


**Abbildung 5.15: Füllstudie
Doppelkolbenwerkzeug mit
Angussposition in der Mitte des
Bauteils; Feedstock ZrO_2 ; links:
Darstellung der allmählichen Füllung
der Kavität (Zustände 1 bis 18),
rechts: Strangbildung entsprechend
dem Zustand 6**

Fließt das Feedstockmaterial in der Mitte der Kavität in das Werkzeug ein (Abbildung 5.15), so ist ein Vorseilen der Formmassen hin zum düsenseitigen Ende der Kavität erkennbar. Dabei kommt es zur deutlichen Ausbildung von vier separaten Strängen, die nur in der Mitte der

Kavität einen teilweisen Zusammenfluss zeigen (Abbildung 5.15, rechts). Typischerweise kann einem solchen Verhalten durch die Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit entgegengewirkt und ein einheitlicher Quellfluss erzeugt werden [10]. In den durchgeführten Experimenten war diese trotz einer Anhebung bis auf 80 mm/s jedoch nicht möglich, was im Wesentlichen auf die sehr geringen Querschnitte der Angüsse zurückzuführen ist.

Im Vergleich wird die auswerferseitige Hälfte des Formteils deutlich langsamer ausgeformt, wobei keine individuellen Stränge, sondern stattdessen eine gleichförmige Fließfront durch die Formmasse gebildet wird. Erst nach kompletter Füllung des Formeinsatzes auf der Düsenseite erfolgt die komplette Ausformung der Auswerferseite und das Bauteil wird komplettiert. Erst danach kann somit der Nachdruck auf das Bauteil aufgebracht werden.

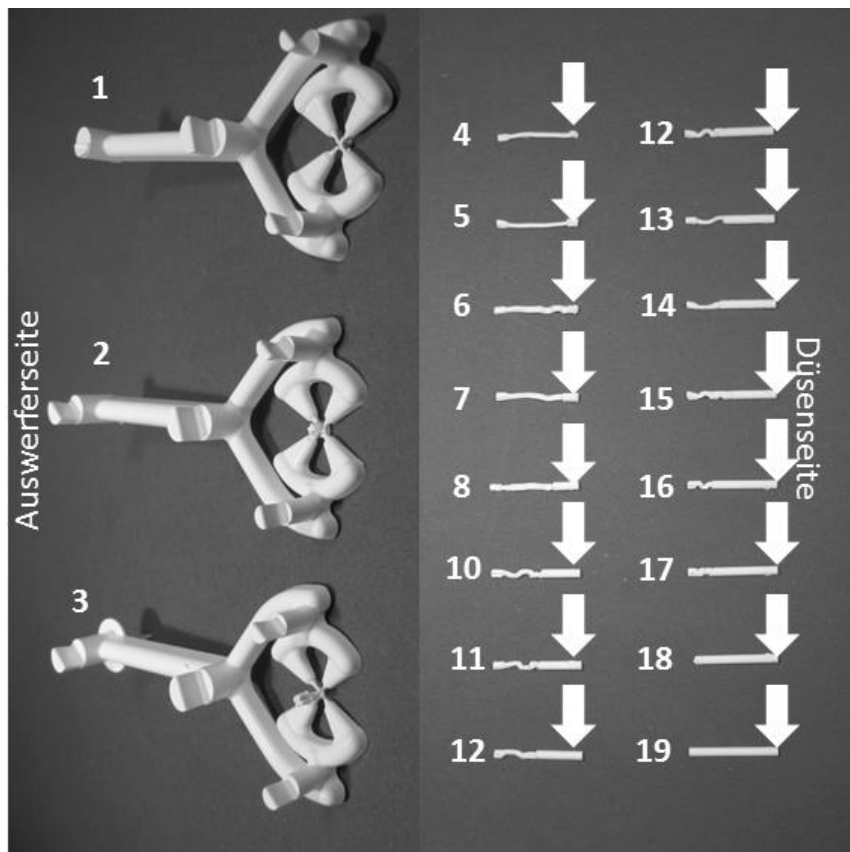


Abbildung 5.16: Füllstudie Doppelkolbenwerkzeug mit Angussposition am düsenseitigen Ende des Bauteils (im Bild mit Pfeil gekennzeichnet); Feedstock ZrO_2

Wird das Bauteil hingegen am düsenseitigen Ende befüllt (Abbildung 5.16), wird das Material sofort zum Ende der Kavität befördert. Anschließend kommt es zur teilweisen Ausformung des Bauteilquerschnitts am auswerferseitigen Kavitätsende. Schließlich bildet sich, ausgehend von den Angusspunkten, eine stabile Fließfront, die fortschreitet bis das gesamte Formeinsatzvolumen ausgefüllt ist.

In beiden Fällen war eine vollständige Befüllung des Bauteils möglich und es konnten keine makroskopischen Beschädigungen, Bindenähte oder anderweitige Defekte festgestellt werden. Das auftretende Fließverhalten lässt sich allerdings anhand genauerer Betrachtung der Angussgeometrie erklären. Der Anguss ist im Bereich direkt vor dem Anschnitt nicht symmetrisch ausgeführt, sondern verengt sich einseitig hin zum eigentlichen Angussquerschnitt. Die Geometrie ist zum besseren Verständnis der Verhältnisse in Abbildung 5.17 dargestellt.

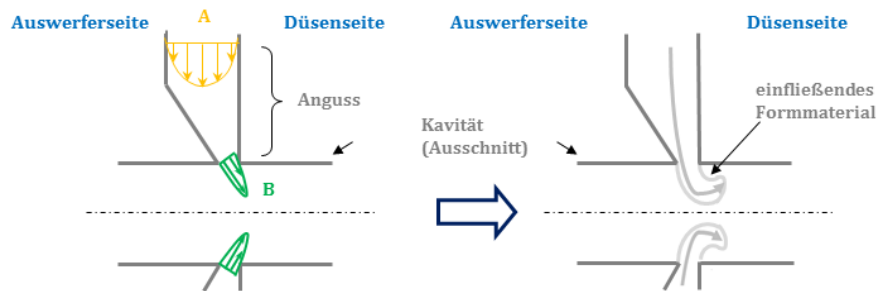


Abbildung 5.17: Geschwindigkeitsprofile (links) und resultierende Formmassenfüllung (rechts) im Querschnitt des Doppelkolbenwerkzeuges

Fließt nun also die Formmasse mit dem typischen Geschwindigkeitsprofil (langsam an den Angusswänden, schnell in der Mitte, Abbildung 5.17 links, A) in den trichterförmigen abschließenden Teil des Angusses, kommt es zur Ausbildung eines ungleichmäßigen Profils (Abbildung 5.17, links, B). In Folge dieser Geschwindigkeitsunterschiede der Partikelbewegung innerhalb der Formmasse kommt es zu einer Verkrümmung der Fließfront und der Ausbildung der vier individuellen Stränge im Fall der mittigen Lage des Angusspunktes. Liegt der Anschnitt hingegen am düsenseitigen Ende kann es nicht zu einer Strangbildung kommen, stattdessen wird das Material sofort in einem Jetting-ähnlichen Verhalten an das Bauteilende beschleunigt.

Die Füllstudien dienten einerseits zum Ermitteln des Fließverhaltens der Formmassen in der Kavität, zum anderen konnte während der Abformungen ein erster Parametersatz erarbeitet werden, der eine gute Bauteilqualität und einen robusten Zyklus erlaubt. Die so gefundenen Einstellungen dienten als Basis für die späteren Variationen der Abformparameter zur Untersuchung der Präzision. Die Größen, die nicht in die Variation während der späteren Versuchsreihen eingebunden waren, sind in Tabelle 5.7 aufgeführt. Um Entmischungseffekte durch hohe Scherraten zu vermeiden [143], wurde für die Einspritzgeschwindigkeit der niedrigste Wert gewählt, der eine vollständige Formfüllung ermöglichte.

Tabelle 5.7: Festgehaltene Spritzgießparameter, ermittelt aus den Füllstudien

Parameter	Wert
Einspritzgeschwindigkeit	15 mm/s
maximaler Einspritzdruck	1000 bar
Umschaltpunkt	5,80 mm

Die dafür benötigten Einspritzdrücke lagen im Bereich von 440 bis 500 bar, so dass zur Druckbegrenzung ein maximaler Einspritzdruck von 1.000 bar in der Maschinensteuerung eingestellt wurde. Schließlich wurde der zur vollständigen Füllung der Kavität nötige Umschaltpunkt als fixer Parameter definiert.

Die Parameter der Nachdruckphase (Nachdruckzeit, Nachdruckhöhe, Rampenzeit) wurden ebenfalls während der Voruntersuchungen bestimmt. Zunächst wurde der Einfluss der Nachdruckhöhe auf das Formteilgewicht analysiert. Dazu wurde die Nachdruckzeit bei 4 Sekunden konstant gehalten, um zu garantieren, dass der Angussbereich komplett ausgekühlt war und somit kein weiterer Nachdruck wirken kann. Dann wurde der Nachdruck von 460 bis 540 bar erhöht und die durchschnittliche Masse aus drei Formteilen bestimmt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.18 aufgetragen.

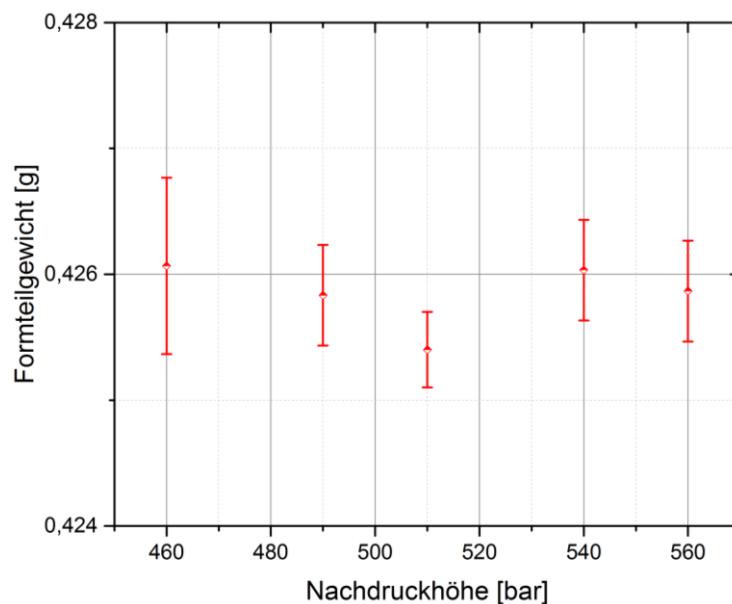


Abbildung 5.18: Bauteilgewichte bei variierendem Nachdruck (Rampenzeit 0,2 s); Mittelwert und Abweichung aus drei Messungen

Die Graphik zeigt jeweils den Mittelwert und die einfache Standardabweichung der Messungen. Die gemessenen Werte schwanken nur in einem sehr engen Wertebereich kleiner als 5 mg und es ist kein kontinuierlicher Einfluss der Nachdruckhöhe erkennbar.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde weiterhin die Masse der zu den Bauteilen gehörigen Angüsse bestimmt (Abbildung 5.19). Auch hier konnte kein signifikanter Einfluss festgestellt werden, die Schwankungen stellen also eine rein statistische Unsicherheit innerhalb der Abformungen dar.

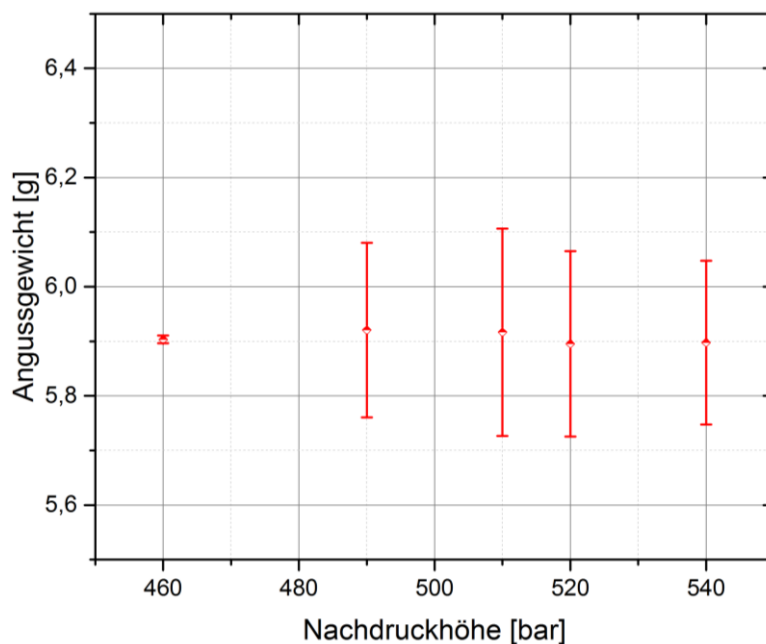


Abbildung 5.19: Angussgewichte bei variierendem Nachdruck (Rampenzeit 0,2 s)

Nachdem sowohl die Variation der Nachdruckhöhe als auch der Nachdruckzeit keinen Einfluss auf die Masse der Formteile gezeigt hatte, wurde die Rampenzeit, welche in allen Versuchen bei 0,2 s konstant gehalten wurde, verändert. Die Rampenzeit repräsentiert die Zeitspanne, in der vom Einspritzdruck auf den Nachdruckwert umgeschaltet wird. Für die Analyse des Einflusses der Rampenzeit wurde ein Nachdruck von 460 bar eingestellt und das Bauteil direkt nach Erreichen des Zielwertes abgekühlt und entnommen. Für die Auswertung der Versuche wurden ebenfalls jeweils von drei Bauteilen die Masse bestimmt und die Ergebnisse aufgetragen (Abbildung 5.20). Es wird deutlich, dass mit ansteigender Rampenzeit die Masse der hergestellten Bauteile linear um etwa 1,5 mg zunimmt. Gegen Ende der Versuchsreihe zeigt sich allerdings keine deutliche Steigerung mehr, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Einfrieren der Angusspunkte im Bereich um 0,14 s erfolgt. Dies bedeutet außerdem, dass schon nach dieser sehr kurzen Zeit kein Nachdruck mehr auf das Bauteil wirken kann.

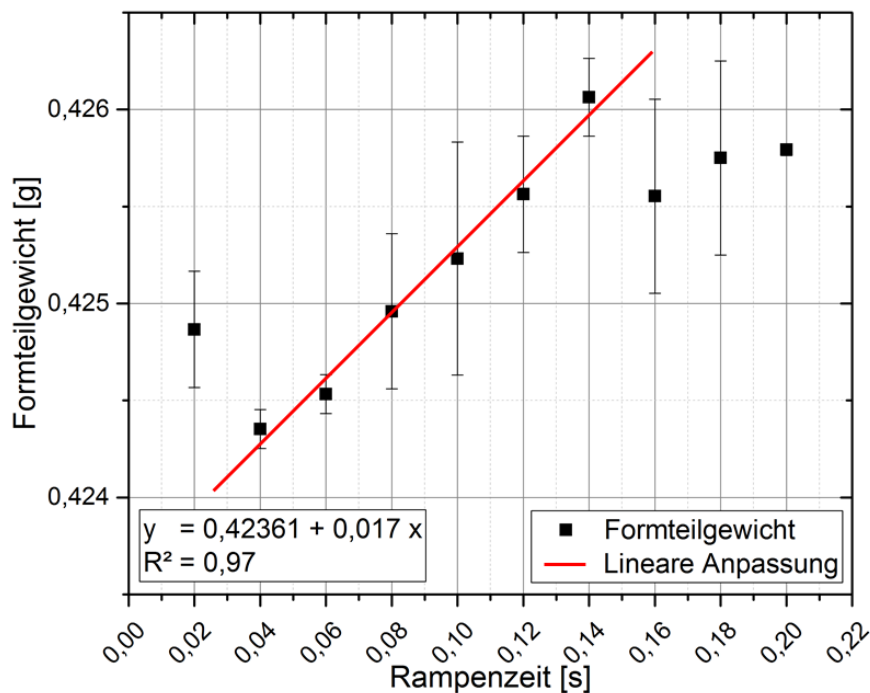


Abbildung 5.20: Bauteilgewichte bei ansteigender Rampenzeit (Nachdruckhöhe 460 bar, Nachdruckzeit 2 s)

Aufgrund dieser zusätzlichen Untersuchungen wurden die Parameter der Nachdruckphase für die Untersuchungen der Präzision festgelegt. Da während der Untersuchungen auch höhere Werkzeugtemperaturen als in den Voruntersuchungen eingesetzt werden sollten, wurde die Rampenzeit auf 0,3 s erhöht, da davon ausgegangen werden konnte, dass die Angusspunkte bei höheren Temperaturen später durch das einfrierende Material verschlossen werden. Die Maschinenparameter der Nachdruckphase sind in Tabelle 5.8 aufgeführt.

Tabelle 5.8: Maschinenparameter der Nachdruckphase

Parameter	Wert
Nachdruckhöhe	460 bar
Rampenzeit	0,3 s
Nachdruckzeit	2 s

Die so ermittelten Parameter bildeten die Grundlage für die Untersuchungen der Präzision. Die Ergebnisse zu den hierzu durchgeführten Versuchsplänen und Einflüssen des Pulverfüllgrades sind in Kapitel 5.3 dargestellt.

5.2.3 Entbindern

Nach der Abformung der Grünlinge wurden alle Bauteile, sowohl keramische als auch metallische, einem zweistufigen Entbinderungsprozess unterzogen (siehe Kapitel 4.6). Während der Lösemittelentbinderung in n-Hexan werden neben dem Paraffinanteil des Binders auch die Dispergatorkomponenten gelöst. Dadurch können miteinander verbundene Poren geschaffen werden, die letztlich eine nachfolgende Pyrolyse der Restbinderanteile ohne Beschädigung des Bauteils ermöglichen. Da eine Variation der Formmassenzusammensetzung nur im Fall der Bauteile aus 17-4PH durchgeführt wurde, wurde der Entbinderungsprozess auch nur in Bezug auf diese Probekörper untersucht. Das Entbinderungsverhalten spritzgegossener Bauteile aus ZrO_2 wurde im Rahmen der Dissertation von Heldele [10] bereits untersucht.

Flüssiges Vorentbindern

In Abbildung 5.21 ist der gelöste Polymeranteil in Abhängigkeit der Entbinderungsdauer für verschiedene Pulverfüllgrade von 17-4PH-Tribologiescheiben dargestellt. Der ursprüngliche Anteil des Wachses im Binder schwankt aufgrund der großen Unterschiede im Feststoffgehalt zwischen 43 und 48,5 Vol %. Der Dispergatoranteil der verwendeten Formmassen betrug in allen Fällen 2,2 mg/m² Stearinsäure.

Bei der Auftragung des gelösten Binderanteils gegenüber der Entbinderungsdauer wird deutlich, dass bereits nach nur 30 Minuten Auslagerungsdauer über 50 % der löslichen Binderkomponenten aus dem Bauteil gelöst wurden. Diese schnelle Löslichkeit setzt sich innerhalb der ersten Stunde des Entbinderungsschritts fort, danach verlangsamt sich der Prozess etwas. Nach sechs Stunden ist in allen Fällen bereits mehr als 90 % der Hauptbinderkomponente durch das Lösemittel entfernt worden. Danach kommt es nur noch zu einer stark verlangsamen Abnahme und der relative Massenverlust nimmt einen nahezu konstanten Wert von ca. 95 % an. Der im Bauteil enthaltene Feststoffgehalt hat dabei nur einen sehr geringen Einfluss auf die in einem definierten Zeitraum lösliche Paraffinmenge. Die größten Unterschiede zeigen sich bei den kurzen Auslagerungsdauern von 30 und 60 Minuten. Dort weisen die hochgefüllten Bauteile mit 67 Vol % bzw. 69 Vol % 17-4PH um 5 bis 10 % niedrigere Werte an herausgelösten Polymerkomponenten auf. Aber schon nach 120 Minuten ist nahezu kein Unterschied zwischen Bauteilen mit verschieden hohem Feststoffgehalt mehr erkennbar.

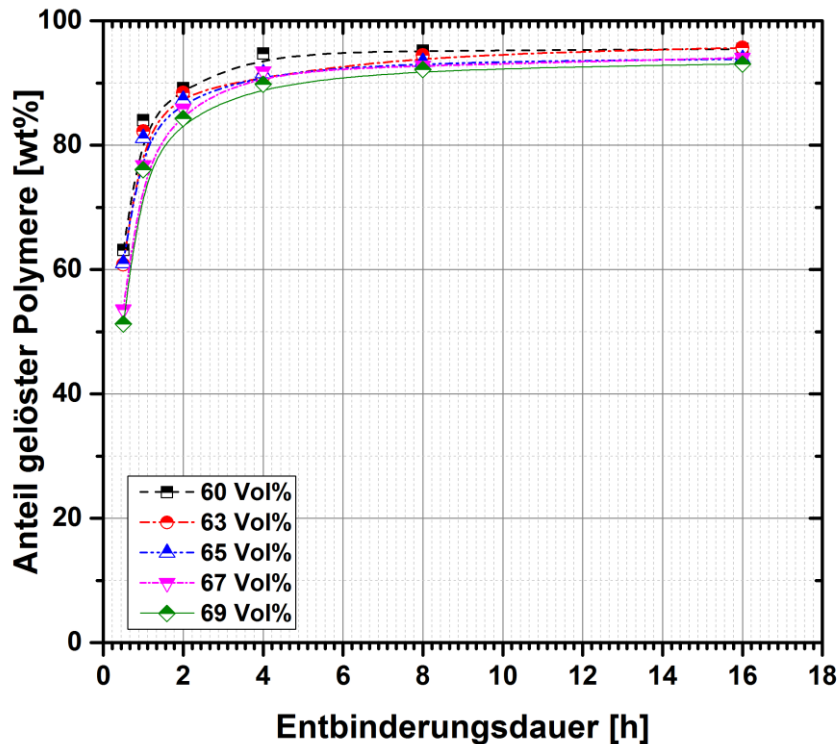


Abbildung 5.21: Anteil der in n-Hexan gelösten Wachs- und Dispergator Komponenten in Abhängigkeit der Entbinderungsdauer; Temperatur des Lösemittel = 50 °C

Aufgrund der identischen Geometrien lassen sich diese Ergebnisse sehr gut mit vorherigen Arbeiten zur Formmassenentwicklung am IAM-WK vergleichen [10]. Dabei lässt sich feststellen, dass sich metallische Formmassen deutlich schneller entbindern als keramische Formmassen. Weiterhin kann ein deutlich größerer Anteil des löslichen Binderanteils entfernt werden, eine Entfernung von mehr als 80 % wurde im Rahmen der Arbeiten mit ZrO_2 -Feedstocks nicht erreicht[10]. Dies ist auf die größeren Partikel und damit einhergehend größere Hohlräume zurückzuführen. Somit ist die Angriffsfläche für das Lösemittel größer und der Austausch der Medien an der reaktiven Oberfläche besser gegeben.

Thermisches Entbindern

Wie bereits erwähnt, schließt sich an die erste Stufe des Entbinderungsprozesses die Pyrolyse der verbliebenen Binderkomponenten an. Durch das im vorherigen Schritt geschaffene Porennetzwerk können sich dabei entwickelnde, gasförmige Zersetzungsprodukte entweichen und es bleibt eine lose zusammengehaltene Pulverkonstruktion in der gewünschten Geometrie zurück. Dabei muss laut [6] ein minimaler Anteil von 30 % des ursprünglichen Bindersystems im Lösemittelschritt entfernt werden, um eine Zerstörung des Bauteils während der thermischen Entbinderung zu vermeiden. Da in allen Experimenten der Polyethylenanteil im Binder auf

50 Vol % festgesetzt wurde und da aufgrund der geringen Oberfläche der 17-4PH-Pulvers der volumetrische Dispergatoranteil im Vergleich zu keramischen Massen eher gering ausfällt, konnte dieser Wert durch den flüssigen Vorentbinderungsschritt bei 50 °C stets erreicht werden. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt werden konnte, werden bei niedrigeren Füllgraden schon nach 30 Minuten mehr als 60 % des Wachsanteils entfernt. Dies entspricht in etwa den geforderten 30 % des gesamten Binderanteils. Bei höheren Füllgraden wird dieser Wert ebenfalls schon kurz nach 30 Minuten Auslagerungszeit bei 50 °C erreicht.

Ein Grund für den Einsatz der Polyethylenglykolalkylether als Dispergator, war eine während der Arbeiten des SFB 499 entwickelte These, die eine Stabilisierung der Bauteilgeometrie während des thermischen Entbinderungsschrittes aufgrund der sich ausbildenden Mizellen postuliert [10]. Durch die sich ausbildenden Tröpfchen wird eine Erhöhung der Viskosität erreicht, die erst durch das Einbringen einer Vorscherung überwunden werden kann und somit ein Potential derartiger Compounds für eine rein thermische Entbinderung bietet. Um die Übertragbarkeit dieser Wirkungsweise auf Bauteile aus 17-4PH zu untersuchen, wurden zunächst Probekörper (Mikro-Biegeprobe) aus Zirkoniumdioxid gefertigt und das Deformationsverhalten während der thermischen Entbinderung aufgezeichnet (Abbildung 5.22).

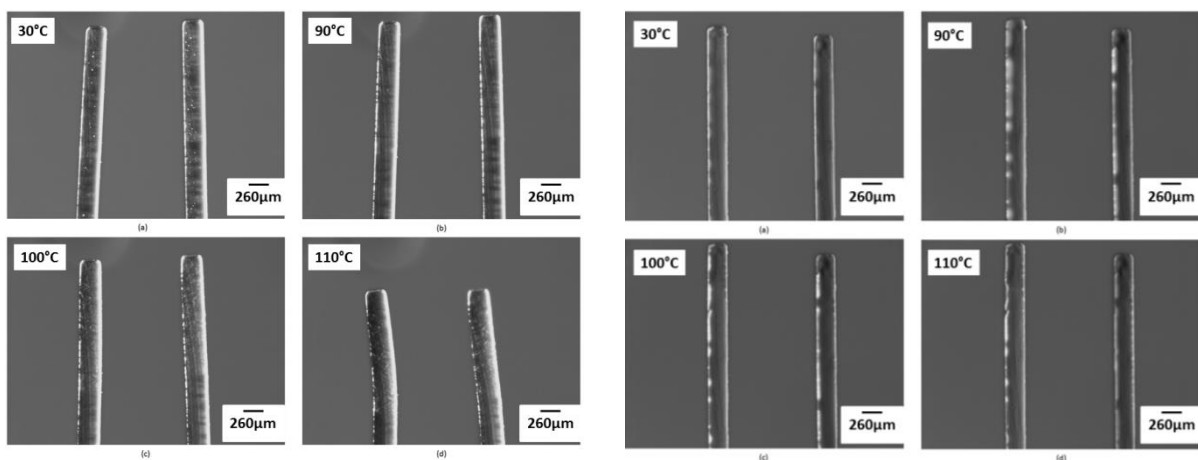


Abbildung 5.22: Verformung von µ-Biegeproben aus Zirkoniumdioxid bei rein thermischer Entbinderung in Abhängigkeit des Dispergatortyps: Stearinsäure (links) und Brij72 (rechts)

An den Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass im Falle der Stearinsäure die anfangs nicht verbogenen Bauteile mit ansteigender Temperatur infolge ihres Eigengewichtes im Temperaturbereich von 100 bis 110 °C deformieren. Im Gegensatz hierzu ist an den Proben, die aus einem Feedstock mit Brij 72 als Dispergator hergestellt wurden, keine derartige Verbiegung zu beobachten. Somit konnte auch mit einer deutlich fragileren Probe als die im

Ursprungsexperiment eingesetzte Tribologiescheibe [10] die Wirksamkeit der thermomechanischen Stabilisierung im Falle von keramischen Formmassen bestätigt werden.

Anschließend wurden metallische Proben derselben Geometrie analysiert. Die dazugehörigen Kameraaufnahmen sind in Abbildung 5.23 dargestellt.

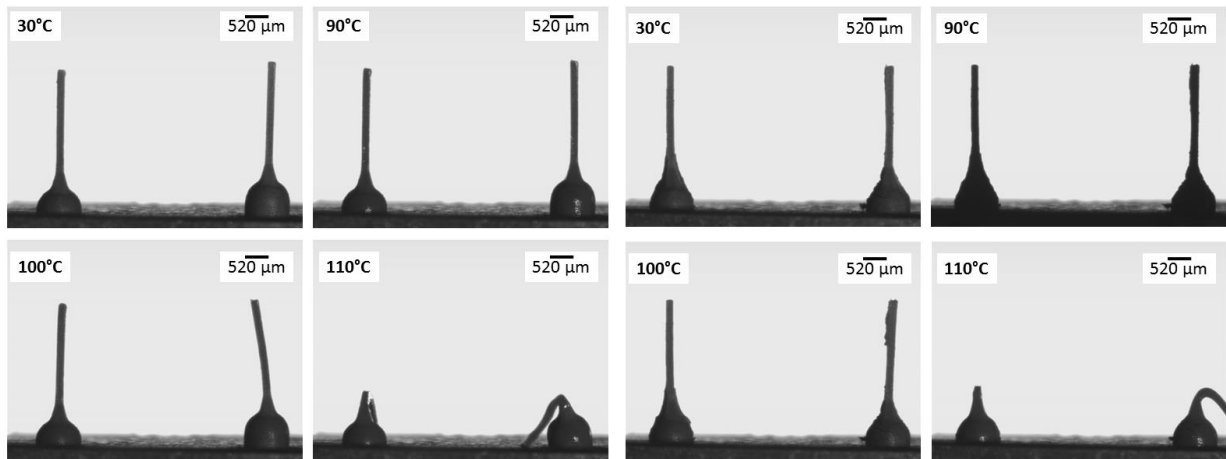


Abbildung 5.23: Verformung von µ-Biegeproben aus 17-4PH bei rein thermischer Entbinderung in Abhängigkeit des Dispergatortyps: Stearinsäure (links) und Brij72 (rechts)

Die metallischen Biegeproben weisen ein deutlich unterschiedliches Verhalten zu den keramischen Probekörpern auf. Im Temperaturbereich von 30 °C bis 100 °C sind wenig bis keine Deformationen erkennbar. In den bei 110 °C aufgenommenen Bildern sind jedoch alle Biegeproben aus 17-4PH, unabhängig vom Dispergator typ, bereits vollkommen kollabiert. Der positive Effekt, der an den keramischen Bauteilen mit PEGAE-Anteil beobachtet werden konnte, ist demnach nicht auf Formmassen mit metallischem Füllstoff übertragbar.

Der Grund für dieses differente Verhalten kann durch die Wirkungsweise der Brij-Dispergatoren und deren thermomechanischem Verhalten erklärt werden. In Zirkoniumdioxid-Formmassen kann es, wie bereits erwähnt, aufgrund der verschiedenen Löslichkeit der Polyethylenglykolalkylether in Paraffinwachs und Polyethylen zur Ausbildung von Mizellen kommen. Aufgrund der dadurch fehlenden Bindung der Pulverpartikel an die Bindermatrix erhöht sich die Viskosität des Feedstocks und es erfolgt eine Stabilisierung während der thermischen Entbinderung. Im Falle des 17-4PH-Compounds wirken verschiedene Faktoren dieser Stabilisierung entgegen. Zum einen ist der absolute Dispergatorgehalt aufgrund der um den Faktor 15 niedrigeren spezifischen Pulveroberfläche deutlich geringer, zum anderen steht aufgrund der höheren Raumerfüllung der Formmassen weniger Volumen zur Bildung der Mizellen zur Verfügung. Letztlich ist die gesamte Stabilität der Grünlinge durch die Kombination

aus den zuvor genannten Punkten und dem daraus folgenden geringem Backbone-Polymergehalt etwas geringer als im Falle keramischer Proben. Die Auswirkungen all dieser Effekte lassen sich schon an den scherratenabhängigen Viskositätsmessungen beschreiben. In [10] wird beschrieben, dass eine Bestimmung der Viskosität von PEGAE-haltigen Formmassen mittels eines Hochdruckkapillarrheometers nicht möglich war. Zurückgeführt wird dies auf die fehlende Vorschermung des Materials und die damit aufrechterhaltene Stabilisierung durch Mizellen und sich verschlaufende Moleküle. Aufgrund der in Kapitel 5.1.3 dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse kann schlussgefolgert werden, dass die Auswirkungen der Dispergatoren vom Brij-Typ bei Feedstocks mit gröberen, globularen Pulvern, hier 17-4PH, weit weniger ausgeprägt sind. Scherratenabhängige Messungen am Hochdruckkapillarrheometer waren hier über den gesamten Dispergatorgehaltbereich mit beiden eingesetzten Polyethylenglykolalkylethern möglich.

Um nun ein effizientes Pyrolyseprogramm entwickeln zu können, wurden zunächst die einzelnen Binderkomponenten einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen, um die Zersetzungsprozesse zu analysieren. In Abbildung 5.24 ist der relative Masseverlust über den Temperaturverlauf der Messung aufgetragen.

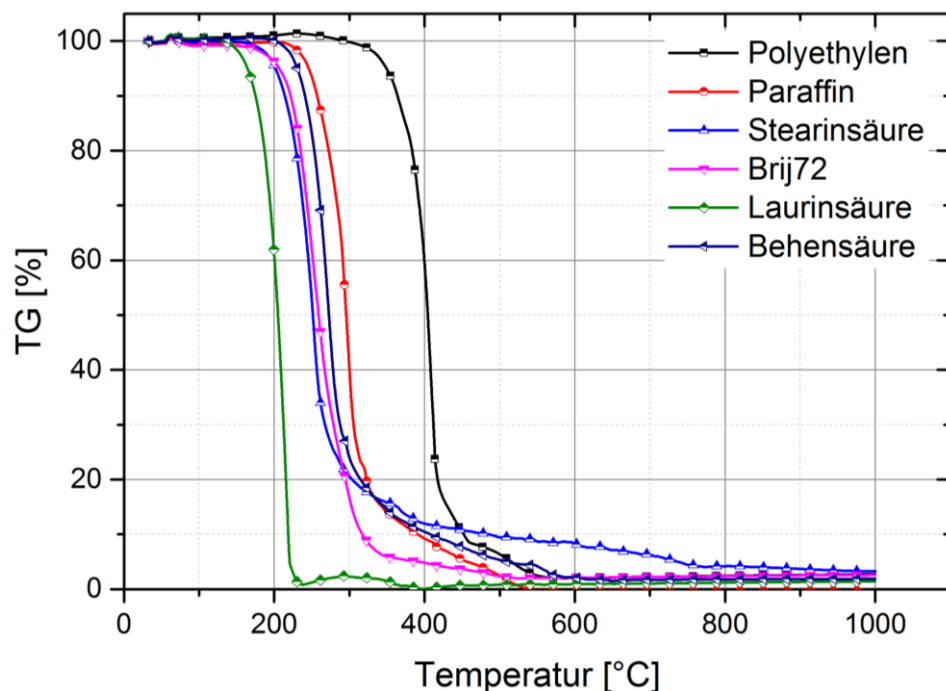


**Abbildung 5.24: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messung der Binderkomponenten;
Heizrate 10 K/min in synthetischer Luft**

Daraus ist ersichtlich, dass bei einer Auslagerungstemperatur von 550 °C alle eingesetzten organischen Stoffe zu mehr als 90 % pyrolysiert sind und somit die Bauteile als nahezu vollständig entbindert angesehen werden können.

5.2.4 Sintern

Im Anschluss an den zweiten, thermischen Entbinderungsschritt erfolgte das Sintern der Braunlinge. Um die Qualität der Bauteile im gesinterten Zustand zu bewerten, wurde zum einen die Sinterdichte bestimmt und alle Bauteile weiterhin einer optischen Kontrolle unterzogen. Während des Prozesses wurde der eigentliche Sinterschritt nicht variiert, so dass neben der Formmassenzusammensetzung nur die unterschiedliche Auslagerungsdauer im Lösemittel und die Variation der Heizrate im thermischen Entbinderungsschritt das eigentliche Sinterergebnis beeinflussen. Im Folgenden sind in drei Diagrammen (Abbildung 5.25, Abbildung 5.27 und Abbildung 5.28) jeweils die relativen Sinterdichten bezogen auf die theoretische Dichte des 17-4PH gegen die Heizrate während der thermischen Entbinderung aufgetragen. Jedes der Diagramme stellt dabei die Werte von Proben verschiedener Füllgrade mit und ohne Dispergator dar, die der gleichen Lösemittelentbinderungsdauer (30, 60, 120 Minuten) bei 50 °C Lösemitteltemperatur unterzogen wurden. Dabei ist anzumerken, dass bei einer Pulverbeladung von 69 Vol % und ohne Dispergatoranteil im Bindersystem keine Bauteile gefertigt werden konnten, weshalb für diese Zusammensetzung keine Werte in den Diagrammen aufgeführt sind.

Unabhängig von der Dauer der Vorentbinderung wird deutlich, dass jeweils der Feedstock ohne Dispergator schlechtere Dichtewerte nach dem Sinterprozess liefert als die korrespondierende Formmasse mit Additiv. Dieser Effekt ist bei kürzerer Auslagerungszeit und schnellerer Heizrate deutlicher ausgeprägt. Betrachtet man die Sinterdichten der Proben, die 30 Minuten im Lösemittel ausgelagert wurden, so ist offensichtlich, dass die erreichbare Sinterdichte mit zunehmendem Feststoffgehalt kontinuierlich ansteigt. Während mit einem Füllgrad von 60 Vol % nur eine relative Sinterdichte von ca. 97,5 % gemessen werden konnte, sind mit 69 Vol % schon nahezu 100 % möglich (beispielhaft für eine Heizrate von 1,5 K/min). Die Sinterdichten der Proben mit Heizraten von 1,5 bzw. 3 K/min sind vergleichbar, bei einer Heizrate von 6 K/min werden bei höheren Füllgraden eher niedrigere Dichten erreicht.

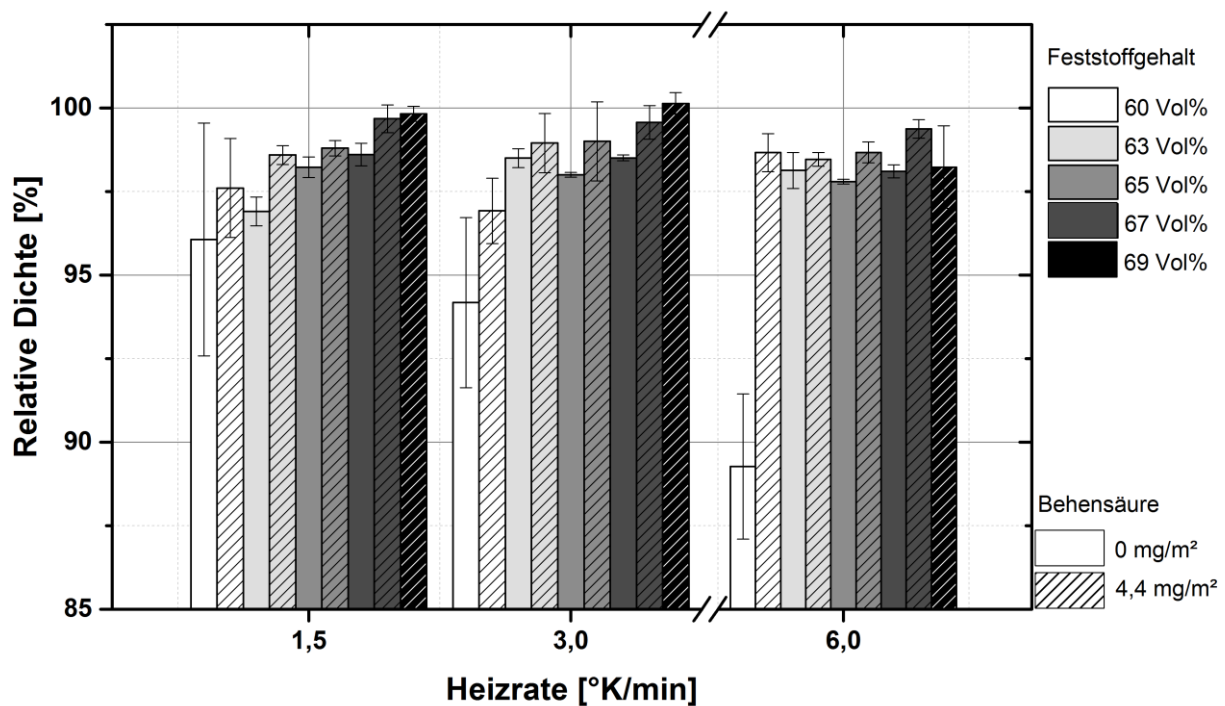


Abbildung 5.25: Relative Sinterdichten bei verschiedenen Heizraten von 30 Minuten vorentbinderten 17-4PH-Scheiben; mit (schraffiert) und ohne (ohne Schraffur), Sintertemperatur 1.310 °C

Besonders auffällig ist das Verhalten der Formmasse mit 60 Vol % Feststoffgehalt und ohne zugesetzten Dispergator. Die Dichte dieses Feedstocks zeigt bei allen Heizraten die schlechtesten Werte, größten Standardabweichungen und eine ausgeprägte Reaktion auf die Steigerung der Heizrate. Dies kann auf die geringere ausgelöste Bindermasse während der flüssigen Vorentbinderung zurückgeführt werden. Wenn auch, wie bereits im Abschnitt zur Lösemittelentbinderung erwähnt, nach 30 Minuten in etwa 30 % des löslichen Anteils entfernt wurde, so ist doch noch eine nicht zu vernachlässigende Masse im Grünling vorhanden.



Abbildung 5.26: Gesinterte Triboscheiben; Blasenbildung im Sinterschritt bei geringer Vorentbinderungsdauer (30 min, links) und defektfreies Bauteil nach langer Vorentbinderungsdauer (1 h, rechts); 65 Vol % 17-4PH; Heizrate 6 K/min

Die Zersetzungsprodukte können bei einem schnellen Aufheizen nicht schnell genug abtransportiert werden und sorgen somit für geringe Dichten aufgrund sich bildender Blasen im Endbauteil [144–146]. Schon bei Verlängerung der Vorentbinderungsdauer auf 60 Minuten fallen die Dichteunterschiede zwischen den einzelnen Chargen geringer aus (Abbildung 5.26).

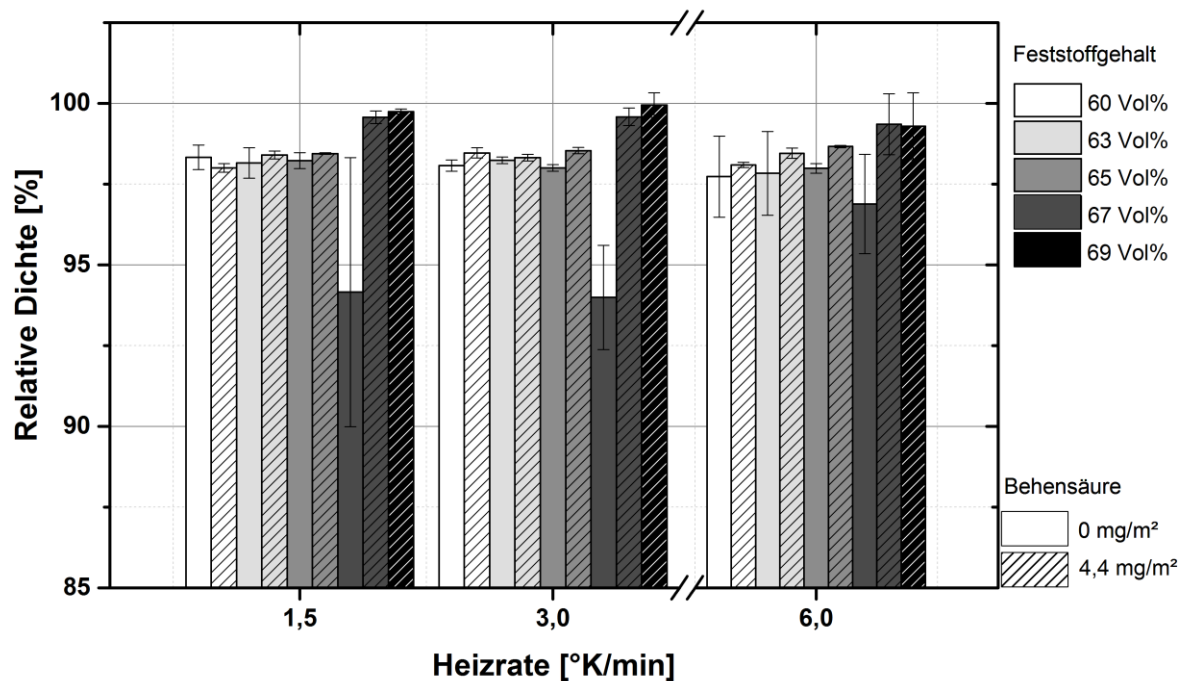


Abbildung 5.27: Relative Sinterdichten bei verschiedenen Heizraten von 60 Minuten vorentbinderter 17-4PH-Scheiben; mit (schraffiert) und ohne (ohne Schraffur) Dispergator, Sintertemperatur 1.310 °C

Lediglich die Scheiben mit einem Feststoffgehalt von 67 Vol % ohne Dispergator zeigen deutlich abfallende Werte im Bereich von 94 % bis 96 % relative Dichte. Dies ist auf die schlechtere Verarbeitbarkeit während des Abformprozesses zurückzuführen. Die hohe Viskosität dieser Formmassen führt zu inkonsistentem Aufdosieren und schlechterer Formfüllung. Es kann bereits im Spritzling zu Inhomogenitäten und Fehlstellen kommen, die schließlich in einer schlechteren Sinterdichte resultieren. Alle anderen Zusammensetzungen liegen im Bereich zwischen 97,5 % und 99,8 % relativer Dichte und sind somit allesamt als sehr gut zu bezeichnen. Auch nach einer Stunde flüssiger Vorentbinderung bleibt der Vorteil einer langsamer durchgeführten thermischen Entbinderung sichtbar, wie sich an den höheren erreichbaren Dichten im Falle der am höchsten gefüllten Formmassen zeigt. Hier werden mit 1,5 bzw. 3 K/min noch durchschnittlich um etwa 0,6 % höhere Dichten erzielt. Bei Füllgraden unter 67 Vol % ist allerdings kein signifikanter Effekt der Heizrate im zweiten Entbinderungsschritt mehr erkennbar. Nach zwei Stunden Auslagerungsdauer in n-Hexan und anschließender thermischer Prozessführung lassen sich nur

noch geringe Unterschiede erkennen, die auf den thermischen Entbinderungs- und Sinterschritt zurückzuführen sind. Abbildung 5.28 zeigt die gemessenen Dichtewerte verschiedener Proben, die vor der Wärmebehandlung 240 Minuten im Lösemittel vorentbindert wurden.

Es ist zu erkennen, dass sich alle Sinterdichten der Bauteile in einem engen Bereich zwischen 97,5 % und 99,8 % relativer Dichte bewegen, wobei nur mit Pulverfüllgraden von 67 Vol % und höher mehr als 99 % erreicht werden. Einzig die Formmasse mit 67 Vol % ohne Dispergator zeigt wiederum geringere Dichten im Bereich kleiner als 97 %, die Ursachen wurden bereits im Zusammenhang mit Abbildung 5.27 diskutiert.

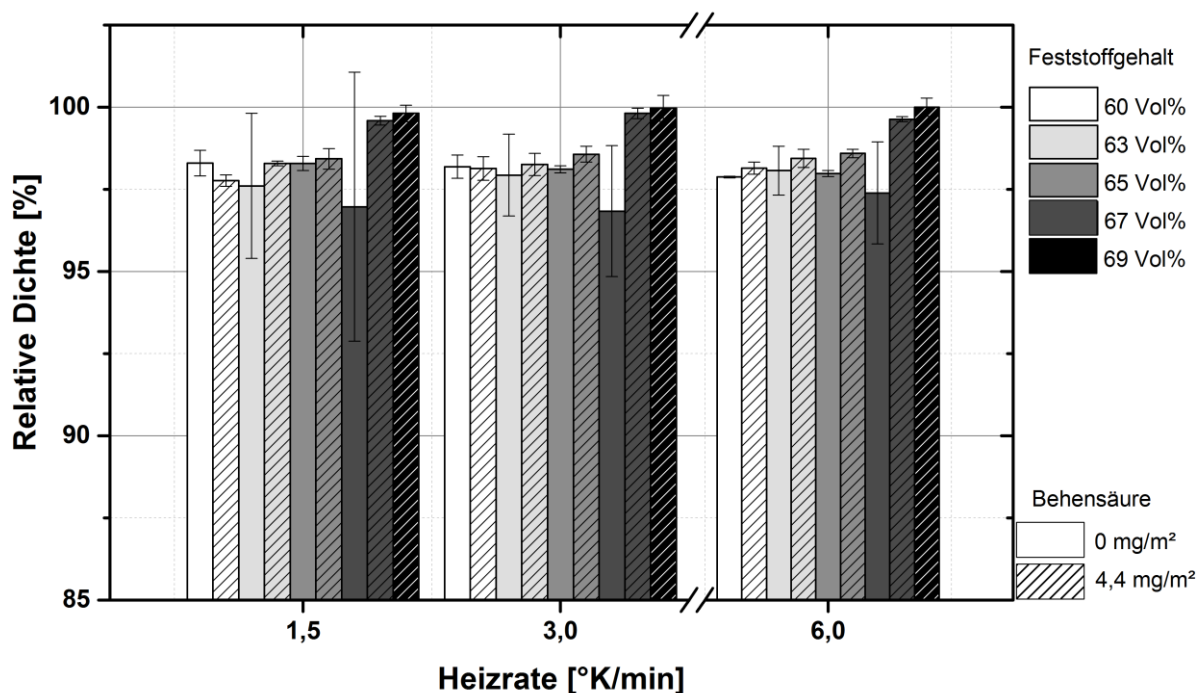


Abbildung 5.28: Relative Sinterdichten bei verschiedenen Heizraten von 120 Minuten vorentbinderten 17-4PH-Scheiben; mit (schraffiert) und ohne (ohne Schraffur), Sinter Temperatur 1.310 °C;

Es lässt sich festhalten, dass ab einer Vorentbinderungsdauer von 60 Minuten und Füllgraden kleiner oder gleich 65 Vol % kein signifikanter Einfluss des Dispergators erkennbar ist. Dieser wirkt sich erst bei höheren Feststoffgehalten positiv aus und führt im Falle von 69 Vol % sogar zur erfolgreichen Prozessierbarkeit der Bauteile.

In einigen Fällen zeigen sich die Dichteunterschiede bereits deutlich an der Bauteilqualität. Exemplarisch sind in Abbildung 5.29 gesinterte Tribologiescheiben dargestellt, deren Entbinderungsverlauf und Feedstockzusammensetzung sich signifikant auf die äußere Gestalt der Probe ausgewirkt hat.

Es ist erkennbar, dass eine kurze Vorentbinderung in Verbindung mit schneller Heizrate bei Bauteilen aus Formmassen ohne Dispergator zu einer deutlichen Blasenbildung führt, die allerdings bei höher gefüllten Formmassen weniger stark ausgeprägt ist. Weiterhin wird deutlich, dass die durchgeführten Modifikationen des Feedstocks, insbesondere die Zugabe des Dispergators zu einer deutlichen Steigerung der Bauteilqualität führt. Selbst bei ungünstiger Kombination der Material- und Prozessparameter (kurze Vorentbinderungsdauer, schnelle Heizrate, niedriger Feststoffgehalt) kann die Blasenbildung weitgehend vermieden werden.

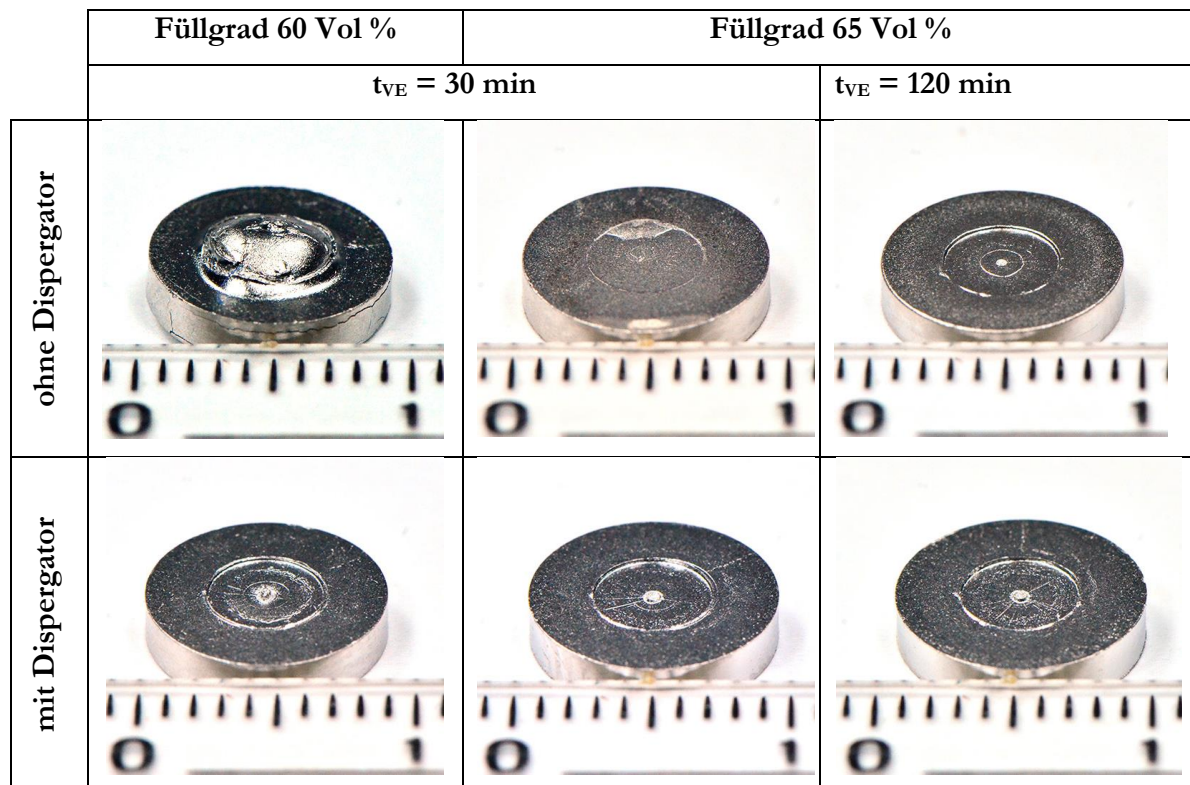


Abbildung 5.29: Gesinterte Triboscheiben; Schwankungen in der Bauteilqualität aufgrund unterschiedlicher Behandlung und Ausgangszusammensetzung; Heizrate 6 K/min; t_{VE} = Vorentbinderungsdauer in n-Hexan

Zusammenfassend lassen sich aus den ermittelten Sinterdichten und der optischen Qualitätskontrolle der Bauteile einige prägnante Einflussfaktoren definieren. So sind die mit deutlichem Abstand schlechtesten Bauteile diejenigen mit niedrigem Füllgrad und kurzer Vorentbinderungsdauer. Aufgrund der kurzen Auslagerungsdauer und des höheren Wachsehaltes können nicht genügend Kanäle und Porositäten erzeugt werden und es kommt während der thermischen Entbinderung zur Blasenbildung (Abbildung 5.29, links). Schon längere Verweildauern in n-Hexan oder erhöhte Pulvergehalte führen zu einer deutlichen Verbesserung in der Bauteilqualität.

Positive Auswirkungen in Bezug auf Sinterdichte sowie Defekthäufigkeit hat weiterhin eine möglichst schonende Prozessführung. In der Mehrzahl der Fälle waren diejenigen Proben, die einer längeren Auslagerung im Lösemittel in Verbindung mit einer langsamen Heizrate während der Pyrolyse des Restbinders ausgesetzt waren, zum Abschluss der Prozesskette diejenigen mit den besseren Bauteileigenschaften in Bezug auf Dichte und Fehlerhäufigkeit.

Schließlich zeigte sich ebenfalls der positive Effekt der zugesetzten Additive. In jeder untersuchten Konstellation aus Vorentbinderdauer, Heizrate und Feststoffanteil waren stets diejenigen Proben, die aus einer Formmasse mit Dispergator hergestellt wurden, die Bauteile mit geringerer Fehleranfälligkeit sowie höherer erreichbarer Sinterdichte. So ist es möglich, durch den Zusatz geringer Mengen oberflächenaktiver Substanzen von nur 2,2 mg/m², je nach Feedstockzusammensetzung, eine Reduktion der Nachbehandlungsdauer um 50 % zu erreichen, ohne eine Verschlechterung der produzierten Sinterlinge in Kauf nehmen zu müssen.

Während des Sinterprozesses kommt es aufgrund der Volumenkompensation bzw. Verdichtung zu einer Verringerung des Bauteilvolumens und damit der geometrischen Abmessungen. Diese Sinterschwindung lässt sich gemäß Gl. 15 [6] rechnerisch aus den Ausgangsdaten der Feedstocks berechnen.

$$\rho_s = \frac{\rho_g}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (\text{Gl.15})$$

ρ_s	Sinterdichte [g/cm ³]
ρ_g	Grünlingsdichte [g/cm ³]
ΔL	Längenänderung [cm]
L_0	Ausgangslänge [cm]

Tabelle 5.9 zeigt einen Vergleich der rechnerisch aufgrund der jeweiligen Pulverbeladung ermittelten linearen Schwindung mit den tatsächlich an Tribologiescheiben bestimmten Werten.

Bis zu einem Füllgrad von 65 Vol % ist die ermittelte Schwindung in der Regel geringer als rechnerisch durch obenstehende Formel bestimmt. Dies ist auf eine leichte Pulveranreicherung im Verlauf des gesamten Prozesses, beginnend von Binderverlusten beim Befüllen der Knetkammer und der Messung am Rheometer sowie Entmischungen beim eigentlichen Spritzgießprozess (z.B. durch Wachsanreicherung an der Bauteiloberfläche) erklärbar.

Bei höhergefüllten Formmassen kehrt sich der Trend um und die berechneten Schwindungswerte werden in der Realität übertroffen. Dies ist durch die erschwerte Bindung der Pulverpartikel in

das geringer werdende Bindervolumen erklärbar. Ein minimaler Pulververlust im Vergleich zum rechnerisch bestimmten Anteil sorgt somit für die leicht höhere Schwindung.

Tabelle 5.9: Vergleich des rechnerischen und tatsächlichen linearen Sinterschwundes von Bauteilen aus 17-4PH

	Füllstoffgehalt [Vol %]				
	60	63	65	67	69
Rechnerischer linearer Sinterschwund [%]	15,65	14,27	13,38	12,50	11,63
Tatsächlicher linearer Sinterschwund [%]	14,73	13,23	13,10	12,66	12,51
Differenz [%]	-0,92	-1,04	-0,28	0,16	0,88
Mittlere relative Sinterdichte [%]	97,77	98,29	98,43	99,59	99,82

Die signifikante Verbesserung durch den erhöhten Pulveranteil lässt sich gut durch die Bestimmung der Aufmassfaktoren und den Vergleich mit kommerziellen Formmassen (siehe Tabelle 3.3) aufzeigen. Durch die Steigerung des Feststoffgehaltes lässt sich der für die Konstruktion und spätere Schwindung wichtige Aufmassfaktor deutlich verringern, wie aus der Tabelle 5.10 zu entnehmen ist. Schon bei einem Gehalt von 63 Vol % werden die Werte der industriell angebotenen Materialien unterboten, die ebenfalls verarbeiteten Gehalte bis 69 Vol % erreichen nochmals niedrigere Werte.

Tabelle 5.10: Aufmassfaktor in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes für 17-4PH

Feststoffgehalt [Vol %]	60	63	65	67	69
Aufmassfaktor	1,1727	1,1525	1,1507	1,1450	1,1430

Dabei ist es wichtig zu beachten, dass für die in dieser Arbeit entwickelten Feedstocks deutlich feinere Pulvertypen zum Einsatz kamen als diejenigen, die in der industriellen Formmassenherstellung Anwendung finden. Durch die gezielte Beeinflussung der Bindereigenschaften konnte also nicht nur die dadurch bedingte Erhöhung der Feedstockviskosität ausgeglichen werden, sondern auch eine der wichtigsten Fehlerquellen, nämlich die Schwindung des Bauteils im Sinterschritt, erheblich minimiert werden.

5.3 Präzision von pulverspritzgegossenen Bauteilen

Wie bereits im Abschnitt 3 erwähnt, besteht eine große Herausforderung der aktuellen Entwicklung des Pulverspritzgießens in der erreichbaren Abformgenauigkeit und Präzision der Bauteile im Fertigungsprozess. Im folgenden Kapitel werden die Untersuchungen, die mit dem eigens für diese Arbeit entwickelten Doppelkolbenwerkzeug durchgeführt wurden, erläutert und die möglichen Verbesserungen der Bauteilgenauigkeiten durch Variation der Prozessparameter und Materialoptimierungen aufgezeigt.

5.3.1 Einfluss der Spritzgießparameter am Beispiel keramischer Formmassen

Um die Einflüsse der Einstellungen an der Spritzgießmaschine während der Abformungen zu untersuchen, wurde unter Zuhilfenahme der statistischen Versuchsplanung ein Parametersatz mit drei zu variierenden Parametertypen und jeweils zwei Stufengrößen erstellt. Als zu analysierende Stellgrößen wurden identifiziert:

- Werkzeugtemperatur: beeinflusst in allen Phasen des Spritzgießprozesses (Einspritzen, Kompression, Nachdruckphase) [147], mit Auswirkungen auf Oberflächenbeschaffenheit, Entmischungserscheinungen, Formteilgewicht und Präzision [148]; isotherme Abformungen mit gleicher Temperatur auf der Düsen- und Auswerferseite.
- Angussposition: durch die Auslegung des Werkzeuges variierbar und Effekt der Fließlänge direkt zu untersuchen; Auswirkungen auf das Formfüllverhalten und als Konsequenz die Bauteilqualität.
- Druckbeaufschlagung durch Kolben: Während und nach der Nachdruckphase möglich; zusätzliche Kompression soll weitere Stabilisierung der Abmessungen ermöglichen.

Somit ergab sich ein Versuchsplan mit acht Versuchen zur Identifikation der Parametereinflüsse. Die durchgeführten Experimente und die dazugehörigen Parameterstufen sind in Tabelle 5.11 aufgeführt. Für diese Untersuchungen kam ein Zirkoniumdioxid-Feedstock zum Einsatz. Die Eigenschaften dieses Materials waren zum Zeitpunkt der Experimentdurchführung bereits detailliert untersucht, so dass ein zusätzlicher Einfluss durch Schwankungen in der Formmassenqualität ausgeschlossen werden konnte. Spätere Untersuchungen wurden mit den in dieser Arbeit entwickelten 17-4PH-Feedstocks durchgeführt (vgl. Kap. 5.3.2). Die Werte des Kolbendrucks wurden aus den Vorversuchen ermittelt und entsprechen im Falle des niedrigeren Wertes einer stehenden Werkzeugwand (keine Kompression der Formmasse). Der höhere Wert führte in den Vorversuchen zu einer 1 %-igen Verkürzung des abgeformten Bauteils und entspricht somit einer zusätzlichen Krafteinwirkung durch die Kolben.

Tabelle 5.11: Versuchsmatrix zur Untersuchung der Parametereinflüsse auf die Präzision

Versuchsnummer	Kolbendruck [% Motorleistung]	Angussposition	Werkzeugtemperatur [°C]
V1	5,8	Bauteilmitte	50
V2	19,5	Bauteilmitte	50
V3	5,8	Bauteilende	50
V4	19,5	Bauteilende	50
V5	5,8	Bauteilmitte	60
V6	19,5	Bauteilmitte	60
V7	5,8	Bauteilende	60
V8	19,5	Bauteilende	60

Die Temperatur des Werkzeuges wurde zwischen der für das Bindersystem allgemein zur Verwendung kommenden Temperatur von 50 °C und dem Höchstwert, der ohne variotherme Prozessführung noch durchführbar ist (60 °C) variiert.

Das Ergebnis und somit die Basis zur Auswertung der Versuche einer statistischen Versuchsplanung bildet die sogenannte Antwortmatrix, in der alle gemessenen Werte der Zielgrößen dargestellt sind. Aus den an Grünlingen gemessenen Durchmessern des Messzylinders ergab sich die in Tabelle 5.12 abgebildete Antwortmatrix. Die Untersuchung der Grünlinge ermöglicht die alleinige Identifikation des Einflusses des Spritzgießprozesses, da mögliche Veränderungen durch die Entbinderung oder das Sintern der Bauteile ausgeschlossen werden können.

Tabelle 5.12: Antwortmatrix der Versuche mit variierenden Spritzgießparametern (Grünlinge)

	Kennwerte	Bauteilposition					
		DS-E	DS-ZM	M	AS-ZM	AS-E	MW 10 Teile
V1	Mittelwert [mm]	1,984	1,970	1,972	1,974	1,985	1,977
	Abweichung [%]	0,12	0,06	0,06	0,12	0,10	0,35
V2	Mittelwert [mm]	1,983	1,972	1,971	1,971	1,985	1,976
	Abweichung [%]	0,04	0,06	0,05	0,31	0,15	0,38
V3	Mittelwert [mm]	1,983	1,970	1,968	1,972	1,983	1,975
	Abweichung [%]	0,02	0,03	0,03	0,05	0,08	0,34
V4	Mittelwert [mm]	1,984	1,972	1,969	1,973	1,984	1,976
	Abweichung [%]	0,04	0,04	0,03	0,20	0,16	0,36
V5	Mittelwert [mm]	1,980	1,967	1,976	1,971	1,981	1,975
	Abweichung [%]	0,11	0,09	0,06	0,11	0,07	0,32
V6	Mittelwert [mm]	1,982	1,971	1,974	1,969	1,982	1,975
	Abweichung [%]	0,13	0,08	0,09	0,05	0,07	0,34
V7	Mittelwert [mm]	1,981	1,972	1,969	1,965	1,982	1,974
	Abweichung [%]	0,02	0,05	0,07	0,10	0,08	0,40
V8	Mittelwert [mm]	1,981	1,972	1,969	1,966	1,986	1,975
	Abweichung [%]	0,03	0,03	0,05	0,07	0,19	0,48

DS-E: düsenseitiges Bauteilende
AS-E: auswerferseitiges Bauteilende
M: Bauteilmitte

DS-ZM: düsenseitiges Zwischenmaß
AS-ZM: auswerferseitiges Zwischenmaß
MW: Mittelwert

Betrachtet man die Durchmesser entlang des Bauteils so ergeben sich vier charakteristische Bauteilformen, wobei die Schwankungen im Durchmesser sich im Bereich weniger Mikrometer bewegen. Diese sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Unter Einbeziehung der dazugehörigen Parametersätze zeigt sich, dass die Angussposition sowie die Werkzeugtemperatur die Bauteilform beeinflussen, während die Höhe des Kolbendrucks keine direkte Auswirkung hat. So ergibt sich die U-Form (Abbildung 5.30, links oben, V1) bei mittigem Angusspunkt und niedriger Werkzeugtemperatur, die etwas ausgeprägtere V-Form (V3) bei ebenfalls niedriger Werkzeugtemperatur und Einspritzen am Bauteilende. Höhere Temperaturen in der Kavität ergeben eine W-Form (V5), wenn der Angusspunkt in der Mitte des Bauteils positioniert ist und ein stark einseitig zur Auswerferseite hin verzogenes V im Falle der vom düsenseitigen Bauteilende gefüllten Formteile (V7). Die Diagramme zeigen jeweils die Verläufe bei niedrigem

Kolbendruck, die äquivalenten Diagramme bei hohen Druckwerten sind im Anhang in Abbildung 0.8 dargestellt.

Insgesamt wird deutlich, dass in allen Versuchen die Durchmesser an den Bauteilrändern unabhängig von den Spritzgießparametern größer sind als an den übrigen drei Messstellen. Es ergeben sich Unterschiede im Bereich von 12 bis 20 μm , die, ausgehend von einer durchgehend exakt gefertigten Kavität, nur aus dem Füllverhalten während der Abformung resultieren können [149].

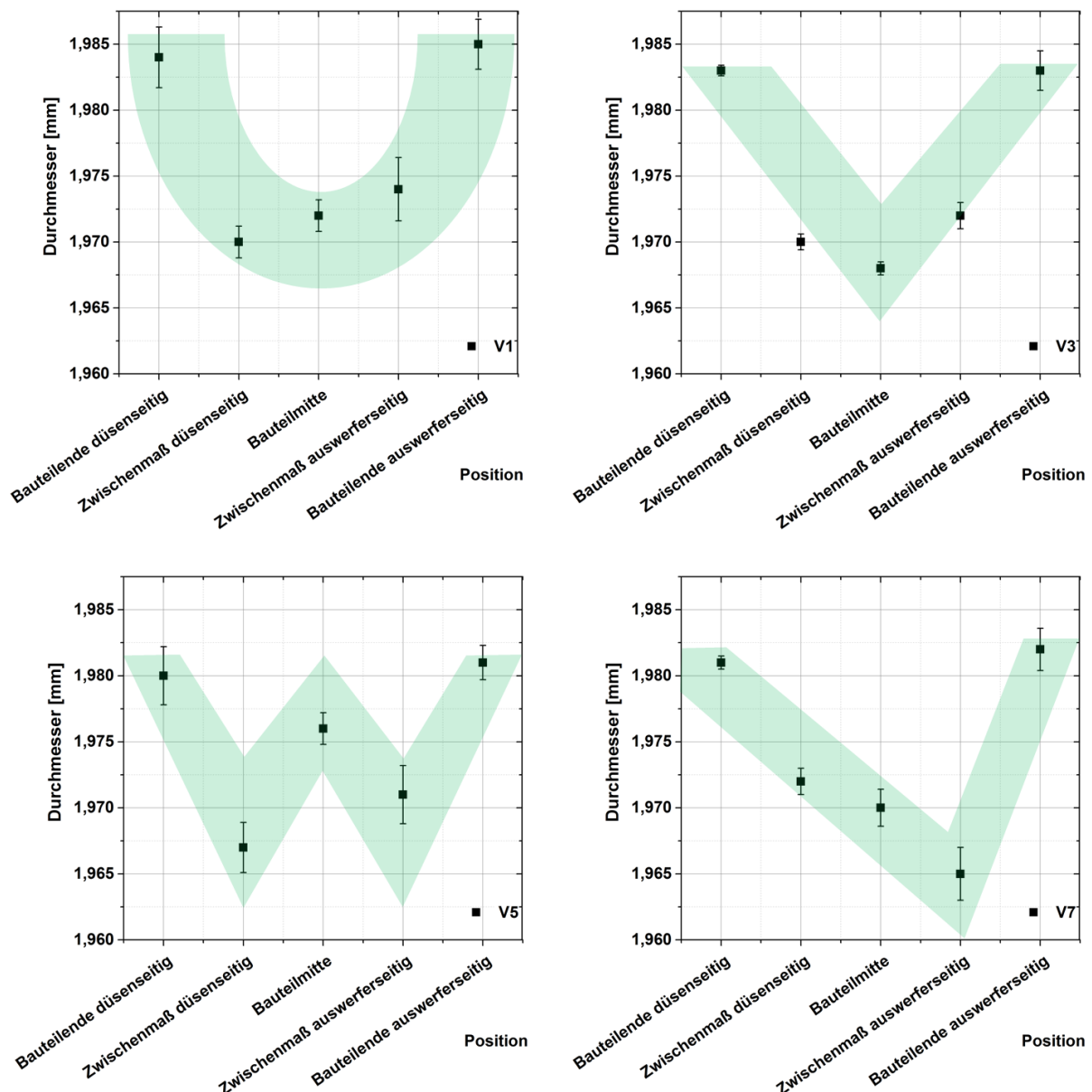


Abbildung 5.30: Bauteilform in Abhängigkeit der Parameterkombinationen:
U-Form: links oben; V-Form: rechts oben; W-Form: links unten; Einseitiges V: rechts unten

Im vorherigen Kapitel 5.2.1 konnte bereits gezeigt werden, dass es beim Eintritt der Formmasse in die Kavität zur Ausbildung von vier individuellen Freistrahlen kommt. Somit gelangt das heiße Material zügig zum Bauteilende. Die dort stattfindende Auskühlung der Masse kann durch nachfließenden Feedstock teilweise kompensiert werden, wodurch es zu einer im Vergleich geringeren Schwindung kommt. Im verbleibenden Bereich der zylindrischen Kavität erfolgt die komplette Füllung des Querschnitts erst im Anschluss und somit ebenfalls das Erkalten an den Werkzeugwänden. Die nun dort auftretende Schrumpfung sollte durch das Aufbringen des Nachdrucks von 460 bar ebenfalls teilweise ausgeglichen werden. Da allerdings die Wirkung des Nachdrucks aufgrund des schon nach 0,2 Sekunden eingefrorenen Anschnittes (vgl. ebenfalls Kapitel 5.2.1) nur begrenzt möglich ist, resultieren dort geringere Durchmesser.

Die Auswirkungen der Stellgrößen auf die Zylinderdurchmesser werden ebenfalls deutlich. Der Kolbendruck hat keinen signifikanten Einfluss, weshalb an dieser Stelle auf die Darstellung aller Diagramme verzichtet wurde. Auffällig ist dabei lediglich, dass auch bei höheren Werkzeugtemperaturen und somit erniedrigter Viskosität der Formmasse keine Effekte, wie z.B. Umlagerung von Pulverpartikeln erfolgt, die zu einem ausgeglicheneren Durchmesserlauf führen könnten. Somit ergibt sich zumindest bei der Betrachtung der reinen Durchmesser kein Vorteil durch eine stärkere Druckbeaufschlagung durch die Kolben.

Die Erhöhung der Werkzeugtemperatur bewirkt in allen Versuchen eine Vergrößerung des Durchmessers in den angussnahen Bereichen um bis zu 4 μm . Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass durch eine höhere Temperatur in der Kavität die Formmasse länger ihre Fließfähigkeit behält und zusätzlich eine längere Wirksamkeit des Nachdrucks gegeben ist, da der Anschnittpunkt etwas später gefriert. Somit kann am Ende des Einspritzvorganges und durch den Nachdruck zusätzliches Material in die Kavität befördert werden.

Auch die Variation des Angusspunktes zeigt eindeutige Auswirkungen. So nimmt der Durchmesser der zylindrischen Proben bei Verschiebung des Anspritzpunktes an das düsenseitige Bauteilende in Summe um ca. 2 μm ab. Der Durchmesser wird weiterhin mit zunehmender Entfernung vom Anschnitt kleiner, was auch durch die Erhöhung der Werkzeugtemperatur nicht kompensiert werden kann. Betrachtet man die dazugehörigen Standardabweichungen, so wird deutlich, dass besonders am auswerferseitigen Zwischenmaß eine Verschlechterung der Abbildungsgenauigkeit eintritt.

Aus den durchgeführten Versuchen sollten im Anschluss die Parametersätze identifiziert werden, die das insgesamt beste Bauteil in Bezug auf die Präzision liefern. Dazu wurden über alle

Messwerte, also alle Messpositionen und -winkel, jeweils der Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung in Prozent bestimmt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 5.31 dargestellt. Als Sollwert für den Durchmesser waren zur Fertigung der Kavität ursprünglich 2,015 mm angegeben, allerdings konnte der tatsächliche Wert aufgrund der Formeinsatzgeometrie messtechnisch nicht exakt bestimmt werden. Daher wurden im weiteren Verlauf der Arbeiten die Proben untereinander verglichen ohne einen spezifischen Zielwert anzugeben.

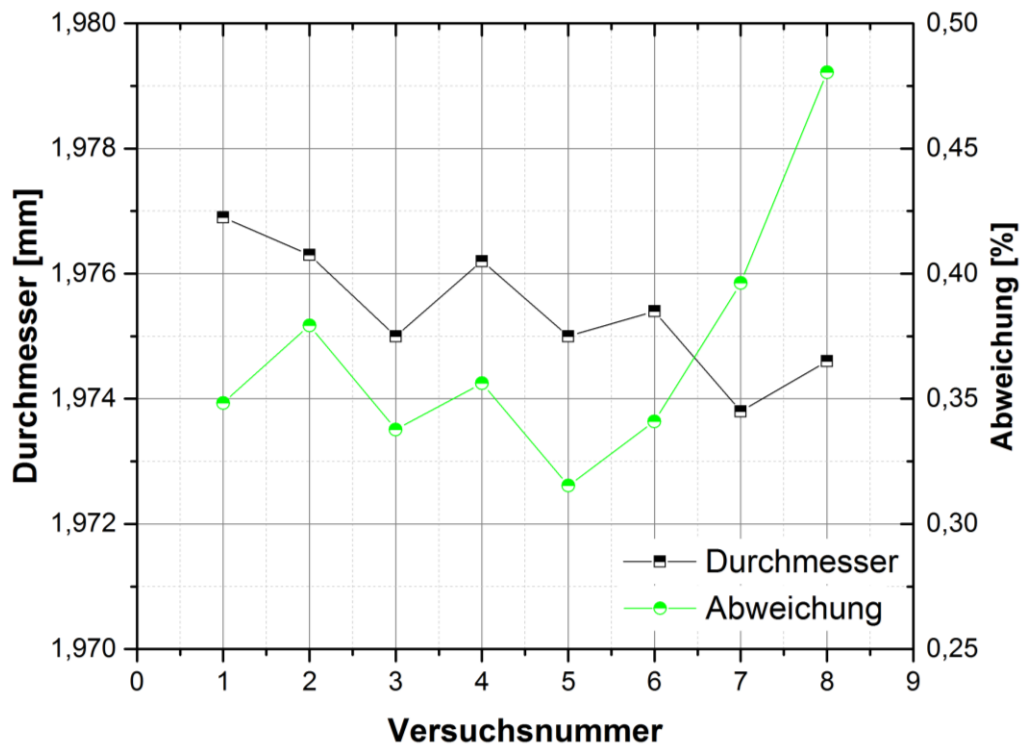


Abbildung 5.31: Durchmesser und Standardabweichung über alle Messpositionen und -winkel

Die mittleren Durchmesser schwanken innerhalb der Versuchsreihe um 14 μm , was bei der Breite der Parametervariation schon eine gute Robustheit des Prozesses zeigt. Trotzdem lässt sich anhand der Auftragung der Standardabweichungen auf Anhieb die Einstellungsvariante identifizieren, die über die gesamte Bauteillänge die geringsten Abweichungen liefert. So bietet die Kombination des Versuchs 5 mit einer prozentuellen Abweichung von lediglich 0,32 % bzw. 6,1 μm entlang des gesamten Bauteils die besten Werte in Bezug auf die Präzision. Die eingestellten Werte für diesen Versuch waren 60 °C Werkzeugtemperatur und niedriger Kolbendruck bei einer mittigen Positionierung des Anschnittes.

Die Darstellung der Werte in Abbildung 5.31 lässt außerdem erkennen, dass aus den Messpaaren mit niedrigem (ungerade Versuchsnummer) und hohem Kolbendruck (gerade Versuchsnummer)

jeweils die Variante mit dem niedrigeren Druckwert zwar in der Regel einen etwas geringeren Gesamtdurchmesser, aber eine bessere Wiederholgenauigkeit und Präzision bietet.

Eine genauere Einschätzung der Einflüsse der jeweiligen Parameter kann durch die Betrachtung einzelner Arbeitspunkte erfolgen. Im Folgenden werden daher die Arbeitspunkte „schlechtestes Ergebnis“, „Zentralpunkt“ und „bestes Ergebnis“ diskutiert.

Die Diagramme (Abbildung 5.32 bis Abbildung 5.34) zeigen jeweils auf der horizontalen Achse die normierten Werte der variierten Maschineneinstellungen. Die vertikalen, roten Linien und die entsprechenden Beschriftungen markieren den jeweiligen Maximalwert, für den das betreffende Diagramm gültig ist, also auf welchen Wert die Maschine justiert war. Auf der y-Achse ist die relative Abweichung unter Einbeziehung aller Messwerte des Versuchs aufgetragen, diese Ordinate wird durch eine weitere rote Linie geschnitten, die die im jeweiligen Versuch erreichte Abweichung in % darstellt. Der Verlauf der dicken schwarzen Geraden repräsentiert den Einfluss der Einflussfaktoren auf die erreichbare Präzision. Eine positive Steigung bedeutet eine Verschlechterung der Zielgröße bei ansteigendem Parameterwert, da eine Minimierung der Abweichung das Ziel der Untersuchungen war. Somit bedeutet eine negative Steigung eine Verbesserung der Präzision. Je steiler der Verlauf einer solchen Geraden, desto signifikanter ist der Einfluss des Einflussfaktors und umso größere Effekte sind bei der Änderung der eingestellten Werte zu erwarten.

Um die Geraden sind jeweils zwei umschließende Kurven dargestellt, die den zulässigen Streubereich eingrenzen. Um präzise Aussagen über die Wirksamkeit der Einstellparameter treffen zu können, sollte dieser Streubereich klein gehalten werden. In den vorliegenden Untersuchungen wurde dieser Bereich auf eine 95-prozentige Wahrscheinlichkeit festgelegt, so dass von einer recht genauen Darstellung des Einflussverlaufs ausgegangen werden kann.

Der Arbeitspunkt „schlechtestes Ergebnis“ (Abbildung 5.32) wurde mit den Parametereinstellungen hoher Kolbendruck, hohe Werkzeugwandtemperatur und Anguss am düsenseitigen Bauteilende ermittelt. Die beste mit dieser Justierung erreichbare Abweichung über das gesamte Bauteil lag bei lediglich 0,464 %.

Aus den Geradenverläufen lässt sich erkennen, dass alle drei eingestellten Faktoren einen Einfluss auf die erreichte Präzision haben, wobei der Kolbendruck eine deutlich geringere Signifikanz aufweist als die beiden übrigen Einstellparameter, was sich an der sichtbar flacheren Geraden zeigt.

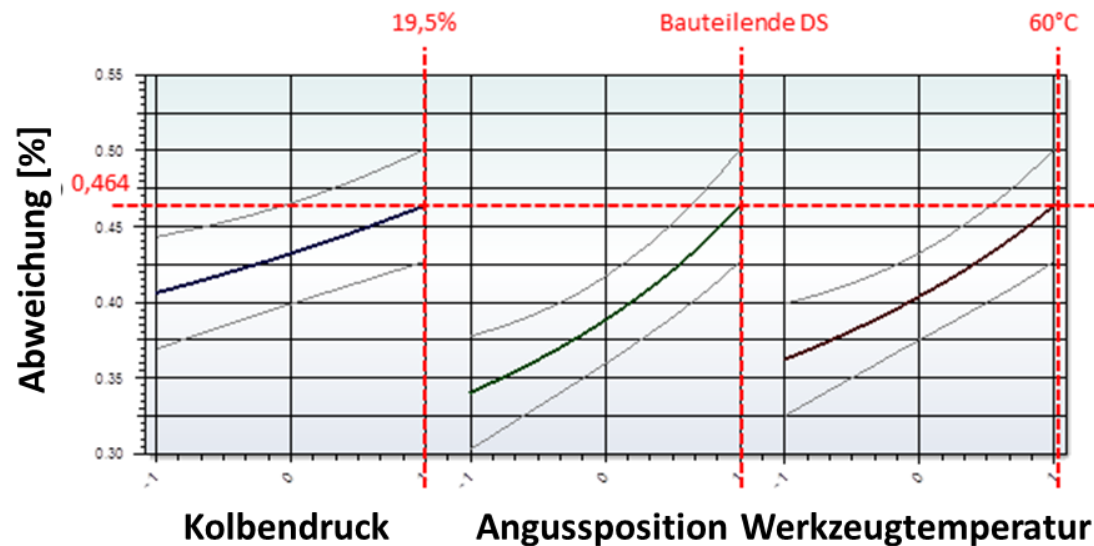


Abbildung 5.32: Einfluss der Spritzgießparameter auf die Zielgrößen am Beispiel des schlechtesten Versuchsergebnisses

Verschiebt man nun den Arbeitspunkt, so entspricht dies ebenfalls einer Änderung der Einstellparameter und es lassen sich die Auswirkungen auf die Zielgröße beobachten. In allen Schaubildern kann es dabei zu Veränderungen, z.B. in der Steigung der Geraden kommen. Ist ein solches Verhalten zu beobachten, ist dies ein Hinweis auf gegenseitige Abhängigkeit der Parameter.

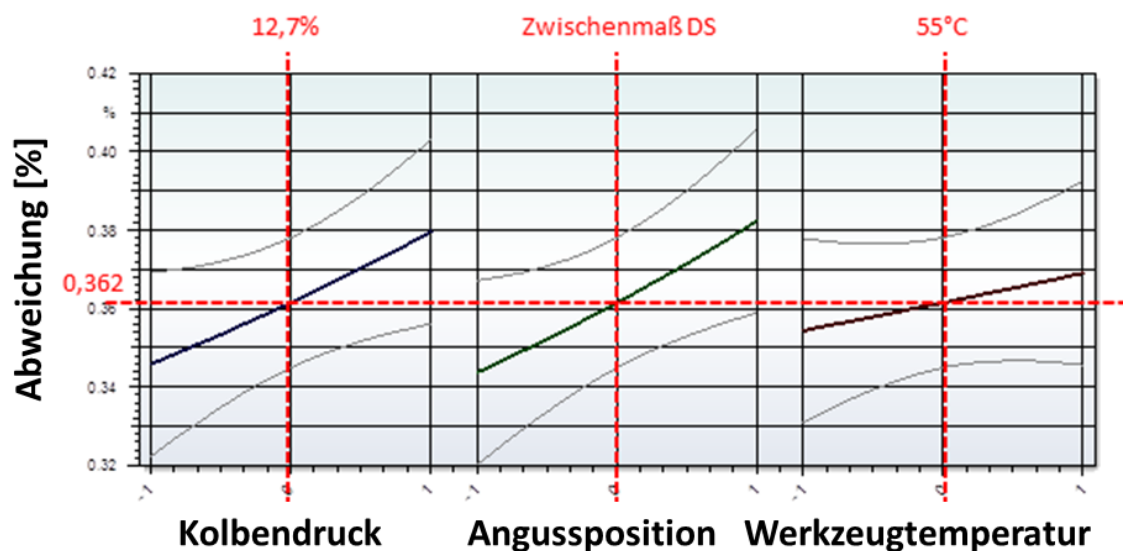


Abbildung 5.33: Einfluss der Spritzgießparameter auf die Zielgrößen am Beispiel des Zentralpunktversuchs

Abbildung 5.33 zeigt die Geradenverläufe für eine Verschiebung auf den Arbeitspunkt „Zentralpunkt“. Betrachtet man die sich ergebenden Diagramme, so wird deutlich, dass im Falle

des Zentralpunktversuches (mittlerer Kolbendruck, Anguss am Zwischenmaß der Düsenseite, mittlere Werkzeugtemperatur) eine Abweichung von 0,362 % vom mittleren Durchmesser bei Betrachtung des gesamten Bauteils erreicht werden kann. Die Geradenverläufe zeigen ein anderes Bild als beim Arbeitspunkt „schlechtestes Ergebnis“. Signifikanten Einfluss zeigen in der Auswertung nur Kolbendruck und Angussposition, die Werkzeugtemperatur weist einen sehr flachen Kurvenverlauf und somit keine Signifikanz auf.

Betrachtet man schließlich den Arbeitspunkt mit den besten Ergebnissen für die Präzision des Gesamtbauteils, so ändern sich wiederum die Geradenverläufe und die möglichen Einflussfaktoren. Die Parameterkombination entspricht dem bereits erwähnten Versuch 5 (hohe Werkzeugtemperatur, Angussposition mittig, niedriger Kolbendruck) und ermöglicht eine Abweichung von nur 0,316 % über alle Messungen am Bauteil.

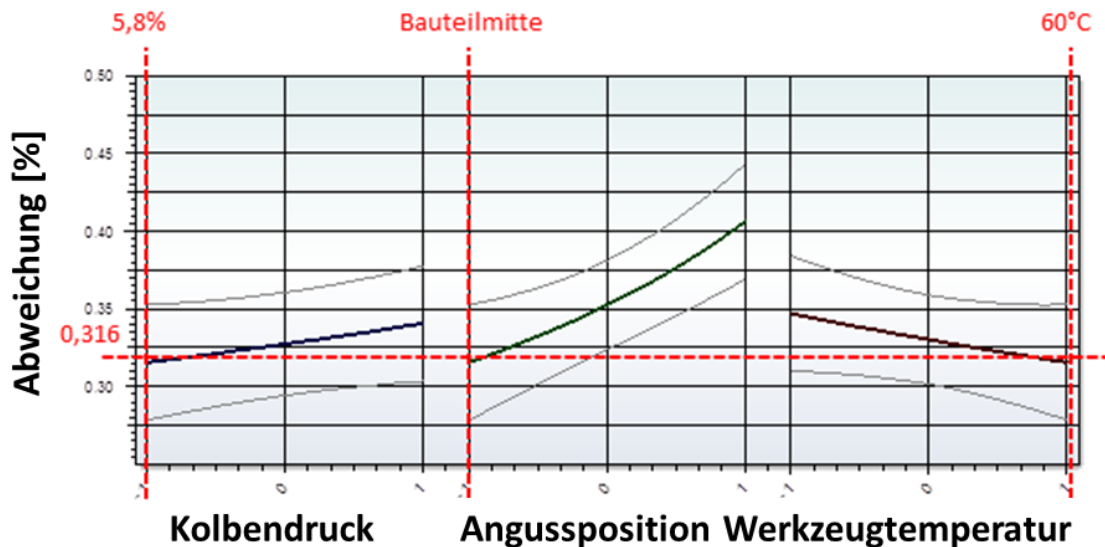


Abbildung 5.34: Einfluss der Spritzgießparameter auf die Zielgrößen am Beispiel des besten Versuchsergebnisses

Wie das entsprechende Schaubild (Abbildung 5.34) zeigt, verläuft die Gerade des Kolbendrucks wesentlich flacher und wird somit nicht mehr signifikant. Weiterhin ist eine Umkehrung der Steigung im Feld „Werkzeugtemperatur“ zu beobachten. Eine solche Änderung weist auf starke Wechselwirkungen mit anderen Einflussgrößen hin. Die Wechselwirkungen lassen sich ebenfalls grafisch darstellen (siehe Abbildung 5.35). Die Grafik zeigt in den Feldern der Angussposition und der Werkzeugtemperatur jeweils zwei Linien. Die beiden Linien im Feld der Angussposition repräsentieren die Auswirkungen einer hohen (+) oder niedrigen (-) Werkzeugtemperatur. Entsprechend stellen die Linien im Feld Werkzeugtemperatur den Einfluss der Anschnittposition in der Mitte (-) oder am düsenseitigen Ende (+) dar.

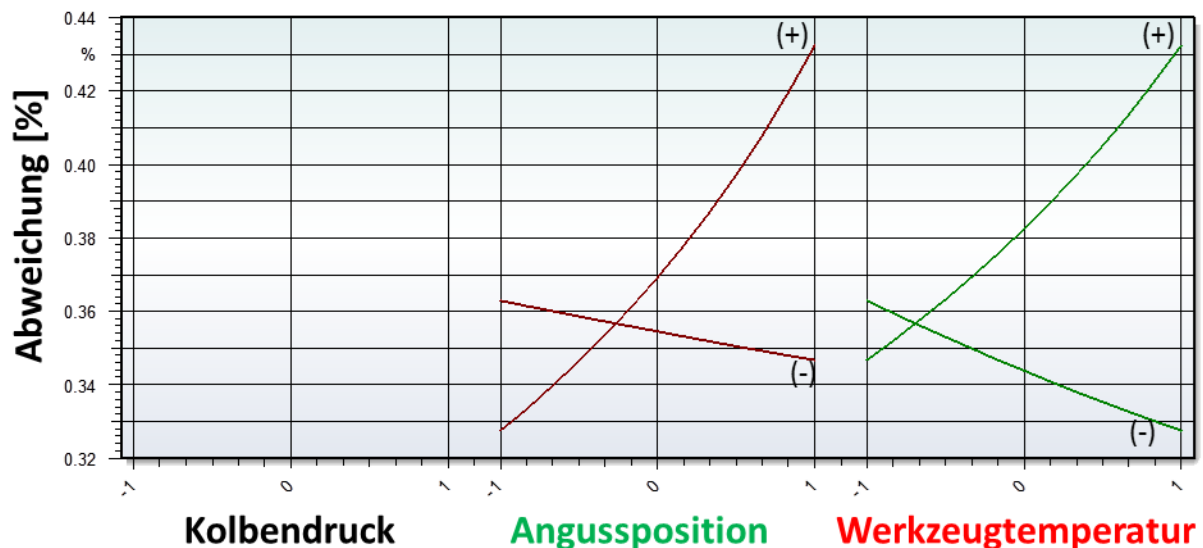


Abbildung 5.35: Wechselwirkungen zwischen den Spritzgießparametern am Beispiel des besten Versuchsergebnisses

Dieser Darstellung ist zu entnehmen, dass bei niedriger Temperatur der Werkzeugwand (-) in Kombination mit einem Anguss am Bauteilende nur eine Präzision von ca. 0,35 % erreichbar ist, eine höhere (+) Temperatur hingegen in Zusammenspiel mit einer Positionierung des Anschnitts in der Bauteilmitte den bereits erwähnten Wert von etwa 0,32 % ermöglicht.

Aus diesen Wechselwirkungen und allen Ergebnissen der durchgeführten Parameterkombinationen lässt sich schlussfolgern, dass sich voraussichtlich durch eine weitere Erhöhung der Werkzeugtemperatur eine zusätzliche Optimierung der Präzision möglich wäre. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass grundsätzlich eine möglichst niedrige Werkzeugtemperatur anzustreben ist, da sich die Formmassenstabilität bei höheren Temperaturen verringert. Um die Bauteile weiterhin ohne Deformationen und Beschädigungen durch Anhaftungen an der Kavität entformen zu können, müsste auf eine variotherme Prozessführung übergegangen werden. Dies führt in der Regel zu deutlich gesteigerten Produktionskosten aufgrund erhöhtem Energieaufwand und signifikanter Verlängerung der Zykluszeiten und ist somit, wenn möglich, mit Hinblick auf industrielle Übertragbarkeit der Prozesse, zu vermeiden.

Da in der industriellen Fertigung von pulverspritzgegossenen Bauteilen im allgemeinen einzelne Details des Bauteils betrachtet werden und zur Sicherung der Funktion eine möglichst exakte Einhaltung einzelner Maße erforderlich ist, wurden die Messergebnisse zusätzlich auf die erreichbare Genauigkeit an einzelnen Bauteilpositionen untersucht. Literaturangaben zur erzielbaren Präzision im Pulverspritzgießprozess beziehen sich ebenfalls stets auf

Einzelpositionen und betrachten in der Regel keine Summe der Messungen. Somit dienen die nachfolgenden Ergebnisse der besseren Einordnung im Umfeld anderer Untersuchungen zur Genauigkeit des PIM-Prozesses.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die prozentuellen Abweichungen vom errechneten Mittelwert der charakteristischen Bauteilpositionen. Dabei sind jeweils die kleinsten erreichten Werte der einzelnen Messpunkte fett und unterstrichen hervorgehoben.

An einzelnen Positionen können außerordentlich gute Präzisionen erreicht werden. So konnten an Bauteilen des Versuchs 3 am düsenseitigen Bauteilende prozentuelle Abweichungen vom gemessenen Mittelwert von nur 0,02 % bestimmt werden, was einem in etwa Faktor 10 kleiner als in der Literatur aufgeführten Werten entspricht. Insgesamt konnten an allen Messstellen Präzisionen unter 0,07 % (V5, aufgerundet) erzielt werden, was ebenfalls weit unter den typischen Literaturangaben [6] liegt. Somit konnte ein deutliches Potenzial zur Steigerung der Präzision gezeigt werden, dass über den bisherigen, in anderen Forschungsarbeiten gezeigten, Stand hinaus geht.

Tabelle 5.13: Prozentuelle Abweichung der Messwerte vom Mittelwert nach Bauteilposition

	Abweichungen in % an Bauteilposition				
Versuch	Bauteilende düsenseitig	Zwischenmaß düsenseitig	Bauteilmitte	Zwischenmaß auswerferseitig	Bauteilende auswerferseitig
V1 M/↓/50	0,116	0,063	0,063	0,121	0,095
V2 M/↑/50	0,039	0,059	0,053	0,310	0,148
V3 E/↓/50	<u>0,020</u>	<u>0,029</u>	<u>0,027</u>	0,052	0,076
V4 E/↑/50	0,037	0,037	0,032	0,202	0,157
V5 M/↓/60	0,113	0,095	0,060	0,113	<u>0,066</u>
V6 M/↑/60	0,127	0,084	0,090	<u>0,051</u>	0,067
V7 E/↓/60	0,024	0,051	0,072	0,103	0,079
V8 E/↑/60	0,028	0,032	0,051	0,071	0,187

M = Angusspunkt in der Bauteilmitte;
↓ = niedriger Kolbendruck;
50 bzw. 60 = Werkzeugtemperatur in °C.

E = Angusspunkt am düsenseitigen Bauteilende;
↑ = hoher Kolbendruck;

Betrachtet man die zu den jeweils geringsten Abweichungen gehörigen Parameterkombinationen, so zeigen sich Abweichungen zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Ergebnissen. Insbesondere die Bauteilposition am düsenseitigen Ende des Bauteils und niedrige Werkzeugtemperaturen liefern an den düsenseitigen Messstellen die besten Werte in Bezug auf die Präzision. Allerdings sind dort auch mit höheren Temperaturen ähnlich gute Ergebnisse erreichbar (vgl. V7 und V8). Es bleibt also festzuhalten, dass erhöhte Werkzeugtemperaturen in den durchgeführten Untersuchungen nicht unbedingt nötig waren, um die Präzision an individuellen Bauteilpositionen zu optimieren. Um im Gesamtbauteil aber eine hohe Formtreue zu gewährleisten, ist es sinnvoll eine möglichst hohe Temperatur zu wählen. Der Einfluss des Kolbendrucks hingegen ist, wie auch bei der Betrachtung des Gesamtbauteils, als eher gering zu bewerten. Allerdings zeigt sich auch bei der Betrachtung der Einzelpositionen, dass ein erhöhter Druck durch den auswerferseitigen Kolben keine Verbesserung der Präzision bewirkt, da die besten Werte mit niedrigem Druck erzielt werden.

Eine genauere Betrachtung der Auswertung verlangt hingegen die Bestimmung des Einflusses der Angusspositionierung. In den beiden folgenden Diagrammen sind daher jeweils die prozentuellen Abweichungen an den Einzelpositionen für einen mittig liegenden Anspritzpunkt (Abbildung 5.36) bzw. beim Anspritzen am düsenseitigen (Abbildung 5.37) Bauteilende aufgetragen.

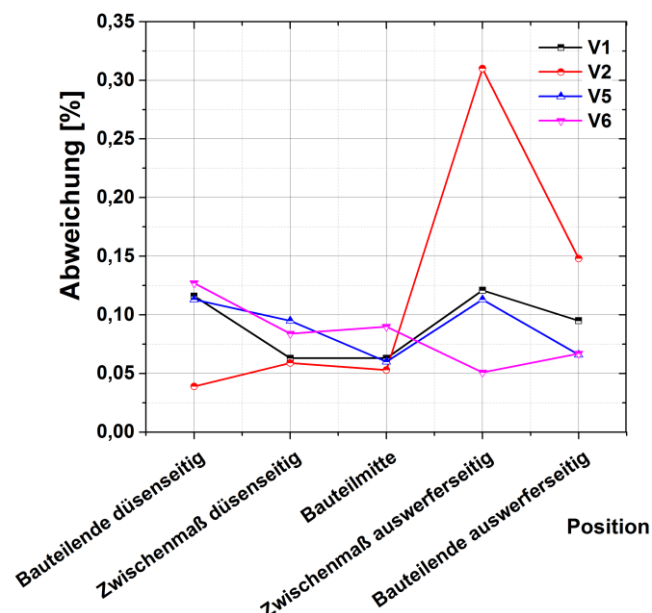


Abbildung 5.36: Prozentuelle Abweichung der Messwerte vom Mittelwert bei mittigem Anspritzen der Bauteile

Bei mittlerer Angussposition zeigt sich eine eher gleichmäßige Verteilung der prozentuellen Abweichung in beide Fließrichtungen. Zum düsenseitigen Bauteilende steigen die Varianzen leicht an, in der auswerferseitigen Bauteilhälfte zeigt besonders das Zwischenmaß deutlich erhöhte Abweichungen. Dies lässt sich anhand des zuvor beschriebenen Füllverhaltens der Zylinderkavität erklären (vgl. Abschnitt 5.2.1; Abbildung 5.17). Fließt das Feedstockmaterial mittig ein, so füllt sich zunächst die düsenseitige Hälfte der Kavität vollständig, bevor die Auswerferseite ausgeformt wird. Somit erkaltet das sich dort befindliche Material bereits, die Verarbeitungsschwindung kann weniger durch den aufgetragenen Nachdruck kompensiert werden und es entstehen die am wenigsten reproduzierbar darzustellenden Bedingungen. Dies führt in der Folge zu den erhöhten Schwankungen an eben jenen Stellen des Bauteils und somit zur höchsten Abweichung zum gemessenen Mittelwert.

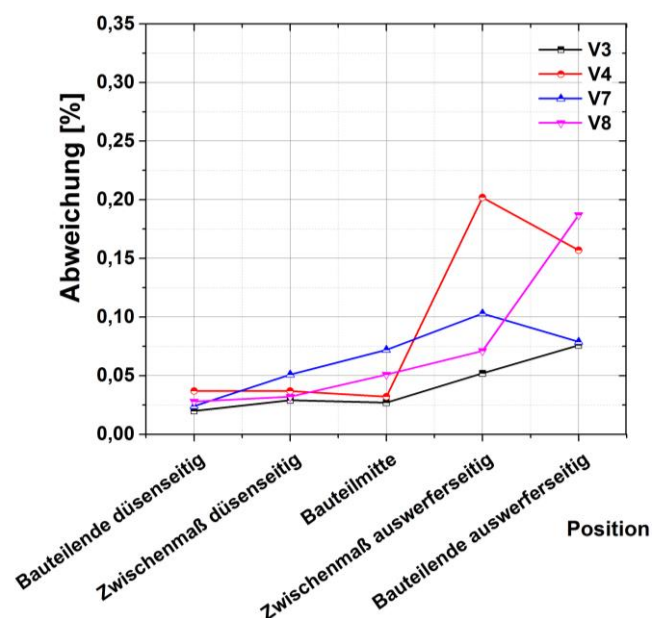


Abbildung 5.37: Prozentuelle Abweichung der Messwerte vom Mittelwert bei Angussposition am düsenseitigen Bauteilende

Wird das Bauteil hingegen am düsenseitigen Ende angespritzt, so bildet sich ein deutlicher Trend in der erreichbaren Präzision aus. Je weiter die Messstelle sich von der Angussposition entfernt befindet umso schlechter wird die erzielbare Genauigkeit. Am düsenseitigen Ende können bei dieser Fertigungsvariante durchgängig gute bis sehr gute, mitunter sogar die besten Präzisionen der gesamten Versuchsreihe, realisiert werden. Am gegenüberliegenden Bauteilende und am auswerferseitigen Zwischenmaß hingegen beginnen die prozentuellen Abweichungen stark anzusteigen, es werden Werte bis zum 10-fachen der Messergebnisse am düsenseitigen Ende erreicht. In dieser Darstellung zeigt sich außerdem der eher negative Einfluss des erhöhten

Kolbendrucks. Betrachtet man in Abbildung 5.37 die Messwerte „Bauteilende auswerferseitig“ so wird ersichtlich, dass die Varianten mit höherem Kolbendruck (V4 und V8) bis zu 2,5-fach schlechtere Präzision aufweisen. Dies spricht für eine unkontrollierte Deformation des Bauteilendes durch den drückenden Kolben und nicht, wie eigentlich durch dieses Werkzeugprinzip gewünscht, homogene Kompression der Masse in der Kavität um eventuell auftretende Inhomogenitäten zu verringern. Dieser Effekt wurde bei der Betrachtung des Gesamtbauteils nur unzureichend offenbar, die Betrachtung der Einzelposition liefert hingegen klare Indizien für das Auftreten dieses Effektes.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Zusammenhänge bei Betrachtung der Einzelpositionen weniger deutlich herausgearbeitet werden konnten als beim Gesamtbauteil. Es zeigen sich jedoch auch hier einige klare Grundprinzipien.

- Größere Entfernung zum Angusspunkt resultiert in einer verschlechterten Präzision an entsprechenden Positionen.
- Der Einfluss der Werkzeugwandtemperatur ist geringer als bei der Bewertung des gesamten Zylinders.
- Mit steigender Entfernung zum Angusspunkt hat eine höhere Werkzeugtemperatur einen positiven, wenn auch geringen Einfluss auf die erreichbare Präzision.
- Der Kolbendruck zeigt, wie schon zuvor, weniger starke Auswirkungen. Ein höherer Druck kann sogar zu einer Verschlechterung der Präzision führen.

Diese Effekte sollten bei der Auslegung und Konstruktion eines Spritzgießwerkzeuges berücksichtigt werden.

An den Grünlingen kann, wie anfangs erwähnt, zwar der direkte Effekt der Spritzgießparameter untersucht werden, allerdings werden eventuell auftretende Pulver-Binder-Entmischungen, interne Spannungen oder anderweitige Bauteildefekte oft erst nach dem Durchlaufen der gesamten Prozesskette ersichtlich. Daher wurden auch die finalen gesinterten Proben auf die erreichte Präzision hin analysiert.

Die zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen Bauteilformen bleiben auch in den Sinterlingen durchgängig erhalten. In Abbildung 5.38 sind die Messwerte von unbehandelten und komplett prozessierten Zylindern des Versuchs 5 dargestellt. In beiden Fällen ist deutlich die ausgeprägte W-Form erkennbar, auch die relativen Durchmesser zueinander bleiben nahezu vollkommen erhalten.

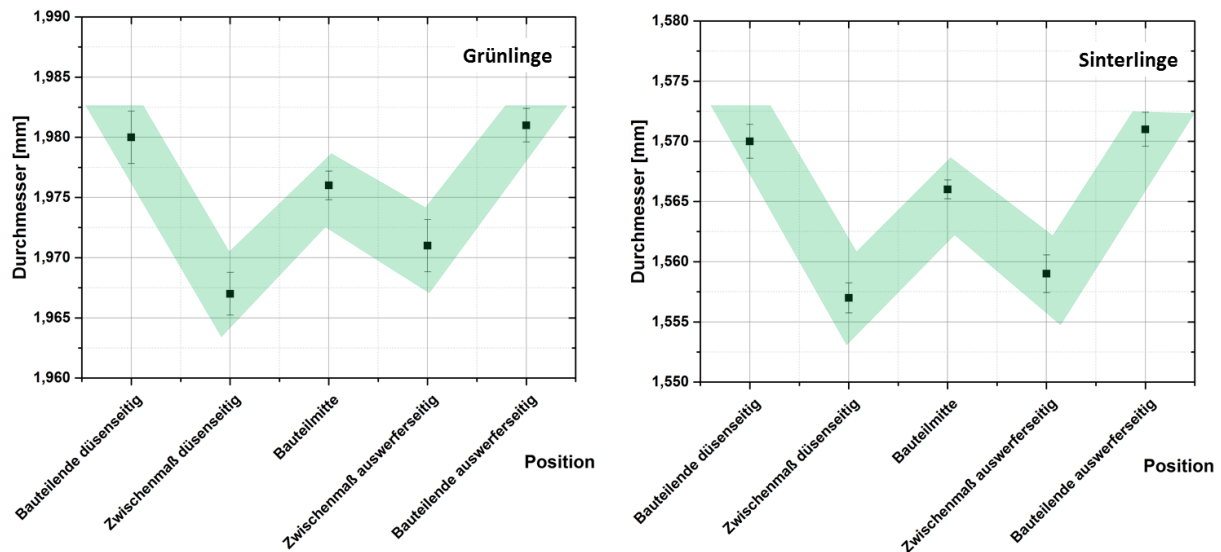


Abbildung 5.38: Vergleich der Bauteilform zwischen Grün (links)- und Sinterlingen (rechts) am Beispiel des Versuchs 5

Somit kann davon ausgegangen werden, dass im Spritzgießprozess keine signifikanten Fehlstellen oder Defekte im Bauteil erzeugt wurden, da sich diese nun äußern würden. An den ebenfalls dargestellten Fehlerbalken, die die Abweichungen vom Mittelwert darstellen, lässt sich bereits erkennen, dass die Konsolidierung im Sinterprozess nicht zu einer Verschlechterung der Präzision geführt hat. Dies soll im Folgenden näher erläutert werden.

Tabelle 5.14 zeigt eine Zusammenfassung der Messwerte an Grünlingen und Sinterlingen aus dem Versuch 5, der am Gesamtbauteil und über alle Messungen gesamt betrachtet, die beste Präzision im Grünteil ergeben hat.

Die grafische Darstellung der Abweichungen an den Bauteilpositionen (Abbildung 5.39) zeigt deutlich, dass an fast allen Stellen sogar eine Verbesserung der Präzision nach dem Sinterschritt eingetreten ist. Bis auf den Messwert am auswerferseitigen Bauteilende konnten durchgängig Verbesserungen von 10 bis 19 % erzielt werden.

Tabelle 5.14: Vergleich der Durchmesser und prozentualer Abweichungen zwischen Grünlingen (grau hinterlegt) und Sinterlingen (weiß hinterlegt)

		Ende DS	Zwischenmaß DS	Mitte	Zwischenmaß AS	Ende AS	Zehn Teile
Grünling	Mittelwert [mm]	1,980	1,967	1,976	1,971	1,981	1,975
	Abweichung [%]	0,11	0,09	0,06	0,11	0,07	0,32
Sinterling	Mittelwert [mm]	1,570	1,557	1,566	1,559	1,571	1,564
	Abweichung [%]	0,09	0,08	0,05	0,10	0,09	0,41

DS = Düsenseite

AS = Auswerferseite

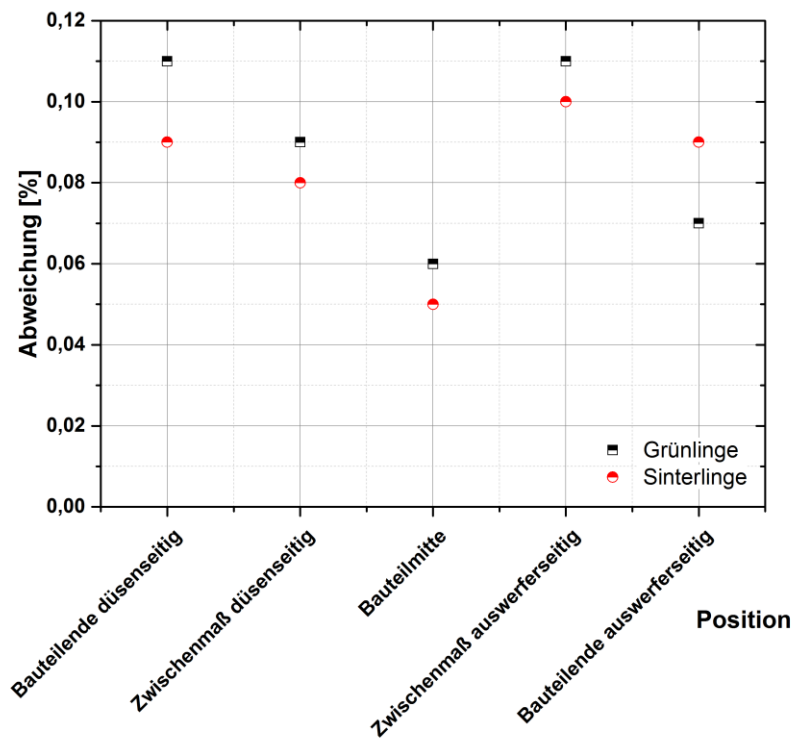


Abbildung 5.39: Vergleich der Abweichungen von Grün- und Sinterlingen am Beispiel des Versuchs 5

Allerdings kann dieser Effekt nicht bei allen untersuchten Parameterkombinationen beobachtet werden (siehe Anhang Abbildung 0.9). Zwar können auch an Bauteilen, die mit anderen Einstellungen spritzgegossen wurden teilweise verbesserte Werte für die Abweichungen erreicht

werden, eine so deutliche Steigerung der Präzision wie im Versuch 5, bei dem an nahezu allen Bauteilpositionen eine geringere Schwankung der Messwerte eingetreten ist, lässt sich jedoch nicht beobachten. Dies spricht dafür, dass durch die Parameterkombination im Versuch 5 eine nahezu optimale Verteilung der Formmasse in der Kavität erreicht wurde, die zu einer sehr homogenen Pulververteilung über das gesamte Bauteil und somit zu einem einheitlichen Schwindungsvorgang während des Sinterprozesses führt, was durch andere Kombinationen nicht oder nur zum Teil erreicht werden kann. Die Untersuchungen zeigen aber auch, dass der Sinterschritt auf keinen Fall stets mit einer Verschlechterung der Präzision der Bauteile einhergeht, sondern tatsächlich auch zur Verbesserung der Bauteileigenschaften beitragen kann.

5.3.2 Einfluss des Pulverfüllgrades

Nachdem mittels des Zirkoniumdioxid-Feedstocks der Einfluss der Spritzgießparameter untersucht werden konnte und parallel die Entwicklung geeigneter Formmassen aus 17-4PH-Edelstahl abgeschlossen war, konnte das Doppelkolbenwerkzeug auch zur Untersuchung der metallischen Compounds eingesetzt werden. Das primäre Ziel der Steigerung des Feststoffgehaltes war die Minimierung des Sinterschwundes, der eine Hauptursache für die im Pulverspritzgießen immer noch unzureichende Präzision darstellt. Daher wurden für die Versuche mit 17-4PH-Feedstocks die Einstellparameter der Spritzgießprozesses nicht variiert und stattdessen die Füllgrade der eingesetzten Formmassen verändert. In der Regel muss bei einer Änderung des eingesetzten Materials auch eine Anpassung der Parameter erfolgen, da aber für diese Analyse nur der Einfluss des Feststoffgehaltes betrachtet werden sollte, wurde die Abformparameterkombination gewählt, die in den vorhergehenden Untersuchungen mit Zirkoniumdioxid die besten Ergebnisse erbracht hatte und diese konstant gehalten. Da sich die Formmassen in ihrer Viskosität und ihrem grundsätzlichen rheologischen Verhalten ähneln, ist auszuschließen, dass weitere Effekte neben dem Füllstoffgehalt signifikant die Ergebnisse beeinflussen.

Für die Untersuchungen wurden sechs verschiedene Füllgrade von 60 bis 70 Vol % verwendet. In diesem Fall wurde bewusst ein Feststoffgehalt verwendet, der deutlich über dem ermittelten kritischen Pulverfüllgrad liegt, um die Auswirkungen zu hoch gefüllter Formmassen zu analysieren. Tabelle 5.15 zeigt die Messwerte und die berechneten Abweichungen vom Mittelwert der 17-4PH-Grünlinge. Hierfür wurden wieder alle Messwerte am gesamten Bauteil ausgewertet und die Präzision bestimmt. Es ist zu sehen, dass die Durchmesser mit höherer Pulverbeladung leicht ansteigen. Dies geschieht, da aufgrund des geringeren Binderanteils auch die Verarbeitungsschwindung niedriger ausfällt.

Weiterhin ist zu beobachten, dass kein eindeutiger Trend in der erreichbaren Präzision zu Tage tritt, wenngleich alle Werte dicht beieinander liegen. Die geringste Abweichung vom Mittelwert wird mit einem Füllgrad von 63 Vol % erreicht, der nächst bessere Wert allerdings mit einem deutlich höheren Pulverfüllgrad von 68 Vol %. Den deutlich schlechtesten Wert erzielt die Formmasse mit 70 Vol % Feststoffgehalt. Die gute Präzision im Bereich um 63 Vol % ist auf die etwas bessere Fließfähigkeit in Verbindung mit leicht gesteigertem Feststoffgehalt zurückzuführen, bei allen anderen Füllgraden ist entweder der Feststoffgehalt zu niedrig (60 Vol %) oder die Viskosität leicht erhöht (65-68 Vol %) und verhindert somit eine ähnlich gute erreichbare Präzision.

Tabelle 5.15: Durchmesser und Abweichung der 17-4PH Zylindergrünlinge nach Pulverfüllgrad; Messwerte des Gesamtbauteils an allen Messpositionen und -winkeln.

Füllgrad [Vol %]	Durchmesser [mm]	Abweichung [mm]	Abweichung [%]
60	1,990	0,005	0,24
63	1,992	0,004	0,19
65	1,996	0,006	0,27
67	2,003	0,006	0,30
68	2,005	0,005	0,25
70	2,008	0,009	0,44

Im Falle der Formmasse mit 70 Vol % tritt der Effekt der Überfüllung deutlich hervor. Durch die schlechteren Fließeigenschaften wird kein homogenes Bauteil erzeugt, was sich schließlich in der Betrachtung der Präzision des Gesamtbauteils negativ äußert. Somit kann geschlussfolgert werden, dass an den Grünlingen kein eindeutig positiver Effekt durch einen gesteigerten Feststoffanteil festgestellt werden.

Betrachtet man sich die Form der gefertigten Bauteile, indem man die Durchmesser an den charakteristischen Bauteilpositionen aufträgt (Abbildung 5.40), so zeigt sich ein prägnanter Unterschied zu den keramischen Mustern aus den Versuchen zur Ermittlung der Einflüsse der Spritzgießparameter. Während mit den hier verwendeten Einstellungen an den Zirkoniumdioxid-Zylindern eine deutliche W-Form (Abbildung 5.30) mit den größten Durchmessern in der Bauteilmitte und jeweils an den Enden erzeugt wurde, fallen die Unterschiede an den metallischen Probekörpern eher gering aus. Mit zunehmendem Füllgrad ist allerdings eine ausgeprägtere U-Form zu beobachten, die Bauteilenden weisen also zunehmend größere Durchmesser im Grünling auf als die Zwischenmaße oder die Bauteilmitte. Eine endgültige

Klärung dieses Verhaltens konnte allerdings erst nach Auswertung der gesinterten Bauteile und unter Einbeziehung der Schwindung durch den Sinterprozess erfolgen.

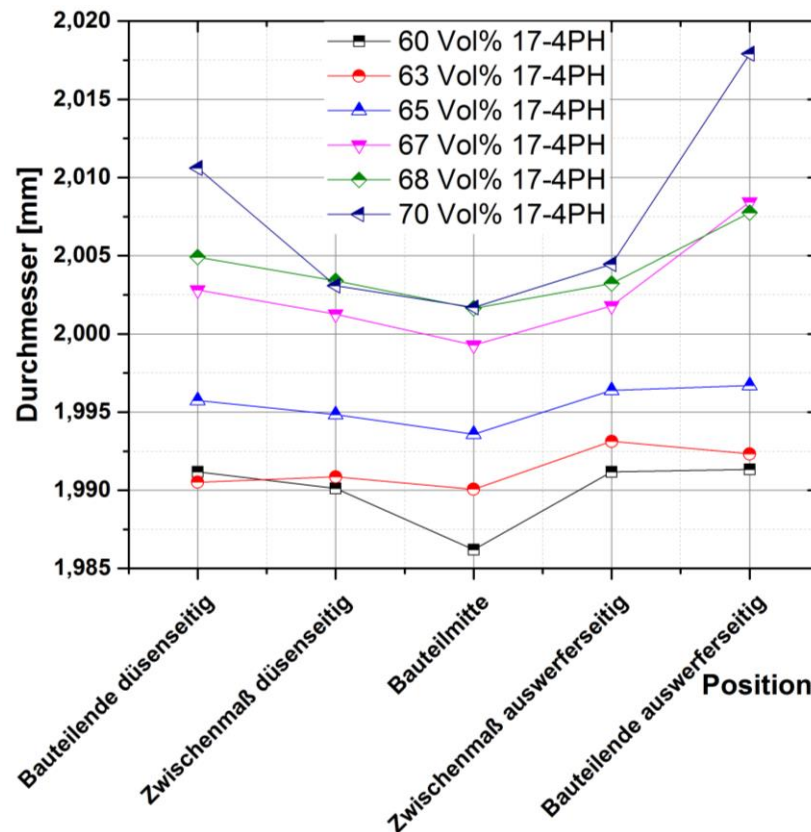


Abbildung 5.40:
Durchmesser der
17-4PH-Grünlinge in
Bezug auf die
Position am Bauteil

Die Abweichungen an den Einzelpositionen relativieren die Beobachtungen, die bei der obigen Betrachtung der Bauteilform getroffen werden konnten, teilweise. Denn eben die auffälligen Bauteilenden weisen bei der Messung der Präzision die schlechtesten Werte auf.

Die Werte variieren dabei um das bis zu 12,5-fache (60 Vol %; Zwischenmaß düsenseitig zu Bauteilende auswerferseitig) und liegen mit Werten von bis zu über 0,5 % deutlich über den Werten die an keramischen Zylindern gemessen wurden. Allerdings sind auch bei den metallischen Proben ähnliche Effekte wie bei den Zirkoniumdioxid-Bauteilen zu beobachten. Die Bauteilenden, insbesondere das auswerferseitige Ende, weisen erhöhte Abweichungen vom Mittelwert auf, während die Zwischenmaße in nahezu allen Fällen die besten Werte zeigen. Das grundsätzliche Füllverhalten, das in der asymmetrischen Angussgeometrie begründet ist, wirkt sich also auch bei der Verwendung der etwas niedrig-viskosereren Stahlformmasse ähnlich aus. Allerdings wirkt sich die ungleichmäßige Füllung stärker auf das düsenseitige Ende aus und auch die Abweichungen an der Bauteilmitte sind in den Grünlingen leicht erhöht.

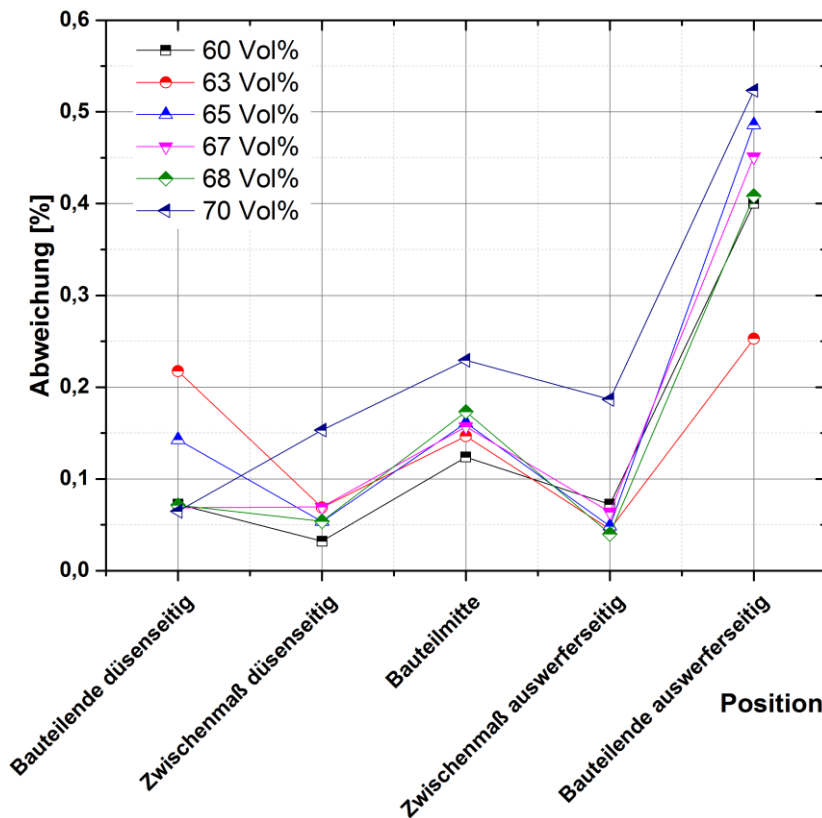


Abbildung 5.41:
Prozentuelle
Abweichung vom
Mittelwert in
Abhängigkeit von
der Bauteilposition
(17-4PH)

Nach dem Durchlaufen der gesamten Prozesskette wurden die gesinterten Bauteile ebenfalls vermessen. Die Ergebnisse der Messungen für das Gesamtbauteil sind in Tabelle 5.16 aufgeführt.

Tabelle 5.16: Durchmesser und Abweichung der 17-4PH-Zylindersinterlinge nach Pulverfüllgrad; Messwerte des Gesamtbauteils an allen Messpositionen und -winkeln.

Füllgrad [Vol %]	Durchmesser [mm]	Abweichung [mm]	Abweichung [%]	Rel. Sinter- dichte [%]
60	1,676	0,005	0,31	96,92
63	1,700	0,005	0,31	98,52
65	1,718	0,003	0,20	98,8
67	1,736	0,002	0,14	99,68
68	1,743	0,002	0,14	99,83
70	1,757	0,005	0,29	99,88

Wie schon bei den Grünlingen steigt der Durchmesser der Zylinder mit zunehmendem Füllgrad an. Betrachtet man allerdings die prozentuelle Abweichung der gemessenen Durchmesserwerte vom rechnerischen Mittelwert, so zeigt sich ein völlig anderes Bild als an den direkt nach der Abformung vermessenen Bauteilen.

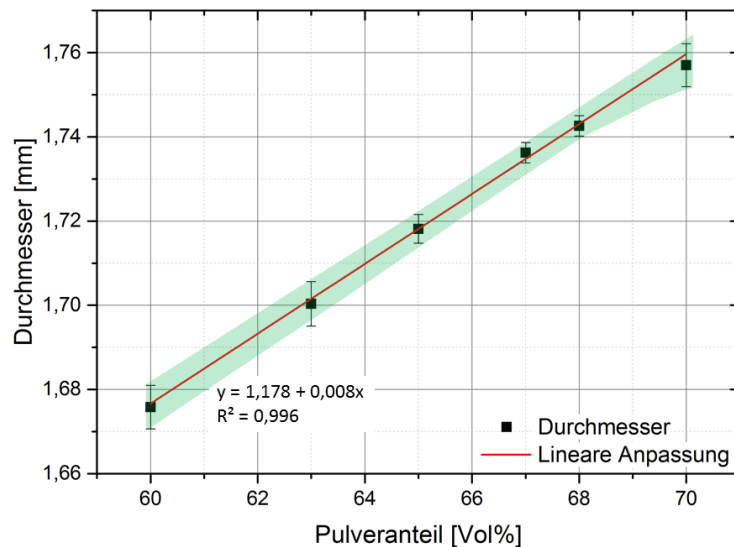


Abbildung 5.42: Durchmesser und dimensionale Abweichungen am gesinterten Gesamtbauteil in Abhängigkeit des Pulverfüllgrades

Zur besseren Übersicht wurden die Werte in Abbildung 5.42 nochmals grafisch dargestellt. Durch die Auftragung der Durchmesser und Abweichungen gegen den Pulverfüllgrad wird deutlich, dass sich die Präzision der Bauteile mit steigendem Füllstoffgehalt bis zu einem Füllgrad von 68 Vol % stetig verbessert. Erst bei einem Füllgrad, der über dem rechnerisch ermittelten kritischen Feststoffgehalt (vgl. Abschnitt 5.1.2) liegt, steigt die prozentuelle Abweichung wieder an. Es konnte somit also der Beweis erbracht werden, dass durch die Erhöhung des Feststoffgehaltes in der Formmasse durchaus eine gesteigerte Präzision am Gesamtbauteil zu erzielen ist. Die erreichten Werte von 0,14 % liegen sogar unter den besten Werten die mit keramischen Feedstocks erreicht werden konnten. Bei der Vermessung der Grünlinge an den individuellen Bauteilpositionen zeigten sich wie bereits zuvor erwähnt deutliche Unterschiede in den Durchmessern. Die dort zu erkennende Verdickung der Bauteilenden konnte durch die Messungen an den gesinterten Bauteilen nicht bestätigt werden (Abbildung 5.43).

Die Sinterlinge weisen über alle Bauteilpositionen hinweg sehr gleichmäßige Durchmesserwerte auf. Dieses Verhalten zeigt sich auch über den gesamten Bereich der verwendeten Pulverfüllgrade hinweg. Prägnante Unterschiede, wie sie bei Grünlingen mit hohem Füllstoffgehalt aufgetreten waren, konnten ebenfalls nicht verifiziert werden. Somit kommen als Ursache für die Verdickung an den Bauteilenden im Grünlingszustand nur Inhomogenitäten in der Pulver-Binder-Verteilung aufgrund von Separationseffekten in Frage. Eine Verdichtung durch den in der Kavität herrschenden Druck ist nach den Ergebnissen der Messungen an den Sinterlingen auszuschließen.

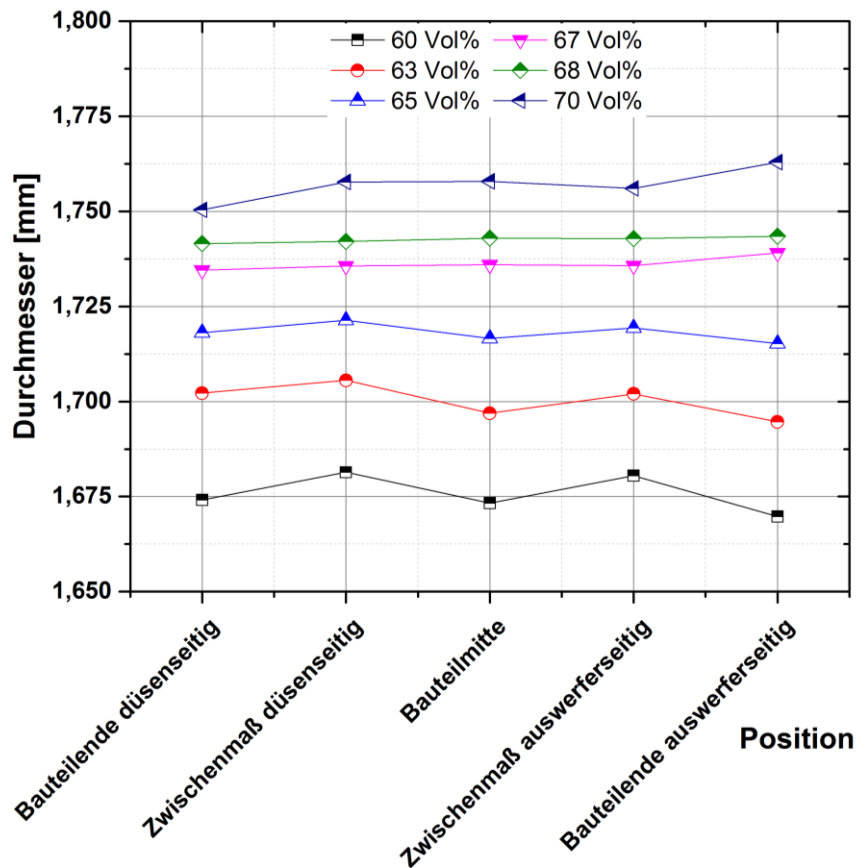


Abbildung 5.43: Durchmesser bezogen auf die Position am gesinterten Bauteil

Die prozentuelle Abweichung (Abbildung 5.44) an den charakteristischen Bauteilpositionen zeigt ähnliche Trends wie bereits an den Grünlingen. Zu den Bauteilenden hin ist für nahezu alle Füllgrade eine leichte Erhöhung der Abweichung zu beobachten, wenn auch die Unterschiede bei den gesinterten Zylindern weniger stark ausgeprägt sind. Die geringsten Spreizungen zwischen den minimalen und maximalen Abweichungswerten erreichen die Formmassen mit 67 bzw. 68 Vol %, die auch bei der Betrachtung des Gesamtbauteils die beste Präzision geliefert hatten. An Einzelpositionen konnten an den gesinterten 17-4PH-Bauteilen ebenfalls sehr geringe Abweichungen von bis zu 0,05 % erreicht.

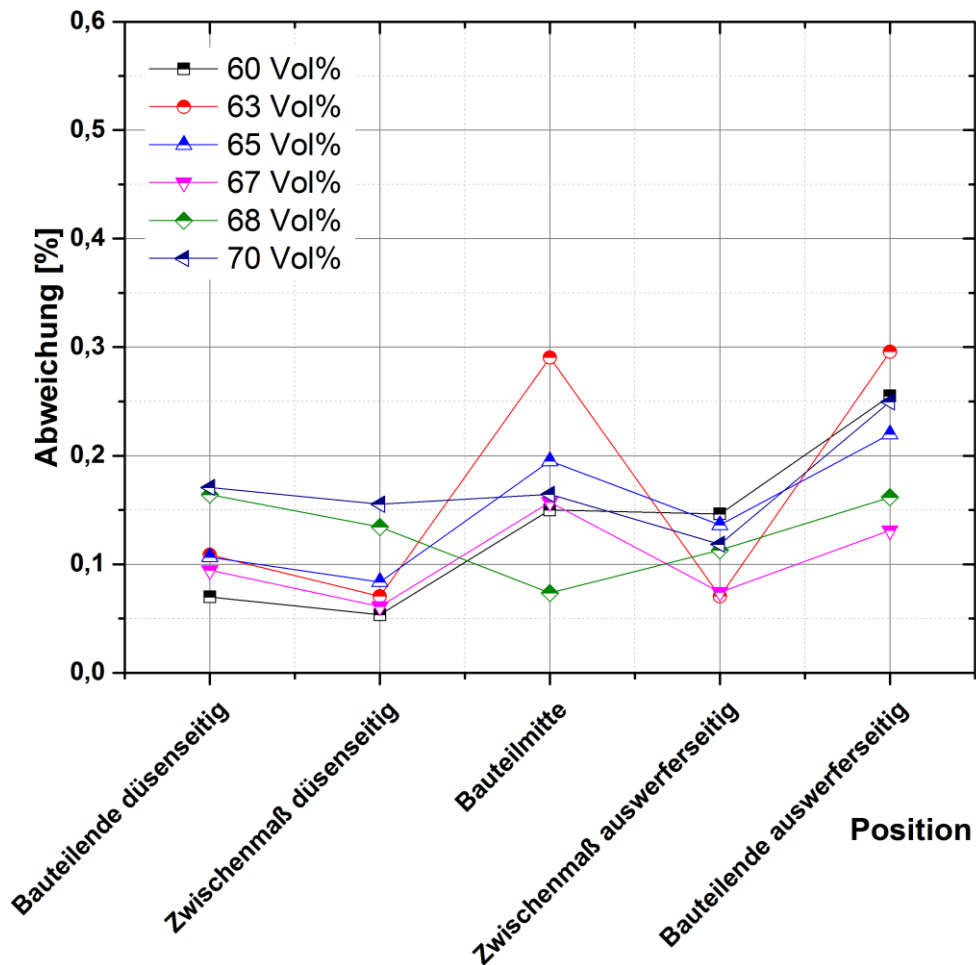


Abbildung 5.44: Prozentuelle Abweichung vom Mittelwert in Abhängigkeit von der Bauteilposition am gesinterten Bauteil

Die Abformungen von Mikrobau teilen an den Battenfeld Microsystem 50 Maschinen zeigten aber auch, dass Füllgrade größer als 67 Vol % zu Problemen in der Abformung und insbesondere im automatischen Zyklus führen können. Somit wäre die Wahl der Formmasse mit 67 Vol % mit 2,2 mg/m² Fettsäure die optimale Wahl zur Sicherung kontinuierlich guter Prozessführung beim Spritzguss als auch hervorragender Eigenschaften zur Formtreue der gesinterten Bauteile. Um eine größere Prozessrobustheit zu erzielen, könnte auch auf einen Füllgrad von 65 Vol % zurückgegangen werden.

Im Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungen an keramischen Formteilen wird deutlich, dass ähnlich gute minimale Abweichungen erzeugt werden können und die Schwankungen in der Formtreue geringer sind als bei keramischen Bauteilen. Somit resultieren trotz geringfügig schlechteren Präzisionen an den Einzelpositionen (bis zu 0,3 % bei metallischen, maximal 0,12 % bei keramischen Zylindern) insgesamt bessere Bauteile in Bezug auf die Präzision des Gesamtbauteils.

Insgesamt lässt sich aus den Versuchen mit ansteigendem Pulverfüllgrad schlussfolgern, dass durch einen erhöhten Feststoffgehalt eine Steigerung der Präzision im Pulverspritzgießen metallischer Komponenten erzielt werden kann. Dies war erst durch die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Formmassenentwicklung auch für feine Pulver darstellbar. Dabei ist allerdings darauf zu achten, dass in der Nähe des kritischen Füllgrades wieder eine Verschlechterung eintreten kann und die Kontinuität der Abformungsergebnisse leidet. Es konnte allerdings ebenfalls gezeigt werden, dass durch die Krieger-Dougherty-Gleichung eine sehr gute Abschätzung dieses kritischen Punktes möglich ist, so dass gute Abformeigenschaften und ein hohes Potential für die Abformung geometrisch exakter Strukturen schon während des Compoundierungsprozesses analysiert werden können.

In Bezug auf Werkzeugkonstruktion und Abformparameter ist festzuhalten, dass in dem in dieser Arbeit betrachteten Parameterbereich kein Einfluss eines nachträglich aufgebrachten Druckes durch das System des Doppelkolbenwerkzeuges nachgewiesen werden konnte und nur ein geringer Effekt durch eine erhöhte Werkzeugtemperatur feststellbar war. Deutlich größer war in den durchgeführten Versuchen der Einfluss der Werkzeugkonstruktion, hier durch die variable Positionierung des Anspritzpunktes repräsentiert. Durch die Veränderung dessen Lage konnte wesentlich die erreichbare Genauigkeit beeinflusst werden. Die Länge der Fließwege sowie eventuelle Freistrahlbildungen (vgl. Abbildung 5.16) zeigten signifikante Effekte in Hinblick auf die Präzision der Probekörper und müssen somit bei der Konstruktion von Spritzgießwerkzeugen besonders berücksichtigt werden.

5.4 Mechanische Eigenschaften

Ein wichtiger Einsatzbereich metallischer Mikrobauteile ist die Verwendung in mechanischen Baugruppen, wie z.B. Getrieben. Da dort auch hohe mechanische Kräfte auftreten, ist es wichtig zu verstehen, ob die Pulverbeladung bzw. das Bindersystem Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Produkte hat. Dazu wurden einige Mikrozugproben aus verschiedenen Formmassen gefertigt und der Einfluss der Feedstockzusammensetzung auf die im Endbauteil erreichbaren Zugfestigkeiten untersucht. Dabei sollte nachgewiesen werden, ob durch unterschiedliche Pulverbeladung bzw. variierenden Dispergatorgehalt die Abformeigenschaften derart verändert werden, dass trotz gleicher Materialzusammensetzung unterschiedliche mechanische Eigenschaften resultieren. Daher wurden alle spritzgegossenen μ -Zugproben im weiteren Prozessablauf (Entbindern, Sintern) gleich prozessiert.

5.4.1 Einfluss der Formmassenzusammensetzung

Alle μ -Zugproben wurden unter identischen, quasistatischen Bedingungen geprüft (vgl. Kapitel 4.5.4). Dabei ergab sich bei den spritzgegossenen und gesinterten Proben ein typischer Kurvenverlauf, der in Abbildung 5.45 dargestellt ist. Im Diagramm ist ein steiler Bereich der elastischen Verformung (Abbildung 5.45, Bereich A) erkennbar. Würde die Spannung von der Probe entfernt werden, würde sich das Material wieder in die ursprüngliche Länge verkürzen. Eine anschließende Fließzone, die erste plastische Verformungen kennzeichnet, ist nicht zu erkennen. Stattdessen zeigt sich eine Erhöhung der zur Verformung nötigen Spannung, was auf eine Materialverfestigung durch stehende Versetzungen zurückzuführen ist (Abbildung 5.45, Bereich B). Bei Überschreitung des Kraftmaximums kommt es zu einer Einschnürung der Probe (Abbildung 5.45, Bereich C). In dieser Phase kommt es zur Bildung von Hohlräumen und somit zu einer Verminderung des Querschnitts, bis das Material unter der angelegten Spannung bricht.

Nahezu allen im gesinterten Zustand getesteten Proben ist dabei gemein, dass sich kein deutlicher Sprung in der Spannungs-Dehnungs-Kurve erkennen lässt, es also nicht zu einem ausgeprägten Bruchereignis kommt. Stattdessen ist kontinuierlicher Übergang vom elastischen in den plastisch-elastischen Bereich und ein allmählicher Abfall der Spannung nach Überschreiten des R_m zu beobachten. Dabei sinkt die Spannung bis nahezu Null ab.

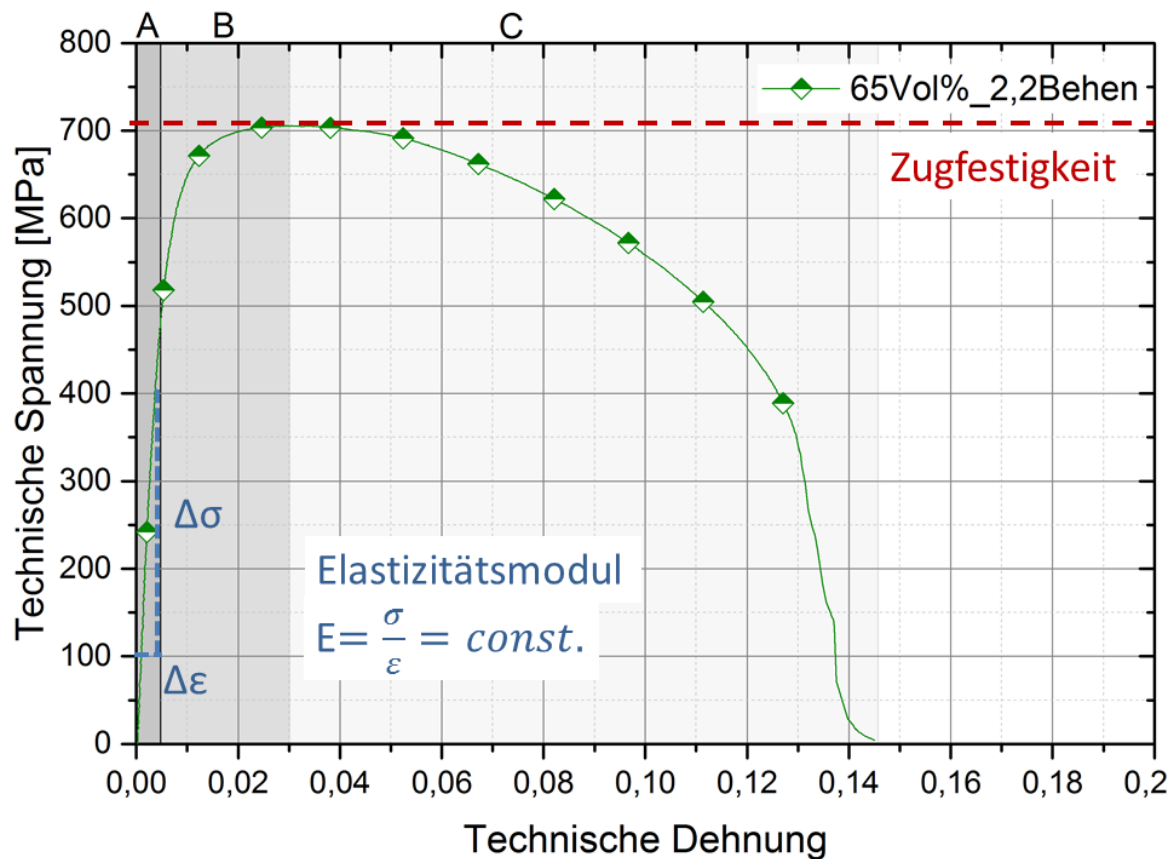


Abbildung 5.45: Typischer Verlauf der Zugversuche an 17-4PH-Mikrozugproben; Beispielhaft 65 Vol % Füllgrad und 2,2 mg/m² Dispergatorgehalt (Behensäure)

Die in situ Aufnahmen der Probenoberfläche während des Zugversuches zeigen deutlich die Veränderungen (Abbildung 5.46). Zu Versuchsbeginn liegt die Zugprobe in ihrem ursprünglichen Zustand vor (Abbildung 5.46, a). Nach Überschreiten der maximalen Zugfestigkeit zeigen sich erste Aufrauhungen (Probenmitte), die die beginnende Einschnürung des Probenquerschnitts andeuten (Abbildung 5.46, b). Im weiteren Verlauf des Tests schnürt sich die Probe zunehmend stärker ein, im Falle der vorliegenden Probe exakt entlang der ausgebildeten Korngrenzen (Abbildung 5.46, c und d). Zum Ende des Zugversuches und nach dem Bruch zeigt sich der für 17-4PH typische 45°-Winkel der Scherzone [150].

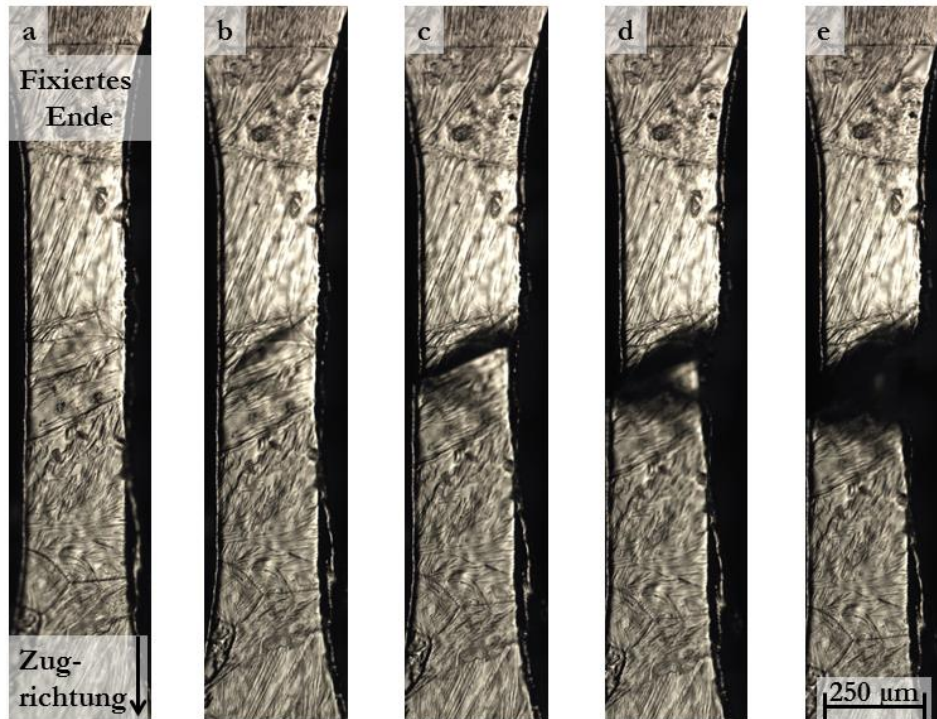


Abbildung 5.46: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche während des Zugversuchs an gesinterten μ -Zugproben aus 17-4PH;

a) Versuchsbeginn; b) – d) Während des Zugversuchs; e) Versuchsende (nach Bruch)

Alle Proben, die keiner weiteren Wärmebehandlung unterzogen wurden, sondern im rein gesinterten Stadium geprüft wurden, zeigen also ein sehr ausgeprägt duktilen Verhalten. Bis zum eigentlichen Bruch kommt es zu sehr starken Einschnürungen von bis zu über 90 %. Untersuchungen der Bruchflächen am IAM-ZBS ergaben, dass auch der Restbruch noch duktil ablief. Zurückzuführen ist dieses Bruchverhalten auf die Mikrostruktur der Proben. Das Gefüge der Proben besteht neben einer martensitischen auch aus einer ferritischen Phase, die verformbar ist und dadurch zur hohen Duktilität der Proben im unbehandelten, gesinterten Zustand [151] beiträgt. Dieser Effekt wird zusätzlich durch das im Stahl gelöste Kupfer [152] und einem eher zähen Martensit unterstützt, der sich durch den niedrigen Kohlenstoffgehalt der Proben erklären lässt. All diese Faktoren führen zu der ausgeprägten Kaltverformbarkeit der gesinterten Zugproben.

Als möglicher Einflussfaktor auf die mechanischen Eigenschaften von pulverspritzgegossenen Mikroproben wurde der Feststoffgehalt der zum Einsatz kommenden Formmasse untersucht. Dabei wurde der Feststoffgehalt zwischen 60 und 69 Vol % variiert und die Zugfestigkeit der

daraus abgeformten und gesinterten μ -Zugproben bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 5.17 gelistet.

Tabelle 5.17: Mechanische Eigenschaften der 17-4PH-Mikrozugproben im gesinterten Zustand in Abhängigkeit des Pulverfüllgrades; Dispergator: 3,3 mg/m³ Behensäure

Füllgrad [Vol %]	60	63	65	68	69
E-Modul [GPa]	192 ± 12	222 ± 31	205 ± 14	220 ± 26	227 ± 29
Zugfestigkeit [MPa]	600 ± 33	646 ± 19	673 ± 19	655 ± 46	692 ± 27
Bruchdehnung [%]	12 - 15	9 - 15	10 - 15	11 - 15	10 - 14
Rel. Dichte [%]	97,8 ± 0,2	98,2 ± 0,1	98,4 ± 0,3	99,6 ± 0,1	99,8 ± 0,2

Dabei wird deutlich, dass sowohl im Elastizitätsmodul als auch in der Bruchdehnung derart große Streuungen in den Messungen auftreten, dass eine definitive Aussage über den Einfluss des Feststoffgehaltes nicht zu tätigen ist (vgl. auch Anhang, Abbildung 0.10). Auch die maximalen Zugfestigkeiten der Proben weisen starke Streuungen und Abweichungen von den errechneten Mittelwerten auf, allerdings ist ein Trend zu steigenden Festigkeitswerten mit zunehmendem Pulverfüllgrad der Proben erkennbar. Allerdings ist eine deutliche Verschlechterung der mechanischen Kennwerte bei niedrigem Füllgrad von 60 Vol % zu sehen, was auf die geringere Probendichte und damit verbundene Fehlerquellen zurückzuführen ist. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits an makroskopischen Proben mit anderen Bindersystemen berichtet [40]. Demnach kann der Feststoffgehalt im Wesentlichen durch drei Stadien dargestellt werden (Abbildung 5.47).

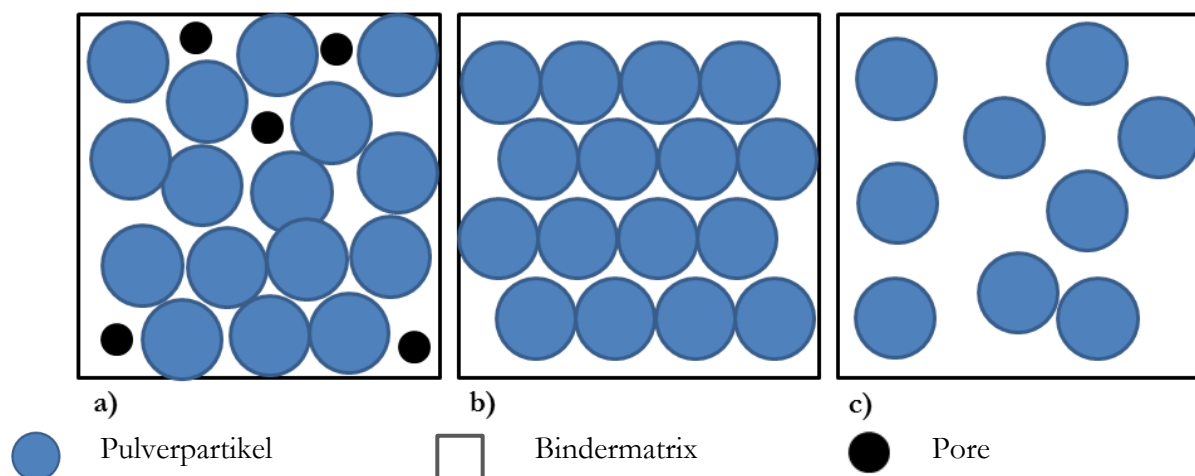


**Abbildung 5.47: Verschiedene Feststoffgehalt-Zustände;
a) überfüllt; b) optimaler/kritischer Feststoffgehalt; c) unterfüllt**

Dabei entsprechen die in Tabelle 5.17 aufgeführten Füllgrade von 60 bis 65 Vol % der Situation in Abbildung 5.47 c). Der kritische Pulverfüllgrad ist noch nicht erreicht und es liegt ein Binderüberschuss vor. Dies führt in der Folge zu größeren Poren und größeren Partikelabständen nach dem Entbinderungsprozess. Dies resultiert in einer weniger starken Verdichtung des Materials im Sinterprozess und dadurch zur Erniedrigung der finalen Dichte und zu geringeren Festigkeitswerten. Dieser Trend ist auch an den getesteten Proben erkennbar.

Die Probe mit 68 Vol % entspricht dagegen Abbildung 5.47 b), es ist der optimale Raumerfüllungsgrad erreicht. Die Proben weisen eine höhere Sinterdichte und leicht verbesserte mechanische Eigenschaften auf, da weniger und kleinere Poren die Verdichtung im Sinterschritt erleichtern.

Die letzte getestete Charge mit einem Feststoffanteil von 69 Vol % müsste laut der in [40] aufgestellten Theorie den Zustand Abbildung 5.47 a) abbilden, da der kritische Pulverfüllgrad überschritten ist. Die Folge ist ein nicht ausreichender Bindergehalt und das Auftreten von Fehlstellen, die nicht mit Pulverpartikeln oder den Komponenten des Bindersystems besetzt sind. Diese Situation resultiert ebenfalls in einer unzureichenden Verdichtung des Materials während des Sinterns und somit in schlechteren Festigkeitswerten. Allerdings ist in den hier getesteten Proben dieser Effekt nicht erkennbar. Die finalen Dichten der Bauteile entsprechen im Rahmen der Abweichungen denen des Feedstocks mit 68 Vol % und die erreichten maximalen Zugfestigkeiten liegen ebenfalls in einem vergleichbaren Bereich, eher etwas höher. Zu erklären ist dies durch einen Effekt, der bereits in Kapitel 5.2.3 erwähnt wurde. Bei sehr hohen Feststoffgehalten, insbesondere über dem kritischen Füllgrad, kann es dazu kommen, dass im Laufe der Prozesskette, beginnend von der Compoundierung bis zum Aufsetzen der Bauteile für das Sintern, ungebundene Pulveranteile verloren gehen, da keine Anbindung in die Bindermatrix erfolgen kann. Somit bleibt ein effektiv niedrigerer Pulverfüllgrad als ursprünglich vorgesehen in der Formmasse. Dies kann im Fall der hier getesteten Zugproben mit 69 Vol % durchaus der Fall sein, da alle Prozessschritte ab dem Abformprozess durch die Fragilität der Proben als schwierig durchführbar zu betrachten sind.

Neben den Anteilen der jeweiligen Pulver hat, wie in den Kapiteln zur Feedstockherstellung beschrieben, vor allem das Bindersystem und der Dispergatoranteil einen wesentlichen Einfluss auf die Prozessierbarkeit der Formmassen. Ob sich dies auch in den mechanischen Eigenschaften äußert, wurde mit - bis auf den Additivgehalt gleich formulierten Feedstocks - untersucht. Der Feststoffgehalt wurde dabei auf 63 Vol % festgelegt, da dies dem am IAM-WK etablierten

Standardfeststoffgehalt zur Abformung von Bauteilen mit Strukturen im Mikrobereich entspricht. Variiert wurde hierbei der Anteil an Behensäure zwischen 1,1 und 8,8 mg/m² bezogen auf die spezifische Partikeloberfläche. Die resultierenden mechanischen Kennwerte sind in Tabelle 5.18 aufgeführt.

Tabelle 5.18: Mechanische Eigenschaften der 17-4PH Mikrozugproben im gesinterten Zustand in Abhängigkeit des Dispergatorgehaltes; Feststoffgehalt 63 Vol %, Additiv Behensäure.

Dispergatorgehalt [mg/m ²]	1,1	2,2	4,4	8,8
E-Modul [GPa]	200 ± 17	205 ± 14	222 ± 21	196 ± 17
Zugfestigkeit [MPa]	587 ± 80	673 ± 19	652 ± 23	538 ± 19
Bruchdehnung [%]	8 - 13	9 – 15	9 - 15	7 - 13

Im Gegensatz zu den oben diskutierten Füllgradvariationen ist in dieser Versuchsreihe eine deutlichere Aussage über den Einfluss des Dispergatorgehaltes zu treffen. Die Bruchdehnung zeigen im mittleren Bereich um 2,2 bis 4,4 mg/m² höhere Werte. Der E-Modul steigt bis zu einem Gehalt von 4,4 mg/m² an und fällt danach ab (vgl. Anhang, Abbildung 0.11). Ähnliche Auswirkungen sind bei den erreichten maximalen Zugfestigkeiten erkennbar. Dabei zeigen die Maximalwerte von 1,1 und 8,8 mg/m² die niedrigsten Festigkeiten. Im Falle des niedrigsten Additivanteils kann dies auf eine nicht erreichte monolagige Beschichtung der Pulverpartikel zurückgeführt werden. Dadurch liegt die Viskosität dieser Feedstockvarianten höher (vgl. 5.1.2) und die Abformung der Bauteile benötigt höhere Drücke und/oder Temperaturen. Diese resultieren in einer größeren Belastung des eingespritzten Materials und in der Folge einer höheren Defektdichte im entstandenen Bauteil. Dies zeigt auch die, verglichen mit den weiteren getesteten Chargen, deutlich höhere Standardabweichung im Falle der Proben mit 1,1 mg/m² Behensäure. Im Gegensatz dazu führen sehr hohe Dispergatoranteile zwar zu einer Erniedrigung der Viskosität, allerdings verringert sich der Wachsanteil im Binder. Daraus resultiert eine erniedrigte Grünlingsfestigkeit, was beim Handling der Proben zur Einbringung von Fehlern und Defekten führen kann. Weiterhin ist der eingesetzte Dispergator während der flüssigen Entbinderung zwar partiell löslich, eine vollständige Löslichkeit in n-Hexan, wie im Falle des Paraffinwachses, ist allerdings nicht möglich. Somit könnten auch während des flüssigen Entbinderungsschritts verbliebene Restbinderanteile in der anschließenden thermischen Prozessierung zur Entstehung zusätzlicher Fehlstellen beitragen. Es ist zusammenfassend also

davon auszugehen, dass eine für die mechanischen Eigenschaften der Bauteile optimale Dispergatorkonzentration im Bereich zwischen 2,2 und 4,4 mg/m² anzusiedeln ist.

5.4.2 Einfluss der Wärmebehandlung

Abbildung 5.48 zeigt den Vergleich des Zugverhaltens der spritzgegossenen Mikrozugproben im gesinterten (links) und im gesinterten und wärmebehandelten Zustand (rechts). Ohne Wärmebehandlung ist wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben ein sehr duktiles Verhalten der Proben dominant, es werden maximale Zugfestigkeiten von etwa 700 MPa erreicht.

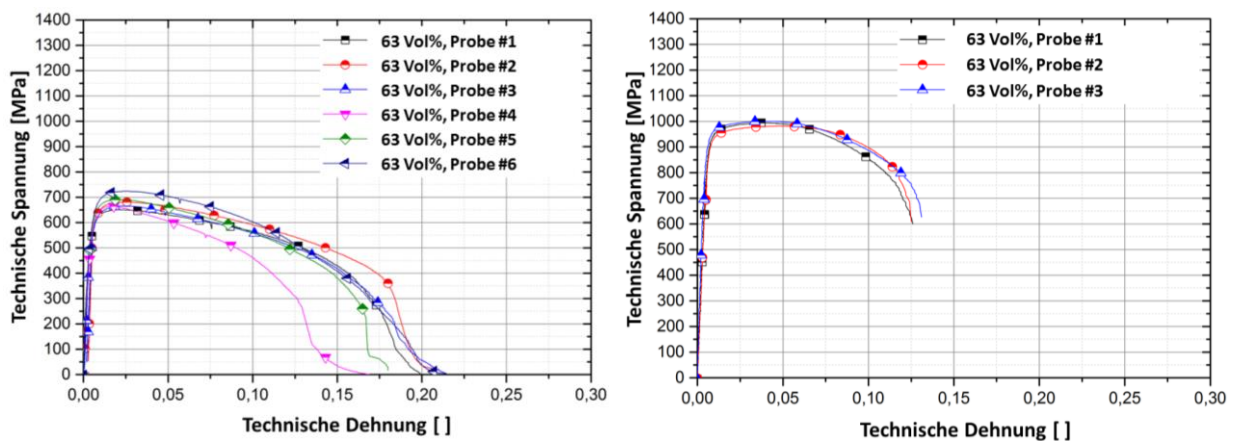


Abbildung 5.48: Zugverhalten von 17-4PH-Mikrozugproben; unbehandelt (links) und wärmebehandelt nach H1025 (rechts)

Die Spannung fällt im Laufe des Zugversuchs durch die stetige Einschnürung der wärmebehandelten Proben bis auf nahezu 0 ab. Im Vergleich hierzu ist im rechten Teil der Abbildung die Auswirkung der Ausscheidungshärtung deutlich erkennbar. Im Bereich von 0,125 der technischen Dehnung tritt ein eindeutiger Bruch des Materials auf, die ursprüngliche Duktilität des Materials wurde also reduziert ohne eine Versprödung zu generieren. Allerdings konnte durch die thermische Behandlung eine deutliche Steigerung der maximalen Zugfestigkeit auf bis zu 1000 MPa erreicht werden. Vergleicht man diese Werte mit den in den entsprechenden Standards [153] beschriebenen Werten, so liegen die Ausgangswerte des gesinterten Materials weit unter den dort angegebenen Daten. Dies ist vor allem auf den hohen Ferritanteil des Gefüges zurückzuführen. Durch die Wärmebehandlung wurden allerdings Werte erreicht, die in den für diesen Behandlungszustand des 17-4PH typischen Grenzen liegen, auch wenn diese im unteren Grenzbereich anzusiedeln sind.

Im Vergleich mit in vergleichbaren Forschungsarbeiten ermittelten Werten (vgl. Kapitel 3.4.2) ist festzustellen, dass die an den gesinterten Mikrozugproben gemessenen Festigkeiten unter den

dort genannten Werten liegen. Durch die Wärmebehandlung sind allerdings mechanische Kennwerte erzielt worden, die durchaus im Bereich vergleichbarer Studien liegt. Dabei ist zu beachten, dass neben der Wärmebehandlung keinerlei Maßnahmen ergriffen wurden, die eine Steigerung der Probenfestigkeit bewirken würde. Dazu zählen insbesondere die Verringerung der Oberflächenrauheit durch entsprechende Oberflächenbearbeitung oder eine gezielte Verrundung der Geometrie [154]. Aufgrund des Umfangs derartiger Untersuchungen, konnten diese allerdings nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden und sind somit als Empfehlung für weitere wissenschaftliche Arbeiten in diesem Kontext zu sehen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war es, die im (Mikro-)Pulverspritzgießen erreichbare Qualität, insbesondere in Hinblick auf die Präzision, zu steigern, indem nicht nur die Prozessparameter betrachtet, sondern auch gezielt die Feedstockeigenschaften modifiziert wurden. Als Feststoff kam dabei beispielhaft der in industriellen Anwendungen häufig verwendete rostfreie Edelstahl 17-4PH zum Einsatz.

Um gut fließfähige Formmassen zu realisieren, werden in kommerziell erhältlichen Feedstocks in der Regel entweder niedrige Pulverbeladungen oder grobe Pulver eingesetzt. Daraus resultieren Grenzen in der Abbildungsgenauigkeit bereits während der Formgebung sowie große maßliche Schwankungen im Endprodukt aufgrund hoher Sinterschwindung. Daher wurde in dieser Arbeit die Zusammensetzung der Formmasse intensiv untersucht, um selbst bei sehr hohen Pulverfüllgraden in Kombination mit feinsten Metallpulvern eine fließfähige Formmasse zu erhalten.

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Bindersystem war es dabei selbst ohne die Zugabe zusätzlicher Dispergiermittel möglich, Mikrobauteile aus Formmassen reproduzierbar zu erzeugen, deren Feststoffgehalt mit kommerziellen Systemen vergleichbar war. Um eine Steigerung der Pulverbeladung mit feinen Partikeln zu erzielen, wurden Studien durchgeführt, in denen die Menge und Art verschiedener Additive (Fettsäuren und Polyethylenglykolalkylether) sowie die Feststoffanteile variiert wurden. Die Erhöhung des Fettsäureanteils zeigte, dass bereits eine Zugabe von 2,2 mg/m² Monocarbonsäure dabei in einer um mindestens 70 % höheren Fließfähigkeit resultiert. Noch höhere Gehalte führen zu keiner signifikanten Verbesserung, was durch eine auf der Partikeloberfläche ausgebildete Dispergator-Monolage zu erklären ist. Im Verhalten der untersuchten Vertreter der Fettsäuren konnten keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden. Dahingegen wiesen die PEGAE keine stabile Verbindung zur Partikeloberfläche auf. Infolge der stattfindenden Desorption erhöht sich die Viskosität, was nur durch eine starke Vorscherung unter Temperaturbeaufschlagung rückgängig gemacht werden kann und somit zu schlechteren Abformeigenschaften führt. Somit konnten im Bereich der Feedstockentwicklung für metallische Formmassen drei wesentliche Erkenntnisse erarbeitet werden:

- Die Kettenlänge der verwendeten Dispergatoren hat beim Einsatz metallischer Pulver einen geringeren Einfluss als bei Verwendung noch feinerer Partikel, wie sie zum Beispiel bei keramischen Compounds zum Einsatz kommen. Liegt das Verhältnis zwischen

Partikelgröße zu Dispergatormoleküllänge, wie z.B. bei dem Tosoh TZ-3YS-E Pulver, im Bereich zwischen 10 -100, ist ein signifikanter Einfluss der Kettenlänge erkennbar, darüber eher nicht. Der hier gefundene Zusammenhang erlaubt somit für spätere Ansätze eine schnelle Abschätzung der Wirksamkeit der Dispergatoren, indem sowohl die Partikelgröße als auch Länge des Dispergatormoleküls leicht zu ermitteln sind.

- Fettsäuren eignen sich besser zum Einsatz als Dispergator für metallische Feedstocks als Polyethylenglykolalkylether, da ein deutlich homogeneres Fließverhalten sowie höhere Pulvergehalte dargestellt werden können. Der Dispergatoreinfluss ist in Abbildung 6.1 am Beispiel von Formmassen mit 65 Vol % 17-4 PH dargestellt. Während durch Zugabe von Fettsäuren eine signifikante Reduzierung des Enddrehmoments, der Knetphase sowie eine mindestens vierfache Erniedrigung des Drehmomentmaximums erreicht werden, bieten PEGAE nur marginale Verbesserungen gegenüber Massen ohne Dispergator.

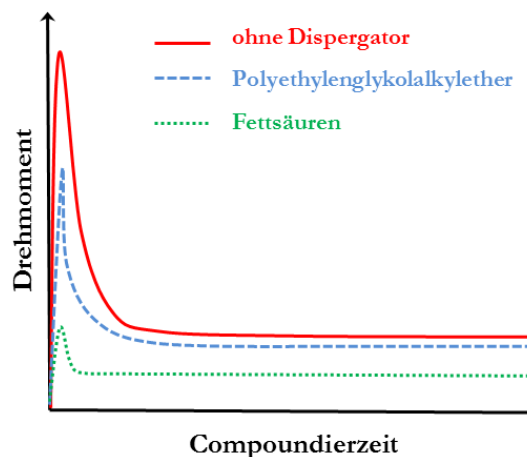


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Dispergatoreinflusses auf das Knetverhalten metallischer Formmassen

Es bleibt weiterhin festzuhalten, dass im Vergleich zu auf dem Markt vorhandenen Systemen eine Erhöhung der Pulverbeladung um bis zu 20 %, bei gleichzeitiger Reduktion der mittleren Pulverpartikelgröße um den Faktor 4-9, erreicht werden konnte. Eine weitere Steigerung führte in der Formgebung zu Defekten in Form von Kantenverrundungen, was wiederum zur Minderung der Maßgenauigkeit der Endprodukte beitrug.

Obwohl in der Formmasse sehr feines Metallpulver zum Einsatz kam, was eine Porenkanalbildung beim Lösemittelentbindern erschwerte, konnten die Prozesszeiten im Vorentbinderungs-schritt sehr kurz gehalten werden. Im finalen Sinterschritt zeigten sich schließlich die Auswirkungen der unterschiedlichen untersuchten Entbinderungsregime deutlich. Aufgrund der Beobachtungen können eindeutige Einflussgrößen definiert werden:

- Vorentbinderungsdauer: eine Vorentbinderungsdauer von zwei Stunden sollte bei Bauteilen mit Wandstärken bis 2 mm nicht unterschritten werden.
- Heizrate: je schonender die Bauteile in der thermischen Entbinderung behandelt werden, desto geringer ist die Zahl der auftretenden Defekte. Hier kann eine Heizrate von 1,5 K/min als optimal in Bezug auf die untersuchten Geometrien betrachtet werden.
- Dispergatorgehalt: die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Dispergatorgehalt weniger Defekte aufgetreten sind. Daher kann ein Dispergatorgehalt von mindestens 2,2 mg/m² empfohlen werden.
- Sintertemperatur: der Einsatz der feinen Pulver ermöglicht eine Erniedrigung der Sintertemperatur auf 1310 °C (sonst in der Regel 1380 – 1400 °C üblich [105; 155]) und somit eine weitere Zeit- und Kostenersparnis)

Zusätzlich zu den materialspezifischen Einflussgrößen wurden ebenfalls die Auswirkungen der Fertigungsparameter auf die Bauteilpräzision intensiv untersucht. Hierzu kam ein neu entwickeltes Werkzeugkonzept zum Einsatz, das die Analyse des Einflusses des Füllverhaltens direkt am realen Bauteil ermöglicht. Dabei zeigte sich, dass die Angussposition den weitaus größten Effekt auf die Abweichungen der Bauteilmaße vom Mittelwert hat. Im Vergleich zu den in der Literatur zu findenden Werten, konnte die erreichbare Präzision an metallischen Bauteilen mindestens um den Faktor 6 gesteigert werden. Während höhere Pulverfüllgrade dabei in den Grünlingen nur teilweise eine Verbesserung erzielen konnten, sind die Auswirkungen höherer Feststoffgehalte nach dem Sinterschritt deutlicher ersichtlich. So konnten durch den Einsatz von Formmassen mit 67 Vol % Abweichungen von lediglich 0,14 % für das Gesamtbauteil und bis 0,05 % an Einzelpositionen erreicht werden. Hier wirkt sich der hohe Pulveranteil durch den deutlich geringeren Sinterschwund aus, der weniger Verzug und Abweichungen verursacht.

Ferner haben die Versuche mit dem Doppelkolbenwerkzeug einen weiteren wichtigen Einflussfaktor gezeigt. Durch den asymmetrischen Querschnitt des Angussstegs kommt es während des Einspritzvorganges zu einem ungleichförmigen Fließfrontprofil und in der Folge zu einer ungleichmäßigen Befüllung der Kavität. Durch die schnelle Abkühlung der Formmasse an den Werkzeugwänden zeigen sich bei derart kleinen Bauteilvolumina unverzüglich Fehler in den produzierten Teilen, da es zu einer Vermischung von kalter und heißer Formmasse kommt. Dies resultiert in ungleichmäßiger Wirkung des Nachdrucks und, im schlimmsten Fall, zu unvollständiger Bauteilfüllung, da die Kavität nicht vollständig abgebildet werden kann. Der Konstruktion des Angusses ist also, besonders im Mikrobereich, mehr Aufmerksamkeit zu widmen.

Schließlich wurden die Auswirkungen der Feedstockvariationen auf das mechanische Verhalten beispielhaft an einigen Proben mithilfe von Zugversuchen analysiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein Trend zu höheren Zugfestigkeiten bei steigendem Pulverfüllgrad vorliegt. Zu begründen ist dies mit der homogeneren Mikrostruktur und der tendenziell höheren Dichte der Bauteile. Ebenfalls konnte ein Einfluss des Dispergatorgehaltes nachgewiesen werden. Proben mit sehr niedrigem oder sehr hohem Additivanteil wiesen geringere Zugfestigkeiten auf. Dies liegt in einer schlechteren Bauteilqualität aufgrund schlechterer Fließfähigkeit (niedriger Gehalt) bzw. geringerer Grünfestigkeit (hoher Gehalt) begründet. Beide Zustände begünstigen die Ausbildung zusätzlicher Defekte während der Abformung bzw. der Entformung.

Somit ermöglichen die in dieser Arbeit entwickelten Materialien und gewonnenen Erkenntnisse die Weiterentwicklung des Pulverspritzgießprozesses, insbesondere in Hinblick auf die im Markt stärker vertretenen metallischen Bauteile. Die Ergebnisse stellen in verschiedener Hinsicht eine signifikante Vertiefung des Prozesswissens dar:

- Die entwickelten Formmassen ermöglichen durch den Einsatz feinsten metallischer Pulverpartikel eine im Vergleich zum Stand der Technik deutlich bessere Abbildungsgenauigkeit.
- Trotz feiner Pulverfraktionen sind im Vergleich zu kommerziellen Feedstocks um bis zu 10 Vol % höhere Pulverbeladungen bei gleichzeitig niedrigen Viskositäten realisierbar, was einen Einsatz in der Produktion von Mikro- und mikrostrukturierten Bauteilen ermöglicht.
- Die optimierte Feedstockzusammensetzung resultiert eine zeiteffektive und defektfreie Behandlung der Bauteile sowohl im Abformprozess als auch in der thermischen Prozessführung und trägt somit zur Verringerung von Ausschuss und Produktionskosten bei.
- Die erstmalig durchgeführten Untersuchungen zu Prozess- und Materialeinflüssen auf die Präzision spritzgegossener Mikrobauerteile vertiefen signifikant den Kenntnisstand über mögliche Einflussparameter sowie deren Kontrolle.
- Der Einfluss von Pulverbeladung und der Binderzusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften von mikrospritzgegossenen Bauteilen konnte gezeigt und Ansätze zur Optimierung erarbeitet werden.
- Der eindeutige Einfluss der Lage und der Form des Angussystems wurde erstmals im realen Prozess nachgewiesen. Dies ermöglicht die Definition von Regeln zur Konstruktion von Spritzgießwerkzeugen bezüglich Angussposition und -form.

- Die im Pulverspritzgießprozess erreichbare Präzision konnte wesentlich gesteigert werden. Durch die Kombination aus tiefergehendem Prozessverständnis und verbesserter Formmassenzusammensetzung wurden äußerst geringe Abweichungen vom Mittelwert von bis zu 0,05 % an gesinterten metallischen bzw. 0,04 % an keramischen Bauteilen erzielt.

Für zukünftige Arbeiten ist insbesondere die Erweiterung des erzielten Wissensstandes auf andere Materialien sinnvoll. Dabei können sowohl metallische Werkstoffe (316L, Wolfram, Titan, Werkzeugstähle) als auch bisher weniger gut untersuchte Keramiken, wie z.B. Aluminiumnitrid oder Siliziumkarbid, beispielhaft genannt werden. Die in den hier vorgestellten Untersuchungen bezüglich der maximal verarbeitungsfähigen Feststoffgehalte sollten auf ihre Anwendbarkeit für die großindustrielle Fertigung überprüft werden. Zur Sicherheit sollte dabei von einem Füllgrad von 65 Vol % ausgegangen werden, da hier mit weniger Störungen im vollautomatischen Betrieb bei der Abformung sehr großer Stückzahlen zu rechnen ist.

Im Hinblick auf die erreichbaren Präzisionen ist eine Fortführung der Untersuchungen mit dem in dieser Arbeit eingesetzten Doppelkolbenwerkzeug als erstrebenswert zu betrachten. Um die hier vorgestellten Effekte, die durch die Geometrie des Angussstegs verursacht wurden, zu eliminieren, muss dieser vor weitergehenden Analysen überarbeitet werden. Danach sollten der Einfluss weiterer Parameter bei erhöhter Werkzeugtemperatur sowie zusätzliches Optimierungspotential durch angepasste Prozessparameter ergründet werden. Denkbar ist dabei auch eine genauere Untersuchung des Entformungsprozesses, z.B. durch den Einsatz von in den Auswerfern oder Kolben integrierten Drucksensoren. Somit können Zusammenhänge zwischen Bauteilqualität und Entformungsverhalten für verschiedene Feedstock- und Prozessparametervarianten erschlossen werden.

Literaturverzeichnis

- 1 Hyatt, J. et al. (1872): Improvement in Process and Apparatus for Manufacturing Pyroxyline. Patent no. N0. 133,229.
- 2 Johannaber, F. et al. (2002): Handbuch Spritzgießen. München: Hanser.
- 3 Dispan, J. (2013): Kunststoffverarbeitung in Deutschland. Branchenreport 2013. Stuttgart, Hannover: IMU-Inst; Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek (Informationsdienst des IMU-Institut, H. 2013,4). Available online at <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fn14/774456906.pdf>.
- 4 wlw.de: Kunststoffspritzgussteile (Teil, Plastikteile): Firmen auf wlw.de. <https://www.wlw.de/de/firmen/kunststoffspritzgussteile?filter%5Bsort%5D=package&q=Kunststoffspritzgussteile&utf8=%E2%9C%93&filter%5Bcountry%5D%5B%5D=de&filter%5Bregion%5D=&filter%5Bradius%5D=50&filter%5Blat%5D=&filter%5Blng%5D=&utf8=%E2%9C%938/24/2016>.
- 5 Schellerer, U. (2014): Brancheninfo: Die Kunststoffverarbeitende Industrie: Schlüsselindustrie für die deutsche Wirtschaftskraft. Hannover, März 2014.
- 6 German, R. M. et al. (Ed.) (1997): Injection molding of metals and ceramics. New Jersey: Metal Powder Industries Federation.
- 7 Infiniti Research Limited: Global PIM Market 2014-2018 : ReportsnReports. Available online at <http://www.reportsnreports.com/reports/314050-global-powder-injection-molding-pim-market-2014-2018.html>, checked on 8/24/2016.
- 8 German R.M.: Medical and dental applications for microminiature powder injection moulding (microPIM): A roadmap for growth. In *Powder Injection Moulding International* 2009 (Vol. 3 No. 2), pp. 21–29.
- 9 Ruprecht, R. et al. (2002): Injection molding of microstructured components from plastics, metals and ceramics. In *Microsystem Technologies* 8 (4-5), pp. 351–358. DOI: 10.1007/s00542-001-0153-7.
- 10 Heldele, R.: Entwicklung und Charakterisierung von Formmassen für das Mikropulverspritzgießen. Dissertation. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Freiburg im Breisgau. Fakultät für Angewandte Wissenschaften IMTEK.
- 11 Liu, Z. Y. et al. (2001): Binder system for micropowder injection molding. In *Materials Letters* 48 (1), pp. 31–38. DOI: 10.1016/s0167-577x(00)00276-7.

- 12 Okubo, K. et al. (2009): Molding technology for improvement on dimensional accuracy in micro metal injection molding. In *Microsystem Technologies* 15 (6), pp. 887–892. DOI: 10.1007/s00542-009-0812-7.
- 13 German, R. M. (2011): Metal injection molding. A comprehensive MIM design guide. Princeton, N.J.: Metal Powder Industries Federation.
- 14 Thomas, S. et al. (2009): Advances in Polymer Processing. From Macro- To Nano-Scales. 1. Aufl. s.l.: Elsevier Reference Monographs. Available online at <http://gbv.eblib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1639824>.
- 15 Petzoldt, F. (2008): Micro powder injection moulding - challenges and opportunities. In *Powder Injection Moulding International* (2(1)), pp. 37–42.
- 16 Accu-Mold LLC: Micro Injection Molding - What is micromolding? - Accumold. Available online at http://www.accu-mold.com/Accumold_What-is-Micro-Molding.html, checked on 8/17/2016.
- 17 ARBURG GmbH + Co KG: Micro-injection moulding - ARBURG. Available online at <https://www.arburg.com/en/products-and-services/injection-moulding/processes/micro-injection-moulding/>, checked on 8/17/2016.
- 18 Dr. BOY GmbH & Co. KG: Home | BOY Machines: reliable small injection molding machines. Available online at <http://boymachines.com/>, checked on 8/17/2016.
- 19 Wittmann Kunststoffmaschinen Ges.m.b.H.: MicroPower 5 – 15 - Toggle Machines - Injection Molding. Available online at <http://www.wittmann-group.com/injection-molding/toggle-machines/micropower-5-15.html>, checked on 8/17/2016.
- 20 Hartwig, T. et al. (1998): Powders for metal injection molding. In *Journal of the European Ceramic Society* 18 (9), pp. 1211–1216. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00044-2.
- 21 Sotomayor, M. E. et al. (2010): Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316L powder injection moulding feedstocks. In *Powder Technology* 200 (1-2), pp. 30–36. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.02.003.
- 22 Piottter, V. et al. (2008): Recent developments in micro ceramic injection molding. In *IJMR* 99 (10), pp. 1157–1162. DOI: 10.3139/146.101737.
- 23 Merz, L. et al. (2002): Feedstock development for micro powder injection molding. In *Microsystem Technologies* 8 (2), pp. 129–132. DOI: 10.1007/s00542-002-0166-x.

- 24 Kraus J. (1999): Spritzgießen nanoskaliger keramischer Pulver am Beispiel des Degussa Aluminiumoxid C. Dissertation. Universität des Saarlandes, Saarbrücken. Technische Fakultät.
- 25 Loh, N. et al. (2008): Fabrication of micro gear by micro powder injection molding. In *Microsystem Technologies* 14 (1), pp. 43–50. DOI: 10.1007/s00542-007-0401-6.
- 26 Piotter, V. et al. (2001): Injection molding of components for microsystems. In *Microsystem Technologies* 7 (3), pp. 99–102. DOI: 10.1007/s005420100094.
- 27 Shivashankar, T. S. et al. (2013): The effects of material attributes on powder–binder separation phenomena in powder injection molding. In *Powder Technology* 243, pp. 79–84. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.03.037.
- 28 Lin, S. T. et al. (1994): Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina. In *Journal of Materials Science* 29 (19), pp. 5207–5212. DOI: 10.1007/bf01151118.
- 29 Rath S., et al. (2001): Feedstock development for CIM-microparts using different zirconia powder. Microsystem Europe Workshop MME: Cork, Ireland.
- 30 Rath S., et al. (2001): Ceramic feedstock for powder injection molding. Materials Week. München, Germany.
- 31 Barnes, H. A. et al. (1993): An introduction to rheology. 3. impression. Amsterdam: Elsevier (Rheology series, 3).
- 32 Demers, V. et al. (2015): Impact of binders on viscosity of low-pressure powder injection molded Inconel 718 superalloy. In *Journal of Materials Science* 50 (7), pp. 2893–2902. DOI: 10.1007/s10853-015-8853-z.
- 33 Zaky, M. T. et al. (2009): Influence of paraffin wax characteristics on the formulation of wax-based binders and their debinding from green molded parts using two comparative techniques. In *Journal of Materials Processing Technology* 209 (18-19), pp. 5981–5989. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2009.07.018.
- 34 Hausnerova B. et al. (Ed.) (2011): Rheological Characterization of Powder Injection Moulding using Feedstock Based on Aluminium Oxide and Multicomponent Water-Soluble Polymer Binder. 9th IASME/WSEAS International Conference on Fluid Mechanics & Aerodynamics (FMA '11), 9th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (HTE '11), 11th WSEAS International Conference on Signal Processing, Computational Geometry and Artificial

- Vision (ISCGAV '11), 11th WSEAS International Conference on Systems Theory and Scientific Computation (ISTASC '11). Florence, Italy, August 23 - 25, 2011. Athen: WSEAS.
- 35 Li, Y. et al. (1999): Viscosity and melt rheology of metal injection moulding feedstocks. In *Powder metallurgy* 42 (1), pp. 86–90.
 - 36 Amin, S. Y. M. et al. (2008): Rheological properties of SS316L MIM Feedstock prepared with different particle sizes and powder loadings. In *Journal - The Institution of Engineer* 71 (2), pp. 59–63.
 - 37 Cheng, Z. Q. et al. (2011): Viscous Behaviours of Feedstocks for Micro MIM. In *AMR* 314-316, pp. 713–718. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.314-316.713.
 - 38 Li, H. P. et al. (2011): Rheological Analysis of Microminiature Powder Injection Molding (μ PIM) Feedstock. In *Applied Mechanics and Materials* 52-54, pp. 238–243. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.52-54.238.
 - 39 Billiet R. et al. (2003): The dawn of the MIM magicians. In *Metal Powder Report* 58 (9), pp. 36–39. DOI: 10.1016/S0026-0657(03)00934-2.
 - 40 Li, Y. et al. (2007): Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels. In *Journal of Materials Processing Technology* 183 (2-3), pp. 432–439. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.10.039.
 - 41 Zauner, R. et al. (2002): The effect of powder type and powder size on dimensional variability in PIM. In *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* (10), pp. 10–191.
 - 42 German, R. M. (2003): Powder injection molding. Design and applications. State College, Pa.: Innovative Material Solutions Inc.
 - 43 Kulkarni, K. M. (1998): Dimensional precision of injection moulded parts under production conditions. In *Metal Powder Report* 53 (1), p. 38. DOI: 10.1016/S0026-0657(97)89751-2.
 - 44 Vervoort, P. J. et al.: Overview of powder injection molding. In *Advanced Performance Materials* 3 (2), pp. 121–151. DOI: 10.1007/BF00136742.
 - 45 Zlatkov, B. S. et al. (2008): Recent advances in CIM technology. In *Sci Sintering* 40 (2), pp. 185–195. DOI: 10.2298/SOS0802185Z.
 - 46 Bose, A. (1993): Parmatech's parts reveal MIM's strengths. In *Metal Powder Report* 48 (10), pp. 18–20. DOI: 10.1016/0026-0657(93)92592-S.

- 47 Attia, U. M. et al. (2011): A review of micro-powder injection moulding as a microfabrication technique. In *J. Micromech. Microeng.* 21 (4), p. 043001. DOI: 10.1088/0960-1317/21/4/043001.
- 48 German, R. M. (2005): Powder metallurgy and particulate materials processing. The processes, materials, products, properties, and applications. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Fed.
- 49 MIM-Expertenkreis: Metal Injection Molding (MIM) - Pulverspritzguss. Informationsbroschüre des MIM-Expertenkreises. Available online at http://mim-experten.de/cms/media/mim_broschuere_edition_2010d.pdf, checked on 7/31/2016.
- 50 Feronyl sa: Injection molding of plastics - MIM (Metal Injection Molding). Available online at http://www.feronyl.com/en/page_injection-molding-of-plastics-MIM_135.aspx, checked on 8/23/2016.
- 51 Arakida, Y. et al. (1991): Powder Injection Molding as a Metal Forming Process - Effects of Powder Morphology, Size and Size Distribution. In *KEM* 53-55, pp. 377–382. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.53-55.377.
- 52 Miura, R. et al. (1993): Effects of powder characteristics on flowability of feedstock and deformation during thermal debinding in MIM. In *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 40 (5), pp. 479–483.
- 53 Heaney, D. F. et al. (2004): Variability of powder characteristics and their effect on dimensional variability of powder injection moulded components. In *Powder metallurgy* 47 (2), pp. 144–149. DOI: 10.1179/003258904225015491.
- 54 Witzleben, M. v. et al. (2002): Keramik-Spritzgießen in der Praxis. Wer das sensible Verfahren beherrscht, dem steht ein enormes Marktpotential offen. In *Kunststoffe* 92 (6), pp. 52–57.
- 55 Langer, I. et al. (Ed.) (1999): Fortschritte beim pulvermetallurgischen Spritzgießen – Reproduzierbarkeit geometrischer und mechanischer Eigenschaften. Düsseldorf. VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik (Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, 15).
- 56 German, R. M. (1989): Particle packing characteristics. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation.

- 57 Li, Y. et al. (2005): Analysis and evaluation of effects of processing steps on dimensional tolerance of PIM parts. In *Journal of Central South University of Technology* 12 (1), pp. 33–38. DOI: 10.1007/s11771-005-0367-4.
- 58 Tseng, W. J. et al. (1998): Effect of processing variables on warping behaviours of injection-moulded ceramics. In *Ceramics International* 24 (2), pp. 125–133. DOI: 10.1016/S0272-8842(97)00041-2.
- 59 Tseng, W. J. (1998): Statistical analysis of process parameters influencing dimensional control in ceramic injection molding. In *Journal of Materials Processing Technology* 79 (1-3), pp. 242–250. DOI: 10.1016/S0924-0136(98)00019-3.
- 60 Greil, P. (1999): Near net shape manufacturing of ceramics. In *Materials Chemistry and Physics* 61 (1), pp. 64–68. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00115-7.
- 61 BASF SE: Data Sheet Catamold 17-4PH. Available online at http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30042325/.pdf?urn=urn:documentum:eCommerce_sol_EU:09007bb28004766b.pdf, checked on 8/8/2016.
- 62 polyMIM GmbH (2014): Material translator. 09.2014th ed. (auf Anfrage bei polyMIM bereitgestellt).
- 63 Hens, K. et al. (Ed.) (1997): Feedstock and process for water soluble, cross-linkable precision MIM and CIM system. Proceedings of 1st European symposium on powder injection moulding. München.
- 64 Walcher, H. et al. (2000): Aufbereiten von keramischen Spritzgussmassen. In *Werkstoffe in der Fertigung* (6), pp. 5–8.
- 65 Kashyap, S. et al. (2015): Process parameter optimization of plastic injection molding. A review. In *Int J Plast Technol*. DOI: 10.1007/s12588-015-9115-2.
- 66 Chen, W.-C. et al. (2015): Optimization of the plastic injection molding process using the Taguchi method, RSM, and hybrid GA-PSO. In *Int J Adv Manuf Technol*. DOI: 10.1007/s00170-015-7683-0.
- 67 Kuo, C.-C. et al. (2015): Dimensional accuracy optimization of the micro-plastic injection molding process using the Taguchi design method. In *Materials Science* 21 (2). DOI: 10.5755/j01.ms.21.2.5864.

- 68 Billiet R. (1985): The challenge of tolerance in P/M injection molding. In *Progress in Powder Metallurgy* (41), pp. 723–741.
- 69 Kollenberg, W. (Ed.) (2009): Technische Keramik. Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik. 2. Aufl. Essen: Vulkan-Verl.
- 70 Luo, T. G. et al. (2009): Dimension precision of metal injection molded pure tungsten. In *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 (3), pp. 615–620. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.10.003.
- 71 Hens, K. et al. (1991): Process Analysis of Injection Molding with Powder Products. In Leander F. (Hrsg.) Pease, Reynald J. Sansoucy (Eds.): *Advances in Powder Metallurgy, Part 2: Powder Injection Molding*. Princeton, NJ, pp. 127–140.
- 72 Tseng, W. J. et al. (1998): Influence of molding variables on defect formation and mechanical strength of injection-molded ceramics. In *Journal of Materials Processing Technology* 84 (1-3), pp. 229–235. DOI: 10.1016/S0924-0136(98)00225-8.
- 73 Kampuš, Z. et al. (2007): The Influence of Injection-Molding Parameters on the Dimensional Accuracy. In *MSF* 539-543, pp. 2485–2490. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.2485.
- 74 Berginc B. et al. (1996): The use of the Taguchi approach to determine the influence of injection-moulding parameters on the properties of green parts. In *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 15 (1-2), pp. 63–70.
- 75 Heaney, D. F. et al. (2009): Dimensional variation in mim components. In *Arabian Journal for Science and Engineering* 34 (1).
- 76 Greene, C. D. (2004): The PVT effect on the final sintered dimensions of metal injection molded components. Dissertation. The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania.
- 77 Greene, C. D. et al. (2007): The PVT effect on the final sintered dimensions of powder injection molded components. In *Materials & Design* 28 (1), pp. 95–100. DOI: 10.1016/j.matdes.2005.05.023.
- 78 Weaver, T. J. et al. (1996): Achieving Real Dimensional Control of $\pm 0.1\%$. In *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* (5), pp. 19.233-19.241.

- 79 Sago, J. et al. (2005): The Effects of MIM Processing Parameters on Variations in Part Weights and Dimensions. In *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* (1), pp. 72–83.
- 80 Islam, A. et al.: A Comparative Study of Metal and Ceramic Injection Moulding for Precision Applications. In Massimiliano Annoni, Irene Fassi, Gloria J. Wiens, Stefan Dimov (Eds.): Proceedings of the 4M/ICOMM2015 Conference, pp. 538–541.
- 81 Weibull W.A. (1939): A statistical theory of the strength of materials. In *Proc. R. Swed. Inst.* 151, pp. 1–45.
- 82 Weibull, W. A. (1951): A statistical distribution function of wide applicability. In *Journal of Applied Mechanics* 18 (3), pp. 293–297.
- 83 Arzt, E. (1998): Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints. A comparative review. In *Acta Materialia* 46 (16), pp. 5611–5626. DOI: 10.1016/S1359-6454(98)00231-6.
- 84 Kumar K.S. et al. (2003): Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys The Golden Jubilee Issue—Selected topics in Materials Science and Engineering. Past, Present and Future, edited by S. Suresh. In *Acta Materialia* 51 (19), pp. 5743–5774. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.08.032.
- 85 Meyers, M. A. et al. (2006): Mechanical properties of nanocrystalline materials. In *Progress in Materials Science* 51, pp. 427–556.
- 86 Zhang, G. P. et al. (2003): Effect of film thickness and grain size on fatigue-induced dislocation structures in Cu thin films. In *Philosophical Magazine Letters* 83 (8), pp. 477–483. DOI: 10.1080/0950083031000151383.
- 87 Zhang, G. P. et al. (2006): Length-scale-controlled fatigue mechanisms in thin copper films. In *Acta Materialia* 54 (11), pp. 3127–3139. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.03.013.
- 88 Jahromi, G. B. (2008): Investigations of the near surface mechanical properties of Au-Ti thin films. Masterarbeit. Oklahoma State University, Tulsa, OK.
- 89 Gianola, D. S. et al. (2009): Micro- and nanoscale tensile testing of materials. In *JOM* 61 (3), pp. 24–35. DOI: 10.1007/s11837-009-0037-3.
- 90 Haque, M. A. et al. (2003): A review of MEMS-based microscale and nanoscale tensile and bending testing. In *Experimental Mechanics* 43 (3), pp. 248–255. DOI: 10.1007/BF02410523.

- 91 Briot, N. J. et al. (2014): Mechanical properties of bulk single crystalline nanoporous gold investigated by millimetre-scale tension and compression testing. In *Philosophical Magazine* 94 (8), pp. 847–866. DOI: 10.1080/14786435.2013.868944.
- 92 Zhu Y. et al. (2006): A thermal actuator for nanoscale in situ microscopy testing: design and characterization. In *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16 (2), p. 242. Available online at <http://stacks.iop.org/0960-1317/16/i=2/a=008>.
- 93 Pan B. et al. (2009): Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review. In *Measurement Science and Technology* 20 (6), p. 62001. Available online at <http://stacks.iop.org/0957-0233/20/i=6/a=062001>.
- 94 Hild, F. et al. (2006): Digital Image Correlation. From Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties - a Review. In *Strain* 42 (2), pp. 69–80. DOI: 10.1111/j.1475-1305.2006.00258.x.
- 95 IPMD: Table of tensile properties of representative metal injection molded alloys. Available online at http://www.pim-international.com/designing_for_PIM/propertytable, checked on 8/14/2016.
- 96 Smarslok, B. et al. (2005): Identification of design parameters in metal powder injection molding. In *Journal of Advanced Materials* 37 (4), pp. 3–11.
- 97 Sotomayor, M. E. et al. (2011): Powder injection moulding of premixed ferritic and austenitic stainless steel powders. In *Materials Science and Engineering: A* 528 (9), pp. 3480–3488. DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.038.
- 98 Wu, M.-W. et al. (2015): Microstructures, mechanical properties, and fracture behaviors of metal-injection molded 17-4PH stainless steel. In *Met. Mater. Int.* 21 (3), pp. 531–537. DOI: 10.1007/s12540-015-4369-y.
- 99 Gülsoy, H. Ö. et al. (2007): Microstructural and mechanical properties of injection moulded gas and water atomised 17-4 PH stainless steel powder. In *Powder metallurgy* 50 (2), pp. 120–126. DOI: 10.1179/174329007X153288.
- 100 Gülsoy, H. Ö. et al. (2004): Effect of FeB additions on sintering characteristics of injection moulded 17-4PH stainless steel powder. In *Journal of Materials Science* 39 (15), pp. 4835–4840. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000035322.80799.ed.

- 101 Gülsoy, H. O. et al. (2011): Mechanical Properties of Powder Injection Molded Ni-Based Superalloys. In *Advanced Materials Research* 278, pp. 289–294. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.278.289.
- 102 Khalil, K. et al. (2006): Relationship between binder contents and mechanical properties of 17-4 ph stainless steel fabricated by PIM process and sintering. In *Metals and Materials International* 12 (2), pp. 101–106. DOI: 10.1007/bf03027464.
- 103 Davies P. A. et al. (Ed.) (2004): Comparison of master alloy and pre-alloyed 316L stainless steel powder for metal injection molding (MIM). PM2Tec. Chicago, IL. MPIF.
- 104 Ibrahim, R. et al. (2007): Injection molding of 316L stainless steel powder using palm oil binder system. In *Solid State Science and Technology* 15 (2), pp. 197–206.
- 105 Banerjee S. et al.: A Comparison of Techniques for Processing Powder Metal Injection Molded 17-4 PH Materials. Available online at <http://www.dshtech.com/pub/files/Comparisonoftechniquesforprocessingpowdermetalinjectionmolded.pdf>, checked on 8/21/2016.
- 106 ISO 2740: Sintered metal materials, excluding hardmetals – Tensile test pieces.
- 107 Rögner J. (2010): Mechanische Eigenschaften urgeformter Mikroproben aus CuAl10Ni5Fe4, ZrO2 und Si3N4. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe. Fakultät für Maschinenbau.
- 108 Müller, M. et al. (Ed.) (2006): Defect Levelling During Debinding for Improved Mechanical Properties of Ceramic Micro Parts. With assistance of M. Müller, W. Bauer, H. J. Ritzhaupt-Kleissl. 3rd International Conference on the shaping of advanced ceramics. Limoges, 10-12 May.
- 109 Çetinel, F. A. et al. (2010): Technologien und Werkstoffe der Mikrosystem- und Nanotechnik. Vorträge des 2. GMM-Workshops vom 10. bis 11. Mai 2010 in Darmstadt. Berlin, Offenbach: VDE-Verl. (GMM-Fachbericht, 65).
- 110 Çetinel, F. A. et al. (2011): Factors affecting strength and shape retention of zirconia micro bending bars during thermal debinding. In *Ceramics International* 37 (7), pp. 2809–2820. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.04.076.
- 111 Çetinel, F. A. et al. (2010): Influence of dispersant, storage time and temperature on the rheological properties of zirconia–paraffin feedstocks for LPIM. In *Journal of the European Ceramic Society* 30 (6), pp. 1391–1400. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.003.

- 112 Löh, D. et al. (Ed.) (2008): Microengineering of Metals and Ceramics. Part II: Special Replication Techniques, Automation, and Properties. v. 3-4. Weinheim, [Chichester]: Wiley-Vch.
- 113 Çetinel, F. A. (2012): Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid. Dissertation. Universität Freiburg, Freiburg. Institut für Mikrosystemtechnik.
- 114 Fu, G. et al. (2005): Injection molding, debinding and sintering of 316L stainless steel microstructures. In *Appl. Phys. A* 81 (3), pp. 495–500. DOI: 10.1007/s00339-005-3273-6.
- 115 Quinard, C. et al. (2009): Development and property identification of 316L stainless steel feedstock for PIM and μ PIM. In *Powder Technology* 190 (1-2), pp. 123–128. DOI: 10.1016/j.powtec.2008.04.044.
- 116 Nishiyabu, K. et al. (2009): Making and measuring in micro MIM manufacturing. In *Metal Powder Report* 64 (9), pp. 22–25. DOI: 10.1016/S0026-0657(09)70216-4.
- 117 AKSteel Corporation: 17-4PH Product Data Bulletin. Available online at http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/precipitation/17-4_ph_data_bulletin.pdf, checked on 8/17/2016.
- 118 Japanese Industrial Standard JIS G4305:2012: Cold-rolled stainless steel plate, sheet and strip.
- 119 Holst, G. et al. (1995): Systematisierung der Planungsphase der statistischen Versuchsmethodik für die industrielle Anwendung. Techn. Univ., Arbeitsbereich Fertigungstechnik 1, Diss.--Hamburg-Harburg, 1, D. Als Ms. gedr. Aachen: Shaker (Berichte aus der Fertigungstechnik).
- 120 crgraph GbR (2011): Versuchsplanung. Available online at <http://www.crgraph.de/Vollfaktoriell.pdf>, checked on 6/20/2016.
- 121 Hanemann, T. (2008): Influence of particle properties on the viscosity of polymer–alumina composites. In *Ceramics International* 34 (8), pp. 2099–2105. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.08.007.
- 122 ISO 13320, 2009: Partikelmessung durch Laserlichtbeugung.
- 123 Hahn, D. W. (2006): Light scattering theory. Available online at <http://plaza.ufl.edu/dwhahn/Rayleigh%20and%20Mie%20Light%20Scattering.pdf>, checked on 8/21/2016.

- 124 Prozesstechnik-online.de: Partikelanalysen mit sehr guter Reproduzierbarkeit - Mit SOP und Mie zum Messerfolg - Konradin Verlag. Available online at http://www.prozesstechnik-online.de/food/-/article/5829531/25654965/Mit-SOP-und-Mie-zum-Messerfolg/art_co_INSTANCE_0000/maximized/, checked on 8/6/2016.
- 125 Brunauer, S. et al. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In *J. Am. Chem. Soc.* 60 (2), pp. 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- 126 DIN ISO 9277, 2014: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren.
- 127 DIN 66132, 1975: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Stickstoffadsorption; Einpunkt-Differenzverfahren nach Haul und Dübmggen.
- 128 European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA): SUPRA 55VP (Carl Zeiss AG) | EVISA's Instruments Database. Available online at <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Carl-Zeiss-AG/SUPRA-55VP-;i669>, checked on 8/4/2016.
- 129 Hellerich, W. et al. (2010): Werkstoff-Führer Kunststoffe. Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte. 10. Aufl. s.l.: Carl Hanser Fachbuchverlag. Available online at <http://www.hanser-elibrary.com/isbn/9783446424364>.
- 130 Lyondell Basell Polyolefins: Lupolen 1800H. Available online at https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14____&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=01675cc1db237010VgnVCM100000646f3c14RCRD, checked on 8/18/2016.
- 131 Sasolwax Wax GmbH: SAS-BO-PC-Hartparaffin_en.indd. Available online at http://www.sasolwax.com/sasolwaxmedia/Downloads/SAS_BO_PC_HP_en.pdf, checked on 8/18/2016.
- 132 Napper, D.H (1977): Steric stabilization. In *Journal of Colloid and Interface Science* 58 (2), pp. 390–407. DOI: 10.1016/0021-9797(77)90150-3.

- 133 Göttfert Werkstoffprüfmaschinen GmbH: Datenblatt Rheograph. Available online at http://www.goettfert.de/images/stories/downloads/produkte/Rheograph_20-25-75-120_de.pdf, checked on 8/19/2016.
- 134 DIN EN ISO 3369, 2010: Undurchlässige Sintermetallwerkstoffe und Hartmetalle - Ermittlung der Dichte.
- 135 Rögner, J. et al. (2008): Relationships between process, microstructure and properties of molded zirconia micro specimens. In *Microsyst Technol* 14 (12), pp. 1831–1837. DOI: 10.1007/s00542-008-0631-2.
- 136 Kennerknecht, T. (2014): Fatigue of Micro Molded Materials - Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia. KIT Scientific Publishing. DOI: 10.5445/KSP/1000043832.
- 137 Eberl, C. et al. (2010): Mechanical Characterization of Coatings Using Microbeam Bending and Digital Image Correlation Techniques. In *Exp Mech* 50 (1), pp. 85–97. DOI: 10.1007/s11340-008-9187-4.
- 138 Tosoh Corporation Japan: Advanced Ceramics Zirconia Powders. Available online at <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>, checked on 8/19/2016.
- 139 Kraft, O. (2011): Kolloquium Mikroproduktion und Abschlusskolloquium SFB 499, 11.-12. Oktober 2011, Karlsruhe. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing (KIT scientific reports, 7591).
- 140 Ruprecht, R. et al. (2005): Mikroabformung in Kunststoff, Metall und Keramik. In *Galvanotechnik* 6, pp. 1464–1472.
- 141 Ritzhaupt-Kleissl, E.: Transparente Polymer-Nanokomposite für Anwendungen in der Mikrooptik. Dissertation. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Freiburg im Breisgau. Fakultät für Angewandte Wissenschaften IMTEK.
- 142 Kraft, O. (2012): Entwicklung, Produktion und Qualitätssicherung urgeformter Mikrobauerteile aus metallischen und keramischen Werkstoffen. Abschlussbericht Sonderforschungsbereich 499. Karlsruhe, Hannover: KIT Scientific Publishing; Technische Informationsbibliothek und Universitätsbibliothek (KIT scientific reports, 7607).
- 143 Weber, O. et al. (2011): Micropowder injection molding: investigation of powder-binder separation using synchrotron-based microtomography and 3D image analysis. *Journal of*

- Materials Science. In *J Mater Sci* 46 (10), pp. 3568–3573. DOI: 10.1007/s10853-011-5270-9.
- 144 Escobar C.F. et al. (2012): Effects of Therma Debinding on Binder Removal of Stainless Steel AISI 420L Feedstock. COLALOB Congresso Latino Americano de Orgaos Artificias e Biomateriais. Natal, Brasilien.
- 145 Hwang, K. S. et al. (1992): Thermal debinding of powder injection molded parts: Observations and mechanisms. In *Metallurgical Transactions A* 23 (10), pp. 2775–2782. DOI: 10.1007/BF02651756.
- 146 Enneti, R. K. et al. (2012): Review. Thermal Debinding Process in Particulate Materials Processing. In *Materials and Manufacturing Processes* 27 (2), pp. 103–118. DOI: 10.1080/10426914.2011.560233.
- 147 Bichler, M. (2008): Qualitätssicherung beim Spritzgießen. Werkzeuge abmustern - Werkzeuginnendruck nutzen - Formteilqualität sichern. 2., überarb. Aufl. Heidelberg: Hüthig.
- 148 Steinko, W. et al. (2008): Optimierung von Spritzgießprozessen. München: Hanser.
- 149 Beck M. et al. (2005): Keramikpulverspritzgießen von Präzisionsteilen. Mikrosystemtechnik Kongress. Deutschland; Gesellschaft Mikroelektronik, Mikro- und Feinwerktechnik. Freiburg.
- 150 Imgrund, P. (2008): Sinterverhalten und Grenzflächeneigenschaften von Werkstoffverbunden aus 316L/17-4PH und 316L/Eisen, hergestellt durch Mikro-Metallpulverspritzgießen. Univ., Diss.--Bremen, 2007. Aachen: Shaker (Berichte aus der Werkstofftechnik).
- 151 Kalpakjian, S. et al. (2011): Werkstofftechnik. [1. dt.-spr. Ausg.]; 5., aktualisierte Aufl. [der amerikanischen Ausg.]. München: Pearson Studium (ing - Maschinenbau).
- 152 Boniardi M. et al.: Rostfreie Edelstähle. Available online at http://www.lucefin.com/wp-content/files_mf/rostfreieedelstahle_low.pdf, checked on 8/20/2016.
- 153 Metal Powder Industries Federation (2007): Materials standards for metal injection molded parts. 2007 ed. Princeton, N.J.: Metal Powder Industries Federation (MPIF standard, 35).

- 154 Çetinel, F. A. et al. (2013): Ceramic micro parts. Part 1: How thermal debinding can be utilized to enhance surface finish and mechanical properties. In *Journal of the European Ceramic Society* 33 (15–16), pp. 3123–3134. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.022.
- 155 BASF SE: Processing Instructions 17-4PHA. Available online at http://www.catamold.de/cm/internet/Catamold/de/function/conversions:/publish/content/Microsite/Catamold/Technische_Informationen_/Verfahrensweisungen/PI_Catamold_17-4PH.pdf, checked on 10/20/2016.

Publikationsverzeichnis

Referierte Beiträge in wissenschaftlichen Zeitschriften

1. Klimscha, K., Müller, T., Fleischer, J. (2014) Analysis of the influence of sinter-joined microcheck valves made of 17-4PH stainless steel, *International Journal of advanced Manufacturing Technology*, 72, pp. 173-178, DOI:10.1007/s00170-013-5580-y
2. Piotter, V., Honza, E.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K.; Prokop, J (2014), Replication processes for metal and ceramic micro parts, *Microsystem Technologies*, 20, pp.2011-2016, DOI:10.1007/s00542-013-2045-z
3. Hanemann, T.; Heldele, R.; Mueller, T.; Haußelt, J., (2011), Influence of stearic acid concentration on the processing of ZrO₂-containing feedstocks suitable for micropowder injection molding, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8, pp. 865-872, DOI:10.1111/j.1744-7402.2010.02519.x
4. Hanemann, T.; Honnef, K.; Müller, T.; Weber, O., (2011), New methacrylate-based feedstock systems for micro powder injection moulding, *Microsystem Technologies*, 17, pp.451-457, DOI:10.1007/s00542-011-1243-9
5. Piotter, V.; Bauer, W.; Knitter, R.; Mueller, M.; Mueller, T.; Plewa, K., (2011), Powder injection moulding of metallic and ceramic micro parts, *Microsystem Technologies*, 17, pp. 251-263, DOI:10.1007/s00542-011-1274-2
6. Albers, A.; Deigendesch, T.; Turki, T.; Müller, T., (2010), Patterns for design in microtechnology, *Microsystem Technologies*, 16, pp..1537-45, DOI:10.1007/s00542-010-1042-8
7. Müller, T.; Piotter, V.; Plewa, K.; Guttman, M.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Hausselet, J., (2010), Ceramic micro parts produced by micro injection molding: latest developments, *Microsystem Technologies*, 16, pp..1419-23, DOI:10.1007/s00542-009-0992-1
8. Piotter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Prokop, J.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Haußelt, J., (2010), Manufacturing of complex-shaped ceramic components by micropowder injection molding, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 46, pp.131-34, DOI:10.1007/s00170-009-2095-7
9. Piotter, V.; Hanemann, T.; Heldele, R.; Müller, M.; Müller, T.; Plewa, K.; Ruh, A., (2010), Metal and ceramic parts fabricated by microminiature powder injection molding, *International Journal of Powder Metallurgy*, 46, Nr.2, pp.21-28

10. Piotter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Ruh, A.; Hausselt, J., (2010), One- and two-component micro powder injection moulding derived from thermoplastic microreplication, *Plastics, Rubber and Composites*, 39, pp.287-292, DOI:10.1179/174328910X12691245470310

Referierte Beiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen

1. Piotter, V.; Klein, A.; Müller, T.; Plewa, K.; Prokop, J., (2015), Fortschritte beim Mikrospritzgießen: Abformung im Nanometerbereich und Mehrkomponenten-Spritzgießen, *MikroSystemTechnik Kongress 2015*, Karlsruhe, 26.-28.Oktober 2015, Proceedings auf CD-ROM, Berlin : VDE-Verlag, pp.376-379, ISBN 978-3-8007-4100-7
2. Piotter, V.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K., (2015), Accuracy examination in powder injection compression moulding, *Annual European Powder Metallurgy Congress (Euro PM 2015)*, Reims, F, October 4- 7, 2015
3. Piotter, V.; Honza, E.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K., (2015), Examinations on precision powder injection molding, *International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*, International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, (POWDERMET 2015), San Diego, Calif., May 17-20, 2015
4. Piotter, V.; Honza, E.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K., (2015), Hybrid processes for manufacturing of multi-material micro parts, *4M/ICOMM 2015*, Milano, I, March 31 - April 2, 2015
5. Piotter, V.; Honza, E.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K., (2014), Considerations on the production of micro and precision PIM parts, *Euro PM 2014*, Salzburg, A, September 21-24, 2014
6. Piotter, V.; Antusch, S.; Honza, E.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K., (2014), Micro and precision powder injection molding - materials, variants, opportunities, *International Conference on Injection Molding of Metals, Ceramics and Carbides, (MIM 2014)*, Long Beach, Calif., February 24-26, 2014
7. Müller, T.; Plewa, K.; Piotter, V., (2013), Investigation of dimensional accuracy in powder injection molding, *10th International Conference on Multi-Material Micro Manufacture (4M2013)*, San Sebastian, E, October 8-10, 2013

8. Heneka, J.; Müller, T.; Thornagel, M., (2013), Micro-moulded CIM-components: simulation based mould- and process development, Annual European Powder Metallurgy Congress (Euro PM 2013), Göteborg, S, 15.-18. September 2013, Proc. Vol.1, pp. 369-374, European Powder Metallurgy Association, ISBN 978-1-899072-41-5
9. Piötter, V.; Honza, E.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K., (2013), Examinations on the production of micro and precision PIM-parts, Christopherson, D. [Hrsg.], Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2013 : Proc.of the International PowderMet Conference 2013, Chicago, Ill., 24.-27. Juni 2013, Princeton, N.J. : Metal Powder Industries Federation, 2013 S.04/50-04/56, ISBN 978-0-9853397-3-9
10. Piötter, V.; Honza, E.; Klein, A.; Müller, T.; Plewa, K., (2013), High-grade micro components produced by variants of powder injection moulding, Annual European Powder Metallurgy Congress (Euro PM 2013), Göteborg, S, 15.-18. September 2013, Proc. Vol.1, pp. 293-298, European Powder Metallurgy Association, ISBN 978-1-899072-41-5
11. Piötter, V.; Honza, E.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K., (2013), Replication processes for metal and ceramic micro parts, 10th International Workshop on High Aspect Ratio Micro and Nano System Technology (HARMNST 2013), Berlin, April 21-24, 2013, Book of Abstracts pp.240-241
12. Piötter, V.; Honza, E.; Klein, A.; Müller, T.; Plewa, K., (2012), Micro precision parts produced by powder injection molding, Proc.of the 2012 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition (PM 2012), Yokohama, J, October 14-18, 2012, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2013 Paper 16B-T5-12, ISBN 978-4-9900214-9-8
13. Fleischer, J.; Klimscha, K.; Müller, T., Investigations into the influence of joining surface parameters on the strength of sinter joined connections, Annual European Powder Metallurgy Congress (Euro PM 2012), Basel, CH, September, 16-19, 2012, Proc.Vol.3 S.111-116, European Powder Metallurgy Association, ISBN 978-1-899072-27-9
14. Piötter, V.; Honza, E.; Müller, T.; Plewa, K., (2012), Recent developments in metal and ceramic micro injection moulding, Annual European Powder Metallurgy Congress (Euro PM 2012), Basel, CH, September 16-19, 2012, Proc.Vol.3 S.1-6, European Powder Metallurgy Association, ISBN 978-1-899072-27-9
15. Piötter, V.; Mueller, T.; Prokop, J.; Plewa, K.; Ruh, A.; Vorster, E., (2011), Production of multi-material micro parts by powder injection moulding, Euro PM2011: Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Barcelona, E, October 9-12, 2011
16. Piötter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Ruh, A.; Vorster, E.; Hausselt, J., (2011), Special variants of metal and ceramic micro injection molding, Internat.Conf.on

- Powder Metallurgy and Particulate Materials (PowderMet 2011), San Francisco, Calif., May 18-21, 2011
17. Piötter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Ruh, A.; Vorster, E.; Hausselt, J., (2010), Powder injection moulding for the production of micro components, PM 2010 : World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Firenze, I, October, 10-14, 2010; Proc.Vol.4 S.437-43, Shrewsbury : EPMA
 18. Prokop, J.; Piötter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Ruh, A. ; Hausselt, J., (2010), Metal and ceramic micro injection moulding, European Microwave Week, Paris, F, September 26 - October 1, 2010
 19. Piötter, V.; Plewa, K.; Müller, T.; Ruh, A.; Vorster, E.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Hausselt, J., (2010), Manufacturing of high-grade micro components by powder injection molding, Selected, Peer Reviewed Papers from the ICoPE2010 & 13th ICPE Internat.Conf.on Precision Engineering, Singapore, SGP, July 28-30, 2010, Stafa-Zuerich : Trans Tech Publ., 2010 S.351-355, Key Engineering Materials ; 447-448, ISBN 978-0-87849-256-5
 20. Weber, O.; Müller, T.; Hanemann, T., Development of polymer matrix composites for the realisation of ceramic and metal microcomponents using micro powder injection moulding, 14th European Conf.on Composite Materials, Budapest, H, June 7-10, 2010
 21. Hanemann, T.; Honnef, K.; Müller, T.; Weber, O. (2010), Micro powder injection molding: development of alternative feedstocks for the realization of ceramic and metal parts, Pfefferkorn, F.E. [Hrsg.] ICOMM/4M 2010 : The 5th Internat.Conf.on MicroManufacturing, Madison, Wis., April 5-8, 2010, Proc.on CD-ROM Paper No.20, Madison, Wis. : University of Wisconsin, pp.105-11
 22. Müller, T.; Piötter, V.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Hausselt, J., (2009), Ceramic micro parts produced by micro injection molding - latest developments, 8th Internat.Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST2009), Saskatoon, CDN, June 25-28, 2009
 23. Piötter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Ruh, A.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Hausselt, J., (2009), Metal and ceramic micro parts produced by powder injection molding (MicroPIM), ANTEC 2009, Chicago, Ill., June 22-24, 2009
 24. Müller, T.; Piötter, V.; Plewa, K.; Prokop, J.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Hausselt, J., (2009), Complex shaped micro components produced by powder injection molding, Saile, V. [Hrsg.] 4M/ICOMM 2009 : The Global Conf.on Micro Manufacture, Karlsruhe, 25, 2009, London : Professional Engineering Publ., pp.103-06, Engineering Conferences Online

25. Piotter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Ruh, A.; Hausselt, J., (2009), One- and two-component powder injection moulding for micro fabrication, Saile, V. [Hrsg.] 4M/ICOMM 2009 : The Global Conf.on Micro Manufacture, Karlsruhe, September 23-25, 2009, London : Professional Engineering Publ., pp.429-32, Engineering Conferences Online

Nichtreferierte Beiträge in wissenschaftlichen Zeitschriften

1. Heneka, J.; Müller, T.; Thornagel, M.; Florez, L., (2014), Advances in PIM process simulation speed up the development of micro parts, Powder Injection Moulding International, 8, pp.67-71
2. Piotter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Ruh, A.; Vorster, E.; Hausselt, J., (2011), Micro systems need a boost in manufacturing methodologies, Metal Powder Report, Nr.2 pp.33-35

Nichtreferierte Beiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen

1. Piotter, V.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K.; Prokop, J., (2015), Fortschritte beim Mikrospritzgießen, Abformung im Nanometerbereich und Mehrkomponenten-Spritzgießen, MikroSystemTechnik Kongress 2015, Karlsruhe, 26.-28.Oktober 2015
2. Piotter, V.; Hanemann, T.; Müller, T.; Plewa, K., (2014), Einfluss der Massenaufbereitung auf die Verarbeitungseigenschaften für das Mikro-Pulverspritzgießen, Verfahren zur Aufbereitung keramischer Rohstoffe: Symposium des DGK, Fachausschusses 3: Verfahrenstechnik, Erlangen, 26.-27.November 2014
3. Piotter, V.; Honza, E.; Klein, A.; Mueller, T.; Plewa, K., (2014), Injection moulding for nano- and microfabrication, ANKA/KNMF Users' Meeting 2014, Karlsruhe, October 13-14, 2014
4. Piotter, V.; Bauer, W.; Hanemann, T.; Müller, M.; Müller, T.; Plewa, K., (2013), Mikropulverspritzgießen (MicroPIM) - vom Feedstock bis zum Sinterteil, 6.Kolloquium Mikroproduktion, Braunschweig, 8.Oktober 2013
5. Plewa, K.; Honza, E.; Müller, T.; Piotter, V., (2013), MicroPIM im Fokus, 50 Jahre Arburg PIM-Kompetenz, Lossburg, 5.-6.Juni 2013

6. Müller, T.; Weber, O.; Hanemann, T., (2012), Bedeutung organischer Additive in der Formmassenentwicklung für das Pulverspritzgießen, Sitzung des DKG Fachausschusses Verfahrenstechnik, Bomlitz, 13.Juni 2012
7. Müller, T.; Müller, M.; Bucezi-Ahmeti, D.; Klimscha, K., (2011), Abformung - Replikation keramischer und metallischer Mikrobauerteile, Kolloquium Mikroproduktion und Abschlusskolloquium des Sonderforschungsbereichs 499 'Mikro-Urformen', Karlsruhe, 11.-12.Oktober 2011
8. Müller, T., Dimensionierungsoptimierung von pulverspritzgegossenen Mikrobauerteilen, Doktorandenworkshop, KIT Campus Nord, Karlsruhe, 19.-20.Mai 2011
9. Müller, T.; Piotter, V.; Plewa, K.; Hanemann, T., (2011), Facing the challenges of micro powder injection molding. Improving the dimensional accuracy by process customization, IMTEK Poster Session, Freiburg, 14.Juli 2011
10. Piotter, V.; Antusch, S.; Hanemann, T.; Haußelt, J.; Honza, E.; Müller, T., Plewa, K.; Prokop, J.; Ruh, A.; Weber, O., (2011), Spritzgießen von Mikroteilen aus Kunststoffen, Metallen und Keramiken, EMPA, Dübendorf, CH, 30.September 2011
11. Weber, O.; Müller, T.; Piotter, V.; Hanemann, T., (2011), Mikroreplikation: Formmassen- und Prozessentwicklung für das Pulverspritzgießen, Kolloquium Mikroproduktion und Abschlusskolloquium des Sonderforschungsbereichs 499 'Mikro-Urformen', Karlsruhe, 11.-12.Oktober 2011
12. Müller, T.; Hanemann, T.; Piotter, V.; Plewa, K., (2012), Road to reliability. Quality improvements in powder injection molding, IMTEK Research Day, Freiburg, 16.Oktober 2012
13. Müller, T.; Weber, O.; Hanemann, T., (2010), Feedstock development for micro metal injection molding, IMTEK Postersession, Freiburg, 24.Juni 2010
14. Müller, T.; Ruh, A.; Piotter, V.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J., (2010), Herstellung von komplexen Mikrobauerteilen durch Ein- und Zweikomponenten-Pulverspritzgießen, Technologien und Werkstoffe der Mikrosystem- und Nanotechnik: 2.GMM Workshop, Darmstadt, 10.-11.Mai 2010
15. Müller, T.; Prokop, J.; Ruh, A.; Piotter, V.; Plewa, K.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J. ; Hausselt, J., (2010), Mikro-Pulverspritzgießen, 2.Industriekolloquium der Forschergruppe 702 'Mikrobauerteile', Karlsruhe, 24.Juni 2010
16. Piotter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Ruh, A.; Vorster, E.; Haußelt, J., (2010) Metal and ceramic micro injection moulding, Micro-Nano Moulding Seminar - Technologies and Applications, Copenhagen, DK, April 27, 2010

17. Piötter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Prokop, J.; Ruh, A.; Vorster, E., Micro powder injection moulding. New developments and results, KNMF (Karlsruhe Nano Micro Facility) User Meeting, Karlsruhe, October 7-8, 2010
18. Müller, T.; Weber, O.; Hanemann, T.; Honnef, K.; Haußelt, J., (2009), Alternative feedstock development for micro powder injection molding, IMTEK Poster-Session, Universität Freiburg, 18.Juni 2009
19. Piötter, V.; Müller, T.; Plewa, K.; Prokop, J.; Ritzhaupt-Kleissl, H.J.; Ruh, A. ; Haußelt, J., (2009), Micro (powder-)injection moulding, 1st ANKA/KNMF Joint Users Meeting, Karlsruhe, October 8-9, 2009, Book of Abstracts pp.66

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Prozessablaufs des PIM	8
Abbildung 3.2: Typischer Drehmomentverlauf bei der Herstellung einer Formmasse für das Pulverspritzgießen	13
Abbildung 3.3: Rheologisches Verhalten verschiedener Stoffe in Abhängigkeit von der Scherrate	16
Abbildung 3.4: Einfaches Prozessmodell zur statistischen Versuchsplanung.....	27
Abbildung 3.5: Beispiele für Haupteffektdiagramme.....	28
Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangspulver:	33
Abbildung 4.2: Differentielle und kumulative Partikelgrößenverteilung für das Sandvik Osprey 17-4PH-Pulver (Quadrate) und Tosoh TZ-3YS-E Zirkoniumdioxid (Dreiecke).....	34
Abbildung 4.3: Aufbau der Knetkammer des Messkneters W50 EHT'	39
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Feedstockzusammensetzung nach Volumenanteilen (links) und Gewichtsanteilen (rechts) für einen beispielhaften 17-4PH-Feedstock	40
Abbildung 4.5: Messextruder Brabender DSE 20	41
Abbildung 4.6: Schematische Skizze Doppelkolbenwerkzeug	45
Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des zylindrischen Bauteils (grün) zur Bestimmung der Präzision inkl. Angussystem (grau);	46
Abbildung 4.8: Kapillarrheometer Rheograph 25 der Firma Göttfert Werkstoffprüfmaschinen GmbH.....	47
Abbildung 4.9: Schematische Skizze des Messprinzips des Lasermikrometers	49
Abbildung 4.10: Spannungsbereich des Versuchsaufbaus „Mikrozugprüfung“ zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte an spritzgegossenen Zugproben; CAD-Zeichnung (links) und tatsächlicher Aufbau (rechts):	50
Abbildung 4.11: Aufbau der Antriebsseite des Versuchsaufbaus "Mikrozugprüfung"	51
Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Bestimmung der Dehnung des Probekörpers während des Zugversuchs	51
Abbildung 5.1: Drehmomentverläufe von Formmassen ohne Dispergator bei 125 °C Knettemperatur; Füllstudie mit ansteigendem Feststoffanteil.....	60
Abbildung 5.2: Scherratenabhängige Viskosität von Formmassen ohne Dispergator bei 160 °C; Formmassen mit Feststoffgehalten größer als 68 Vol % waren nicht mehr vermessbar.	61

Abbildung 5.3: Knetverhalten bei 125 °C (links) und Scherviskosität bei 160 °C (rechts) von Formmassen mit 63 Vol % 17-4PH-Pulver in Abhängigkeit des Dispergatorgehaltes (Stearinsäure).....	62
Abbildung 5.4: Drehmomentverläufe bei 125 °C (links) und Scherviskosität bei 160 °C (rechts) von Formmassen mit 2,2 mg/m ² Stearinsäure; Füllstudie mit ansteigendem Pulverfüllgrad.....	65
Abbildung 5.5: Bestimmung des kritischen Feststoffanteils nach Krieger-Dougherty (KD)	66
Abbildung 5.6: Vergleich der drei Monocarbonsäuren; Enddrehmomente bei 125 °C (links) und Scherviskosität bei 160 °C (rechts) bei variierendem Dispergatorgehalt und 67 Vol % Füllgrad..	68
Abbildung 5.7: Knetverhalten und Scherviskosität von Formmassen mit 63 Vol % 17-4PH und Brij72; Abhängigkeit vom Additivgehalt.....	70
Abbildung 5.8: Knetverhalten und Scherviskosität von Formmassen mit 63 Vol % 17-4PH und Brij92; Abhängigkeit vom Additivgehalt.....	71
Abbildung 5.9: Enddrehmoment bei 125 °C und Scherviskosität bei 160 °C von Formmassen mit Brij72; Abhängigkeit vom Füllgrad.....	72
Abbildung 5.10: Enddrehmoment bei 125 °C und Scherviskosität bei 160 °C von Formmassen mit Brij92; Abhängigkeit vom Füllgrad.....	73
Abbildung 5.11: Vergleich zwischen vollständig abgeformter Tribologiescheibe (jeweils links) und fehlerhaftem Bauteil mit unvollständiger Formfüllung aufgrund eines hohen Feststoffgehaltes von 69 Vol %; obere Reihe: Grünling, untere Reihe: Sinterteil.....	78
Abbildung 5.12: Mikrozugprobengeometrie (Grünling) aus 17-4PH-Feedstock; 63 Vol %, 4,4 mg/m ² Behensäure	79
Abbildung 5.13: Mikrobiegeprobe (Grünling)	80
Abbildung 5.14: Bauteil Leitrail (Sinterling) aus 17-4PH-Feedstock; 63 Vol %, 4,4 mg/m ² Behensäure	81
Abbildung 5.15: Füllstudie Doppelkolbenwerkzeug mit Angussposition in der Mitte des Bauteils; Feedstock ZrO ₂ ; links: Darstellung der allmählichen Füllung der Kavität (Zustände 1 bis 18), rechts: Strangbildung entsprechend dem Zustand 6.....	83
Abbildung 5.16: Füllstudie Doppelkolbenwerkzeug mit Angussposition am düsenseitigen Ende des Bauteils (im Bild mit Pfeil gekennzeichnet); Feedstock ZrO ₂	84
Abbildung 5.17: Geschwindigkeitsprofile (links) und resultierende Formmassenfüllung (rechts) im Querschnitt des Doppelkolbenwerkzeuges	85
Abbildung 5.18: Bauteilgewichte bei variierendem Nachdruck (Rampenzeit 0,2 s); Mittelwert und Abweichung aus drei Messungen.....	86
Abbildung 5.19: Angussgewichte bei variierendem Nachdruck (Rampenzeit 0,2 s)	87

Abbildung 5.20: Bauteilgewichte bei ansteigender Rampenzeit (Nachdruckhöhe 460 bar, Nachdruckzeit 2 s).....	88
Abbildung 5.21: Anteil der in n-Hexan gelösten Wachs- und Dispergatorbestandteile in Abhängigkeit der Entbinderungszeit; Temperatur des Lösemittels = 50 °C	90
Abbildung 5.22: Verformung von μ -Biegeproben aus Zirkoniumdioxid bei rein thermischer Entbinderung in Abhängigkeit des Dispergatorstyps: Stearinsäure (links) und Brij72 (rechts)	91
Abbildung 5.23: Verformung von μ -Biegeproben aus 17-4PH bei rein thermischer Entbinderung in Abhängigkeit des Dispergatorstyps: Stearinsäure (links) und Brij72 (rechts)	92
Abbildung 5.24: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messung der Binderbestandteile; Heizrate 10 K/min in synthetischer Luft	93
Abbildung 5.25: Relative Sinterdichten bei verschiedenen Heizraten von 30 Minuten vorentbinderter 17-4PH-Scheiben; mit und ohne Dispergator, Sintertemperatur 1.310 °C.....	95
Abbildung 5.26: Gesinterte Triboscheiben; Blasenbildung im Sinterschritt bei geringer Vorentbinderungszeit (30 min, links) und defektfreies Bauteil nach langer Vorentbinderungszeit (2 h, rechts); 65 Vol % 17-4PH; Heizrate 6 K/min.....	95
Abbildung 5.27: Relative Sinterdichten bei verschiedenen Heizraten von 60 Minuten vorentbinderter 17-4PH-Scheiben; mit und ohne Dispergator, Sintertemperatur 1.310 °C.....	96
Abbildung 5.28: Relative Sinterdichten bei verschiedenen Heizraten von 120 Minuten vorentbinderter 17-4PH-Scheiben; mit und ohne Dispergator, Sintertemperatur 1.310 °C;.....	97
Abbildung 5.29: Gesinterte Triboscheiben; Schwankungen in der Bauteilqualität aufgrund unterschiedlicher Behandlung und Ausgangszusammensetzung;	98
Abbildung 5.30: Bauteilform in Abhängigkeit der Parameterkombinationen:.....	104
Abbildung 5.31: Durchmesser und Standardabweichung über alle Messpositionen und -winkel.....	106
Abbildung 5.32: Einfluss der Spritzgießparameter auf die Zielgrößen am Beispiel des schlechtesten Versuchsergebnisses	108
Abbildung 5.33: Einfluss der Spritzgießparameter auf die Zielgrößen am Beispiel des Zentralpunktversuchs	108
Abbildung 5.34: Einfluss der Spritzgießparameter auf die Zielgrößen am Beispiel des besten Versuchsergebnisses.....	109
Abbildung 5.35: Wechselwirkungen zwischen den Spritzgießparametern am Beispiel des besten Versuchsergebnisses.....	110
Abbildung 5.36: Prozentuelle Abweichung der Messwerte vom Mittelwert bei mittigem Anspritzen der Bauteile	112

Abbildung 5.37: Prozentuelle Abweichung der Messwerte vom Mittelwert bei Angussposition am düsenseitigen Bauteilende	113
Abbildung 5.38: Vergleich der Bauteilform zwischen Grün (links)- und Sinterlingen (rechts) am Beispiel des Versuchs 5	115
Abbildung 5.39: Vergleich der Abweichungen von Grün- und Sinterlingen am Beispiel des Versuchs 5	116
Abbildung 5.40: Durchmesser der	119
Abbildung 5.41: Prozentuelle Abweichung vom Mittelwert in Abhängigkeit von der Bauteilposition (17-4PH).....	120
Abbildung 5.42: Durchmesser und dimensionale Abweichungen am gesinterten Gesamtbauteil in Abhängigkeit des Pulverfüllgrades.....	121
Abbildung 5.43: Durchmesser bezogen auf die Position am gesinterten Bauteil	122
Abbildung 5.44: Prozentuelle Abweichung vom Mittelwert in Abhängigkeit von der Bauteilposition am gesinterten Bauteil.....	123
Abbildung 5.45: Typischer Verlauf der Zugversuche an 17-4PH-Mikrozugproben; Beispielhaft 65 Vol % Füllgrad und 2,2 mg/m ² Dispergatorgehalt (Behensäure)	126
Abbildung 5.46: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche während des Zugversuchs an gesinterten μ -Zugproben aus 17-4PH;.....	127
Abbildung 5.47: Verschiedene Feststoffgehalt-Zustände;.....	128
Abbildung 5.48: Zugverhalten von 17-4PH-Mikrozugproben; unbehandelt (links) und wärmebehandelt nach H1025 (rechts).....	131
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Knetverhaltens von 17-4PH Feedstocks mit unterschiedlicher Binderzusammensetzung	134
Abbildung 0.1: Datenblatt des Herstellers zum Pulver des Typs 17-4PH.....	171
Abbildung 0.2: Datenblatt des Herstellers zum Zirkoniumdioxid Tosoh TZ-3YS-E	172
Abbildung 0.3: Beispiel für die Auswertung einer Messung am μ surf der Firma nanofocus zur Bestimmung der geometrischen Maße von μ -Zugproben	173
Abbildung 0.4: Enddrehmomente bei 125°C und Viskosität bei 160°C und 100 1/s für Formmassen mit Monocarbonsäuren und 60 Vol % Feststoffgehalt	174
Abbildung 0.5: Enddrehmomente bei 125 °C und Viskosität bei 160 °C und 100 1/s für Formmassen mit Monocarbonsäuren und 63 Vol % Feststoffgehalt	174
Abbildung 0.6: Enddrehmomente bei 125 °C und Viskosität bei 160 °C und 100 1/s für Formmassen mit Monocarbonsäuren und 65 Vol % Feststoffgehalt	175

Abbildung 0.7: Enddrehmomente bei 125 °C und Viskosität bei 160 °C und 100 1/s für Formmassen mit Monocarbonsäuren und 69 Vol % Feststoffgehalt	175
Abbildung 0.8: Bauteilform in Abhängigkeit der Parameterkombinationen:	176
Abbildung 0.9: Vergleich der Abweichungen an Grün- und Sinterlingen des Versuchs 3 (links) und Versuchs 4 (rechts).....	177
Abbildung 0.10: Einfluss des Feststoffgehaltes auf das E-Modul spritzgegossener 17-4PH-Proben	177
Abbildung 0.11: Einfluss des Dispergatorgehaltes auf das E-Modul spritzgegossener 17-4PH-Zugproben.....	178

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Übersicht über die wichtigsten Pulvereigenschaften oxidkeramischer und metallischer Pulver für den Spritzgießprozess	11
Tabelle 3.2: Toleranzangaben für das Pulverspritzgießen in Abhängigkeit des Nennmaßes [49]..	18
Tabelle 3.3: Kommerziell erhältliche 17-4PH-Formmassen und deren Schwindungsattribute.....	20
Tabelle 4.1: Wesentliche gemessene Kenngrößen der eingesetzten metallischen und keramischen Pulver	32
Tabelle 4.2: Zusammensetzung des 17-4PH-Pulvers laut Herstellerangaben	32
Tabelle 4.3: Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten Binderbestandteile ..	36
Tabelle 4.4: Übersicht über die verwendeten Fettsäuren	37
Tabelle 4.5: Übersicht über die verwendeten Polyethylenglykolalkylether	38
Tabelle 4.6: Solltemperaturen der Zonen des Brabender DSE 20 Extruders	42
Tabelle 4.7: Übersicht über die verwendeten Spritzgießmaschinen sowie die jeweils gefertigten Bauteile.....	43
Tabelle 4.8: Übersicht der an den Battenfeld Microsystem Spritzgießmaschinen gefertigten Bauteile.....	44
Tabelle 4.9: Kombiniertes Programm zum thermischen Entbindern und Sintern von teilentbinderten Grünlingen aus 17-4PH.....	54
Tabelle 4.10: Kombiniertes Programm zum thermischen Entbindern und Sintern von teilentbinderten ZrO ₂ -Grünlingen.....	55
Tabelle 4.11: Wärmebehandlung der Zugproben aus 17-4PH, angestrebte Werte nach SAE AM5659	57
Tabelle 5.1: Fitparameter des Potenzgesetzes in Abhängigkeit des Dispergatoranteils (Stearinsäure).....	63
Tabelle 5.2: Ergebnis der Anpassung des Krieger-Dougherty Modells zur Bestimmung des kritischen Pulveranteils	67
Tabelle 5.3: Fitparameter des Potenzgesetzes in Abhängigkeit des Dispergatorgehaltes (Brij72) .	70
Tabelle 5.4: Abformparameter der an Maschinen des Typs Battenfeld Microsystem abgeformten Bauteile.....	77
Tabelle 5.5: Spritzgießfähigkeit von Tribologiescheiben in Abhängigkeit des Dispergator- und -gehaltes	81
Tabelle 5.6: Spritzgießfähigkeit der μ -Zugprobe in Abhängigkeit des Dispergator- und -gehaltes.....	82
Tabelle 5.7: Festgehaltene Spritzgießparameter, ermittelt aus den Füllstudien.....	86

Tabelle 5.8: Maschinenparameter der Nachdruckphase.....	88
Tabelle 5.9: Vergleich des rechnerischen und tatsächlichen linearen Sinterschwundes von Bauteilen aus 17-4PH	100
Tabelle 5.10: Aufmassfaktor in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes für 17-4PH	100
Tabelle 5.11: Versuchsmatrix zur Untersuchung der Parametereinflüsse auf die Präzision	102
Tabelle 5.12: Antwortmatrix der Versuche mit variierenden Spritzgießparametern (Grünlinge)	103
Tabelle 5.13: Prozentuelle Abweichung der Messwerte vom Mittelwert nach Bauteilposition....	111
Tabelle 5.14: Vergleich der Durchmesser und prozentualer Abweichungen zwischen Grünlingen (grau hinterlegt) und Sinterlingen (weiß hinterlegt).....	116
Tabelle 5.15: Durchmesser und Abweichung der 17-4PH Zylindergrünlinge nach Pulverfüllgrad; Messwerte des Gesamtbauteils an allen Messpositionen und -winkeln.	118
Tabelle 5.16: Durchmesser und Abweichung der 17-4PH-Zylindersinterlinge nach Pulverfüllgrad; Messwerte des Gesamtbauteils an allen Messpositionen und -winkeln.	120
Tabelle 5.17: Mechanische Eigenschaften der 17-4PH-Mikrozugproben im gesinterten Zustand in Abhängigkeit des Pulverfüllgrades; Dispergator: 3,3 mg/m ³ Behensäure	128
Tabelle 5.18: Mechanische Eigenschaften der 17-4PH Mikrozugproben im gesinterten Zustand in Abhängigkeit des Dispergatorgehaltes; Feststoffgehalt 63 Vol %, Additiv Behensäure.	130

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Einheit	Bedeutung
17-4PH		Nichtrostender, martensitischer Edelstahl
316L		Nichtrostender, austenitischer Edelstahl
Δ		Differenz
$\Delta\varepsilon$		Schwindungstoleranz
Δl		Gesamtschwindung
Δl_x	μm	Längenänderung
$\dot{\gamma}$	1/s	Scherrate
ε		Relative Gesamtschwindung
$\varepsilon_{x, \text{technisch}}$		Technische Dehnung
η	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	Viskosität
η_o	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	Nullviskosität
η_m	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	Maximale Viskosität
μ_x		Mittelwert
ρ	g/cm^3	Dichte
ρ_m	g/cm^3	Dichte Messmedium
σ_x		Standardabweichung
τ	Pa	Schubspannung
Φ	Vol %	Feststoffgehalt
Φ_m	Vol %	Maximaler Feststoffgehalt
Φ_{rel}		Relativer Pulverfüllgrad
$\mu\text{-PIM}$		Micro Powder Injection Molding
AG		Aktiengesellschaft
a_l	μm	Präzision
Al_2O_3		Aluminiumoxid
B	μm	Breite
BET		Brunauer-Emmet-Teller
C_v		Variationskoeffizient
CIM		Ceramic Injection Molding
d	μm	Dicke
D	μm	Durchmesser
d_{10}	μm	Kenngröße der Partikelgrößenverteilung;

		10 % der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert
d₅₀	µm	Kenngröße der Partikelgrößenverteilung; 50 % der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert
d₉₀	µm	Kenngröße der Partikelgrößenverteilung; 90 % der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert
DIN		Deutsche Industrienorm
DoE		Design of experiments
DSC		Differential Scanning Calorimetry
DTU		Danmarks Tekniske Universitet
E	Nm	Knetenergie
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
E_{spez}	Nm/g	Spezifische Knetenergie
f	1/s	Drehfrequenz der Knethaken
FeB		Eisenborid
GmbH		Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GPC		Gel-Permeations-Chromatographie
IAM		Institut für Angewandte Materialien
IAM-KWT		Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien
IAM-WBM		Institut für Angewandte Materialien – Werkstoff- und Biomechanik
IAM-WK		Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffkunde
ISO		International Organization for Standardization
KG		Kommanditgesellschaft
KGaA		Kommanditgesellschaft auf Aktien
L	µm	Länge
l₀	µm	Ausgangslänge
$\bar{l}_x^i$	µm	Abstand des Punktpaares i während des Zugversuches

$l_{\text{grün}}$	μm	Grünlingsmaß
L-PIM		Low Pressure Injection Molding
LDPE		Low Density Polyethylen
m	g	Masse
m_1	g	Masse an Luft
m_2	g	Masse im Messmedium
M_0	g	Ausgangsgewicht des lösbaren Binderanteils
M_1	g	Masseverlust nach Lösemittelentbinderung
M_E	Nm	Enddrehmoment
M_m	g/mol	Mittlere Molmasse
M_{rel}		Relativer Masseverlust
$M(t)$	Nm	Gemessenes Drehmoment
MIM		Metal Injection Molding
n.b.		Nicht bestimmt
NiB		Nickel Borid
PE		Polyethylen
PE1800H		Polyethylen des Typs 1800H
PEGAE		Polyethylenglykolalkylether
PIM		Powder Injection Molding
pVT		Druck-Volumen-Temperatur-Messung
R	J/mol·K	Universelle Gaskonstante
R^2		Güte eines Fits
R_M	MPa	Zugfestigkeit
$R_{p0,2}$	N/mm ²	0,2 % Dehngrenze
SE		Societas Europaea
SiO₂		Siliziumdioxid
T	K	Absolute Temperatur
t_{ges}	s	Gesamtknetdauer
T_s	°C	Schmelztemperatur
T_z	°C	Zersetzungstemperatur
TZ-3YS-E		Mit 3 % Yttriumoxid stabilisierter Zirkoniumdioxid-Typ
Vol %		Prozentueller Volumenanteil
$x_{1,j}^i$		Position des Punktes j im Feld 1 zum

	Zeitpunkt i bei der optischen Vermessung der Dehnung
$x_{2,j}^i$	Position des Punktes j im Feld 2 zum Zeitpunkt i bei der optischen Vermessung der Dehnung
Y_2O_3	Yttriumoxid
ZrO_2	Zirkoniumdioxid



SANDVIK OSPREY LTD.,

RED JACKET WORKS,
MILLANDS ROAD,
NEATH SA11 1NJ,
UNITED KINGDOM.

Telephone: 01639.634121
Fax: 01639.630100
E-Mail: powders.osprey@sandvik.com



CERTIFICATE: 21307

Customer:	KARLSRUHER INSTITUT FUER TECHNOLOGIE		
Customer Order:	733/20576888		
Customer Alloy Name:	17-4 PH		
Osprey Order Number:	140915/05	CALL:01	
Osprey Alloy Name:	17-4 PH		
Dispatch Number:	15D0158		
Weight:	10.00Kg	(22lb)	
Powder Size:	80%-5micron		
Atomise Gas:	Nitrogen		

Physical Test Data				Particle Size Data				Chemical Analysis (wt %)			
Minimum	Actual	Maximum		Sieve Analysis				El	Minimum	Actual	Maximum
								Cr	16.0	16.9 %	17.0
				Laser Diffraction Analysis				Ni	4.0	4.4 %	5.0
								Cu	3.5	4.1 %	4.5
				d10 µm		1.9		Mn	0.0	0.5 %	1.0
				d50 µm		3.4		Si	0.0	0.3 %	1.0
				d90 µm		5.8		Nb	0.15	0.17 %	0.45
					-5.0 µm =	81.8 %		N	0.00	0.16 %	0.25
								O	0.00	0.06 %	0.20
								Mo	0.0	0.1 %	0.3
								C	0.00	0.02 %	0.07
								P	0.000	0.010 %	0.035
								S	0.000	0.004 %	0.030
								Fe	BALANCE		

Abbildung 0.1: Datenblatt des Herstellers zum Pulver des Typs 17-4PH

TOSOH

TOSOH ZIRCONIA POWDER

TITLE: SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES
Grades: TZ-3Y-E, 3YS-E, 3YB-E, 3YSB-E, 3YSB-C

No. of
pages:

1/2

1. Standard Specification

		3Y-E	3YS-E	3YB-E	3YSB-E	3YSB-C
Chemical characteristics						
$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ *1	wt%	(>99.9)	(>99.9)	(>99.9)	(>99.9)	(>99.9)
Y_2O_3	wt%	5.15 ±0.20	5.15 ±0.20	5.15 ±0.20	5.15 ±0.20	5.15 ±0.20
Al_2O_3	wt%	0.25 ±0.10	0.25 ±0.10	0.25 ±0.10	0.25 ±0.10	0.25 ±0.10
SiO_2	wt%	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.02
Fe_2O_3	wt%	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Na_2O	wt%	≤0.04	≤0.04	≤0.04	≤0.04	≤0.04
Loss on ignition (1000 °C)wt%		≤1.2	≤1.2	3.6 ±0.6	3.3 ±0.6	5.5 ±1.0
Physical characteristic						
Specific surface area	m ² /g	16±3	7±2	(16±3)	(7±2)	(7±2)

*1: Calculated value — $100 - (\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O})$
Typical Hafnia content < 3.0 wt%.

Note: For binder grades, BET specific surface areas cannot be measured. We believe that a binder grade has the same BET value range as that of its base powder, for example, the range of BET value for TZ-3YB-E is the same as the range for TZ-3Y-E.

MODIFICATIONS

APPROVED BY

Name: SHIGEO SUZUKI

Position: General Manager, Advanced Ceramics Department

Date: October 10, 2004

Valid August 2004



TOSOH

TOSOH ZIRCONIA POWDER

TITLE: SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES

Grades: TZ-3Y-E, 3YS-E, 3YB-E, 3YSB-E, 3YSB-C

No. of pages:

2/2

2. Typical Properties

		3Y-E	3YS-E	3YB-E	3YSB-E	3YSB-C
Physical characteristics						
Crystallite size	nm	27	36	27	36	36
Particle size*1 D(50)	μm	0.6	0.6	(0.6)	(0.6)	(0.6)
Granule size*2 D(50)	μm	60	60	60	60	55
Bulk density	g/cm ³	1.3	1.2	1.1	1.2	1.35
Process characteristics*3						
Green density	g/cm ³	2.55	2.61	2.66	2.79	2.91
Sintered density	g/cm ³	6.05	6.05	6.05	6.05	6.05
Bending strength	MPa	1000	1500	1100	1400	1100
Fracture toughness	MPam ^{0.5}	5	5	5	5	5
Hardness (HV10)		1250	1250	1250	1250	1250

*1: For typical particle size distributions, see Appendix-1.

*2: For typical granule size distributions, see Appendix-2.

*3: Values depend on process conditions. Above results are obtained by:

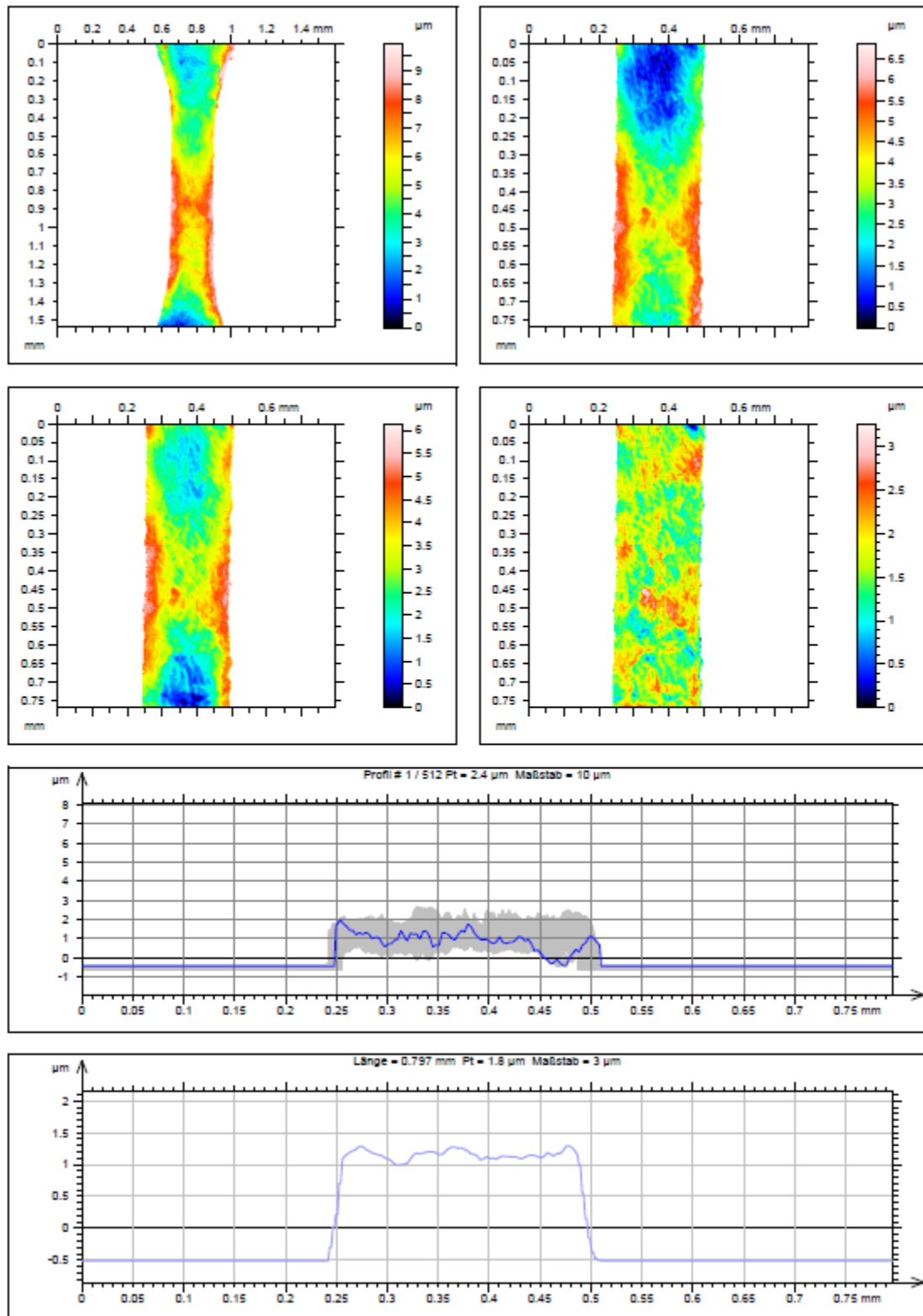
Uni-axial press

Molding pressure 70 MPa

Sintering Temp. TZ-3Y-E 1350 °C, 3YB-E & 3YS-E 1450 °C, 3YSB-E & 3YSB-C 1500 °C

The information provided and recommendations made herein pertain solely to matters of composition of the products based on tests believed to be reliable. The accuracy of this information is not guaranteed. Since the purchaser's actual use of the products is beyond the control of Tosoh Corporation and its related, subsidiary and affiliated companies (collectively, "related companies"), Tosoh Corporation and its related companies are neither responsible nor liable for results obtained from the use of the products. Tosoh Corporation and its related companies make no representations or warranties as to the appropriateness of the products for any use intended or made by the purchaser. Each purchaser must conduct its own testing, safety and regulatory evaluations.

Abbildung 0.2: Datenblatt des Herstellers zum Zirkoniumdioxid Tosoh TZ-3YS-E



Mountains Map Universal 3.1.8

Abbildung 0.3: Beispiel für die Auswertung einer Messung am μs urf der Firma nanofocus zur Bestimmung der geometrischen Maße von μ -Zugproben

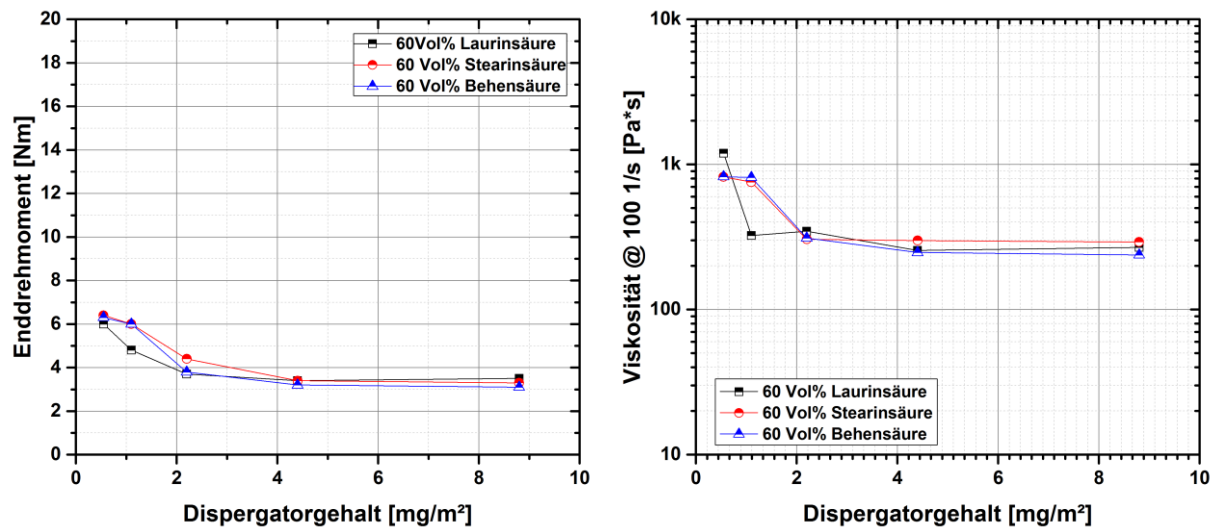


Abbildung 0.4: Enddrehmomente bei 125°C und Viskosität bei 160°C und 100 1/s für Formmassen mit Monocarbonsäuren und 60 Vol % Feststoffgehalt

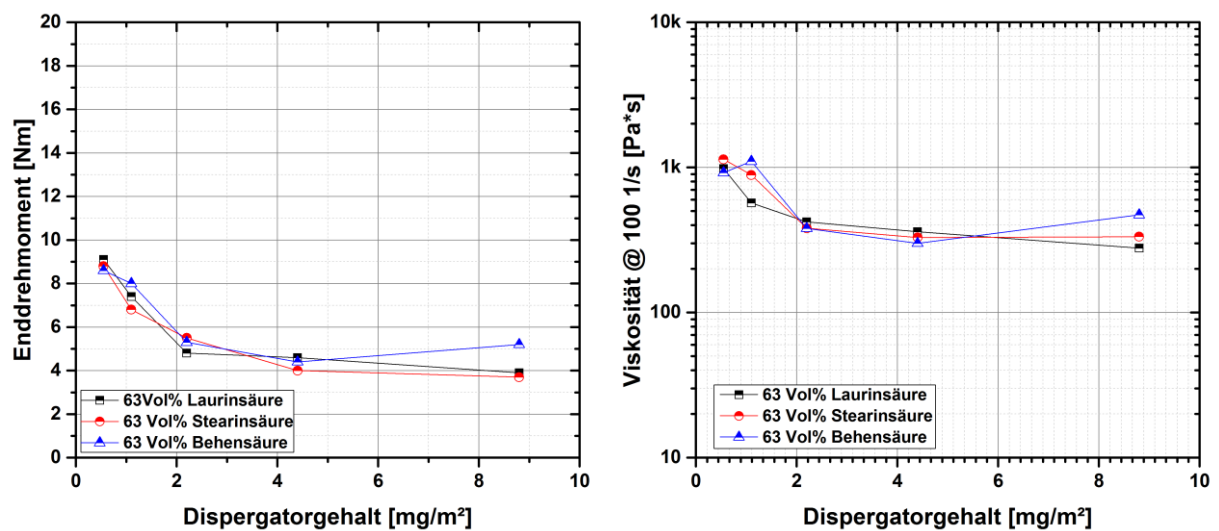


Abbildung 0.5: Enddrehmomente bei 125 °C und Viskosität bei 160 °C und 100 1/s für Formmassen mit Monocarbonsäuren und 63 Vol % Feststoffgehalt

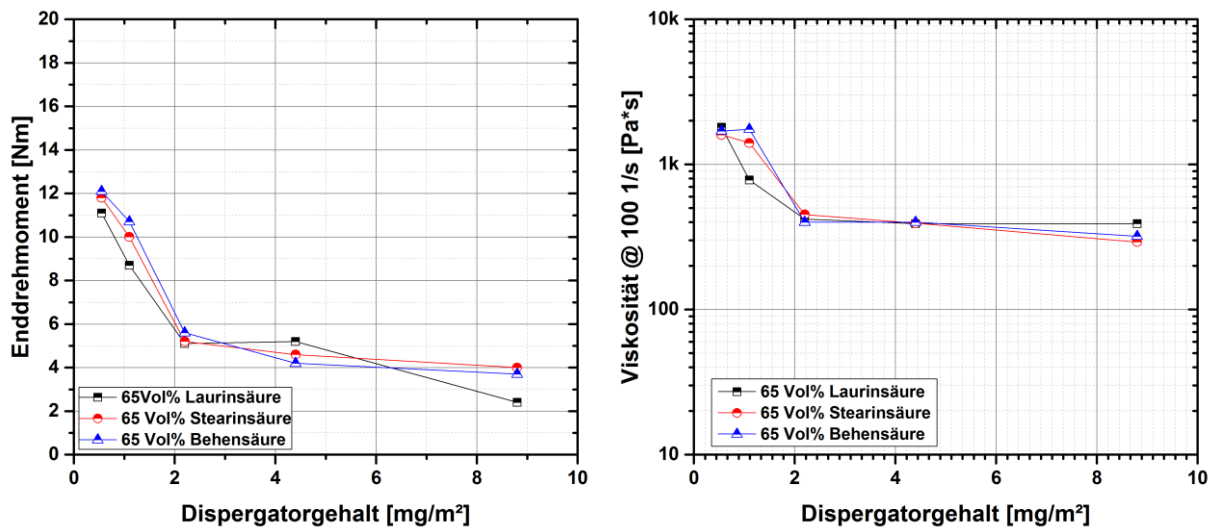


Abbildung 0.6: Endrehmomente bei 125 °C und Viskosität bei 160 °C und 100 1/s für Formmassen mit Monocarbonsäuren und 65 Vol % Feststoffgehalt

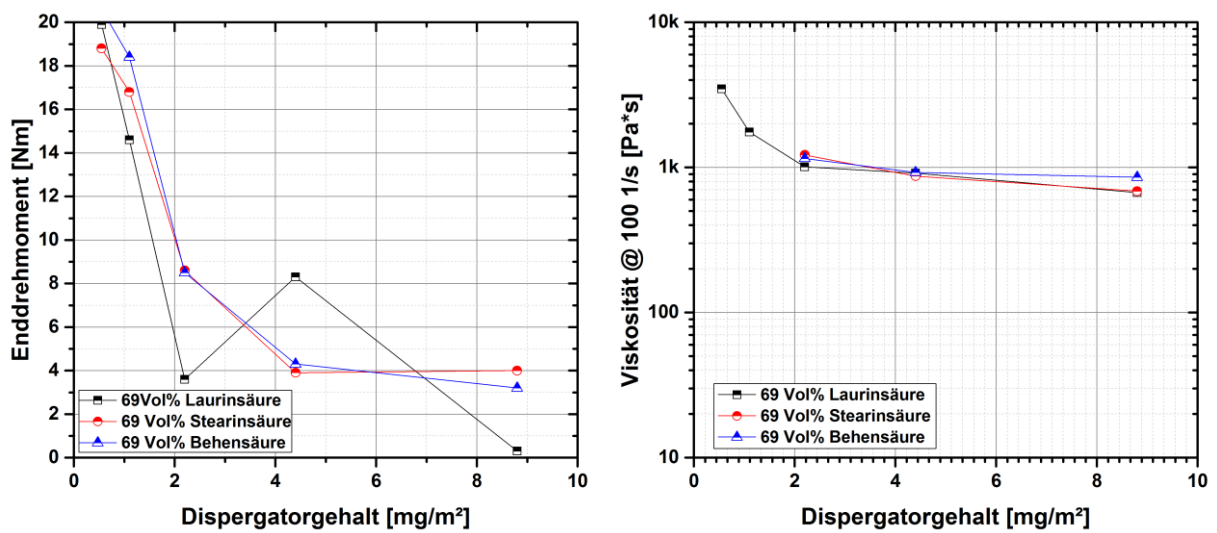


Abbildung 0.7: Endrehmomente bei 125 °C und Viskosität bei 160 °C und 100 1/s für Formmassen mit Monocarbonsäuren und 69 Vol % Feststoffgehalt

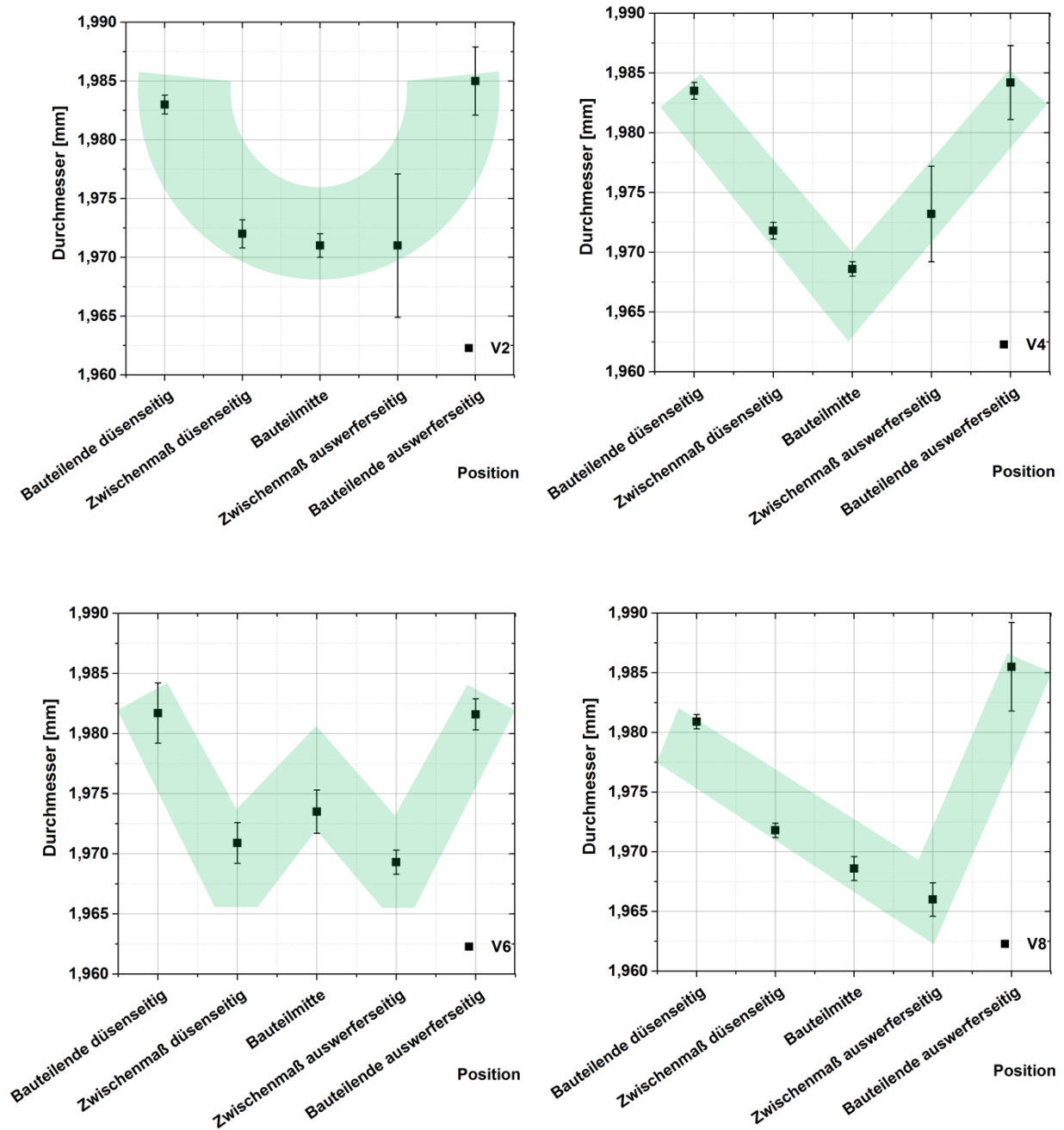


Abbildung 0.8: Bauteilform in Abhängigkeit der Parameterkombinationen:

U-Form: links oben; V-Form: rechts oben

W-Form: links unten; einseitiges V: rechts unten

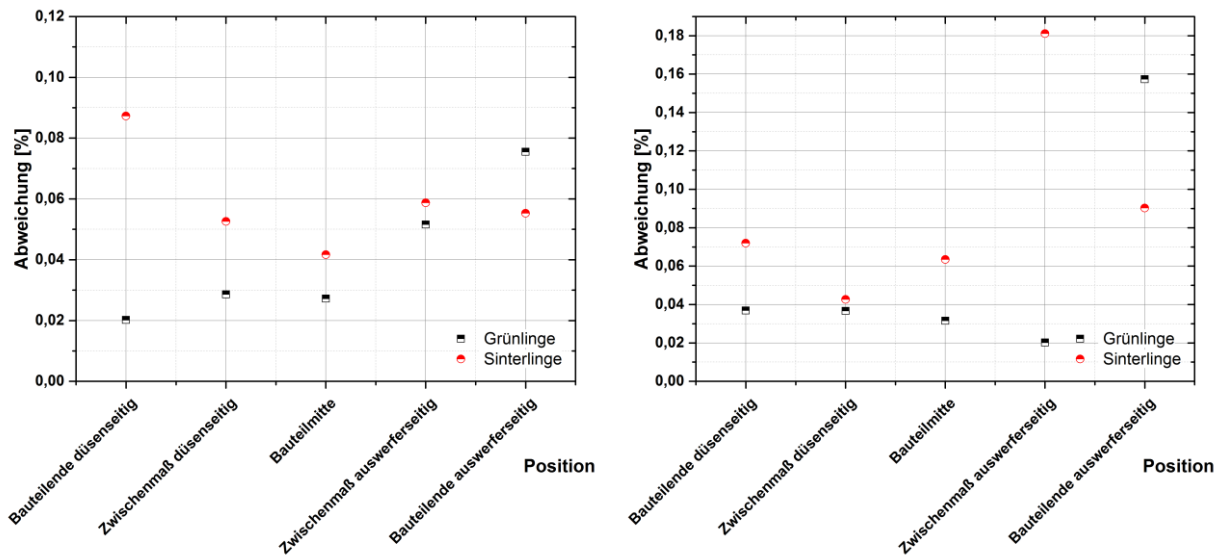


Abbildung 0.9: Vergleich der Abweichungen an Grün- und Sinterlingen des Versuchs 3 (links) und Versuchs 4 (rechts)

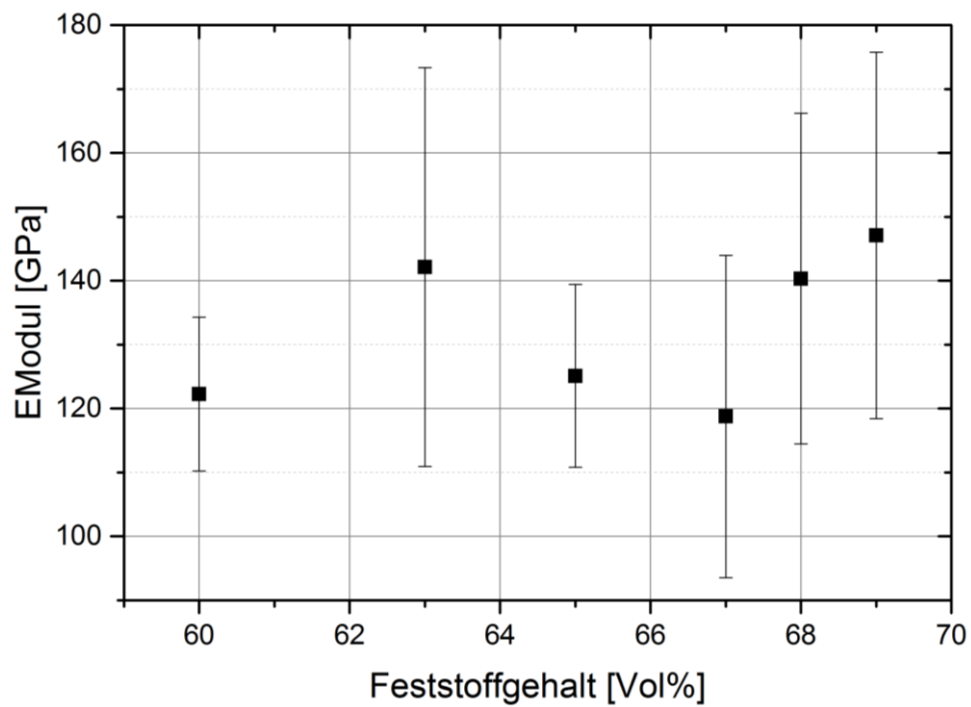


Abbildung 0.10: Einfluss des Feststoffgehaltes auf das E-Modul spritzgegossener 17-4PH-Proben

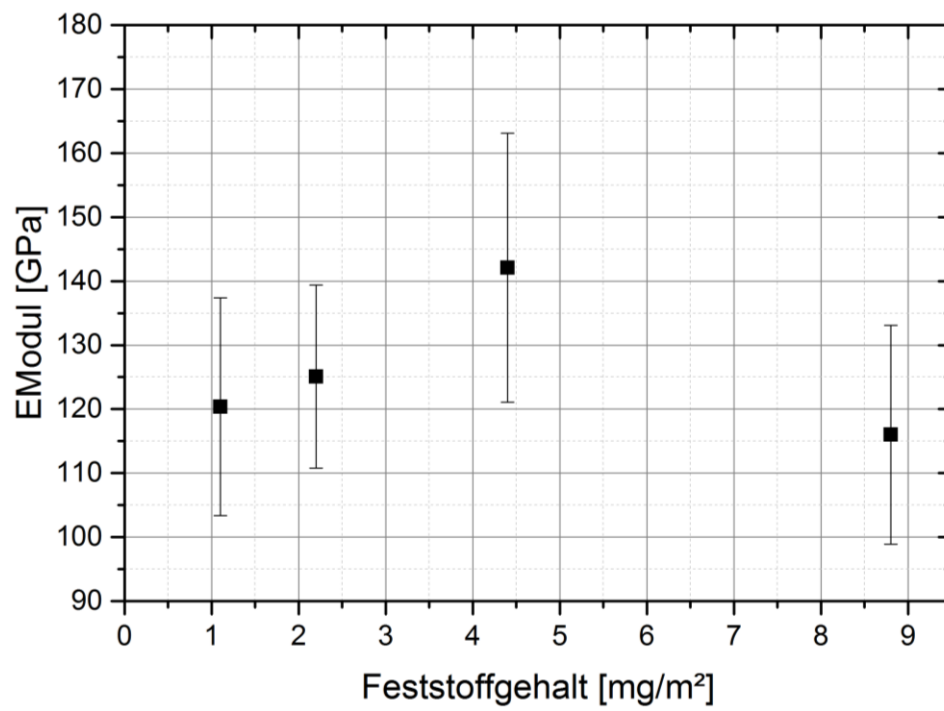


Abbildung 0.11: Einfluss des Dispergatorgehaltes auf das E-Modul spritzgegossener 17-4PH-Zugproben