



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6620

Pulverspritzgießen in der Mikrotechnik

T. Benzler

Institut für Materialforschung

November 2001

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6620

Pulverspritzgießen in der Mikrotechnik

T. Benzler

Institut für Materialforschung

Von der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der Albert-Ludwigs-
Universität Freiburg genehmigte Dissertation.

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

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

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Das Pulverspritzgießen stellt ein Verfahren dar, mit dem Bauteile in mittleren und großen Stückzahlen hergestellt werden können. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, in wieweit das Pulverspritzgießen für die Herstellung von Mikrokomponenten geeignet ist und die makroskopischen Erfahrungen auf die mikrotechnischen Verhältnisse übertragbar sind. Weiterhin sollte ermittelt werden, welche Detailgröße derzeit zu erreichen ist und welche Eigenschaften die hergestellten Mikrokomponenten aufweisen.

Mit der Arbeit konnte gezeigt werden, dass das Pulverspritzgießen prinzipiell ein geeignetes Verfahren darstellt, um Mikrokomponenten aus Metallen und Keramiken herzustellen. Es konnten zusätzliche, zu den aus dem Makroskopischen bekannten Merkmalen, Kriterien für die Auslegung der Werkzeuge, Formeinsätze und Entbinderung ermittelt werden. Die Eigenschaften der Mikrokomponenten stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten für makroskopische Bauteile überein.

Für die Spritzgießversuche wurden mikromechanisch und im LIGA-Verfahren hergestellte Formeinsätze verwendet. Als metallische Materialien wurden Carbonyleisen und 316 L, als keramische Werkstoffe Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid verwendet. Als Bindersystem diente Catamold, das auf Polyacetal basiert und katalytisch entbindert wird. Die kleinsten erfolgreich gesinterten Strukturdetails lagen für Carbonyleisen bei 70 µm und für Aluminiumoxid bei 10 µm.

In den Spritzgießexperimenten zeigte sich, dass die für das makroskopischen Pulverspritzgießen geltenden Konstruktionsmerkmale für die Auslegung von Werkzeugen und Formeinsätzen noch um die Rauheit der Wände des Formeinsatzes, die Schwindung und Festigkeit des Feedstocks erweitert werden müssen. In dieser Arbeit wurde ein Zusammenhang zwischen der Rauheit des Formeinsatzes, der Schwindung und der Entformung erarbeitet. Die Festigkeit der Feedstocks beim Mikro-Pulverspritzgießen hat einen entscheidenden Einfluss auf das Entformen. Es wurden die experimentell ermittelten Zugfestigkeiten von 8-11 MPa (je nach Pulvergehalt des Feedstock) mit den berechneten Werten aus zwei Modellen (Verbundwerkstoffe und Schäume) verglichen. Des Weiteren wurde das Fließverhalten der Feedstocks in einem mikromechanisch hergestellten Formeinsatz mit Hilfe der Simulationssoftware „MOLDFLOW“ errechnet. Die Simulationsergebnisse wurden mit experimentellen Spritzgießversuchen verglichen. Es ergaben sich Abweichungen zwischen dem Einspritzdruck im Experiment und dem Druckbedarf laut Simulation.

Die gemessenen Entbinderungsgeschwindigkeiten für Wanddicken bis 4 mm lagen zwischen 0,9 und 1,3 mm/h für Carbonyleisen und Aluminiumoxid. Anschließend wurden die Mikrokomponenten mit den aus dem Makroskopischen bekannten Parametern gesintert. Als Sinteratmosphäre wurde für Carbonyleisen ein Wasserstoff/Stickstoffgemisch (4 und 94 Gew%) verwendet. Aluminiumoxid wurde unter Luftatmosphäre verdichtet. Für beide Materialien wurde im Mittel 96 % der theoretischen Dichte erzielt. Bei der Schrumpfung ergaben sich Unterschiede zwischen dünnwandiger Mikrostruktur und makroskopischen Bereichen von bis zu 4 %.

Nach dem Sintern wurden die Mikrokomponenten charakterisiert. Untersucht wurde die Festigkeit von Carbonyleisen im Mikrozugversuch (372 MPa) und von Aluminiumoxid im Drei-Punkt-Biegeversuch (430 MPa). Die Messung der Mikrohärtigkeit im Querschnitt einer Mikrostruktur ergab keine Schwankungen zwischen Kern und Nähe der Oberfläche; die mittleren Härte-Werte betragen 155 HV_{0,05} für Carbonyleisen und 1829 HV₂ für Aluminiumoxid. Im Gefüge trat eine Kornvergrößerung bei Carbonyleisen von 115 % und bei Aluminiumoxid von nur 4 % gegenüber der mittleren Pulverpartikelgröße ein. Die besten Oberflächen wurden mit dem Zirkoniumoxid-Feedstock und mit Hilfe von LIGA-Formeinsätzen erzielt (arithmetischer Mittenrauwert R_a von 0,02 µm, maximale Rautiefe von R_t 0,2 µm; gemessen an der Stirnfläche).

Powder Injection Molding in Microsystem Technology

Abstract

Powder injection molding represents a process, by means of which components can be manufactured in medium and large series. The work described here was aimed at finding out to what an extent powder injection molding is suited for the manufacture of microcomponents and macroscopic experience can be transferred to microtechnical conditions. Another task was to determine the presently achievable detail dimensions as well as the properties of microcomponents produced.

It was found out that powder injection molding in principle is suited for the production of microcomponents from metals and ceramics. Apart from the features known from the macroscopic scale, additional criteria were established for the design of tools, mold inserts, and for debinding. Microcomponent properties turned out to be in good agreement with the values of macroscopic components, which are known from literature.

Injection molding experiments were performed using mold inserts fabricated micromechanically and by the LIGA technique. Metals applied included carbonyl iron and 316 L. Ceramics used were aluminum oxide and zirconium oxide. Catamold served as binder system. It is based on polyacetal and debinded catalytically. Smallest sintered structural details of 70 μm and 10 μm were reached for carbonyl iron and aluminum oxide, respectively.

The injection molding experiments demonstrated that apart from the features known from the macroscopic scale, wall roughness of the mold insert, shrinkage, and the strength of the feedstock are crucial to the design of tools and mold inserts to be used on the microscopic scale. A relationship between the roughness of the mold insert, shrinkage, and demolding was established. Strength of the feedstock had a decisive influence on demolding in micropowder injection molding. The experimentally determined tensile strengths of 8-11 MPa (depending on the powder content of the feedstock) were compared with the values calculated using two models (composites and foams). Furthermore, flow behavior of the feedstocks in a micromechanically produced mold insert was computed using the "MOLDFLOW" simulation software. The simulation results were compared with the experimental results from the injection molding tests. Experimental injection pressure was found to deviate from the pressure needed according to simulation.

Debinding velocities measured for wall thicknesses of up to 4 mm ranged between 0.9 and 1.3 mm/h for carbonyl iron and aluminum oxide. Subsequently, the microcomponents were subjected to sintering at the parameters known from the macroscopic scale. The sintering atmosphere applied for carbonyl iron was a hydrogen/nitrogen mixture (4 and 94 wt.%). Aluminum oxide was compressed under air. For both materials, mean values of 96% of theoretical density were reached. With respect to shrinkage, differences between the thin-walled microstructure and macroscopic ranges amounted to up to 4%.

After sintering, the microcomponents were characterized. The strength of carbonyl iron was studied in a microtensile test (372 MPa). For aluminum oxide a three-point bending test (430 MPa) was carried out. Measurement of microhardness in the cross section of a microstructure did not reveal any variations between core and surface. Mean hardness amounted to 155 HV0.05 for carbonyl iron and 1829 HV2 for aluminum oxide. In the structure, grain coarsening was observed. Compared to the mean powder particle size, it reached 115 % for carbonyl iron and 4 % only for aluminum oxide. The best surfaces were obtained using the zirconium oxide feedstock and LIGA mold inserts (arithmetically mean roughness R_a 0.02 μm , maximum roughness R_t 0.2 μm , as measured at the face).

Inhalt

1. Einleitung und Aufgabenstellung	7
2. Stand der Technik	9
2.1. <i>Allgemeines in der Mikrotechnik</i>	9
2.2. <i>Wirtschaftliche Bedeutung des Pulverspritzgießens</i>	12
2.3. <i>Pulverspritzgießtechnik</i>	13
2.4. <i>Mikro-Pulverspritzgießen</i>	13
2.5. <i>Simulation zum Spritzgießen</i>	15
3. Experimente	17
3.1. <i>Materialauswahl</i>	17
3.2. <i>Eingesetzte Meßgeräte für die Charakterisierung der einzelnen Prozeßschritte</i>	18
3.2.1. <i>Pulver</i>	18
3.2.2. <i>Binder/Feedstock</i>	19
3.3. <i>Thermische Untersuchungen</i>	20
3.4. <i>Spritzgießversuche und Charakterisierung der Grünlinge</i>	21
3.4.1. <i>Spritzgießtechnik</i>	21
3.4.2. <i>Charakterisierung der spritzgegossenen Grünlinge</i>	25
3.5. <i>Entbindern/Braunlinge</i>	31
3.5.1. <i>Prozeßtechnik des Entbinderns</i>	31
3.5.2. <i>Charakterisierung der Braunlinge</i>	33
3.6. <i>Sintern / Bauteil</i>	33
3.6.1. <i>Prozeßtechnik des Sinterns</i>	33
3.6.2. <i>Charakterisierung der gesinterten Mikrokomponenten</i>	35
4. <i>Simulation</i>	43
4.2. <i>Bauteilgeometrie der Formteile FE1 und FE2</i>	43
4.3. <i>Eingabe der Materialdaten</i>	44
4.3.1. <i>Thermische Materialdaten</i>	45
4.3.2. <i>Rheologische Daten</i>	45
4.4. <i>Massetemperatur und Werkzeugtemperatur</i>	45
4.5. <i>Variation der Einspritzzeit</i>	46
4.6. <i>Simulationsergebnisse</i>	46
4.6.1. <i>Simulationsergebnisse mit Catamold F</i>	46
4.6.2. <i>Simulationsergebnisse mit Catamold AO-F</i>	49
4.7. <i>Spritzgießversuche mit den Feedstocks Catamold F und Catamold AO-F</i>	53
4.8. <i>Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Spritzgießversuchen</i>	58

5. Ergebnisse	61
5.1. <i>Pulver</i>	61
5.2. <i>Binder</i>	64
5.2.1. Rheologische Ergebnisse	66
5.2.2. Festigkeiten der Binder beim Mikro-Pulverspritzgießen	67
5.3. <i>Spritzgießversuche</i>	75
5.3.1. Charakterisierung der Grünlinge	83
5.4. <i>Entbinderung</i>	86
5.5. <i>Sintern</i>	102
6. Diskussion	127
6.1. <i>Werkzeug, Feedstock und Simulation</i>	127
6.2. <i>Entbinderungsanalyse</i>	130
6.3. <i>Sintern / Charakterisierung</i>	131
7. Folgerungen und Ausblick	137
8. Zusammenfassung	143
9. Literatur	145
10. Anhang	151

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Mikrosystemtechnik (MST) wird weltweit als eine der bedeutendsten Technologien des nächsten Jahrhunderts angesehen. Beispielsweise prognostizieren aktuelle Marktanalysen einen Anstieg des Weltmarktvolumens für Produkte der Mikrosystemtechnik von ca. 25 Mrd. DM im Jahre 1996 auf über 70 Mrd. DM bis 2002 [WEC97]. Dieser zu erwartende Erfolg der MST wird mit der optimalen Kombination aus ökonomischen Vorteilen, wie niedrige Stückkosten, Multifunktionalität und Erschließung neuer Märkte, und den ökologischer Faktoren, wie kleine Abmessungen, geringes Gewicht, niedriger Material- und Energieverbrauch der Mikrobauteile, begründet.

Um den absehbar steigenden Bedarf an Mikrokomponenten, d.h. Mikrobauteilen und mikrostrukturierten Bauteilen, befriedigen zu können, müssen wirtschaftliche Produktionsverfahren und -kapazitäten für mittlere und hohe Stückzahlen verfügbar sein. Derartige Prozesse stellen beispielsweise die Abformverfahren Spritzgießen und Heißprägen dar, welche für die Fertigung mikrostrukturierter Kunststoffteile seit über zehn Jahren entwickelt werden und bereits die Herstellung erster marktfähiger Mikrosysteme ermöglicht haben [BEN99a].

Von „Mikrobauteilen“ bzw. „Mikrostrukturen“ wird im allgemeinen dann gesprochen, wenn zur Größenbeschreibung der Gesamtabmessungen die Mikrometerskala herangezogen werden muss. Demgegenüber wird für Bauteile, die funktionale Strukturen im Mikrometerbereich tragen, deren Gesamtabmessungen aber in der Größenordnung von Millimetern oder darüber liegen, in der Regel der Begriff „mikrostrukturierte Bauteile“ verwendet. Im folgenden werden beide Typen unter dem Begriff Mikrokomponenten zusammengefasst.

Mit Hilfe einer modifizierten Kunststoffspritzgießtechnik, dem sog. Mikro-Spritzgießen, können z. B. Mikrokomponenten mit Wandstärken von 20 μm , minimalen Oberflächenstrukturen von ca. 0,2 μm oder Aspektverhältnisse (Verhältnis von Höhe zu Breite einer Mikrostruktur) über 20 realisiert werden. Häufig werden jedoch seitens der Kunden Mikrokomponenten für Materialanforderungen gewünscht, die nicht durch Thermoplaste erfüllt werden können. So weisen Kunststoffe nur geringe mechanische und tribologische Festigkeiten sowie chemische und thermische Beständigkeit auf. Zudem lassen sich wichtige physikalische Eigenschaften, wie hohe elektrische Leitfähigkeit, weich- und hartmagnetische Eigenschaften sowie gute Hochtemperaturfestigkeit nur mit Metallen bzw. Keramiken realisieren.

Beispielsweise werden metallische Werkstoffe häufig für mechanisch bewegliche Einheiten z. B. als Zahnräder, Zahnstangen, Wellen usw. eingesetzt, da sie eine vorteilhafte Kombination aus hoher Festigkeit und Zähigkeit aufweisen.

Keramische Mikrokomponenten bieten sich z. B. in der Mikrooptik aufgrund ihrer niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die für eine ausreichende Betriebsstabilität bei Einsätzen außerhalb von Gebäuden sorgen, als Träger für optische Bauelemente an. In der Mikroreaktionstechnik erfüllen sie eine Schutzfunktion, so dass Reaktionen mit aggressiven Medien oder bei hohen Temperaturen durchgeführt werden können (z. B. bei chemischen Reaktoren, Wärmetauschern etc.). Neben dem passiven Einsatz als Katalysatorträger können Keramiken bei zahlreichen chemischen Reaktionen auch aktiv als Katalysatoren verwendet werden [BEN99b].

Für die Herstellung von metallischen und keramischen Mikrokomponenten befinden sich unterschiedliche Verfahren in der Entwicklung. Diese Prozesse eignen sich jedoch entweder nur bedingt für eine Großserienproduktion (z. B. Heißgießen, Schlickerpresen, Zentrifugalgießen) oder sind in ihrer Materialvielfalt bzw. Gestaltungsfrei-

heit eingeschränkt. Es wird somit ein universelleres, großserientaugliches Verfahren benötigt, wie es in der Makro- und Feinwerktechnik mit der Pulverspritzgießtechnik prinzipiell zur Verfügung steht. Dieser in der makroskopischen Fertigung bereits etablierte Herstellungsprozess erlaubt eine kostengünstige Serienfertigung von metallischen und keramischen Bauteilen in mittleren und großen Stückzahlen [GER98b].

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher die Eignung der Pulverspritzgießtechnik für die Herstellung von Mikrobauteilen bzw. mikrostrukturierten Bauteilen untersucht sowie limitierende Faktoren und Einflüsse bei diesem Verfahren ermittelt werden.

Im einzelnen sollen folgende Fragestellungen untersucht werden:

- Ist die für die Fertigung makroskopischer Bauteile bereits eingeführte Pulverspritzgießtechnik prinzipiell auf die Herstellung von Mikrokomponenten übertragbar?
- Welche Werkzeug- und Formeinsatz-Kriterien müssen für das fehlerfreie Pulverspritzgießen von Mikrokomponenten erfüllt werden? Gibt es z. B. Gestaltungsmerkmale, die beim makroskopischen Werkzeugdesign nur einen untergeordneten Einfluss haben, in der Mikroabformung aber nicht mehr vernachlässigt werden können?
- Wie sinnvoll ist es, Simulationsrechnungen für die Formfüllung beim Mikro-Pulverspritzgießen durchzuführen? Wie aussagekräftig sind die Modellierungen? Ergeben sich bei den Simulationsrechnungen von Mikrokomponenten Unterschiede zwischen dem Spritzgießen mit ungefüllten Kunststoffen und hochgefüllten Feedstocks?
- Welche Eigenschaften müssen Binder- bzw. Feedstocksysteme besitzen, um sie für das Mikro-Pulverspritzgießen verwenden zu können (z. B. rheologische Eigenschaften, Festigkeit der Binder etc.)?
- Sind Änderungen der Entbinderungsgeschwindigkeit von Mikrokomponenten gegenüber derjenigen von makroskopischen Bauteilen festzustellen? Kann die Entbinderungszeit von Mikrokomponenten annähernd berechnet werden?
- Wie groß ist die Schwindung und Schrumpfung der Mikrokomponenten während der einzelnen Teilschritte Spritzgießen, Entbinderung und Sintern und über den Gesamtprozess betrachtet? Wie präzise lässt sich die Schwindung und der Sinterschrumpf vorausberechnen, d.h. welche Maßhaltigkeit kann der Prozess gewährleisten?
- Durch welches Eigenschaftsprofil (Korngröße, Rauheit, Festigkeit, Härte, Bruchzähigkeit, chemische Analyse) sind die gesinterten Mikrokomponenten gekennzeichnet? Sind diese Eigenschaften vergleichbar mit denen makroskopischer Bauteile aus den gleichen Materialien? Welche Prozessparameter bestimmen die Eigenschaften der Mikrokomponenten (Pulvergröße, Legierungsbestandteile, Sinteratmosphäre, etc.)? Können die spritzgegossenen Mikrokomponenten aufgrund dieses Eigenschaftsprofils in der Mikrotechnik sinnvoll eingesetzt werden?

Nach diesen Untersuchungen soll beurteilt werden, inwieweit das Mikro-Pulverspritzgießen ein für die Herstellung von Mikrokomponenten taugliches Verfahren sein könnte und welcher Entwicklungsbedarf sowie welche Einsatzmöglichkeiten sich hieraus ergeben.

2. Stand der Technik

2.1. Allgemeines in der Mikrotechnik

In den vergangenen Jahren wurde eine Reihe von Mikrostrukturierungsverfahren für Metalle und Keramiken entwickelt, bei denen die Anforderungen (nach mechanischer, thermischer, chemischer Stabilität), die an Mikrostrukturen gestellt werden, Berücksichtigung fanden [KNI94, BAU98, WOE98]. Trotz einer prinzipiellen Eignung dieser Formgebungsverfahren zur Mikrostrukturierung weisen die meisten dieser Verfahren Defizite in der industriellen Umsetzung auf. Entweder erlauben sie hohe Stückzahlen, besitzen aber gleichzeitig nur einen geringen Gestaltungsfreiraum, wie das Foliengießen und Prägen [KNI94], oder sie sind nur für kleinere Stückzahlen wirtschaftlich einsetzbar und im Durchsatz begrenzt, wie die Zentrifugalabformung oder das Schlickerpressen [BAU98]. Letztere Verfahren sind für Labormuster oder für Einzelteil- und Vorserienfertigung geeignet. Der Wunsch nach dreidimensionaler Gestaltung bei gleichzeitiger Fertigungsautomatisierung in großen Serien ist mit diesen Verfahren nicht zu realisieren. Das Feingießen von Mikrokomponenten ermöglicht eine sehr große Gestaltungsfreiheit [WOE00]. Der Stand der Entwicklung für dieses Verfahren macht den großen Entwicklungsbedarf für Oberflächenrauheiten unter 2 μm deutlich. Es können derzeit nur Metalllegierungen verwendet werden, die keine chemische Wechselwirkung mit der oxidkeramischen Einbettmasse eingehen.

Bei der Fertigung von komplexen makroskopischen Bauteilen wurde mit der Einführung des Pulverspritzgießens (Powder Injection Molding, PIM) ein Verfahren für die Großserienproduktion und einer beinahe dreidimensionalen Designfreiheit geschaffen. In dem Verfahren können unterschiedliche Werkstoffe verarbeitet werden. Das Pulverspritzgießen gliedert sich in das metallische Spritzgießen (Metal Injection Molding, MIM) und das keramische Spritzgießen (Ceramic Injection Molding, CIM).

Beim Pulverspritzgießen werden im ersten Schritt die Pulver mit geeigneten Bindersystemen in Knetern oder Mischern vermengt. Um eine besonders hohe Homogenität der Gemische (sogenannte Feedstocks) zu erreichen, kann die Compoundierung (Vermischen von Binder mit Pulver) auch in einem Doppelschnecken- oder Scherwalzenextruder durchgeführt werden.

Zur nachfolgenden Formgebung wird der Feedstock granuliert und ähnlich dem konventionellen Spritzgießen von Kunststoffen verarbeitet. Der Binder wird in einem Spritzzylinder aufgeschmolzen und durch einen Kolben oder meist einer Schnecke unter Druck in ein Werkzeug eingespritzt. Die Pulverpartikel werden aufgrund der Haftung zwischen Binder und Pulver durch den Schmelzestrom transportiert. Nach der Formfüllung erstarrt die Schmelze im Werkzeug. Das somit erhaltene Formteil wird Grünling genannt. Der Binder wird nur zur Formgebung verwendet, er muss im Anschluss daran entfernt werden. Die unterschiedlichen Bindersysteme und Entbindermöglichkeiten sind in

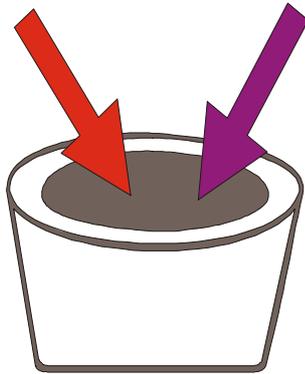
Tabelle 2-1 aufgelistet. Durch das Entbindern bleibt ein poröser Körper zurück, der nahezu ausschließlich aus Pulver besteht, der sogenannte Braunling. Dieser wird dann in einem Hochtemperaturofen, unter für jedes Material spezifischen Bedingungen, dicht gesintert. Die gesinterten Teile weisen bei ausreichend hohem Pulveranteil im Feedstock und geeigneten Sinterbedingungen die Eigenschaften der jeweiligen 100 % dichten Materialien/Werkstoffe auf und können auch, falls dies gewünscht wird, zur Einstellung gewünschter Bauteileigenschaften (Härte, Duktilität etc.) nachbehandelt werden (thermisch, chemisch usw.). In der folgenden Abbildung 2-1 sind die jeweiligen Prozessschritte Mischen/ Granulieren, Spritzgießen (Grünling), Entbindern (Braunling) und Sintern (fertiges Teil) dargestellt.

Derzeit kommerziell eingesetzte und erhältliche Bindersysteme:

Tabelle 2-1: Kommerziell erhältliche und eingesetzte Bindersysteme [ZBI98]

Art des Bindersystems	Entbinderungsverfahren	Bemerkungen
Thermoplaste	thermische Zersetzung	<ul style="list-style-type: none"> • sehr lange Entbinderungszeiten • geringe Prozesssicherheit • Computer gesteuerte Entbinderungs-schritte (neuerlich) • kommerziell eingesetzt
Thermoplaste	lösen in organischen Lösungsmitteln	<ul style="list-style-type: none"> • geringe Prozesssicherheit • gefährlich für das Personal (gesundheitlich evtl. auch Arbeitsplatzsicherheit) • wenig kommerziell eingesetzt • schädlich für Pulver (z. B. Oberflächenoxidation); negative Auswirkung auf die Sinterereigenschaften
Paraffin-Wachse	Wicking/thermische Zersetzung	<ul style="list-style-type: none"> • Niederdruck-Spritzgießen • sehr lange Entbinderungszeiten • kommerziell eingesetzt
Paraffin-Wachs-Polyethylen Mischung	überkritische Extraktion des Binders in Fluiden z. B. scCO ₂ (überkritisches CO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • teure Anlagentechnik • Entbinderungsverfahren (in der Entwicklung) • geringe Entbinderungszeiten • nicht kommerziell eingesetzt
wasserlösliche Polymerprodukte (Polysaccharide)	Trocknungsprozess	<ul style="list-style-type: none"> • Hochdruck-Spritzgießen • niedrige Grünfestigkeit • nicht kommerziell eingesetzt
wasserbasierte Binder	Gefriertrocknung (Sublimation)	<ul style="list-style-type: none"> • kommerziell eingesetzt • teure Werkzeugtechnik • ungenügende Erfahrung
Polyacetale	katalytisches Entbindern	<ul style="list-style-type: none"> • kommerziell eingesetzt • sehr schnelle Entbinderung • geringe Fehlerhäufigkeit • Umweltprobleme/ Umweltauflagen • hohe Investitionen
Acrylate	thermische Zersetzung	<ul style="list-style-type: none"> • exzellentes Entweichen des Binders • sehr ökonomischer Prozess • noch nicht kommerziell eingesetzt
PEG-(Polyethylenglycol)-Polymere	Wasserentbinderung	<ul style="list-style-type: none"> • kommerziell eingesetzt • sehr leichte Handhabung • brauchbar für traditionelle Keramiken
Polyvinylalkohol	Wasserentbinderung/ thermische Zersetzung	<ul style="list-style-type: none"> • kommerziell eingesetzt • sehr leichte Handhabung • geringe Grünfestigkeit
thermoplastische-prekeramische-Polymerprodukte	thermische Zersetzung Entbinderung entfällt z. T.	<ul style="list-style-type: none"> • kommerziell eingesetzt • brauchbar nur für keramische Produkte • sehr leichtes Spritzgießen und einfacher Entbinderungsprozess
prekeramische-Polymerbinder	thermische Zersetzung Entbinderung entfällt z. T.	<ul style="list-style-type: none"> • kleiner Sinterschrumpf • brauchbar nur für keramische Produkte • in Entwicklung

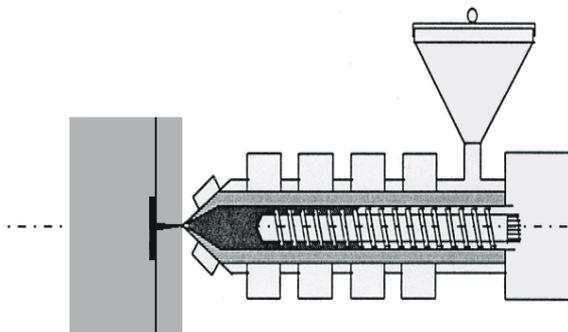
Binder Pulver



Mischen/Granulieren



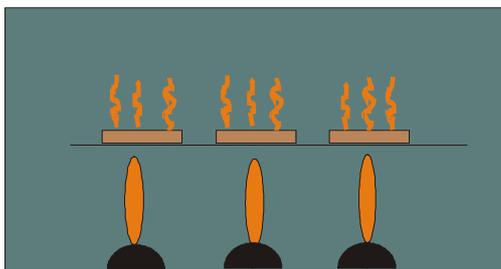
Doppelschneckenextruder



Spritzgießen



Spritzgießmaschine



Entbindern und Sintern



Sinterofen

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der einzelnen Verfahrensschritte beim Pulverspritzguss

2.2. Wirtschaftliche Bedeutung des Pulverspritzgießens

Das Pulverspritzgießen erlangt in den Wirtschaftsräumen Nordamerika, Europa und Japan immer größere Bedeutung, da kleine und komplexe Bauteile endkonturnah in großen Serien hergestellt werden können. Das Produktionsvolumen ist in Nordamerika etwa doppelt so groß wie in den beiden anderen Regionen (Europa und Japan) [WHI98].

Weltweit sind ca. 300 Unternehmen und Institutionen mit über 5000 Beschäftigten auf dem Gebiet des Pulverspritzgießens tätig [GER98]. Da in einer wirtschaftlichen Fertigung stets versucht wird, das gesamte Bauteil in wenigen Prozessschritten und möglichst nachbearbeitungsarm herzustellen, stellt die Pulverspritzgießtechnologie ein interessantes Alternativverfahren gegenüber anderen Fertigungsmethoden dar. So wird die Pulverspritzgießtechnologie dort eingesetzt, wo komplexe metallische oder keramische Bauteile nicht mehr durch einaxiales Pressen hergestellt werden können. Das axiale Pressen ist eine relativ unkomplizierte Technologie und meistens nur für einfache „zwei“-dimensionale-Bauteile geeignet. Damit können, wie beim Pulverspritzgießen, alle metallischen oder keramischen Materialien, die in Pulverform zur Verfügung stehen, eingesetzt werden.

Für das Pulverspritzgießen werden, gegenüber dem Spritzgießen von Kunststoffen, leicht modifizierte Spritzgießmaschinen eingesetzt. Zur Maschinen- und Werkzeugtechnik steht ein breites Wissen und ein hoher Entwicklungsstand zur Verfügung. Beispielsweise kann ein Unternehmen, welches bisher nur Kunststoffteile hergestellt hat, durch geringe Modifikationen seiner Spritzgießmaschinen und Investitionen in Entbinderungs- und Sinteröfen seine Materialpalette durch das Pulverspritzgießen erweitern. Wenn andererseits ein Unternehmen Sinterteile durch Pulverpressen produziert, hat es durch den Einsatz der Pulverspritzgießtechnik die Möglichkeit, komplexere Bauteilformen herzustellen. Aus diesen Gründen soll das Marktvolumen stetig anwachsen [KIR98].

Die Einsatzgebiete für pulverspritzgegossene Produkte sind mannigfaltig. Für den nordamerikanischen Markt verteilt sich der Umsatz zu 70 % auf die Automobilindustrie und zu 15,5 % auf die Haushalts- und Heimartikel. Die Computer-Hardware und die Investitionsgüter folgen mit 2,3 bzw. 1,8 % an Marktanteilen [WHI98].

In Japan beispielsweise werden mit Hilfe des Pulverspritzgießprozesses Uhrengehäuse hergestellt. Pulverspritzgegossene Teile werden z. B. auch in Computer-Hardware-Teile wie z. B. in Festplatten eingebaut [HAS97]. Andere Anwendungen sind Achsen für Planetengetriebe mit einem Durchmesser von 2,6 mm. Als Werkstoff dient in diesem Fall Zirkonoxid [ZIM97].

Es wurde auch schon versucht, über das Pulverspritzgießen von Aluminiumnitridkeramiken Kühler- bzw. Wärmeableitungselemente für elektronische Anwendungen herzustellen. So können z. B. bei der Steuerung für elektrische, schienengebundene Triebfahrzeuge, aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumnitrid-Kühlkomponenten in den Leistungsthyristoren, die umweltschädlichen Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe oder brennbare Mineralöle durch Wasser ersetzt werden [HIM97].

Mit dem Pulverspritzgießverfahren können auch magnetische Bauteile mit sehr großer Präzision hergestellt werden. Kleine, leichte und dünne Permanentmagnete werden aus hartmagnetischen Werkstoffen, wie z. B. Nd-Fe-B, gefertigt. Hier kommt der Vorteil zum Tragen, dass dreidimensionale komplexe Formteile wirtschaftlich hergestellt werden können [YAM98].

Ein breites Spektrum für MIM-Produkte stellt auch die Medizintechnik dar, wobei hier vor allem biokompatible Werkstoff zur Anwendung gelangen. Deshalb können dafür auch Teile aus rostfreien Stählen, wie z. B. 316L, hergestellt werden. Die Bauteilgewichte in der Medizintechnik bewegen sich bis in Bereiche von unter einem Gramm, womit sie typische Dimensionen der Mikrotechniken erreichen [PIC96].

2.3. Pulverspritzgießtechnik

Da beim Spritzgießen von pulvergefüllten Formmassen die Temperaturführung aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit wichtig ist, kann ein Heißkanalwerkzeug zum Einsatz kommen. Dies bewirkt ein verbessertes Druckprofil in der Werkzeugkavität (keine Angussversiegelung). Die Fehlerhäufigkeit in den Bauteilen nimmt ab, da geringe Unterschiede in den Schrumpfungsgraden auftreten, weniger Risse, weniger Einfallstellen etc. [MIC96b].

Das vom Kunststoffspritzgießen bekannte GID (**G**asinndend**r**uck)-Verfahren ist prinzipiell auf das Spritzgießen mit pulvergefüllten Materialien anwendbar [HAP98]. Auch das Zwei-Komponenten-Spritzgießen kann auf das Pulverspritzgießen angewandt werden. So können mit dem gleichen Bindersystem zwei unterschiedliche Pulvermaterialien spritzgegossen, entbindert und gesintert werden. Die Pulvermaterialien müssen aber durch z. B. Additive so modifiziert sein, dass ein Dichtsintern der Teile bzw. Materialien im gleichen Sinterlauf gewährleistet ist. Beispiele hierfür sind spezielle Oberflächenschichten auf Zahnrädern [ALC98, PES97].

Auch beim Pulverspritzgießen wird ähnlich wie bei der Herstellung von Kunststoffen die Bauteilqualität über die Messung der Schuss- bzw. Teilgewichtskonstanz und die Überwachung der Druck-Zeitprofile überprüft [HEN95].

2.4. Mikro-Pulverspritzgießen

Das Spritzgießen als Serienproduktionsverfahren für kleinste Teile (Mikroteile aus Kunststoffen) wird seit ungefähr zehn Jahren für verschiedene Anwendungen entwickelt. [NOE92, HAU95, MIC96a, EHR97, HAU97, PIO97, RUP98, etc.] Die Werkstoffpalette ist dabei aber nur auf Kunststoffe beschränkt. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit versucht, über das Mikro-Pulverspritzgießen die Werkstoffpalette auf Metalle und Keramiken auszudehnen. Mit Hilfe des Mikro-Pulverspritzgießens kann die Mikro-Abformtechnik auf z. B. härtere und verschleißbeständige Materialien erweitert werden. Es könnte auch die eingeschränkte Materialpalette der Abformwerkzeuge bzw. Formeinsätze - diese bestehen derzeit hauptsächlich aus Messing, Nickel und Nickellegierungen - ausgeweitet werden. Denkbar sind beispielsweise härtere Stähle, Verbundwerkstoffe wie Hartmetall oder Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid.

Mit der heutigen konventionellen Pulverspritzgießmaschinenteknik können ohne die speziellen Modifikationen an Maschine und Werkzeug, die für die Mikro-Abformung notwendig sind, kleinste Bauteile mit minimalen Strukturbreiten von 0,2 mm (200 µm) bei einer Bauteilgröße von 2 mm hergestellt werden. Die Formteilmassen (Schussgewichte) liegen üblicherweise bei ungefähr 1 g, in bestimmten Sonderfällen werden z. B. auch Massen von 0,02 g für Aluminiumoxid angegeben [MOL96]. Als kleinsten Bohrungsdurchmesser werden 0,4 mm und Kantenradien von 0,05 mm genannt [GER98a]. In der Literatur werden sogar 0,05 mm als minimalste Lochdurchmesser beim keramischen Pulverspritzgießen angegeben. Es muss dabei allerdings berück-

sichtigt werden, dass dies nicht die eigentliche Formteilgröße angibt, sondern nur eine Struktur im Bauteil [GLU94].

Es liegen auch Untersuchungen zum Pulverspritzgießen in Mikrodimensionen vor. Diese Experimente beziehen sich nur auf wenige Materialien und auf das Abformen [STA96, SHI97, ROT98, MIC98].

Im Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) wurde versucht, das Pulverspritzgießverfahren auf die Mikrotechnik zu erweitern und keramische Bauteile herzustellen. Für diese Arbeiten wurde ein fertig konfektionierter und kommerziell erhältlicher Feedstock (Binder und Pulver gemischt) verwendet (Catamold, BASF). Die erreichten minimalen Strukturbreiten betragen 10 µm bei einem Aspektverhältnis von bis zu zwei. Zum Einsatz kamen speziell für das Mikrospritzgießen abgestimmte Spritzgießmaschinen und Werkzeuge. Der Füllstoff des auf Polyacetal basierenden Bindersystems war Aluminiumoxid [STA96].

Am Mechanical Engineering Laboratory in Tsukuba, Japan, erfolgten Metallpulverspritzgießversuche mit rostfreiem Stahl (316L). Die Formeinsätze waren durch Laserstrukturieren hergestellt. Als Bindersystem diente ein Compound aus Ethylen-Vinylacetat und Paraffin. Die Entbinderung fand mit Hilfe überkritischem Kohlendioxid statt [SHI97]. Die Metallpulver wurden in jüngster Zeit durch keramische Pulver ersetzt. So wurden PZT-Keramiken mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,3 µm verwendet. Mit diesem Material gelang es, Kammstrukturen mit einer Höhe von 100 µm und einer Breite von 20 µm abzuformen [SHI99]. Die bisherigen Arbeiten waren aber auf Abformstudien oder Demonstrations-Mikrostrukturen unter Verwendung kommerziell erhältlicher Pulvermaterialien beschränkt.

Auch das Fraunhofer Institut für Angewandte Materialforschung in Bremen (IFAM) beschäftigt sich mit dem Pulverspritzgießen von Mikrostrukturen und Mikrobauteilen. Bei diesen Arbeiten wurden Formeinsätze aus Silizium verwendet (Plasma geätzt). Als Materialien kamen auch hier austenitischer Edelstahl (316L), Eisen, Silber und Hartmetall zum Einsatz. Mit diesen metallischen Werkstoffen konnten Strukturgrößen bis minimal 20 µm bei einem Aspektverhältnis von maximal fünf abgeformt werden [DUO99]. Die mittlere Partikelgröße betrug 4 µm für das Edelstahlpulver, 2 µm für das Eisenpulver und nur 0,1 µm für das Silberpulver. Mit diesen Pulvergrößen wurde somit ein erster Schritt in Richtung von Submikrometerpulver für Metalle in den Feedstocks unternommen. Der Pulveranteil an den Feedstocks betrug 60 Vol% [ROT98, HAR99].

Mit keramischen Materialien wie Zirkonoxid wurden an der Louisiana State University Untersuchungen durchgeführt. Dabei wiesen die kleinsten Detailstrukturen eine Breite von 50 µm auf und waren 400 µm hoch. Das maximale Aspektverhältnis betrug ca. 8. Die Bauteile, die sollen hauptsächlich für Einspritzpumpen bzw. -nadeln eingesetzt werden, hatten eine Dichte von 6 g/cm³. Es kam Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,5 µm zum Einsatz [MOR99].

Um eine hohe Prozessstabilität und Reduzierbarkeit auch beim Pulverspritzgießen zu erreichen, müssen als erstes die physikalischen Grundlagen des Einspritzprozesses untersucht werden. Ein entscheidender Punkt ist hierbei, wie auch im Falle gefüllter, konventioneller Spritzgießmassen, die Charakterisierung des Fließverhaltens der Feedstocks [MUE86, PAH95]. Die ermittelten Daten können dann im nächsten Schritt als Grundlagen für die Simulation des Abformprozesses verwendet werden [LOH98]. Bisher konzentrierten sich die Untersuchungen auf makroskopische Bauteile.

Die Qualität eines Feedstocks und deren Aufbereitungsgüte kann über die Messung der Viskositäten ermittelt werden. Weist ein Feedstock Inhomogenitäten, Entmischungen etc. auf, so kann dies entweder an der größeren Streuung der Messwerte in den Viskositätskurven oder an der variierenden Stempelkraft bei einem Hochdruckkapillar-Viskosimeter erkannt werden [LOH98].

2.5. Simulation zum Spritzgießen

Ein weiteres Ziel im Pulverspritzguss ist die modellhafte Beschreibung des Fließverhaltens und der Wechselwirkung zwischen Binder und Pulver. Dafür wird ein fluidmechanisches Simulationsprogramm eingesetzt, um die einzelnen Stadien der Kavitätsbefüllung zu ermitteln. Dabei wurden real hergestellte Teile mit den Simulationsberechnungen verglichen. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Es konnte festgestellt werden, dass beim konventionellen Spritzgießen durch Einfrieren der Quellströmung in engen Bereichen der Kavität eine vollständige Formfüllung nicht mehr möglich ist [WAN94]. Um diesem Einfrieren entgegen zu wirken, kann die Werkzeugtemperatur erhöht oder der Wärmeübergangskoeffizient zum Werkzeug verringert werden [WAN94]. Wendet man diese Ergebnisse auf das Spritzgießen von Mikrostrukturen an, so bedeutet dies bei den doch sehr kleinen Kavitäten, dass diese nur über einen Variotherm-Prozess ganz befüllt werden können. Es gibt auch Simulationsprogramme zur Berechnung des Abkühlprozesses während und nach der Formfüllung [QU98].

Ein weiterer Ansatz zur genaueren Beschreibung des Fließverhaltens von Feedstocks basiert auf zwei sich ergänzenden Werkstoffmodellen [IWA95]. Aufgrund dieser Modelle werden Algorithmen zur Simulation des Fließverhaltens entwickelt, mit denen z. B. die real gemessenen Viskositäten in guter Übereinstimmung berechnet werden können. Auch das Werkzeugdesign kann dann auf das Fließverhalten des Feedstocks abgestimmt werden. Eine weitere wichtige Aussage kann über die Inhomogenität der Pulververteilung im Feedstock und die daraus hervorgehenden Viskositätsunterschiede gemacht werden. Diese Aussage dient dann wiederum dazu, frühzeitig entsprechende Fehler infolge von Partikel-Agglomerationen bzw. Segregationen zu erkennen.

Für makroskopische Bauteile werden die Simulationsberechnungen auf kommerziell erhältlichen CAD/CAM-Systemen durchgeführt. Es ist bei relativ einfachen Strukturen, wie z. B. Zylinderteilen, durchaus möglich, den Verzug bis zu einer Genauigkeit von knapp 100 µm voraus zu berechnen. Ebenso können Anguss- und Verteilersystem geometrisch ausbalanciert sowie ungünstige Anschnittpositionen ermittelt und korrigiert werden. Die Simulationen wurden mit den realen Ergebnissen verglichen, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergab [GRI97].

Die Simulation für die Berechnung des Pulverspritzgießens von zwei Komponenten erfolgte ebenfalls mit konventionellen Simulationstools [ALC98]. Einschränkend muss bemerkt werden, dass die Simulationsberechnungen mit Polymeren durchgeführt wurden, deren Viskositätsfunktionen denen von Pulver gefüllten Formmassen nur ähnlich sind. Für die Untersuchungen sind Viskositätsmessungen an metallischen Feedstocks bis zu einer Schergeschwindigkeit von über 10000 s⁻¹ notwendig. Mit Hilfe von kalibrierten Düsengeometrien und Auflagegewichten konnten auch schon Viskositäts- bzw. Durchflussmessungen an hochgefüllten Formmassen erfolgen. Allerdings fehlten die Angaben der zugehörigen Schergeschwindigkeiten [SAR98].

Die Entwicklung von Simulationswerkzeugen hat heute einen Stand erreicht, bei dem es mit Hilfe von FEM- (**F**inite-**E**lement-**M**ethoden) Berechnungen an 3-D-Modellen möglich ist, Fließprozesse zu analysieren und auch Effekte wie Wandgleitung mit einzuschließen. Dies geschieht durch die Implementierung von Modulen, die auf empirisch gewonnenen temperatur- und geschwindigkeitsabhängigen Grenzwerten aufbauen [KWO98, HAO98].

Weitere wichtige Zusammenhänge, die auch im Hinblick auf das Mikro-Pulverspritzgießen einen großen Einfluss haben, bestehen zwischen Partikelgröße, Partikelbeschichtung und Viskosität [NYB98]. Die hydrodynamischen Kräfte übersteigen danach erst bei höheren Schergeschwindigkeiten die Van-der-Waals Kräfte zwischen den einzelnen Partikeln. Es ist daher eine Beschichtung der Partikel mit niedermolekularen Substanzen anzustreben, um eine zu große Aufweitung des effektiven Partikeldurchmessers zu vermeiden. Es wurde auch festgestellt, dass eine Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen während des Mischvorganges eine starke Absenkung der Viskosität zur Folge hat, eine vorhergehende Zugabe dies aber nicht bewirkt [JOH98].

Es ist hierbei anzumerken, dass die in der Literatur beschriebenen Viskositätsmessungen meist auf niedrigeren Schergeschwindigkeiten bis max. 10000 s^{-1} basieren, wogegen beim Spritzgießen, speziell beim Spritzgießen in Mikrodimensionen, wesentlich höhere Werte erzielt werden, die weit über 10000 bis 60000 s^{-1} reichen. Wenn in Zukunft noch genauere Voraussagen bezüglich des Spritzgießens auch in Mikrodimensionen getroffen werden sollen, sind die Feedstocks auch bei diesen hohen Schergeschwindigkeiten rheologisch zu untersuchen und zu charakterisieren.

Wichtig ist auch, dass die Simulationsberechnungen nicht auf den Formfüllvorgang begrenzt, sondern auch auf den Entbinderungsprozess ausgeweitet werden. So wurde versucht den Entbinderungsprozess mit Hilfe von Transport- und Deformationsmodellen zu beschreiben. Im konkreten Fall wurden die beim thermischen Entbindern auftretenden inneren Spannungen sowie die Masseabnahmen in guter Übereinstimmung zu gemessenen Werten berechnet [MAX98].

Ansätze zur Simulation des Sintervorganges von spritzgegossenen Teilen sind in der Entwicklung [GHO97].

3. Experimente

3.1. Materialauswahl

In Vorversuchen wurden einige kommerziell erhältliche Binder- und Feedstocksysteme auf ihre Eignung für das Mikro-Pulverspritzgießen untersucht. In Tabelle 3-1 sind die Bindersysteme und die Pulver sowie die verwendete Aufbereitungstechnik zur Herstellung der Feedstocks aufgelistet.

Tabelle 3-1: Untersuchte Bindersysteme und Feedstocks

Name/ Hersteller	Werkstoff/ Pulver	mittlere Korngröße (Hersteller Angaben)	Binder/ Ba- sispolymer	Aufbereitung
Hostamont1 Clariant GmbH	Carbonyleisen	4-8 µm	Polyolefin/ Wachs	Knetter/Mischer
Hostamont2 Clariant GmbH	Carbonyleisen	4-8 µm	Polyolefin/ Wachs und Polyethylen	Knetter/Mischer
Sipla	Carbonyleisen	4-8 µm	Polyolefin/ Wachs und Polyethylen	Knetter/Mischer
Catamold F	Carbonyleisen	4-8 µm	Polyacetal	fertig konfektioniert (keine Angaben vom Hersteller)
Hostamont1 Clariant GmbH	Aluminiumoxid	0,4-0,6 µm	Polyolefin/ Wachs	Knetter/Mischer
Hotamont2 Clariant GmbH	Aluminiumoxid	0,4-0,6 µm	Polyolefin/ Wachs und Polyethylen	Knetter/Mischer
Catamold AO-F	Aluminiumoxid	0,4-0,6 µm	Polyacetal	fertig konfektioniert (keine Angaben vom Hersteller)

Für die Spritzgießvorversuche im Rahmen dieser Arbeit wurden Standard-LIGA- und mikrozerspanend hergestellte Formeinsätze verwendet. Bei den Versuchen zeigte sich, dass mit den auf Polyolefinen und Wachsen basierenden Bindersysteme keine ausreichende Prozesssicherheit erzielt werden konnte. Die spritzgegossenen Mikrokomponenten waren nicht frei von Defekten. Einige Teile konnten nicht aus der Werkzeugkavität entformt werden.

Mit dem auf Polyacetal basierende Catamold-Bindersystem konnte in den Vorversuchen eine ausreichende Prozesssicherheit erzielt werden. Aus diesem Grund wurden mit diesem System die weiterführenden Untersuchungen durchgeführt. Deshalb erfolgt eine exemplarische Betrachtung an einem metallischen und einen keramischen Werkstoff (Catamold F: Carbonyleisen und Catamold AO-F: Aluminiumoxid). Im Anhang sind weitere Werkstoffe des Catamold-Systems aufgelistet (Catamold FS, Carbonyleisen-Pulver mit einer kleineren mittleren Korngröße; Catamold 316LS, austenitischer Edelstahl; Catamold TZP-A, Zirkonoxid).

3.2. Eingesetzte Messgeräte für die Charakterisierung der einzelnen Prozessschritte

Um die Einflüsse und Grenzen beim Mikro-Pulverspritzgießen möglichst genau für jeden einzelnen Prozessschritt untersuchen zu können, wurden die im folgenden beschriebenen Messgeräte und Methoden für die Charakterisierung verwendet.

3.2.1. Pulver

Zu den kommerziell erhältlichen, fertig konfektionierten Feedstocksystemen Cata-mold der BASF lagen nur unzureichende bis keine Angaben zu den einzelnen Binderbestandteilen bzw. den verwendeten Pulvern vor, weshalb diese charakterisiert werden mussten.

Zur Bestimmung der mittleren Korngrößen der Pulver störte der Binder. Aus diesem Grunde wurde dieser im ersten Schritt aus spritzgegossenen Plättchen über das katalytische Entbinderungsverfahren (nähere Einzelheiten im Kapitel 3.2.2) entfernt

Anschließend konnten die Pulver mit dem **Rasterelektronenmikroskop (REM; JEOL JSM 6400)** und mit Hilfe der Laserbeugungsmethode (Leeds & Northrup Mikrotrac X100) untersucht werden.

Pulverpartikelgröße

In die REM-Aufnahmen der entbinderten Proben wurde ein Raster von ca. zehn vertikalen und zehn horizontalen Linien gelegt. Von allen Pulverkörnern, die diese Linien des Rasters schneiden oder tangieren, erfolgte die Bestimmung des Durchmessers. Der jeweilige Korndurchmesser konnte mit Hilfe eines „Griffels“ vom REM-Bild direkt in den Computer eingegeben werden. Eine entsprechende Software ermittelte dann die entsprechenden statistischen Messgrößen (Messsystem Kontron). Es konnte eine mittlere Pulverpartikelgröße sowie die Pulverpartikelgrößenverteilung bestimmt werden.

Laserbeugung

Die Messung der mittleren Korngröße und Korngrößenverteilung mit Hilfe der Laserbeugungsmethode basiert darauf, dass eine Küvette, die mit einer Flüssigkeit, zumeist Ethanol oder Wasser und den zu messenden Pulvern gefüllt ist, mit einem Laserstrahl durchstrahlt wird. Der Laserstrahl wird an den Pulverpartikeln gestreut und mit Hilfe eines Detektors analysiert. Aus der Winkellage und der Intensität des Streulichts kann die Volumenverteilungsfunktion der Partikel bzw. Körner bestimmt werden.

Pulveroberflächen

Die Pulveroberfläche wurde mit Hilfe der Mehrpunkt-BET-Methode charakterisiert (Mikrometrics Flow Soorb 2300). Bei dieser Methode wird über die Menge des auf der Oberfläche adsorbierten Stickstoffes die Oberfläche des Pulvers bestimmt [WAS92].

3.2.2. Binder/Feedstock

Bei den kommerziell erhältlichen Catamold-Feedstocks lagen weder Angaben über die verwendeten Binderbestandteile, noch über die Mengenanteile der jeweiligen Feedstockkomponenten vor. Deshalb mussten die idealen Spritzgießparameter und Entbinderungsbedingungen für Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden ermittelt werden.

Rheologische Untersuchungen

Informationen zu den Fließeigenschaften bzw. rheologischen Materialdaten der Feedstocks sind notwendig für die Entwicklung des Spritzgießprozesses und die Simulationsrechnungen. Mit einem Hochdruckkapillarviskosimeter (Rheograph 2003, Göttfert) konnten Messungen der Viskositäten bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten und Temperaturen vorgenommen werden. Die Software ermittelt automatisch aus den Messwerten des Viskosimeters die Viskositätswerte als Funktion der Schergeschwindigkeit und Temperatur [GOE94].

Dabei ergibt sich die scheinbare Schubspannung τ_{ws} innerhalb des Schmelzstranges, der durch eine Kapillare gepresst wird (unter Annahme einer Geschwindigkeit von Null an der Kapillarwand) zu:

$$\tau_{ws} = \frac{\Delta p_{ges}}{\left(4 * \frac{L}{D}\right)} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Δp_{ges} = Gesamtdruckverlust des Durchmessers von der Kapillare bis Atmosphärendruck nach der Kapillare

L= Länge der Kapillare

D= Durchmesser der Kapillare

L/D= Längen zu Durchmesser-Verhältnis der Kapillare

Die scheinbare Schergeschwindigkeit γ_{ws} ergibt sich zu:

$$\gamma_{ws} = \frac{4 * \dot{V}}{\pi * R^3} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

\dot{V}
= dV/dt= Volumendurchsatz

R= Radius der Kapillare

Die Gleichung 3-2 gilt nur für Newtonsche Flüssigkeiten, deshalb müssen die Werte für die wahren Schergeschwindigkeiten mit der Rabinowitsch-Korrektur korrigiert werden [GOE94, SCH97].

Die gemessenen Schubspannungen sind durch Einlaufdruckverluste Δp_E verfälscht und müssen ebenfalls korrigiert werden. In Δp_{ges} sind Druckanteile enthalten, die nicht in der Kapillare entstanden sind. Allerdings ist diese Korrektur nur möglich, wenn die Messungen mit drei unterschiedlichen Längen zu Durchmesser-Verhältnissen (L/D) durchgeführt wurden. Bei den Messungen wurden deshalb Län-

gen zu Durchmesser-Verhältnisse von 10, 20 und 30 gewählt. Der Kapillardurchmesser D betrug dabei jeweils 1 mm. Mit diesen Voraussetzungen kann die Bagley-Korrektur zur Berücksichtigung der Ein- und Auslaufdruckverluste durchgeführt werden [GOE94, SCH97].

$$\tau_w = \frac{\Delta p_{ges}}{4 \left(\frac{L}{D} + \left| \frac{L}{D} \right|_{korr} \right)}$$

Gleichung 3-3

$\left| \frac{L}{D} \right|_{korr}$ = bestimmt aus [GOE94, SCH97].

3.3. Thermische Untersuchungen

Für die thermische Charakterisierung des verwendeten Binders in den Feedstocksystemen wurden unterschiedliche Messgeräte eingesetzt:

Thermogravimetrie

Die **Thermogravimetrie** (TG) ist eine Methode, bei der über eine hochpräzise Waage die Gewichtsabnahme der Probe bei zunehmender Temperatur bestimmt wird. Beim Aufheizen kann der Binder mit der ihn umgebenden Atmosphäre reagieren. Die organischen Binderanteile können z. B. in einer Sauerstoffatmosphäre bei der entsprechenden Reaktionstemperatur pyrolysiert werden. Die Entstehung gasförmiger Pyrolyseprodukte führt zur Gewichtsabnahme der Probe. Mit Hilfe der Infrarot (IR)-Spektroskopie werden die entstehenden Gase bestimmt. Die gasförmigen Abbauprodukte werden dazu in eine Gasmesszelle eines **Fouriertransformations** (FT)-IR-Spektrometers geleitet und analysiert (Brucker IFS 28).

Differenzthermoanalyse

Parallel zur TG-Messung kann eine **Differenzthermoanalyse** (**DTA**) durchgeführt werden. Bei der DTA-Analyse werden thermische Effekte wie z. B. Phasenumwandlungen über die freiwerdende oder verbrauchte Wärme bestimmt. Die zu untersuchende Probe wird beim Aufheizen oder Abkühlen mit einer Referenzprobe verglichen, welche im zu untersuchenden Temperaturbereich keine thermischen Effekte zeigt. Für die Untersuchungen der Feedstocks wurde ein Gerät der Firma Netsch (STA 409) benutzt.

Zur Bestimmung der „no flow-Temperatur“ - auch Fließgrenztemperatur genannt - kam ein Gerät der Firma Mettler Toledo (Meßzelle FP85, Steuergerät FP 90 und System Software FP 99A) zum Einsatz. Die „no flow-Temperatur“, unterhalb der die Schmelze durch zu hohe Viskositätswerte nicht mehr fließt, ist für die Simulationsberechnungen und beim Spritzgießen von großer Bedeutung. Für diese Messung wird der Feedstock aufgeschmolzen und unter konstantem Druck mit 10 K/min abgekühlt. Die freiwerdende exotherme Wärmemenge wird gemessen. Der Bereich der Kristallisation ist durch eine Änderung der Steigung in der Abkühlkurve gekennzeichnet.

Die Aufheizrate betrug bei allen Proben 5 K/min. Für die Feedstocks mit Aluminiumoxid-Pulver diente als Atmosphäre Luft. Aufgrund der starken Oxidationsneigung von Carbonyleisen wurde für diese Versuche eine Argonatmosphäre verwendet.

Dilatometer

Für die Betrachtung des Entformungsverhaltens von Mikrostrukturen ist es wichtig zu wissen, wie groß die thermische Längenausdehnung- bzw. das Schwindungsverhalten der Feedstocks beim Abkühlen in der Werkzeugkavität ist. Für die Bestimmung des Schwindungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten der Feedstocks wurde ein Dilatometer (Linseis L75) verwendet. Mit dem Dilatometer konnte eine Längenänderung der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Um realitätsnahe Messwerte zu erhalten, wurden die Dilatometerproben aus Angüssen von spritzgegossenen Grünlingen hergestellt. Die Höhe der zylindrischen Dilatometerproben betrug ca. 13 mm und der Durchmesser ca. 7 mm. Die Proben wurden mit 0,5 K/min auf 150 °C aufgeheizt.

3.4. Spritzgießversuche und Charakterisierung der Grünlinge

3.4.1. Spritzgießtechnik

Spritzgießmaschine

Die Spritzgießversuche zur Herstellung von Mikrokomponenten wurden mit einer Zwei-Komponenten-Spritzgießmaschine (K50 S2F Ferromatik Milacron) durchgeführt. Die Spritzgießmaschine ist mit zahlreichen Sonderprogrammen ausgestattet, die speziell auf das Spritzgießen von Mikrokomponenten abgestimmt sind. Für die Pulverspritzgießexperimente musste der schmelzeführende Bereich aufgrund des erhöhten Verschleißes in Hartmetall ausgeführt, sowie eine besondere Schnecken-geometrie mit zusätzlicher Scherzone verwendet werden.

Tabelle 3-2: Technische Daten der Spritzgießmaschine

Hersteller:	Ferromatik Milacron
Name	K50 S2F
Baujahr	1994
Spritzeinheit:	
Schneckendurchmesser	25 mm
Schneckenlänge	22 L/D (Länge/Durchmesser)
Einspritzdruck maximal	2022 bar
Spritzteilmgewicht maximal	41 g PS
Massetemperatur maximal	450 °C
Schließeinheit:	
Schließkraft maximal	>500 kN
Formöffnungsgeschwindigkeit (Sonderprogramm)	≤ 1,0 mm/s
Auswerfergeschwindigkeit	≤ 1,0 mm/s
Spritzgießwerkzeug	
Temperierung maximal	280 °C
Evakuierung	< 1 mbar

Werkzeugtemperierung

Beim Spritzgießen von Mikrokomponenten kommt der Temperierung des Spritzgieß-Werkzeuges eine entscheidende Funktion zu. Um die Mikrokavitäten vollständig mit der Formmasse befüllen zu können, ist es wichtig die Temperierung des Werkzeuges

bzw. des Formteiles präzise zu gestalten. Dies ist besonders bei Feedstocks, die aufgrund ihres metallischen oder keramischen Füllstoffes eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen als ungefüllte, reine Kunststoffe entscheidend. Es kann dann zum schnelleren Einfrieren der Formmasse in den Mikrokavitäten kommen, da die Wärme des flüssigen Feedstocks schnell an die Werkzeugwand abgeführt und das Formteil nicht vollständig befüllt wird. Deshalb wird beim Spritzgießen von Mikrokomponenten das Werkzeug einem Temperaturzyklus (Variothermprozess) unterzogen.

Es ist auch wichtig, die Verweilzeit des Feedstocks in der Schnecke möglichst kurz zu halten, da sonst die Möglichkeit einer thermischen Schädigung des aufgeschmolzenen Bindermaterials besteht.

Für die Realisierung eines Temperaturzyklus bei den Spritzgießwerkzeugen wurden Temperiergeräte der Firma Single Temperiertechnik eingesetzt. Diese Temperiergeräte sind mit zwei getrennten Ölkreisläufen ausgestattet, die das Werkzeug auf jeweils Einspritz- bzw. Entformungstemperatur temperieren. Die Werkzeugtemperatur wird in der Nähe des Anschnittes gemessen. Somit kann die Temperatur am Formeintritt bzw. an der Mikrostruktur nicht genau bestimmt werden.

Tabelle 3-3: Technische Daten des Temperiergerätes

Hersteller	Single Temperiertechnik
Spannung	400 V
Frequenz	50 Hz
Heizleistung	2 * 9 kW
Kühlleistung	2*48,7 kW
Temperiermedium	Temperieröl in zwei getrennten Ölkreisen (Heiz- und Kühlkreislauf)

Spritzgießzyklus

Beim Spritzgießen wird das Feedstock-Granulat in die temperierte Plastifiziereinheit eingezogen und dort aufgeschmolzen. Die Verarbeitungstemperaturen der Formmassen liegen ca. 20 bis 50 K über der Erweichungstemperatur der höchstschmelzenden Binderkomponente, wobei die Temperaturen der einzelnen Heizzonen in etwa auf dem Niveau der Massetemperatur liegen sollten [DAT96].

Der Zyklus beim Spritzgießen von Mikrokomponenten setzt sich zusammen aus:

- Schließen des Werkzeugs
- Aufheizen des Werkzeugs auf Einspritztemperatur
- Evakuieren des Werkzeugs
- Formfüllung, Kompressionsphase und Nachdruckphase
- Kühlen des Werkzeugs
- Öffnen des Werkzeuges und Entformung des Formteils

Vor dem Einspritzen der Formmasse in die Werkzeugkavität wird diese evakuiert und auf die Einspritztemperatur aufgeheizt. Dieser Evakuierungsschritt ist zur Vermeidung des sogenannten „Diseleffektes“ nötig, d. h. die in den Mikrokavitäten verbleibende Luft würde in den Sacklöchern der Mikrostrukturen eingeschlossen, beim Einspritzen der Formmasse komprimiert und erwärmt werden. Mit dem organischen Bin-

der würde es dann zu einer Selbstentzündung, dem sogenannten „Dieseleffekt“ kommen [RUP98].

Nach dem Aufheizen des Werkzeugs auf die Einspritztemperatur beginnt der Formbildungsvorgang mit dem Einspritzen der Schmelze über ein Düse-Anguss-Anschneittsystem. In dieser Phase des Formfüllvorganges wird die Schmelze in sehr kurzer Zeit mit hoher Geschwindigkeit in das Formnest gedrückt.

Nach der Formfüllphase erfolgt die Kompressionsphase, in der die eigentliche Ausformung der Konturen erfolgt.

An die Kompressionsphase schließt sich während der Werkzeugkühlung die Nachdruckphase an. Diese Phase ist notwendig, da bei der Abkühlung des Formteils durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Werkzeug und Feedstock eine Volumenkontraktion des Formteils gegenüber der Kavität einsetzt, (vgl. Kapitel 3.2.2) und diese kompensiert werden muss. Der Nachdruck bleibt solange wirksam, bis der Schmelzefluss vom Schneckenorraum in das Formnest durch die viskoser werdende Formmasse (Formmassentemperatur unter no-flow-Temperatur) und die Kanalverengung so erschwert wird, dass die durch die thermische Kontraktion verursachte Schwindung des Formteils nicht mehr ausgeglichen werden kann, und dadurch der Druck im Werkzeug absinkt.

Der Nachdruck sowie die Nachdruckzeit haben auf die Qualität der Oberfläche, der Formfüllung, der Bildung von Lunkern, Einfallstellen, Schwindung, Verzug und Orientierung einen entscheidenden Einfluss.

Im Anschluss an die Nachdruckphase wird das Werkzeug auf die Entformungstemperatur abgekühlt, geöffnet und das Formteil ausgeworfen.

Für die Spritzgießversuche mit den Catamold-Feedstocks wurden folgende Parameter gewählt:

Tabelle 3-4: Maschinenparameter für das Mikro-Pulverspritzgießen

Heizonen der Spritzeinheit	Parameter
T ₁ (Formmassetemperatur)	150-180 °C
T ₂	140-170 °C
T ₃	130-160 °C
T ₄	120-150 °C
T ₅ (Granulateinzug)	60 °C
Werkzeugtemperierung	
Werkzeug (Einspritzen)	140-150 °C
Werkzeug (Entformen)	30-65 °C
1. Einspritzstufe (Einspritzen inkl. Kompressionsphase)	
P ₁ (Einspritzdruck)	570-810 bar
V ₁ (Einspritzgeschwindigkeit)	120 mm/s
T ₁ (Einspritzzeit)	0.1-5 s
2. Einspritzstufe (Nachdruck)	
P ₂ (Nachdruck)	350-570 bar
V ₂ (Nachdruckgeschwindigkeit)	100 mm/s
T ₂ (Nachdruckzeit)	15 s

Werkzeuge

Für die Spritzgießversuche wurden zwei unterschiedliche Werkzeuge eingesetzt. Beide Werkzeuge sind in einer modularen Bauweise für einen einfachen Wechsel von mikrostrukturierten Formeinsätzen und anderen Kavitätsformen konstruiert und mit einem Ölkreislauf zur Temperierung ausgerüstet.

Beim sogenannten „LEFO I“ Werkzeug können Module, die unterschiedliche Kavitäten enthalten, ins Werkzeug eingebaut werden. Es stand ein Modul zur Verfügung mit dem plattenförmige Probekörper in einer Größe von 66*26*2,5 mm spritzgegossen werden können. Diese Probekörper konnten dann für unterschiedliche Charakterisierungsversuche verwendet werden.

Im sogenannten „LEFO II“ Werkzeug können über eine Formeinsatz-Halteplatte Standard-Formeinsätze in das Werkzeug eingebaut werden. Die Formeinsatz-Halteplatte hat zwei gegenüberliegende Aussparungen für jeweils einen Formeinsatz. Zwischen den beiden Formeinsätzen bzw. Formeinsatzkavitäten liegt ein Verteilerkanal, dessen Anschnittdicke variiert werden kann. Die Formeinsatz-Halteplatte wird mit den Formeinsätzen in die Düsenseite des Werkzeuges eingeschraubt. Auf der Auswerferseite des Werkzeuges werden Halteplatten mit Entformungshilfen eingebaut. Diese halten das Formteil beim Öffnen des Werkzeuges auf der Auswerferseite fest. Das Formteil wird dann über Auswerferstifte (\varnothing 5mm) aus den Entformungshilfen herausgedrückt (nähere Angaben zum Aussehen der Formteile auch in Kapitel 4).

Formeinsätze

Für die Versuche mit Catamold F (Fe) und Catamold AO-F (Al_2O_3) wurden Formeinsätze verwendet, die mit Hilfe von unterschiedlichen Technologien hergestellt wurden. In

Tabelle 3-5 sind die verwendete Formeinsätze aufgeführt und die jeweilige Herstellungstechnologie angegeben.

Im Anhang (Kapitel 10) ist in Tabelle 10.2 die Zuordnung weiterer verwendeter Feedstocks zu den mikrostrukturierten Formeinsätzen aufgelistet.

Tabelle 3-5: Verwendete Formeinsätze und Herstellungsprozesse

Material	Formeinsatz Bezeichnung	Herstellungsprozess des Formeinsatzes	Strukturdetails
Catamold F	Probekörper	mechanisch	66*26 mm
	Testformeinsatz (invertierte Spinndüsen)	mikromechanisch (Fingerfräser)	Strukturbreite: min. ca. 250 μm Strukturtiefe: 100-1300 μm
	Testformeinsatz (MOLDFLOW Simulation)	mikromechanisch (Scheibenfräser)	s. Tabelle 10-5
	Testformeinsatz (Zahnräder)	LIGA-Technologie	Strukturbreite: min. ca. 80 μm Strukturtiefe: max. 50 μm

Catamold AO-F	Probekörper	mechanisch	siehe oben
	Testformeinsatz (invertierte Spinndüsen)	mikromechanisch (Fingerfräser)	siehe oben
	Testformeinsatz (MOLDFLOW Simulation)	mikromechanisch (Scheibenfräser)	siehe oben
	Testformeinsatz (Zahnräder)	LIGA-Technologie	siehe oben
	mikrooptische Bänke	LIGA-Technologie	siehe oben

3.4.2. Charakterisierung der spritzgegossenen Grünlinge

Die mit der Mikro-Pulverspritzgießtechnik hergestellten Grünlinge, Braunlinge und gesinterten Teile wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert.

Mikroskopie

Für eine erste Kontrolle nach dem Spritzgießen bzw. Sintern wurde ein Lichtmikroskop verwendet. Zur Dokumentation der Strukturen stand eine CCD-Videokamera zur Verfügung, mit der die mikroskopischen Aufnahmen digitalisiert werden konnten. Eine genauere Untersuchung erfolgte dann am Rasterelektronenmikroskop (vgl. Kapitel 3.2.1). Mit dieser Methode war es möglich die Kanten der Strukturen mit besserer Schärfentiefe und einer höheren Auflösung zu betrachten und Gleichzeitig die Homogenität der Oberfläche der Mikroteilen zu überprüfen.

Qualitätsprüfung

Mit Hilfe des Lichtmikroskops und eines linearen Messtisches wurden die spritzgegossenen Grünlinge auf ihre geometrische Genauigkeit hin vermessen. Um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit und die Fertigungsgenauigkeit des Mikro-Pulverspritzgießprozesses zu treffen, wurden aus einer Serie von 40 Mikroteilen jedes zehnte Bauteil am Lichtmikroskop optisch nach den Prozessschritten, Spritzgießen und Entbinderung, an vorher festgelegten Stellen vermessen.

Auf diesen mikrostrukturierten Grünlingen befinden sich sechs gestufte LIGA-Zahnräder. An jedem dieser sechs Mikrozahnräder wurden jeweils fünfmal die Höhe und der äußere Durchmesser in x-Richtung (waagrecht in der Bildebene des Lichtmikroskops) und in y-Richtung (senkrecht in der Bildebene des Lichtmikroskops) bestimmt (vgl.

Abbildung 3-1). Nach dem Sinterprozess mussten die gleichen LIGA- Zahnräder nochmals vermessen werden, um eine Aussage über die Schrumpfung des spritzgegossenen Mikroteiles zu ermöglichen. Dadurch lässt sich an allen LIGA-Zahnräder der Mittelwert und die dazugehörigen Schrumpfungen mit Standardabweichungen bestimmen. In

Abbildung 3-1 ist eine Aufnahme des LIGA-Formeinsatzes mit den nummerierten Zahnrädern dargestellt.

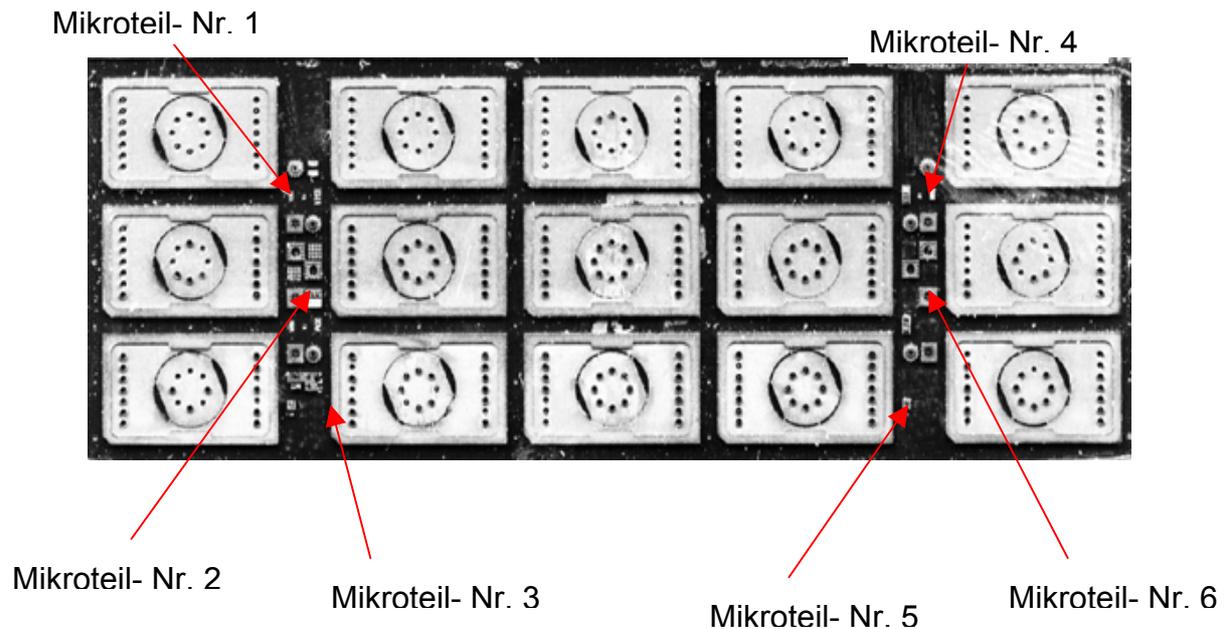


Abbildung 3-1: Lage und Nummerierung der sechs LIGA-Zahnräder, die für die Bestimmung des Schrumpfes in Mikrodimensionen vermessen wurden

Dichte

An allen spritzgegossenen Mikrokomponenten erfolgte eine Bestimmung der Dichte ρ . Zuerst mussten die Teile auf einer Analysen-Waage gewogen werden. Im Anschluss daran wurden die Mikrokomponenten an einem sehr feinen Nylonfaden in ein mit Isopropanol gefülltes Becherglas gehängt, wobei das Bauteil dabei die Wände oder den Boden des Glases nicht berühren durfte. Die Auftriebskraft der Mikrokomponente konnte durch Wiegen in Isopropanol bestimmt werden, das aufgrund der hohen Korrosionsanfälligkeit des Carbonyleisens gewählt wurde. Die Messung ist nur dann möglich, wenn die Mikrokomponente vollständig in die Lösung eintaucht und nicht oben auf der Flüssigkeit schwimmt ($\rho > 1 \text{ g/cm}^3$).

Für Vergleichswerte konnten zusätzlich bei jeder Messung zwei Referenzkörper, ein Würfel mit dem Volumen von 1 cm^3 und ein Zylinder mit einem Volumen von $0,58 \text{ cm}^3$ gemessen werden.

Aus den jeweils zwei Messungen für jede Probe und der bekannten Dichte der Messflüssigkeit erhält man folgende Zusammenhänge:

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad \text{Gleichung 3-4}$$

m = Masse des Teils bzw. Mikrokomponente

V = Volumen des Teils bzw. Mikrokomponente

ρ = Dichte des Teils bzw. Mikrokomponente

Die Berechnung der prozentualen Dichte des theoretischen Wertes erfolgt über:

$$\rho_{rel} = \left(\frac{\rho_{Teil}}{\rho_{theo.}} \right) \quad \text{Gleichung 3-5}$$

$\rho_{theo.}$ = theoretische Dichte des Werkstoffes

ρ_{rel} = prozentuale Abweichung vom theoretisch erreichbaren Wert

Oberflächenrauheit

Um die Oberflächenrauheit der Mikrokomponenten zu bestimmen, kam ein Tastschnittgerät (Tencor-P2) zum Einsatz. Bei dieser Methode fährt eine Diamantnadel langsam über die Probe. Die mit 15 mg belastete Diamantnadel hat einen Spitzenradius von 0,5 μm sowie einen Spitzenöffnungswinkel von 72°. Mit dieser Methode wurde die Oberflächenrauheit sowohl an einem Formeinsatz, an Grünlingen als auch an gesinterten Mikrokomponenten bestimmt.

Daraus ergab sich der arithmetische Mittelrauwert R_a und die maximale Rautiefe R_t nach DIN 4768:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad \text{Gleichung 3-6}$$

l = Bezugsstrecke

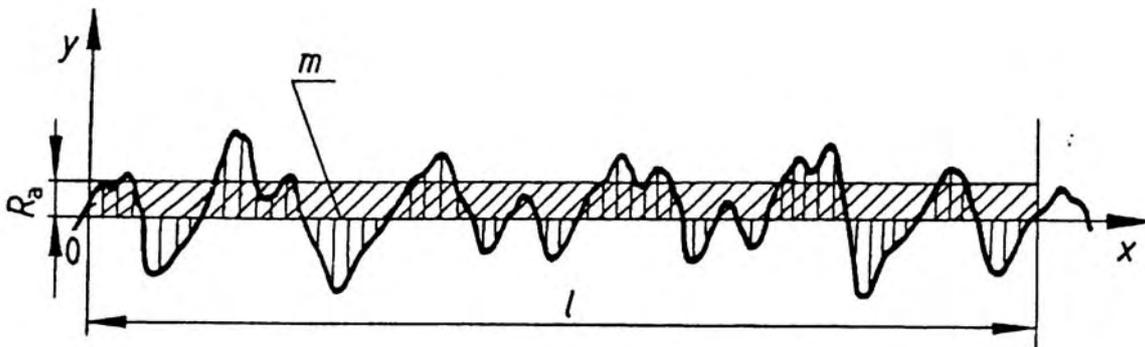


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung zur Bestimmung des Mittelrauwertes R_a [DIN90]

Die Rautiefe R_t ist der Wert von der höchsten Erhebung bis zum tiefsten Tal in der Messkurve:

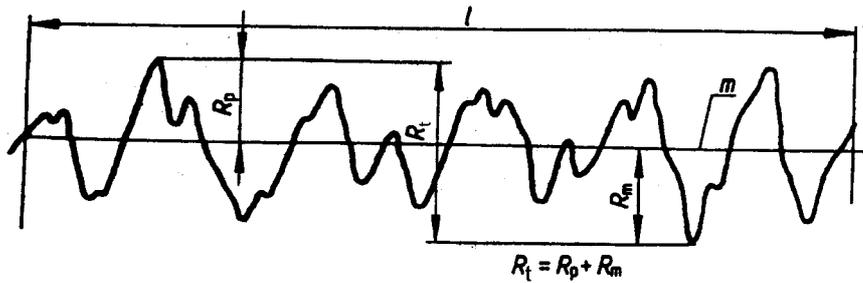


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung zur Bestimmung der maximalen Rautiefe R_t [DIN90]

Die Messung der Wandrauheit in einer Grabenstruktur eines mikrozerspanend hergestellten Formeinsatzes erfolgte mit Hilfe einer weiteren Methode. Hierfür konnte ein mit einem optischen Messkopf ausgerüstetes Oberflächenmessgerät (MicroGlider, FRT) eingesetzt werden. Die Probe wurde mit fokussiertem Weißlicht beleuchtet, so dass der Sensor die wellenlängenabhängige (chromatische) Verteilung des reflektierten Lichtes misst und daraus die absolute Höhe ermittelt. Das vertikale Auflösungsvermögen beträgt ca. 10 nm.

Für die Messung der Wandrauheit des Grabens musste der Formeinsatz entlang der Grabenstruktur in einzelne Teile aufgetrennt werden.

Simulation

Für die Untersuchungen des Fließverhaltens der Feedstocks und des Formfüllvorganges beim Spritzgießen wurden Simulationsberechnungen mit der Simulationssoftware „MOLDFLOW“ durchgeführt [MOL94]. Diese Versuche werden im Kapitel 4 näher beschrieben.

Biegeversuch

Für die Bestimmung der Grünfestigkeit der Feedstocks wurde zum einen ein Drei-Punktbiegeversuch und zum anderen ein Zugversuch an geeigneten Proben durchgeführt.

Beim Drei-Punktbiegeversuch wurden Teststäbchen mit einer Geometrie von 2,5*4,4*26 mm verwendet.

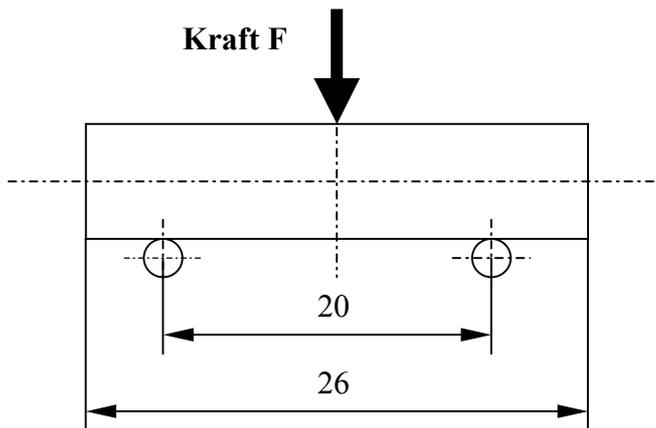


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau des Biegebruchversuches

Die Biegefestigkeit σ_c berechnet sich aus der Last F , die zum Versagen führt [PRA94, FET99]:

$$\sigma_c = \frac{3 FL}{2 BH^2} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

σ_c = Bruchfestigkeit

F = Kraft

B = Breite

H = Höhe

L = Länge (zwischen den Auflagepunkten)

Danach müssen die Werte der Biegefestigkeit nach ihrer Größe geordnet und dem i -ten Wert der geordneten Stichprobe der Rang i zugewiesen werden:

$$F_i = \frac{i - 0,5}{n}$$

F_i = relative Bruchwahrscheinlichkeit

i = Rang

n = Anzahl der geprüften Proben

In einem Weibullplot können nun die Werte mit den folgenden Gleichungen aufgetragen werden. Auf der Abszisse wird der natürliche Logarithmus der gemessenen Biegefestigkeiten aufgetragen:

$$x_i = \ln \sigma_c$$

auf der Ordinate die Größe:

$$y_i = \ln \ln \frac{1}{1 - F_i}$$

Weibullplot hat dann die Form:

$$\ln \ln \frac{1}{1 - F_i} = m \ln \sigma_c - m \ln \sigma_0$$

Zur Bestimmung der Parameter m und σ_0 der Weibullverteilung wurde die Maximum-Likelihood-Methode verwendet. Die damit ermittelten Parameter werden „Maximum-Likelihood-Schätzwerte“ der Weibullparameter genannt. Im Falle der Weibullverteilung entstehen dann zwei nichtlineare Gleichungen mit folgender Lösung:

$$\frac{1}{m} = \frac{\sum (\ln \sigma_{ci} * \sigma_{ci}^m)}{\sum \sigma_{ci}^m} - \frac{1}{n} \sum \ln \sigma_{ci}$$

$$\sigma_0^m = \frac{1}{n} \sum \sigma_{ci}^m$$

m = Parameter der Weibullverteilung bzw. Weibullmodul

Eine weitere Methode für die Bestimmung der Grünfestigkeiten ist der Zugversuch. Für die Untersuchungen mit einer Kleinlastprüfmaschine (Zwicki, Firma Zwick) wurden die Zugproben (untere Abbildung 3-5) aus spritzgegossenen Probekörpern (obere Abbildung 3-5) durch mechanische Bearbeitung hergestellt.

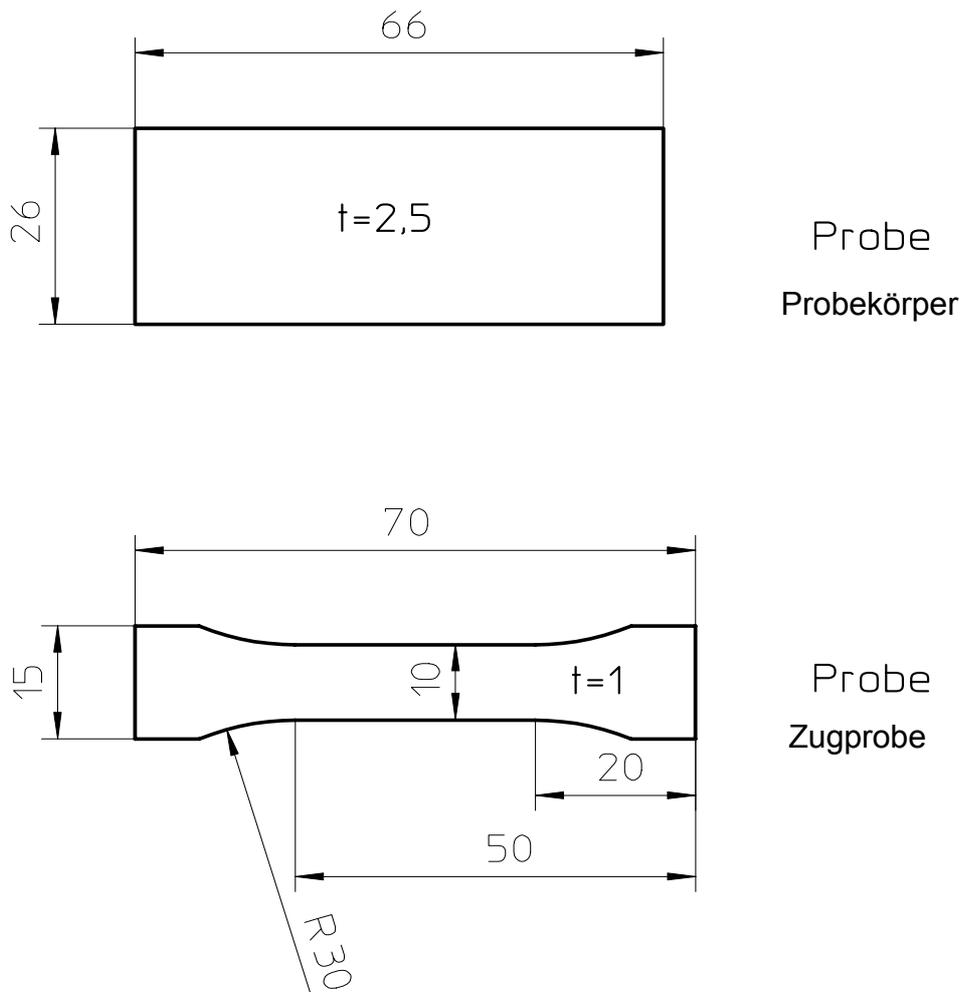


Abbildung 3-5: Bild oben zeigt den plättchenförmigen spritzgegossenen Probekörper, aus dem die Zugprobe heraus gearbeitet wurde. Bild unten zeigt die Abmessungen der Zugprobe.

3.5. Entbindern/Braunlinge

3.5.1. Prozesstechnik des Entbinderns

Nach dem Formgebungsprozess, dem Spritzgießen, müssen die formgebenden Polymere wieder entfernt werden. Dies wird bei Feedstocks mit Polyacetal als Basispolymer mit Hilfe des katalytischen Verfahrens (vgl. Kapitel 5.4) durchgeführt. Für dieses Verfahren wird eine speziell dafür ausgelegte Ofentechnologie benötigt. Der schematische Aufbau des Entbinderofens ist in Abbildung 3-6 dargestellt. Die technischen Daten des Ofens sind in Tabelle 3-6 aufgelistet.

Als erstes wurden die Proben auf eine Aluminiumoxid-Platte oder in ein Aluminiumoxid-Schälchen gelegt und anschließend im Ofen platziert. Der Ofen musste zu Beginn eine halbe Stunde mit reinem Stickstoff gespült werden. Die Spülgeschwindigkeit betrug ca. 500 Liter pro Stunde. Danach konnte der Ofen mit 4 K/min auf eine Temperatur von 120 °C aufgeheizt werden. Während dieser Zeit muss die Stickstoffspülung und die Spülgeschwindigkeit weiter erfolgen. Beim Erreichen der Entbinderungstemperatur kann mit Hilfe einer Dosierpumpe die Säure in den Ofenraum hinein gepumpt werden. Die flüssige Säure gelangte in den heißen Ofenraum, wo sie verdampft. Durch einen eingebauten Ventilator wird die Säure gleichmäßig im Ofenraum verwirbelt. Die Dosierzeit und Menge ist abhängig von der Bauteilgröße und der

Wandstärke des Bauteils (vgl. Kapitel 5.4). Alle bei der Entbinderungsreaktion freigesetzten Gase werden über eine zweistufige Flamme verbrannt. Nach der Entbinderung wurde der Ofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei musste die Spülung mit Stickstoff eine weitere Stunde beibehalten werden. In Tabelle 3-7 sind die technischen Daten der Entbinderungsversuche aufgeführt.

Mit Hilfe von rechteckigen Mikrostrukturen mit einer Wanddicke von ca. 130 µm, einer Länge von 5 mm und einer Höhe von ca. 730 µm konnten Experimente zum Entbinderungsverhaltens von Mikrokomponenten durchgeführt werden. Bei diesen Entbinderungsversuchen wurde die Entbinderungszeit variiert und das Gewicht vor und nach dem Entbindern bestimmt.

Für die Bestimmung der Entbinderungszeit von Mikrostrukturen mussten Grünlinge mit unterschiedlichen Wandstärken 0,13, 0,5, 2,1, 2,3, 4,1 mm eingesetzt werden. An diesen Proben wurde die Entbinderungszeit bis zur vollständigen Entfernung des Polyacetalbinders aus dem Grünling bestimmt und eine mathematische Formel abgeleitet (vgl. Kapitel 5.4).

Tabelle 3-6: Technische Daten des Entbinderungssofens [Her97]

Hersteller	Heraeus Instruments GmbH
Nenntemperatur	maximal 180 °C
Werkstoffe	
Innenbehälter und Horden	Edelstahl 1.4301
Türdichtung	Schaumsilicon
nutzbares Volumen	32 Liter
Hordengröße (maximal 5 Stück)	370 * 260 mm
Brenngas für Abfackelung	Methan/Erdgas oder Propan oder Butan
Inertgasvordruck	0,5 bar
Brenngasvordruck	0,5 bar

Tabelle 3-7: Daten der Entbinderungsexperimente

Entbinderungstemperatur	110-120 °C
verwendetes Gas	N ₂
Spülgeschwindigkeit	500 l/h
verwendete Säure	100 %ige Salpetersäure rauchend
Säuremenge	bis 30 ml
Entbinderungszeit	bis 2 h
Vorspülzeit	60 min
Nachspülzeit	75 min

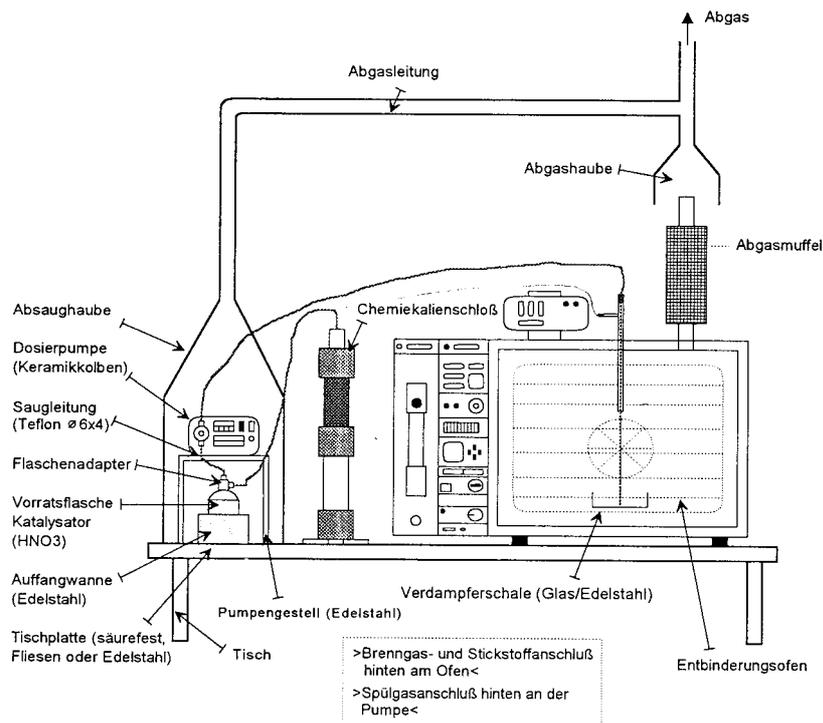


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau des katalytischen Entbinderungsverfahrens [HER97]

3.5.2. Charakterisierung der Braunlinge

Um bestimmen zu können, ob sich die Geometrie der Mikrokomponenten beim Entbinderungsprozess signifikant ändert, wurden diese vor und nach dem Entbinderungsprozess bestimmt. Für die Überprüfung der Vollständigkeit der Entbinderung, musste immer das Gewicht vor und nach dem Entbinderungsprozess gemessen werden.

Über REM-Aufnahmen konnte analysiert werden, ob die zur Formgebung verwendeten Polymere dem Bauteil schonend entweichen. Gleichzeitig wurde die Homogenität des verbliebenen Pulververbundes auf Risse oder große Löcher überprüft.

3.6. Sintern / Bauteil

3.6.1. Prozesstechnik des Sinterns

Im Anschluss an die Entbinderung wurden die Bauteile in einem Hochtemperatur-Rohrofen (HTRH 100-600 1800 °C, Firma Gero) gesintert. In Tabelle 3-8 sind die technischen Daten des Hochtemperatur-Rohrofens aufgelistet.

Die Braunlinge wurden dabei auf einer Aluminiumoxid-Platte oder in einer Aluminiumoxid-Schale liegend (vgl. Kapitel 3.5) in den Rohrofen geschoben. Die entbindernten Mikrokomponenten mussten also nicht umgebettet werden. Beim Umbetten der Mikrokomponenten auf andere Unterlagen können nämlich kleinste Risse in die fragilen Braunlinge eingebracht werden. Der Ofen wird auf die jeweilige vom Werkstoff abhängige Sintertemperatur aufgeheizt.

Tabelle 3-8: Technische Daten des Hochtemperatur-Rohrofens

Hersteller	Gero Hochtemperaturöfen GmbH
Ofentyp	Rohrofen
Maximaltemperatur	1800 °C
Leistung	8 kW
beheizbare Länge	600 mm
Rohrinnendurchmesser	88 mm
benutzbare Atmosphären	
oxidierend	Luft (Sauerstoff)
reduzierend	Formiergas (N ₂ /H ₂ Gemisch) (96%/4%)
Inertgas	Argon / Stickstoff
Vakuum	10 ⁻⁴ mbar

Sintern der Mikrokomponenten aus Carbonyleisen

Die Braunlinge aus Carbonyleisen-Pulver wurden in einer reduzierenden Atmosphäre, der Mischung H₂/N₂, gesintert. Die Aufheizrate in der ersten Stufe auf 600 °C betrug 3 K/min. Diese Temperatur wurde eine Stunde gehalten. Dieser Schritt diente zur Pyrolyse der verbliebenen Restpolymere, die nicht durch den katalytischen Entbinderungsschritt abgebaut werden konnten. Im Anschluss daran wurden die Braunlinge auf die eigentliche Sintertemperatur von 1250 °C mit einer Heizrate von 3 K/min aufgeheizt. Daran schloss sich eine weitere Haltezeit von einer Stunde an. Anschließend wurden die Mikrokomponenten mit 3 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Sintern der Mikrokomponenten aus Aluminiumoxid

Das Dichtsintern der Braunlinge aus Aluminiumoxid-Pulver kann in oxidierender Luftatmosphäre durchgeführt werden. Für die Aluminiumoxid-Braunlinge wurde eine Aufheizrate von 1 K/min auf 270 °C mit einer Haltezeit von einer Stunde gewählt. In dieser ersten Aufheizstufe konnten die im Braunling noch enthaltenen Restbinderbestandteile pyrolysiert werden. Danach wurden die Braunlinge mit 2 K/min auf 600 °C aufgeheizt. Anschließend erfolgte eine Erwärmung der Mikrokomponenten bis zu einer Temperatur von 800 °C mit 3 K/min. Ab dieser Aufheizstufe, bei der das Sintern einsetzt, konnte bis zum Erreichen der maximalen Sintertemperatur von 1600 °C nur noch mit 2 K/min aufgeheizt werden. Die Haltezeit bei dieser Temperatur betrug eine Stunde. Nachfolgend wurden die nun gesinterten Mikrokomponenten mit 3K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die verwendeten Parameter der Sinterversuche, wie z. B. die Haltezeiten, die Aufheizraten, die Temperaturen sowie die Atmosphären sind in Tabelle 3-9 und Tabelle 3-10 aufgelistet. Im Kapitel 10 sind in Tabelle 10-3 die Sinterparameter der Werkstoffe aufgeführt, die außer den hier näher beschriebenen Materialien noch verwendet wurden.

Tabelle 3-9: Sinterparameter Catamold F / Carbonyleisen

Material		Catamold F / Carbonyleisen	
Heizrate [K/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Bemerkungen
3	600	60	Pyrolyse des Restbinders
3	1250	60	Sintern
3	50	RT (Raumtemperatur)	
Atmosphäre: H ₂ / N ₂ spülend			

Tabelle 3-10: Sinterparameter Catamold AO-F / Aluminiumoxid

Material		Catamold AO-F / Aluminiumoxid	
Heizrate [K/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Bemerkungen
1	270	60	Pyrolyse des Restbinders
2	600		
3	800		
2	1600	60	Sintern
3	50	RT	
Atmosphäre: Luft / Sauerstoff			

3.6.2. Charakterisierung der gesinterten Mikrokomponenten

Die gesinterten Mikrokomponenten wurden hinsichtlich Dichte, Schrumpfung, Maßhaltigkeit, Oberflächenrauheit, Festigkeit, Härte, Bruchzähigkeit und Gefüge charakterisiert.

Dichte der Mikrokomponenten

Nach dem Sintern erfolgte als erstes die Dichtebestimmung der Proben nach der Auftriebsmethode (vgl. Kapitel 0).

Schrumpfung der Mikrokomponenten

Im Anschluss daran konnte die makroskopische Schrumpfung der Teile mit Hilfe eines Messschiebers bestimmt werden:

$$S = 100 - \left(\frac{l_{\text{gesintert}}}{l_{\text{grün/braun}}} * 100 \right)$$

Gleichung 3-8

$I_{\text{gesintert}}$ = Länge, Breite oder Höhe der gesinterten Mikrokomponenten

$I_{\text{grün/braun}}$ = Länge, Breite oder Höhe des Grünlings bzw. Braunlings

S = Schrumpfung

Mikroskopie

Die Mikrostrukturen konnten mit Hilfe des Lichtmikroskopes vermessen (vgl. Kapitel 3.4) werden. Für die Prozesssicherheit ist es notwendig, mehrere Teile aus einer Serie zu untersuchen. So wurde jedes zehnte Teil einer Serie für diese Untersuchung verwendet, um eine statistische Belastbarkeit der Ergebnisse zu erlangen. Die Messung erfolgte, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben an den sechs gestuften LIGA-Zahnradern (vgl.

Abbildung 3-1).

Oberflächenrauheit der Mikrokomponenten

Mit dem Rasterelektronenmikroskop konnten die Details z. B. Schärfe der Kanten und Ecken der Mikrostrukturen betrachtet werden. An den gesinterten Mikrokomponenten wurde die Oberflächenrauheit mit Hilfe des Tastschnittgerätes bestimmt (vgl. Kapitel 3.4.2).

Festigkeit der Mikrokomponenten

An den metallischen Carbonylisen-Proben wurden Mikrozugversuche durchgeführt. Die Mikrozugproben wurden nach dem Sintern aus nicht verwendeten Biegebruchproben mittels mechanischen Trennverfahren präpariert. Die Maße sind in Abbildung 3-7 angegeben. Die Zugmaschine ist eine Eigenentwicklung des Forschungszentrums Karlsruhe, speziell für Mikrozugproben [WER98].

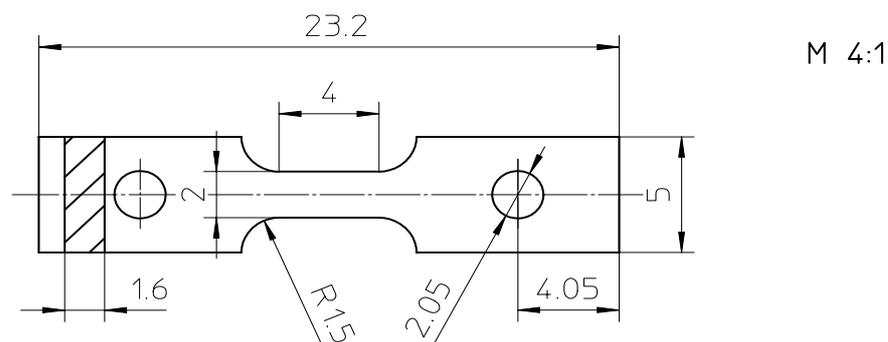


Abbildung 3-7: Zeichnung der Mikro-Zugproben

Die Bestimmung der Festigkeit für die keramischen Werkstoffe (Catamold AO-F/ Aluminiumoxid) erfolgte, wie schon bei den Grünlingen, im Drei-Punktbiegeversuch (vgl. Kapitel 3.4.2).

Metallographie / Keramographie

Die Mikrokomponenten wurden auch metallographisch bzw. keramographisch präpariert und untersucht. Dazu mussten sie mit Hilfe eines mechanischen Trennverfahrens präpariert werden. Dazu wurden die Mikrokomponenten in Kunstharz (18 ml Araldit/Bisphenol-A-Epichlorhydrinharz und Dibutyl-Phtalat R sowie 0,7 ml Härter/Triethyltetramin 24 h aushärten) eingebettet und bis zur Strukturmitte metallographisch präpariert. An diesen polierten Mikrokomponenten konnte nun das Gefüge, die Härte und die Bruchzähigkeit (K_{IC}) untersucht werden.

Härte Bestimmung der Mikrokomponenten

Für die Mikro-Härtemessung nach Vickers und DIN 50 133 [DIN85] stand ein Gerät der Firma Zeiss zur Verfügung. Auf den metallographisch präparierten Oberflächen der Mikrokomponenten wurde die Härte bestimmt. Dabei wird ein Eindringkörper aus Diamant in Form einer gleichseitigen Pyramide mit einem Winkel von $\alpha = 136^\circ$ zwischen den gegenüberliegenden Flächen in die Oberfläche einer Probe eingedrückt und die Diagonalen d_1 und d_2 des Eindrucks, der in der Oberfläche nach Wegnahme der Prüfkraft F zurückbleibt, gemessen (siehe Abbildung 3-8).

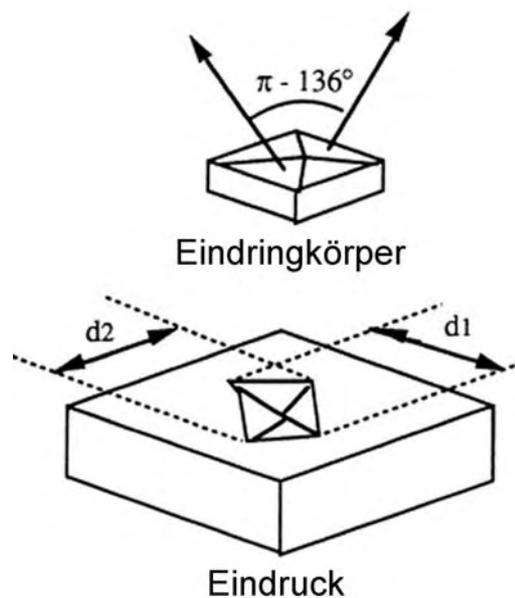


Abbildung 3-8: Vickers Härteprüfung [PRA99]

Für die Bestimmung der Vickershärte gilt [DIN85]:

$$HV = 0,102 * \frac{2 * F * \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2}$$

Gleichung 3-9

α = Winkel zwischen den gegenüberliegenden Flächen des pyramidenförmigen Eindringkörpers (136°)

F= Prüfkraft

d= arithmetischer Mittelwert der beiden Diagonalen d_1 und d_2 (nach Abbildung 3-8)

Die Bedingungen, unter denen die Härtebestimmung vorgenommen wurden, sind in Tabelle 3-11 aufgeführt. Die Härteeindrücke wurden mit Hilfe eines Bildverarbeitungssystems vermessen und berechnet. Jeder Härteeindruck wurde fünfmal bestimmt, um eine möglichst genaue Statistik erstellen zu können.

Tabelle 3-11: Einstellungen bei der Härtemessung

Material	Kraft [p]	Eindruckzeit [sec]
Catamold F (Carbonyleisen)	50	10
Catamold AO-F	2000	10

Bruchzähigkeits-Bestimmung der Mikrokomponenten

An den keramischen Mikrokomponenten wurde die Bruchzähigkeit K_{IC} bestimmt. Die Verhältnisse an der Spitze eines Risses können mit dem Spannungsintensitätsfaktor K_I beschrieben werden.

$$K_I = \sigma * \sqrt{l * Y}$$

Gleichung 3-10

Der Index I bezeichnet die Art der Belastung des Risses; hier eine reine Normalbeanspruchung (neben II für Scher- und III für Torsionsbeanspruchung). Von der Art der Belastung, von der Riss- und Probengeometrie ist der Faktor Y abhängig. Im Fall von Oberflächenrissen gilt: $Y = \sqrt{\pi}$. Damit gibt der Spannungsintensitätsfaktor K_I an, bei welcher Spannung σ ein Riss der Länge l weiterwachsen wird (vgl. Abbildung 3.9).

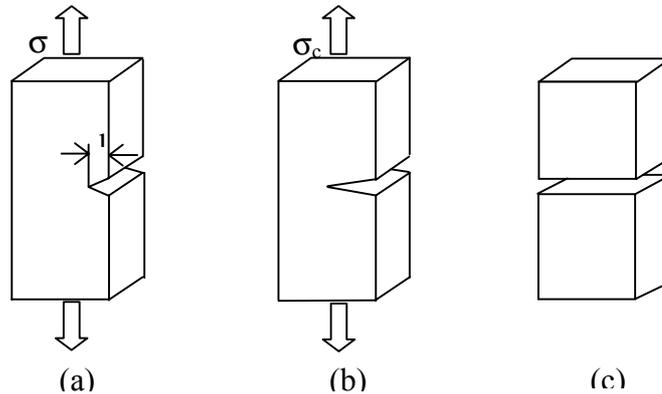


Abbildung 3-9: Erweiterung eines Risses in einem Zugversuch: (a) stabiler Riss für $\sigma < \sigma_c$; (b) kritischer Riss für $\sigma = \sigma_c$; (c) zerbrochene Probe [PRA99]

Wird bei einem Versuch die Spannung σ so hoch, dass ein Bruch eintritt, dann ergibt sich aus der kritischen Spannung σ_c der K_{IC} -Wert nach:

$$K_{IC} = \sigma_c * \sqrt{(\pi * l)}$$

Gleichung 3-11

Der K_{IC} -Faktor wird als kritischer Spannungsintensitätsfaktor (auch Bruchzähigkeit) bezeichnet.

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit erfolgt mit der Methode nach Palmqvist. Durch einen Härteeindruck werden von den Ecken aus Risse initiiert, wobei deren Länge ein Maß für die Bruchzähigkeit des Materials ist. Dabei wurden die Risslängen, die von den Ecken der Härteeindrücke aus durch das Gefüge der keramischen Werkstoffe verlaufen, gemessen. (vgl. Abbildung 3-10).

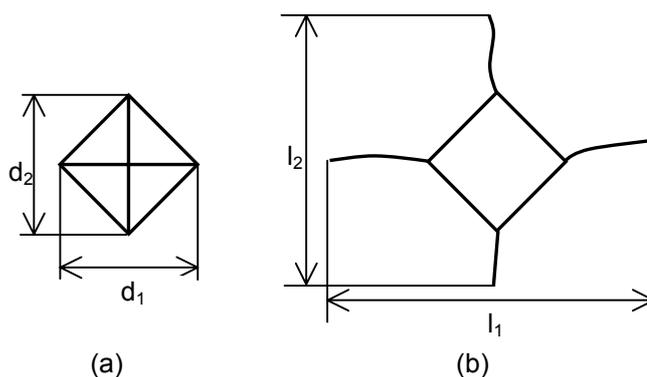


Abbildung 3-10: Gemessene Längen: (a) Diagonale d_1 und d_2 des Härteeindrucks; (b) gesamte Länge l_1 und l_2 des Risses.

Es gilt:

$$\bar{c} = \frac{l_1 + l_2}{4} \quad \text{Gleichung 3-12}$$

$$\bar{a} = \frac{d_1 + d_2}{4} \quad \text{Gleichung 3-13}$$

Aus der ermittelten $\bar{c} - \bar{a}$ Risslänge () und der Last F kann die sogenannte „Palmqvist-Zähigkeit“ W bestimmt werden :

$$W = \frac{F}{4 * (c - a)} \quad \text{Gleichung 3-14}$$

F= Belastung beim Härteeindruck (N)

$\bar{c} - \bar{a}$ = arithmetrischer Mittelwerte von der Risslänge

Mit der Vickershärte und der Palmqvist-Zähigkeit kann die Bruchzähigkeit K_{IC} bestimmt werden [SHE85]:

$$K_{IC} = 0,0889 * \sqrt{(H_V * W)} \quad \text{Gleichung 3-15}$$

Um das Ergebnis statistisch abzusichern, wurde für jedes Probematerial der K_{IC} -Wert als Mittelwert aus sechs verschiedenen Einzelmessungen berechnet.

Gefüge der Mikrokomponenten

An den polierten Mikrostrukturen wurde das Gefüge untersucht. Dafür wurde die polierte Oberfläche chemisch oder thermisch geätzt. An den metallischen Proben erfolgte eine chemisch Ätzung. Hierfür wurde eine Lösung aus Ethanol und Salpetersäure hergestellt, in welche die Proben kurz eingetaucht wurden. An den Aluminiumoxid-Proben erfolgte ein thermisches Ätzverfahren. Hierfür wurden die Proben bei 200 °C unterhalb der Sintertemperatur ca. 15-60 Minuten ausgelagert. Dabei dampft an den Korngrenzen keramisches Material ab.

Tabelle 3-12: Rezeptur für das Ätzen von Korngrenzen [PET94]

Material	Ätzrezept
Catamold F	100 ml Ethanol 2 ml konzentrierte Salzsäure
Catamold AO-F	thermisch bei 1400 °C bis zu einer Stunde auslagern

Es wurden von jedem Material vier rasterelektronische Aufnahmen des Gefüges digitalisiert und daraus die Korngröße mit einer rechnergestützten Eingabe- und Auswertesoftware ausgewertet (vgl. Kapitel 3.2.1).

Chemische Analyse der Mikrokomponenten

An den metallischen Proben konnte mit Hilfe einer chemischen Analyse die Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff bestimmt werden.

Die Elemente Kohlenstoff und Schwefel wurden in einem Sauerstoffstrom zu Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid verbrannt und über die Infrarotadsorption analysiert (CSA-5003, Rosemont).

Die Elemente Sauerstoff und Stickstoff wurden in einem Helium-Trägergasstrom unter Verwendung einer Graphitkapsel in einem Platinbad entgast. Der Sauerstoff reagierte mit dem Tiegelmateriale zu Kohlenstoffdioxid und konnte somit über Infrarotadsorption bestimmt werden. Der Stickstoffanteil wurde mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors ermittelt. (Heliumträgergasheißextraktion ON-Mat 850, Ströhlein).

4. Simulation

4.1. Einleitung

Bei immer komplizierteren Formteilen steigen die Herstellungskosten für die Werkzeuge. Dies gilt besonders für das Spritzgießen von Mikrokomponenten, da beispielsweise LIGA-Formeinsätze im allgemeinen nicht mehr nachgearbeitet werden können. Aus diesem Grund ist es wichtig, schon am Anfang der Werkzeug- und Formeinsatzentwicklung Aussagen über den Fließverlauf der Formmasse im Werkzeug und Formeinsatz machen zu können. Deshalb ist es beim Mikrospritzgießen, speziell mit pulvergefüllten Formmassen, unerlässlich Simulationsrechnungen durchzuführen.

Um zu erfahren, ob Simulationswerkzeuge, die beim Mikro-Spritzgießen von ungefüllten Kunststoffen schon angewandt werden, auch für das Mikro-Pulverspritzgießen geeignet sind, wurde ein Testformeinsatz (vgl. Kapitel 3.4., Tabelle 3-5) entwickelt. Mit der für das konventionelle Spritzgießen entwickelten Simulationssoftware „MOLDFLOW“ wurde das Fließverhalten der Formmasse innerhalb dieses Testform-einsatzes simuliert. Anschließend wurden die Simulationsergebnisse mit den experimentellen (wahren) Versuchsparametern verglichen und qualitative sowie quantitative Aussagen über das Füllverhalten der Feedstocks getroffen. Es können zudem Aussagen über mögliche, grundsätzliche Bedingungen und Werkzeugauslegungen für das Pulverspritzgießen gemacht werden. Berechnet wurde die Befüllung der Strukturen und der Druckbedarf in Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur, der Massetemperatur und der Einspritzzeit.

4.2. Bauteilgeometrie der Formteile FE1 und FE2

Die Simulationssoftware „MOLDFLOW“ berechnet den Füllvorgang beim Spritzgießprozess. Das Formteil selbst kann dabei durch ein sogenanntes 2 ½-faches Modell dargestellt werden. Hierbei wird ein Flächenmodell erzeugt und den einzelnen Flächen eine entsprechende Dicke zugewiesen. Nach dem Erstellen des Modells (CAD-Zeichnung befindet sich im Anhang Kapitel 10) wird ein Finite-Elemente-Netz über das Modell mit Hilfe des „ABAQUS“-Softwareprogrammes gelegt. Das Netz für den Testformeinsatz ist in Abbildung 4-1 dargestellt.

Für die Simulationsrechnungen wurden zwei Formeinsatzvarianten gewählt. Das verwendete Spritzgießwerkzeug hat die Möglichkeit zwei Formeinsätze aufzunehmen. Bei der ersten Simulations-Variante wurde eine Formeinsatzkavität des Werkzeuges für das Spritzgießen einer mit Mikrostrukturen versehenen Substratplatte von 2 mm Dicke und einem Anschnitt von 1 mm (FE 1) eingebaut. Da bei den Feedstocks eine geringe Festigkeit vorliegt, kann es beim Entformen der Mikrokomponenten zu Problemen aufgrund der ungleichmäßigen Entformungskräfte kommen. Deshalb wurde zusätzlich noch eine zweite Simulations-Variante berechnet, bei der beide Formeinsatzkavitäten des Werkzeuges benutzt wurden, um eine mikrostrukturierte und eine unstrukturierte Platte spritzzugießen. Der Anschnitt dieser unstrukturierten Platte war 0,5 mm groß, die Substratdicke betrug ebenfalls 2 mm. In die andere Werkzeugkavität wurde der mikrostrukturierte Formeinsatz eingebaut. Die Anschnittgröße betrug 2 mm, das Substrat hatte eine Dicke von 3,4 mm (FE 2).

Tabelle 4-1: Anschnitt und Substratdicken der verschiedenen Formeinsätze

Formeinsatzbezeichnung	Belegung	Anschnitt	Substratdicke
FE 1	eine mikrostrukturierte Kavität	1 mm	2 mm
FE 2	eine mikrostrukturierte Kavität eine unstrukturierte Platte	2 mm 0,5 mm	3,4 mm 2 mm

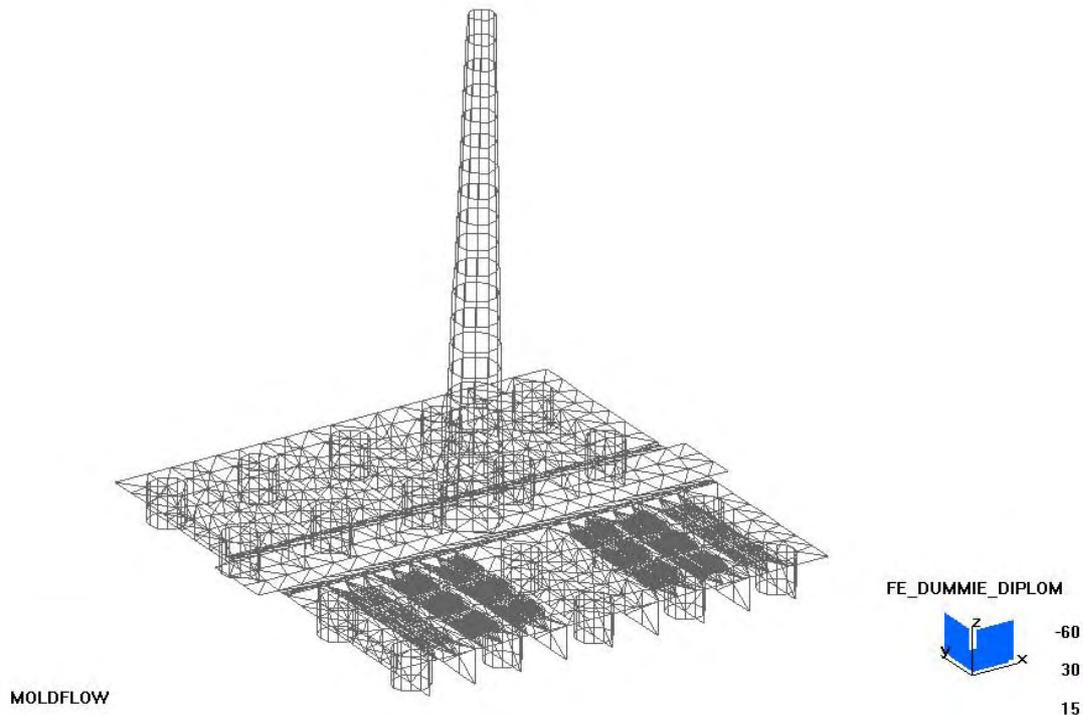


Abbildung 4-1: Generiertes Finite-Elemente-Netz für das Formteil FE 2 zur MOLDFLOW-Simulation [ECK99]

Die folgenden Parameter mussten für die Berechnung der MOLDFLOW-Simulation vorgegeben werden:

1. Massetemperatur
2. Werkzeugtemperatur
3. Einspritzzeit

Das wichtigste Kriterium bei der Simulation zum Mikro-Spritzgießen ist eine vollständige Befüllung der Mikrostrukturen.

4.3. Eingabe der Materialdaten

Zur Berechnung des Füllvorganges ist es wichtig, thermische und rheologische Materialdaten von den entsprechenden Feedstocks (Catamold F und Catamold AO-F) zur Verfügung zu haben. Für diese pulvergefüllten Materialien müssen die Daten über die Zusatzsoftware „Visdat und Madras“ [MOL94] in die MOLDFLOW-Datenbank eingegeben werden.

Für die Berechnung sind auch die pVT-Daten wichtig. Die Simulationsberechnungen wurden mit einem mittleren Wert für den Kompressibilitätsfaktor von 8 berechnet, da sich eine Änderung des Faktors nur sehr gering auf den Druckverlust auswirkt.

4.3.1. Thermische Materialdaten

Generell kann beim Pulverspritzgießen davon ausgegangen werden, daß alle drei wichtigen thermischen Materialdaten (Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und Schmelzdichte) von der Temperatur und dem jeweiligen Füllgrad abhängen. Für die Simulationsberechnung wurde ein mittlerer Wert zwischen Binder und Pulver entsprechend den Volumenanteilen benutzt, was nicht dem realen Verhalten der Feedstocks entspricht. Die Werte für die Materialien sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Tabelle 4-1: Thermische Materialdaten der Pulverspritzgussmassen [BLO98]

Material	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	spez. Wärmekapazität [J/kg K]	Schmelzdichte [kg/m ³]
Catamold F	1,8	1200	2620
Catamold AO-F	2,2	950	4950

Für die Simulationsberechnungen musste die „no flow-Temperatur“ bestimmt werden (Kapitel 3.3). Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4-2 aufgelistet.

Tabelle 4-2: Mittels DSC-Thermoanalyse ermittelte Werte der „no flow-Temperatur“ [ECK99]

Material	„no flow-Temperatur“ / Fließgrenztemperatur
Catamold F	149 ±0,5 °C
Catamold AO-F	147 ±0,5 °C

4.3.2. Rheologische Daten

Für die Simulationsberechnungen wurden die rheologischen Daten der Feedstocks benutzt, die mit den in Kapitel 3 aufgeführten Hochdruckkapillar-Viskosimeter ermittelt wurden. In Kapitel 5 sind die entsprechenden Messwerte aufgeführt und beschrieben.

4.4. Massetemperatur und Werkzeugtemperatur

Für die Simulationsrechnungen des Formfüllvorganges wurden zwei unterschiedliche Massetemperaturen gewählt. Bei den Werkzeugtemperaturen wurde jeweils eine Simulationsberechnung für einen Temperaturwert, der unter der „no flow-Temperatur“ liegt und zwei Werte über der „no flow-Temperatur“ durchgeführt. In Tabelle 4-3 sind alle Temperaturen aufgelistet, die bei den Simulationsberechnungen verwendet wurden.

Tabelle 4-3: Masse- und Werkzeugtemperaturen für die verwendeten Materialien

Material	Massetemperatur		Werkzeugtemperatur		
	[°C]		[°C]		
Catamold F	170	180	140	150	160
Catamold AO-F	170	180	140	150	160

4.5. Variation der Einspritzzeit

Die Simulationsberechnungen wurden für Einspritzzeiten von 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 2 und 3 Sekunden durchgeführt. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der gefüllten Formmassen findet ein sehr schneller Wärmeaustausch zwischen dem Formteil und der Werkzeugwand statt. Um eine vollständige Formfüllung zu erreichen, muß das Material mit sehr schnellen Einspritzgeschwindigkeiten in die Mikrokavitäten gedrückt werden.

4.6. Simulationsergebnisse

4.6.1. Simulationsergebnisse mit Catamold F

In Tabelle 4-4 sind die Ergebnisse der Simulationsberechnungen aufgelistet, die für Formeinsatz-Variante FE 1 berechnet wurden. Weiterhin sind in Tabelle 4-5 die Ergebnisse der Simulationsberechnungen mit der Formeinsatz-Variante FE 2 dargestellt.

Tabelle 4-4: Ergebnisse der Simulationsrechnung für Formteil FE 1 aus Catamold F (Fe) [ECK99]

Formteil FE 1 aus Catamold F (Fe)				
Einspritztemperatur [°C]	Werkzeugtemperatur [°C]	Einspritzzeit [sec]	Befüllung [%]	min. Druckbedarf [bar]
170	150	0.1	100	790.2
170	150	0.3	100	529.3
170	150	0.6	100	408.2
170	150	2.0	100	254.7
180	140	0.1	99.8	796.1
180	150	0.1	100	766.0
180	160	0.1	100	752.3
180	140	0.3	99.3	476.8
180	150	0.3	100	501.8
180	160	0.3	100	491.7
180	150	0.6	100	382.9
180	150	2.0	100	235.2

Tabelle 4-5: Ergebnisse der Simulationsrechnung für Formteil FE 2 aus Catamold F (Fe) [ECK99]

Formteil FE2 aus Catamold F (Fe)				
Einspritztemperatur [°C]	Werkzeugtemperatur [°C]	Einspritzzeit [sec]	Befüllung [%]	min. Druckbedarf [bar]
170	140	0.3	99.4	458.1
170	140	0.8	97.6	312.6
170	140	3.0	65.3	190.2
170	150	0.3	100	618.4
170	150	0.8	100	434.8
170	150	3.0	100	260.5
180	140	0.3	99.7	448.6
180	140	0.8	97.9	293.1
180	140	3.0	65.4	175.3
180	150	0.3	100	592.7
180	150	0.8	100	408.3
180	150	3.0	100	241.1

Die Simulationsberechnungen zeigen keine große Abhängigkeit des Druckes von der Anschnittfläche und der Substratdicke beim Feedstock Catamold F. Bei der Formeinsatz-Variante FE 2 ergibt sich gegenüber den Simulationsberechnungen der Formeinsatz-Variante FE 1 eine Reduzierung des Druckbedarfs von 17 % (vgl. Abbildung 4-2).

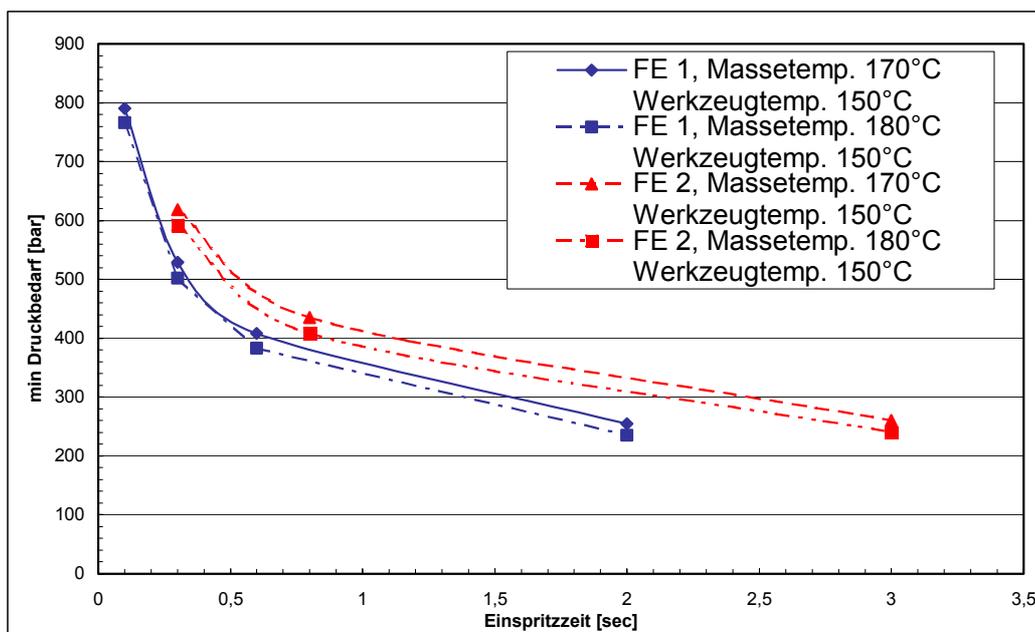


Abbildung 4-2: Abhängigkeit des minimalen Druckbedarfs von der Einspritzzeit und der Anschnittfläche (FE 1: 2 mm; FE 2: strukturiert 2 mm, unstrukturiert 0,5 mm) bei Catamold F [ECK99]

Weiterhin zeigte sich, dass die Mikrostrukturen bei einer Werkzeugtemperatur unter der „no flow-Temperatur“ von 149 °C nicht mehr befüllt werden. Bei einer hohen Einspritzzeit von 3 Sekunden erstarrt der Feedstock noch vor der vollständigen Formfüllung des unstrukturierten Formeinsatzes (Formeinsatz-Variante FE 2, Anschnitt 0,5 mm).

Der minimal notwendige Druckbedarf verringert sich bei einer Erhöhung der Einspritztemperatur von 170 °C auf 180 °C nur wenig, bei einer längeren Einspritzzeit aber sehr deutlich. Am Anschnitt des unstrukturierten Formeinsatzes erhöht sich die Temperatur um ca. 10 °C durch die entstehende Scherwärme.

An dieser verengten Anschnittstelle friert die Formmasse aufgrund der hohen Wärmeableitung des Feedstocks sehr leicht ein. Bei zu niedriger Werkzeugtemperatur (unter der „no flow-Temperatur“) wird dadurch ein vollständiges Befüllen der Mikrostrukturen verhindert, da der Feedstock in den Mikrostrukturen schnell Werkzeugtemperatur annimmt.

Weiterhin sind im Falle des Formteils FE 2 der unstrukturierte sowie der mikrostrukturierte Formeinsatz vollständig befüllt, der unstrukturierte Formeinsatz füllt sich durch die unterschiedlichen Anschnitte langsamer. Auch der Druckbedarf und die Fließlänge im dünnwandigen Bereich in den Mikrostrukturen sind geringer als am Anschnitt zum unstrukturierten Formeinsatz. In Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 sind einige Ergebnisse der Simulationsberechnungen graphisch dargestellt.

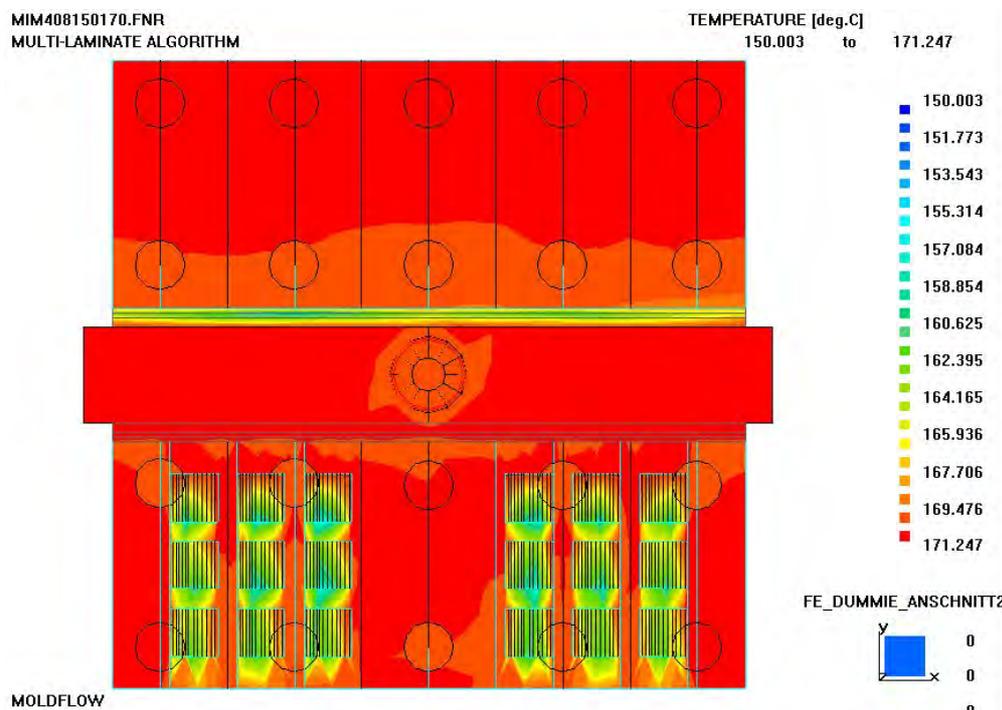
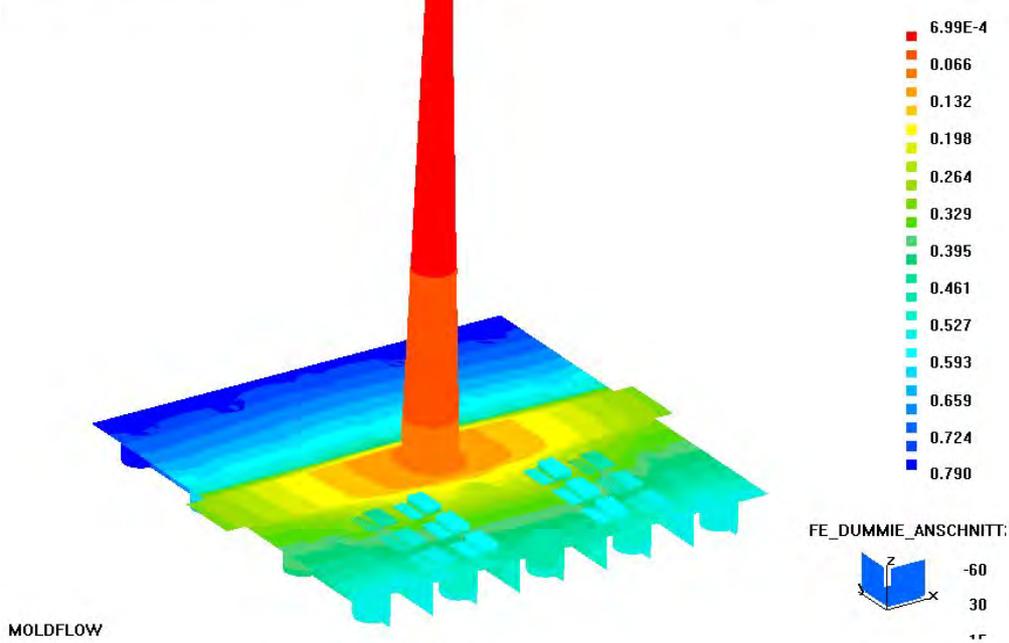


Abbildung 4-3: Vollständig befülltes Formteil FE 2 bei einer Werkzeugtemperatur von 150 °C und einer Einspritztemperatur von 170 °C. Die Einspritzzeit beträgt 0,8 sec, für den Feedstock Catamold F; dargestellt ist die Massetemperatur am Ende der Füllphase [ECK99].

MIM408150180.FNR
MULTI-LAMINATE ALGORITHM

FILL TIME [sec]
0.790



MOLDFLOW

Abbildung 4-4: Vollständig befülltes Formteil FE 2 bei einer Werkzeugtemperatur von 150 °C und Massetemperatur von 180 °C. Die Einspritzzeit beträgt 0,8 sec für den Feedstock Catamold F; dargestellt ist die Füllzeit, d. h. die Zeit, bei der das entsprechende Volumenelement der Kavität Erstkontakt mit der Formmasse hat [ECK99].

4.6.2. Simulationsergebnisse mit Catamold AO-F

In Tabelle 4-6 sind die Simulationsergebnisse für das Formteil FE1 und in Tabelle 4-7 die Ergebnisse der Simulationsberechnungen für das Formteil FE 2 aufgelistet.

Tabelle 4-6: Ergebnisse der Simulationsberechnungen für Formteil FE 1 aus Catamold AO-F (Al_2O_3) [ECK99].

Formteil FE 1 aus Catamold AO-F (Al_2O_3)				
Einspritztemperatur [°C]	Werkzeugtemperatur [°C]	Einspritzzeit [sec]	Befüllung [%]	min Druckbedarf [bar]
170	150	0.1	100	819.4
170	150	0.3	100	640.2
170	150	0.6	100	539.4
170	150	2.0	100	364.5
180	140	0.1	99.8	743.5
180	150	0.1	100	731.4

180	160	0.1	100	715.7
180	140	0.3	99.1	502.7
180	150	0.3	100	558.2
180	160	0.3	100	542.4
180	150	0.6	100	469.1
180	150	2.0	100	312.5

Tabelle 4-7: Ergebnisse der Simulationsberechnungen für Formteil FE 2 am Catamold AO-F (Al₂O₃) [ECK99].

Catamold AO-F (Al ₂ O ₃)				
Einspritztemperatur [°C]	Werkzeugtemperatur [°C]	Einspritzzeit [sec]	Befüllung [%]	min. Druckbedarf [bar]
170	140	0.3	99.3	489.2
170	140	0.8	65.9	411.5
170	140	3.0	65.3	277.4
170	150	0.3	100	771.9
170	150	0.8	100	619.9
170	150	3.0	100	390.8

180	140	0.3	99.6	457.7
180	140	0.8	97.7	354.3
180	140	3.0	65.4	234.5
180	150	0.3	100	679.9
180	150	0.8	100	533.2
180	150	3.0	100	338.3

In der Simulationsberechnung wurde beim Spritzgießen des Formteils FE 1 erwartungsgemäß ein um ca. 19 % höherer minimaler Druckbedarf zur Befüllung berechnet, bei einer Verringerung der Einspritzzeit von 0,6 sec auf 0,3 sec.

Sinkt die Einspritzzeit beim Formteil FE 2 von 0,8 auf 0,3 sec ab, so erhöht sich der Druckbedarf um ca. 25 %.

Die Simulationsberechnungen zeigen weiterhin, dass eine Erniedrigung der Masstemperatur und der Einspritzzeit einen höheren prozentualen Druckverlust zur Folge haben.

Mit sinkender Einspritzzeit wird der Einfluss der Masstemperatur auf den Druckbedarf immer geringer, da die Formmassentemperatur in den mikrostrukturierten Bereichen des Formeinsatzes durch die Werkzeugtemperatur bestimmt wird. Wie schon bei Catamold F hat auch bei dem Feedstock Catamold AO-F die erhöhte Wärmeleitfähigkeit zwischen Feedstock und Werkzeug einen entscheidenden Einfluß auf die Befüllung.

Durch die langsame Einspritzzeit wird weniger Scherwärme in den Feedstock eingebracht als z. B. bei schnellen Einspritzzeiten.

Die Simulationsberechnungen ergaben, dass eine Erhöhung der Werkzeugtemperatur von 150 °C auf 160 °C den Druckverbrauch z. B. bei der Formeinsatz-Variante FE

1 um ca. 2 % verringert. Die Ergebnisse der Simulationsberechnungen, bei denen die Werkzeugtemperatur unter der „no flow-Temperatur“ (bei Catamold AO-F 146 °C), bei 140 °C lag, und die Mikrokavitäten mit nur langsamer Einspritzzeit gefüllt werden sollten, wurde die Werkzeugkavität nur zu ca. 65 % befüllt. Die Formmasse erstarrte bevor die Mikrostrukturen vollständig befüllt werden konnten (vgl.

Tabelle 4-7).

In der Abbildung 4-5, 4-6 und 4-7 sind einige Ergebnisse der Simulationsberechnungen zu den Formmasse-temperaturen aus den Tabelle 4-4 bis

Tabelle 4-7 graphisch dargestellt. Angegeben sind die Temperaturen, welche die Formmasse beim Erreichen der jeweiligen Mikrostrukturen tatsächlich hat. Weiterhin ist die Masse-temperaturenverteilungen während des Füllvorganges bei unterschiedlichen Werkzeug- und Einspritztemperaturen dargestellt.

In Abbildung 4-5 (Werkzeugtemperatur 140 °C, Formmasse-temperatur 170 °C) ist zu erkennen, dass nur die Substratplatte des strukturierten Formeinsatzes befüllt wird. Die Formmasse erstarrt an den Mikrostrukturen und am Anschnitt des unstrukturierten Formeinsatzes. Der zu geringe Anschnitt am nicht strukturierten Formeinsatz bewirkt, dass die Formmasse aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit und der Viskosität des Feedstocks vor der vollständigen Befüllung der Kavität erstarrt. Der Anschnitt wirkt als sogenannte „Fließbremse“. Beim Erreichen der „no flow-Temperatur“ wird vom Simulationsprogramm die Fließgeschwindigkeit in der entsprechenden Schicht gleich Null berechnet und somit erstarrt die Formmassenrandschicht. Selbst wenn die Masse-temperatur auf 180 °C erhöht wird, kann die „no flow-Temperatur“ am Anschnitt des unstrukturierten Formteils nicht überschritten und somit die Werkzeugkavität nicht befüllt werden. Die Formmasse erstarrt dann trotzdem, noch vor Befüllung der Mikrostrukturen. Auch wenn die Formmasse mit einer langsameren Einspritzzeit in die Werkzeugkavität gedrückt wird, reicht die erzeugte Scherwärme im Anschnitt noch nicht aus, um mehr als die Substratplatte des strukturierten Formeinsatzes zu befüllen.

In den Abbildungen 4-6 und 4-7 (Werkzeugtemperaturen 150 °C, Einspritztemperaturen 170 bzw. 180 °C) sind jeweils Simulationsberechnungen eines vollständig befüllten Formteiles dargestellt. Bei einer Erhöhung der Werkzeugtemperatur um 10 °C, wird das Formteil vollständig befüllt. Zusätzlich wird die Formmasse um weitere 10 °C, durch die am Anschnitt erzeugte Scherwärme, erwärmt. Diese Temperaturerhöhung gewährleistet das Befüllen der Mikrostrukturen bzw. Mikrokavitäten und der unstrukturierten Formteilkavität. Die äußeren Schichten der Fließfront nehmen im Anschnitt des unstrukturierten Formeinsatzes die Werkzeugwandtemperatur von 150 °C an. Da diese über der „no flow-Temperatur“ liegt, erstarrt die Formmasse nicht und das Formteil kann vollständig befüllt werden.

Weiterhin ist in Abbildung 4-7 gut zu erkennen, dass die unstrukturierte Formteilkavität erst gegen Ende des Formfüllvorganges mit Feedstock befüllt wird. Die eigentlichen Mikrostrukturen, vor allem die mit dem höchsten Aspektverhältnis von 10, werden auf der strukturierten Seite erst am Ende der Füllphase mit Formmasse befüllt.

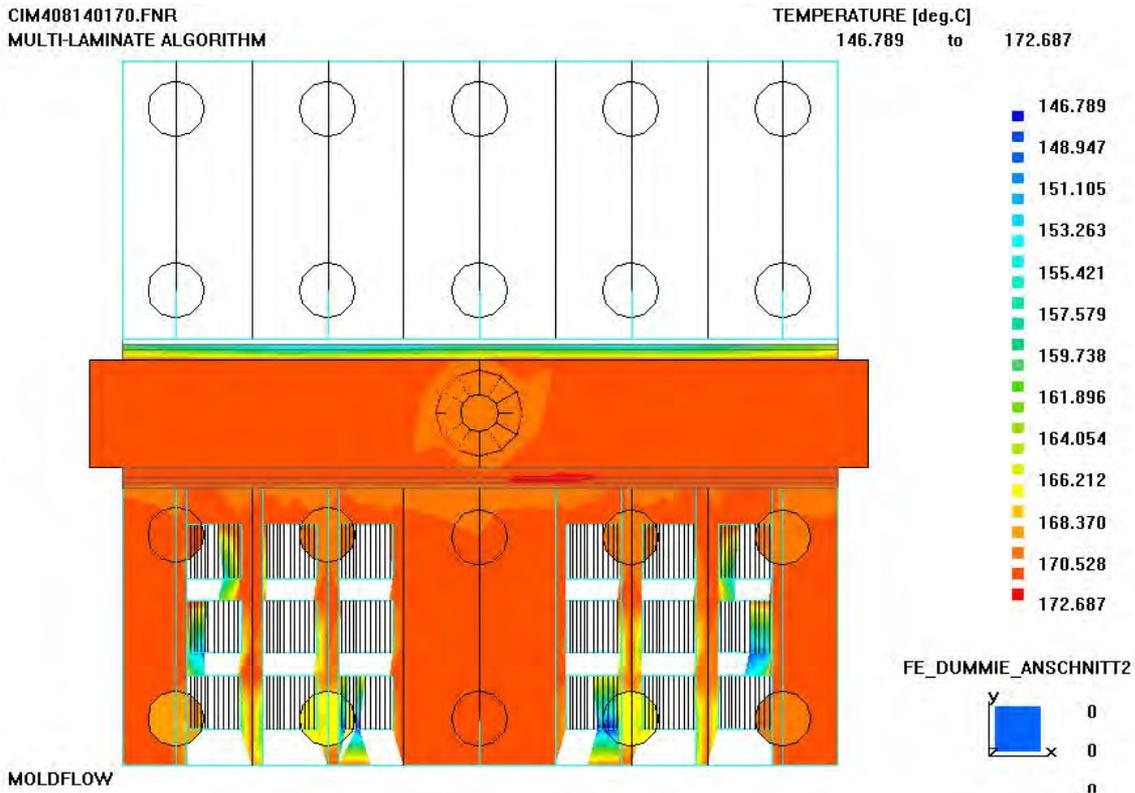


Abbildung 4-5: Nicht vollständig befülltes Formteil FE 2 mit einer Werkzeugtemperatur von 140 °C und Einspritztemperatur von 170 °C. Die Einspritzzeit beträgt 0,8 sec, Feedstock Catamold AO-F; dargestellt ist die Massetemperatur [ECK99].

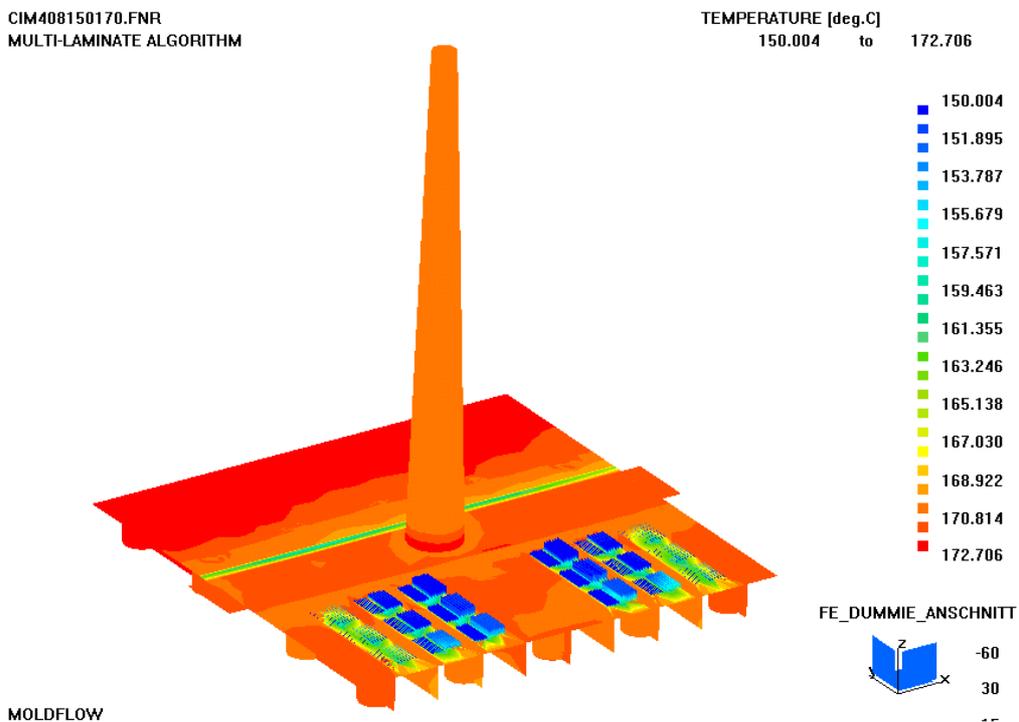
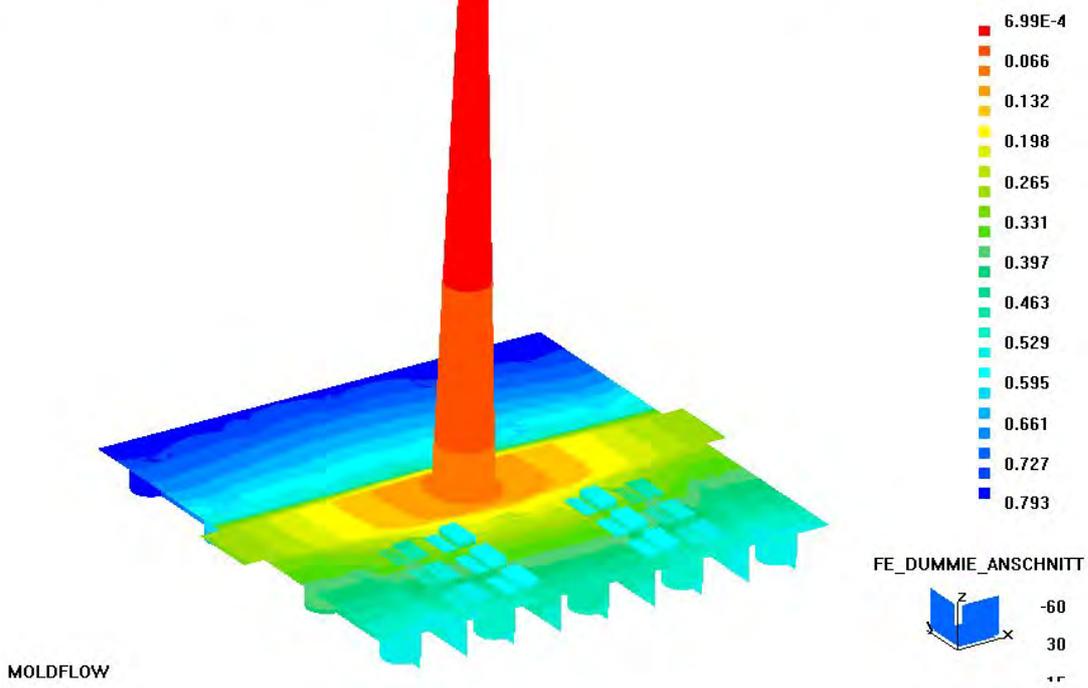


Abbildung 4-6: Vollständig befülltes Formteil FE 2 mit einer Werkzeugtemperatur von 150 °C und Einspritztemperatur von 170 °C. Die Einspritzzeit beträgt 0,8 sec, Formeinsatz FE 2, Feedstock Catamold AO-F; dargestellt ist die Massetemperatur [ECK99].



MOLDFLOW

Abbildung 4-7: Vollständig befülltes Formteil FE 2 bei einer Werkzeugtemperatur von 150 °C und Einspritztemperatur von 180 °C. Die Einspritzzeit beträgt 0,8 sec, Feedstock Catamold AO-F; dargestellt ist die Füllzeit [ECK99].

4.7. Spritzgießversuche mit den Feedstocks Catamold F und Catamold AO-F

Zum Vergleich der berechneten Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten wurden Spritzgießversuche zur Herstellung des Formteils FE 2 durchgeführt. In Tabelle 4-8 sind die Spritzgießparameter aufgelistet.

Tabelle 4-8: Spritzgießparameter von Catamold F und Catamold AO-F (Testformeinsatz) [ECK99].

Feedstock	T _{Einspritztemperatur}	T _{Werkzeugtemperatur}	t _{Einspritzzeit}	spezifischer Einspritzdruck	Bemerkungen
Catamold F	170	140	3,0	690	Mikrostrukturen nicht befüllt
Catamold F	170	150	3,0	630	Mikrostrukturen nicht befüllt
Catamold F	170	150	0,7	670	Mikrostrukturen nicht befüllt
Catamold F	180	140	3,0	630	Mikrostrukturen teilweise befüllt
Catamold F	180	150	0,8	670	Mikrostrukturen nicht befüllt

Catamold F	180	150	3,0	610	Mikrostrukturen befüllt
Catamold AO-F	170	140	3,0	570	Mikrostrukturen nicht befüllt
Catamold AO-F	170	150	3,0	630	Mikrostrukturen nicht befüllt
Catamold AO-F	180	140	3,0	630	Mikrostrukturen nicht befüllt
Catamold AO-F	180	150	0,8	670	Mikrostrukturen nicht befüllt
Catamold AO-F	180	150	3,0	635	Mikrostrukturen befüllt

Bei den Spritzgießexperimenten zeigte sich, dass der mikrostrukturierte Testformein-satz erst bei langen Einspritzzeiten und einem hohen Druck vollständig befüllt wird (vgl.

Tabelle 4-8).

Wird die Einspritzzeit verringert, so kann eine Erhöhung des Einspritzdruckes die unvollständige Formfüllung nicht kompensieren. Die Mikrostrukturen sind schlechter befüllt als bei langsameren Einspritzzeiten. Sollen die Mikrostrukturen durch eine schnelle Einspritzzeit vollständig befüllt werden, so muss der Einspritzdruck deutlich erhöht werden. Dieser kann aber nicht, wie beispielsweise beim makroskopischen Spritzgießen, auf entsprechend große Werte erhöht werden, denn die Formeinsätze bestehen aus weichen Materialien wie Messing, Nickel und Nickellegierungen. Die dünnwandigen Formeinsatzbereiche könnten dem höheren Einspritzdruck nicht standhalten und würden von der Formmasse umgeknickt werden.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen Abbildung 4-8 bis 4-11 zeigen Mikrostegestruk-turen mit einer Breite von 150 µm und einem Aspektverhältnis von 10. In den vier nachfolgenden Abbildungen ist der Einfluss der Werkzeug- und der Einspritztempera-tur auf die Befüllung von Mikrostrukturen dargestellt. Die vier Mikrostegestrukturen unterscheiden sich in der Werkzeug- (140 und 150 °C) sowie der Einspritztemperatur (170 und 180 °C). Sie wurden sonst unter gleichen Spritzgießparametern z. B. wie die Einspritzdrücke, die Nachdrücke, die Nachdruckzeiten usw. hergestellt. Der Ein-spritzdruck betrug ca. 640 bar und die Einspritzzeit 3 sec.

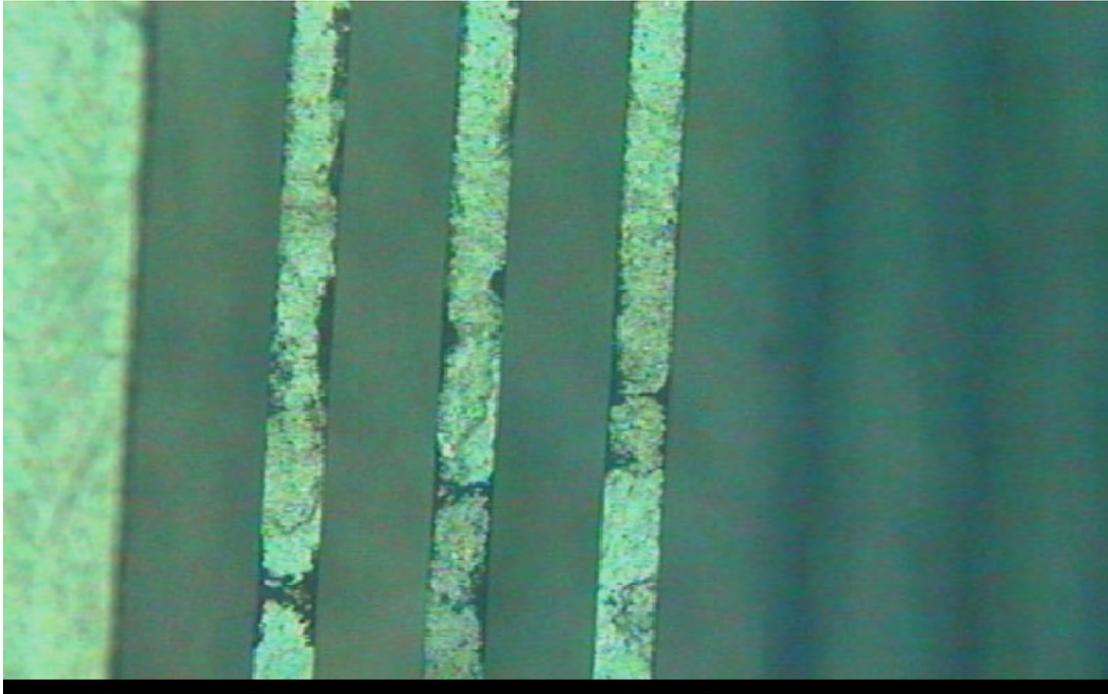


Abbildung 4-8: Werkzeugtemperatur 140°C, Einspritztemperatur 180°C, Catamold F [ECK99]

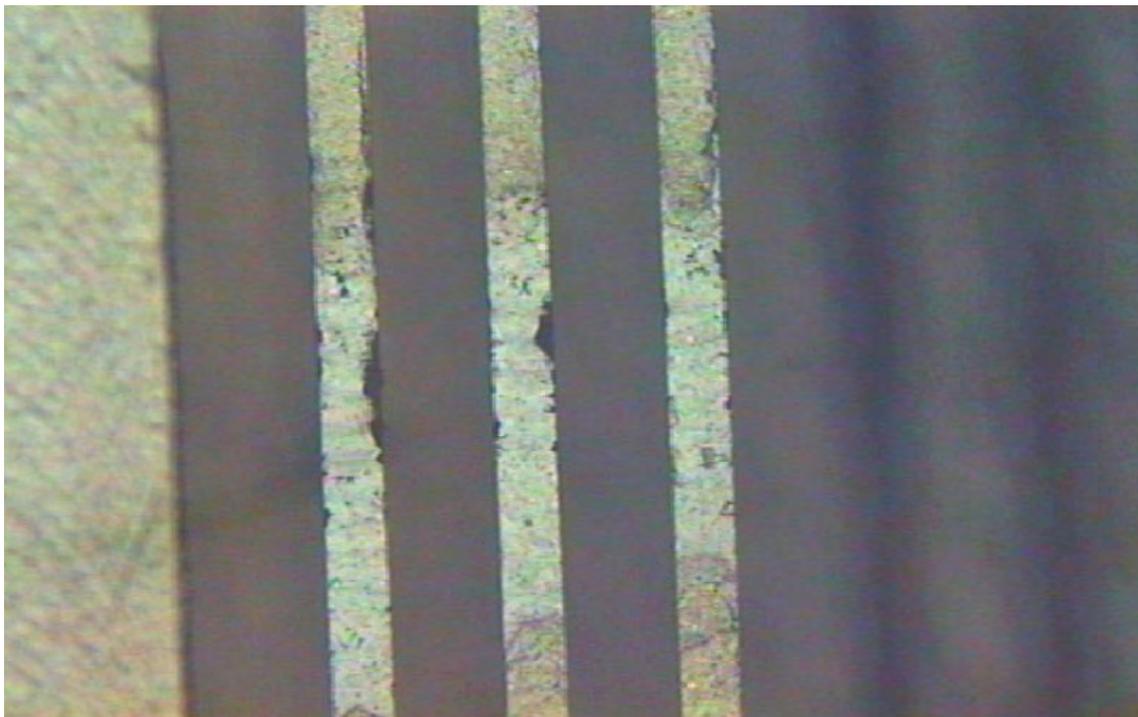


Abbildung 4-9: Werkzeugtemperatur 150 °C, Einspritztemperatur 180 °C, Catamold F [ECK99]

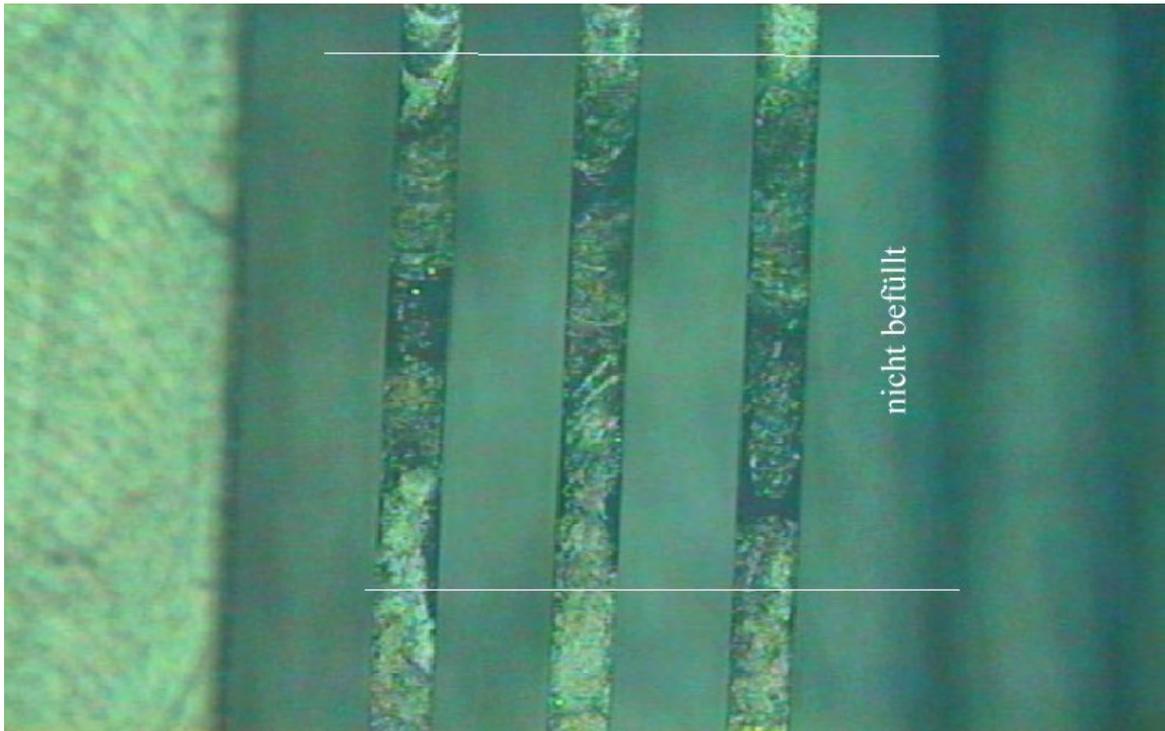


Abbildung 4-10: Werkzeugtemperatur 140 °C, Einspritztemperatur 170 °C, Catamold F [ECK99]

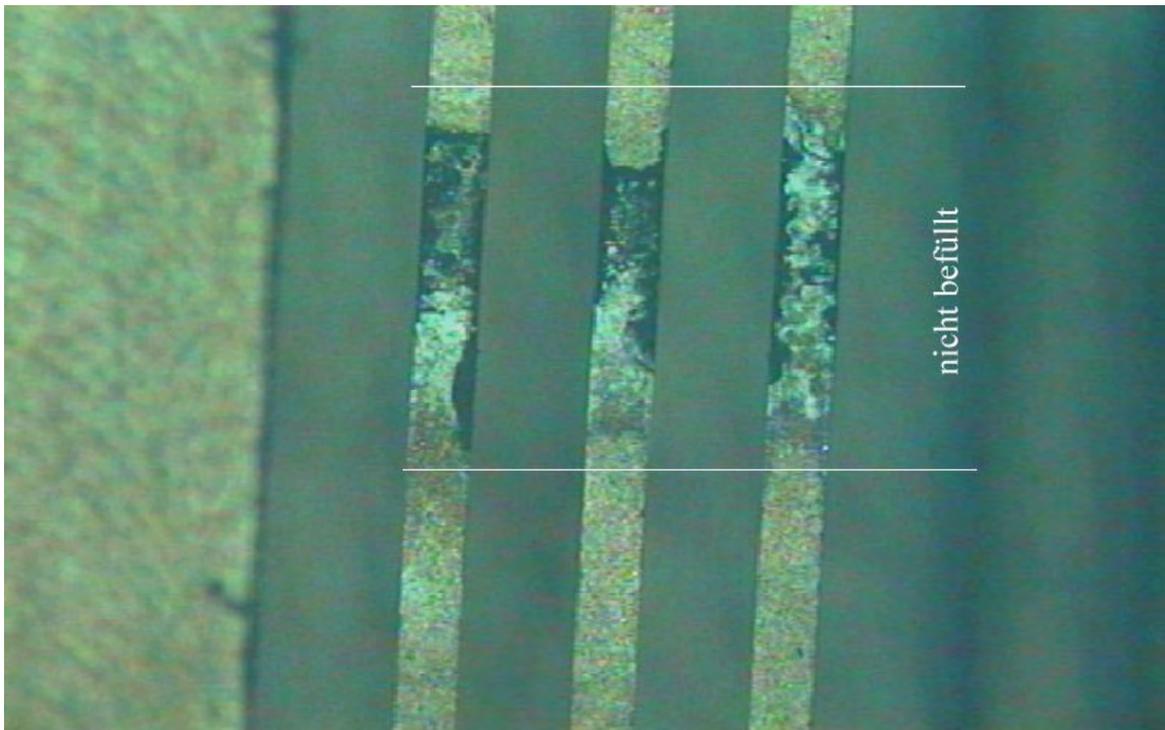


Abbildung 4-11: Werkzeugtemperatur 150 °C, Einspritztemperatur 170 °C, Catamold F [ECK99]

Der Vergleich der Abbildung 4-8 mit der Abbildung 4-9 zeigt, dass die Erhöhung der Werkzeugtemperatur um 10 °C von 140 °C auf 150 °C bei gleicher Einspritztemperatur (180 °C) keine ersichtliche Verbesserung der Befüllung der Mikrostrukturen bewirkt. Die Mikrostegestrukturen werden auch bei Werkzeugtemperaturen von 140 °C, d. h. unter der „no flow-Temperatur“ von 149 °C, befüllt.

In der Abbildung 4-10 und Abbildung 4-11 ist zu erkennen, dass hier aufgrund der geringen Einspritztemperatur von 170 °C keine vollständige Befüllung der Mikrostegestrukturen erreicht wurde. Mit der höheren Werkzeugtemperatur von 150 °C konnte zwar die Befüllung der Mikrostrukturen verbessert werden, jedoch ebenfalls keine vollständige Formfüllung erreicht werden.

Ein Vergleich der Abbildungen von Mikrostrukturen, die bei den gleichen Werkzeugtemperaturen spritzgegossen wurden, (Abbildung 4-8 mit Abbildung 4-10 und Abbildung 4-9 mit Abbildung 4-11) zeigt, dass die vollständige Befüllung der Mikrostrukturen stark von der Einspritztemperatur abhängt. Bei einer höheren Einspritztemperatur von 170 °C auf 180 °C ist eine deutlich bessere Befüllung zu erreichen.

Versuche mit einer noch höheren Werkzeugtemperatur von 160 °C waren nicht möglich, da die Formmasse aufgrund der niedrigeren Viskosität in die Werkzeuggrenzebene hinein gedrückt wurde.

Mit Catamold F wurde noch eine Füllbildanalyse durch „Embryo-Spritzen“ durchgeführt.

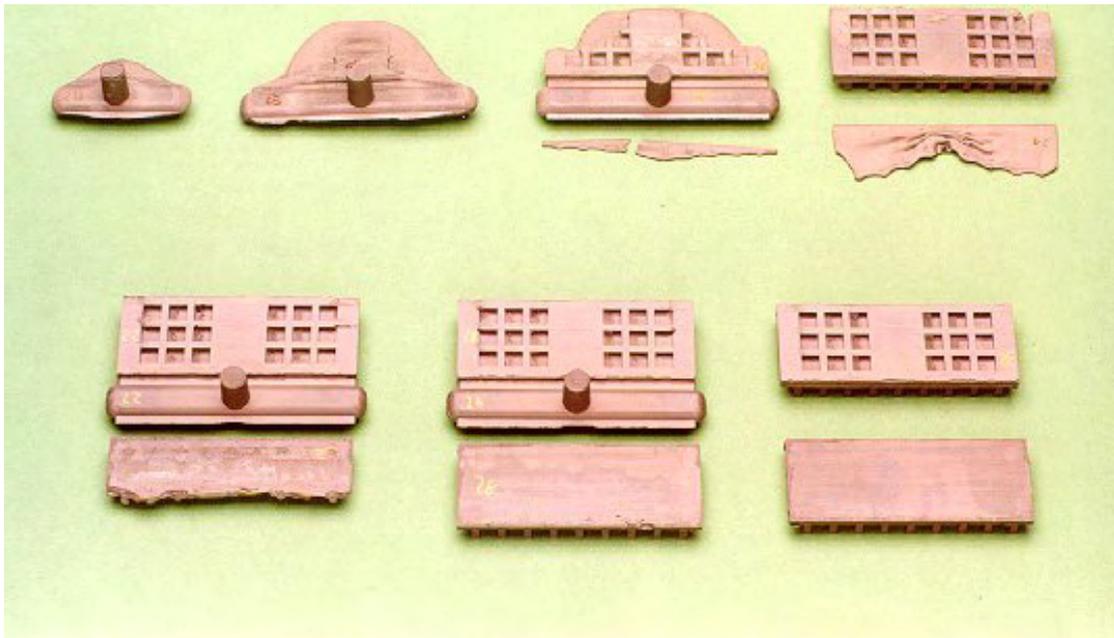


Abbildung 4-12: Unterschiedliche Füllphasen beim Spritzgießen von Catamold F in den Testformeinsatz FE 2 [ECK99]

In Abbildung 4-12 ist zu erkennen, dass zuerst der Substratbereich der mikrostrukturierten Werkzeugkavität und teilweise auch die angussnahen Mikrostrukturen befüllt werden. Die Werkzeugkavität hat mit 3 mm den größten Anschnitt im Vergleich zu der gegenüberliegenden unstrukturierten Kavität. Danach wird die unstrukturierte Substratplatte sowie die restlichen mikrostrukturierten Bereiche vollständig befüllt.

4.8. Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Spritzgießversuchen

Die Simulationsberechnungen und Spritzgießexperimente zeigen beide, dass das Parameterfenster für vollständiges und fehlerfreies Befüllen der Formeinsätze sehr eng ist. In Tabelle 4-9 sind die entsprechenden Simulationsberechnungen und die dazugehörigen Spritzgießdaten gegenübergestellt, mit denen jeweils der mikrostrukturierte Testformeinsetzung befüllt werden konnte. Zusätzlich wurden in der Tabelle die Simulationsberechnungen und Spritzgießdaten mit einem in der Mikrospritzgießtechnologie als Standardmaterial geltenden Werkstoff PMMA (Polymethylmetacrylat) dargestellt.

Die Daten in Tabelle 4-9 zeigen, dass die Abweichungen der Simulationen von den experimentellen Spritzgießversuchen bei allen drei Materialien sehr hoch sind. Bei den Experimenten mit Feedstocks wird ein Einspritzdruck für ein vollständiges Befüllen der Mikrostrukturen benötigt, der in der gleichen Größenordnung ist, wie bei ungefüllten Materialien, z. B. PMMA. Die Werte für das in der Mikrotechnik als Standardmaterial geltende PMMA liegen zwischen denen der beiden Feedstocks. Ein Vergleich der Ergebnisse mit Erkenntnissen aus der Literatur zeigt, dass die ermittelten Abweichungen zwischen den Experimenten und der Simulationsberechnung keine Seltenheit darstellen [ZAW93].

Die Unterschiede zwischen den bei den Simulationsberechnungen und den Spritzgießversuchen ermittelten Einspritzdrücke haben mehrere Ursachen: Zum einen sind die zur Berechnung verwendeten Materialdaten mit zahlreichen Fehlern behaftet. Die thermischen Daten der Feedstocks sind alle temperaturabhängig und müssten somit zur genaueren Berechnung nicht als Konstanten, sondern als Funktion der Temperatur eingegeben werden. Einen weiteren Einfluss auf das thermische Verhalten der Feedstocks hat das nicht exakt zu beschreibende Verhalten der Kristallisation der Bindermaterialien. Die Kristallisationsgeschwindigkeit und der Kristallisationsgrad sind abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit, diese wird beim Mikrospritzgießen durch den Variothermzyklus bestimmt. Oftmals weichen die Materialdaten sogar von Charge zu Charge ab. Bei pulvergefüllten Materialien ist der Unterschied der Chargen noch größer, da der Füllgrad eine sehr große Rolle z. B. auf die Wärmeleitfähigkeit, speziell Wärmekapazität, Schmelzdichte etc., spielt.

Tabelle 4-9: Vergleich zwischen Simulationsberechnungen und Spritzgießversuchen [ECK99]

Material	Einstellungen	Simulationsberechnung Einspritzdruck [bar]	Spritzgießen Einspritzdruck [bar]	Abweichung [%]
Catamold F	T _{Einspritztemp.} 180 °C T _{Werkzeugtemp.} 150°C t _{Einspritzzeit} 3 sec	241,1	610	153
Catamold AO-F	T _{Einspritztemp.} 180 °C T _{Werkzeugtemp.} 150°C t _{Einspritzzeit} 3 sec	338,3	635	88
PMMA (Polymethyl- metacrylat)	T _{Einspritztemp.} 230 °C T _{Werkzeugtemp.} 155°C t _{Einspritzzeit} 2 sec	265,4	580	126

Eines der wichtigsten Ergebnisse bei den Simulationsberechnungen ist, dass die Formmasse bei einer Unterschreitung der „no flow-Temperatur“ die Formeinsätze nicht mehr komplett befüllt. Dies ist hingegen in den Spritzgießversuchen nicht der Fall. In den Spritzgießversuchen hat sich gezeigt, dass bei höherem Einspritzdruck die Strukturen trotzdem noch befüllt werden. Die in den Simulationsberechnungen verwendete „no flow-Temperatur“/Fließgrenztemperatur ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit. Durch das schnellere Abkühlen der Formmasse beim Einspritzen liegt die „no flow-Temperatur“ niedriger als die in der DSC-Analyse ermittelten Werte. Bei höheren Einspritzdrücken und kürzeren Einspritzzeiten besteht jedoch die Gefahr der Deformation von Mikrostrukturen im Formeinsatz, durch die daraus resultierenden hohen Kräfte, die dann auf die Strukturwände einwirken, so daß die dünnwandigen deformiert werden könnten.

Bei einem qualitativen Vergleich des Füllverhaltens der Feedstocks zwischen den Simulationsberechnungen und den verschiedenen Füllbildern der Spritzgießexperimente, ist eine Übereinstimmung der beiden Ergebnisse durchaus vorhanden. So wird bei beiden Ergebnissen zuerst der strukturierte Formeinsatz und danach die unstrukturierte Kavität befüllt.

Weiter zeigte sich bei der Füllbildanalyse in der Simulationsberechnung, dass der Füllvorgang des unstrukturierten Formeinsatzes mit 0,5 mm Anschnittdicke noch vor dem Befüllen der eigentlichen Mikrostrukturen mit 0,23 mm Strukturbreite abgeschlossen ist. Der Grund hierfür ist der zur Befüllung der Mikrostrukturen vergleichsweise hohe Druckbedarf. Beim Spritzgießexperiment bedeutet dies, dass die Simulationsberechnungen von komplizierten Formteilen, wie dies bei Mikrostrukturen bzw. Mikrokomponenten der Fall ist, größere Ungenauigkeiten aufweisen, als die beispielsweise recht einfachen Formteilgeometrien der unstrukturierten Formeinsatzkavität [WOL94].

Die Differenz des Druckbedarfs für eine vollständige Befüllung zwischen Simulationsberechnungen und experimentellen Spritzgussversuchen ist bei dem unstrukturierten Formteil um einiges geringer, als bei dem mikrostrukturierten Formteil.

Das Simulationsprogramm „MOLDFLOW“ berechnet den Füllvorgang aufgrund der gemessenen und eingegebenen Viskositätsdaten. Die Füllphase ist jedoch vor allem bei pulvergefüllten Materialien noch von vielen Faktoren abhängig. So darf der Feedstock sich beim Plastifizierprozess in der Schnecke, vor und während des Einspritzvorganges in den Werkzeugkavitäten nicht entmischen, d.h. Pulver und Binder dürfen sich nicht separieren. Das Simulationsprogramm „MOLDFLOW“ legt den Berechnungen immer ein homogenes Material zugrunde.

Unberücksichtigt bleibt auch der beim Mikro-Pulverspritzgießen sehr wichtige Punkt der Wandrauheit der Formeinsätze. Dieser fließt grundsätzlich nicht in die Simulationsberechnungen mit ein. Es ist ein Nachteil des Simulationsprogramms, dass dieser Punkt, der im makroskopischen Spritzgießen keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt, beim Mikro-Pulverspritzgießen aber sehr wichtig ist, unberücksichtigt bleibt.

Für das Mikro-Pulverspritzgießen müssen daher bessere Simulationstools entwickelt werden.

5. Ergebnisse

5.1. Pulver

Für die Pulvermetallurgie im allgemeinen ist die richtige Pulverauswahl eine der wichtigsten Kriterien, um am Ende ein qualitativ hochwertiges Bauteil zu erhalten. Beim Pulverspritzgießen spielt die richtige Pulverauswahl eine noch entscheidendere Rolle für die Bauteilqualität. Denn bei dieser Technologie müssen die Pulver mit dem Bindermaterial homogen gemischt bzw. beschichtet werden. Die Beschichtung der Pulver bedarf einer entsprechend guten Haftung des Binders auf den Pulveroberflächen, ohne dass das Pulvermaterial an der Oberfläche chemisch verändert wird (z. B. durch Oxidation oder dass sich Kohlenstoff im Korn löst). Bei der Formgebung darf sich das Pulver trotz sehr hoher Scherkräfte nicht vom Bindermaterial separieren, d.h. der Feedstock darf sich nicht entmischen.

Beim Sinterprozess wird durch geeignete Wahl der Sinterparameter (Aufheizrate, Temperaturen, Atmosphäre etc.) das Bestreben der Pulver nach einer möglichst geringen freien Oberfläche ausgenutzt, um eine Verdichtung des Pulververbundes auf nahezu 100 % der theoretisch möglichen Dichte zu erzielen.

Natürlich spielt beim Sintern auch die Pulverpartikelgrößenverteilung eine entscheidende Rolle, da sie einen Einfluss auf die Grün- bzw. die vorhergehende Braundichte hat.

Aus diesen Gründen wurde die Korngrößenverteilung der verwendeten Materialien bestimmt (Abbildung 5-1). In Abbildung 5-2 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Carbonyleisen-Pulvers vom Catamold F Feedstock dargestellt. Die Daten der ermittelten mittleren Pulverpartikelgröße sowie der Pulverpartikelgrößenverteilung der beiden Materialien sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Tabelle 5-1 enthält auch die zugehörigen Messungen der spezifischen Oberfläche.

Bei dem metallischen Material Catamold F liegt die mittlere Korngröße an der unteren Grenze des vom Hersteller mitgeteilten Wertes (ca. 1,8 μm gemessen; Hersteller 4-8 μm) [BAS97].

Die Pulverpartikelgrößenverteilung des Aluminiumoxid-Pulvers ist in Abbildung 5-3 dargestellt. Der Wert für die mittlere Pulverpartikelgrößenverteilung liegt bei 0,45 μm und damit in dem vom Hersteller angegebenen Intervall 0,4-0,6 μm [BAS97]. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme ist in Abbildung 5-4 dargestellt. Die Laserbeugungsmethode ist ein Standardverfahren, mit dem mittleren Pulverpartikelgrößen ermittelt werden. Die Werte, die mit dieser Methode ermittelt wurden sind ebenfalls in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Zusätzlich wurde noch die Oberfläche der Pulver bestimmt, da sie einen entscheidenden Einfluss auf das Sinterverhalten bzw. die Sinteraktivität der Pulver hat. Auch diese Werte sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

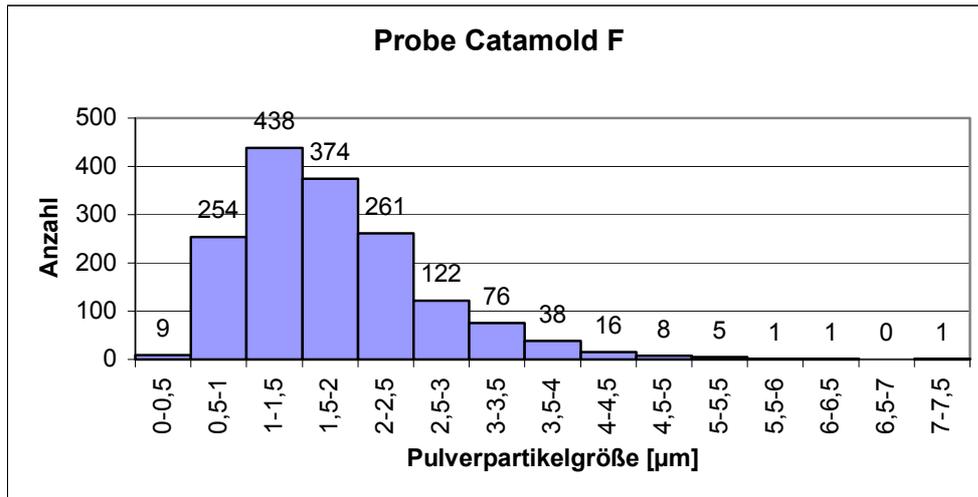


Abbildung 5-1: Pulverpartikelgrößenverteilung von Catamold F ermittelt mit REM-Bildern

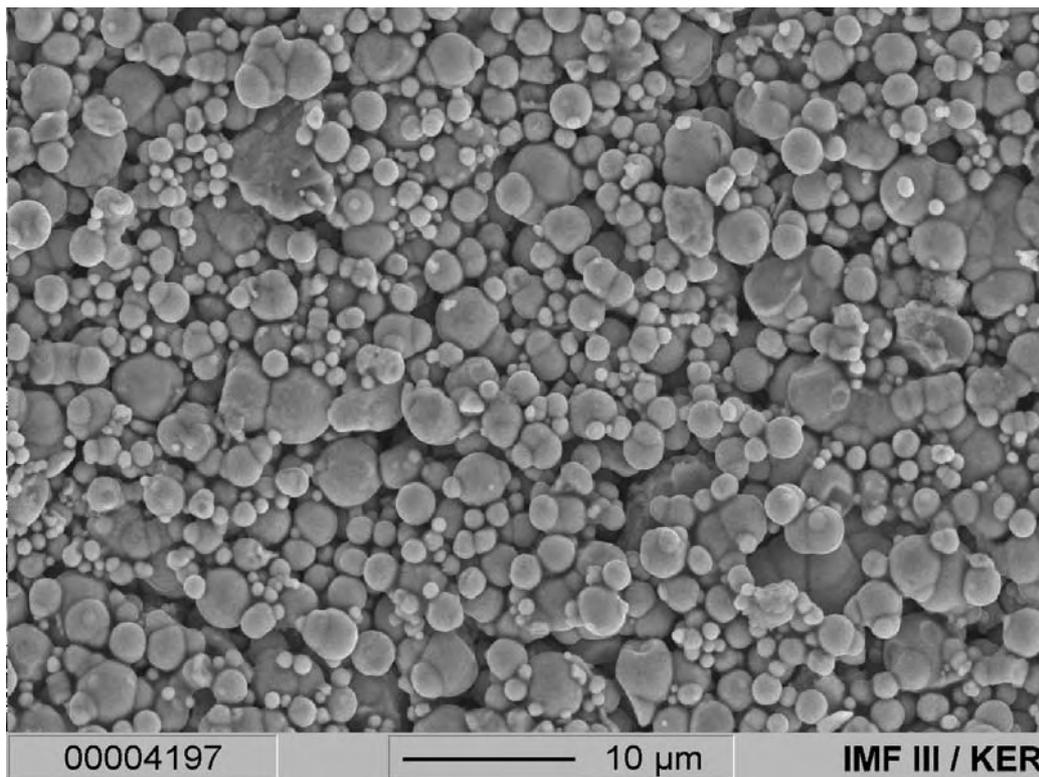


Abbildung 5-2: REM-Aufnahme des Carbonyleisen-Pulvers vom Feedstock Catamold F

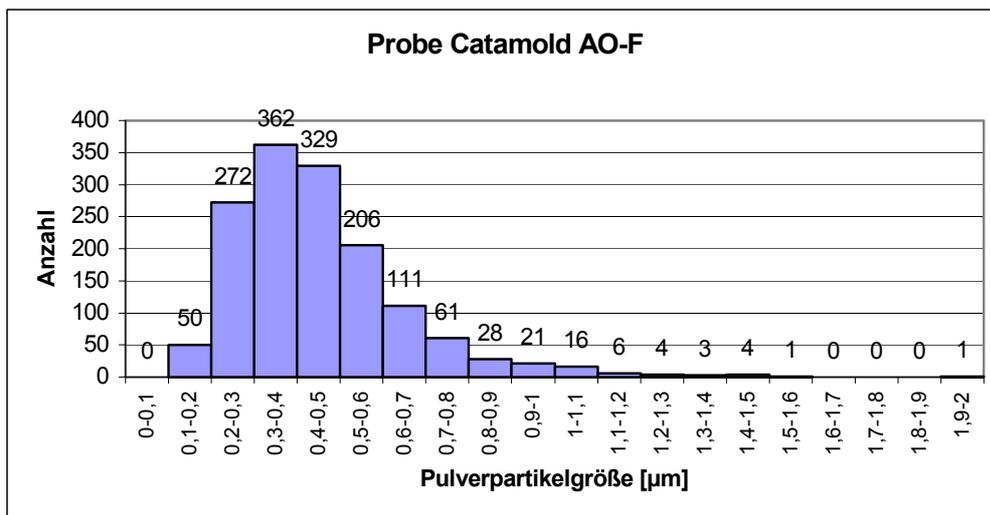


Abbildung 5-3: Pulverpartikelgrößenverteilung von Catamold AO-F ermittelt mit REM-Bildern

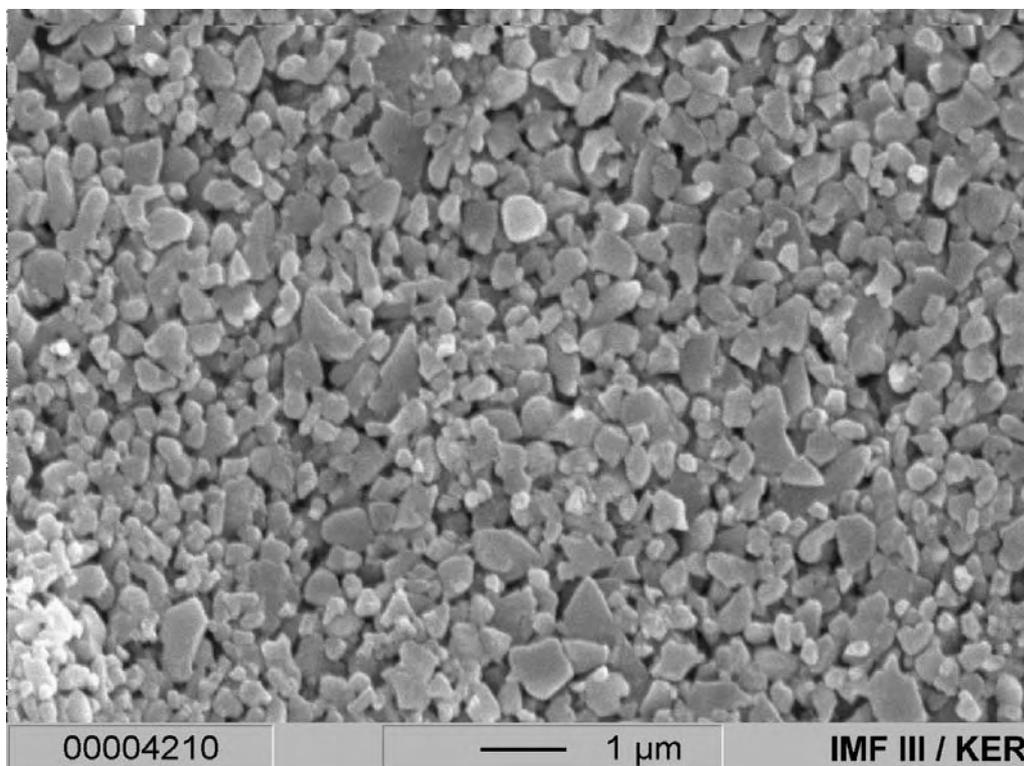


Abbildung 5-4: REM-Aufnahme des Aluminiumoxid Pulvers vom Feedstock Catamold AO-F

Tabelle 5-1: Vergleich der mittleren Pulverpartikelgrößen

Feedstock	mittlere Pulverpartikelgröße mit Standardabweichung (REM-Bilder) [µm]	mittlere Pulverpartikelgröße (Laserbeugung) [µm]	Angabe des Herstellers [µm]	Oberfläche (BET) [m ² /g]
Catamold F	1,78 ±0,85	n. b.	4-8	n. b.
Catamold AO-F	0,45 ±0,20	0,69	0,4-0,6	4,05

Im Anhang Kapitel 10 sind weitere Daten (z. B. mittlere Korngrößen) der für andere Anwendungen einsetzbaren Materialien aufgelistet.

In Tabelle 5-1 und Tabelle 10-6 ist zu erkennen, dass es eine Abhängigkeit der mittleren Pulverpartikelgröße vom jeweiligen Messverfahren gibt. Diese weisen große Unterschiede auf. Wird die REM-Aufnahme für das „wahre“ Aussehen der Pulver hinzugezogen, so ist zu erkennen, dass die statistische Auswertung mit Hilfe der Datenerfassung die genauere Methode ist. Sie unterschätzt die Pulverpartikelgröße jedoch um einige Prozent, da Abbildungsfehler der dreidimensionalen Pulver auf ein zweidimensionales Bild nicht vermieden werden können.

Die Laserbeugungsmethode versagte bei den metallischen Materialien, da noch Reste des Binders im Braunling enthalten waren. Diese ließen die Pulverpartikel sehr stark aneinander haften. Die Haftung der Partikel war so stark, dass sie nicht einmal durch Einwirkung von Ultraschallwellen oder einem Lösungsmittel gebrochen werden konnten. Die Haftung der Partikel aneinander hat ebenfalls Auswirkungen auf die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, d.h. der gemessene Wert ist kleiner als der zu erwartende Wert.

Für die keramischen Materialien stimmen die Ergebnisse der eingesetzten Methoden fast überein. Bei diesen Feedstocks wurde der Binder fast vollkommen entfernt. Die Messungen der mittleren Pulverpartikelgrößen können folglich miteinander verglichen werden.

Die mittlere Pulverpartikelgröße der REM-Aufnahmen an Keramiken liegen in dem Intervall, das der Hersteller des Feedstocks vorgibt. Der Wert, der mit Hilfe der Lasermethode ermittelt wurde, liegt um ca. $0,1 \mu\text{m}$ über der Angabe des Herstellers.

Alle verwendeten metallischen oder keramischen Pulver haben nach der Abbildung 5-1 und Abbildung 5-3 eine monomodale Pulvergrößenverteilung.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann erwartet werden, dass mit den keramischen Materialien wegen der kleineren Pulverpartikelgröße die besten Abformergebnisse zu erzielen sind, d. h. die höchste Abformtreue.

5.2. Binder

Nachdem in Kapitel 5.1. Überlegungen und Ergebnisse zu geeigneten Pulvern für das Mikro-Pulverspritzgießen gemacht wurden, sollen im nachfolgenden Kapitel die Bindermaterialien näher betrachtet werden. In Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6 sind REM-Aufnahmen des metallischen und keramischen Feedstocks dargestellt.

Die Bindermaterialien im Feedstock sind die Bestandteile, die für die Formgebung beim Mikro-Pulverspritzgießen verantwortlich sind. Ebenso wie beim makroskopischen Pulverspritzgießen ist beim mikroskopischen Pulverspritzgießen die Homogenität des Feedstocks von großer Wichtigkeit, und für den erfolgreichen Einsatz des Verfahrens entscheidend. Schon zu Beginn des Pulverspritzgießprozesses muss daher auf die Homogenität der Feedstocks geachtet werden, denn beim Aufschmelzen des Binders in der Schnecke können Inhomogenitäten des Feedstocks nur noch bedingt beseitigt werden. Wird z. B. der Feedstock in der Spritzeinheit der Maschine oder innerhalb des Werkzeuges entmischt (d.h. Anreicherung einer Komponente), so ist das Bauteil fehlerhaft und unbrauchbar. Beim Pulverspritzgießen von Mikrokomponenten kann es oftmals sein, dass man an ein bestimmtes Werkzeugdesign ge-

bunden ist. Dieses weist durchaus, wie es bei dem in dieser Arbeit verwendeten Standard LIGA-Werkzeug der Fall ist, viele Kanten und Ecken auf. Beim Mikro-Pulverspritzgießen lässt es sich auch nicht vermeiden, dass Verengungen im Werkzeug oder im Formeinsatz enthalten sind, die dann wie Düsen wirken und hohe Scherkräfte erzeugen (vgl. Kapitel 4). Diese separieren dann Pulver und Binder voneinander, die sogenannte Freistrahlbildung, bei der die Formmasse nicht mehr Kontakt mit allen umgebenden Werkzeugflächen hat, kann ebenfalls zu Entmischungen führen.

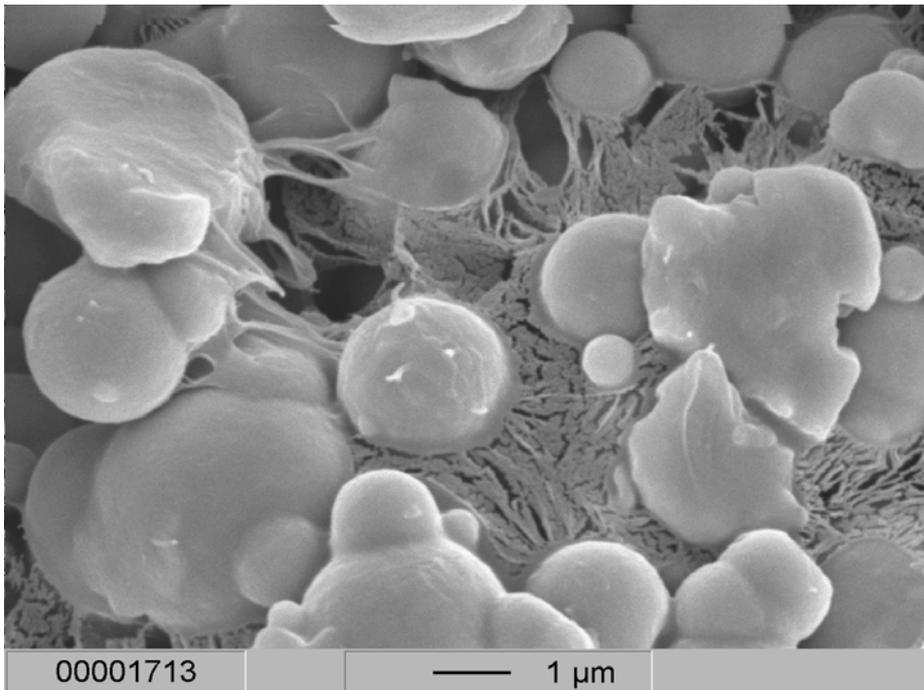


Abbildung 5-5: REM-Aufnahme des Feedstocks Catamold F vor dem Spritzgießen

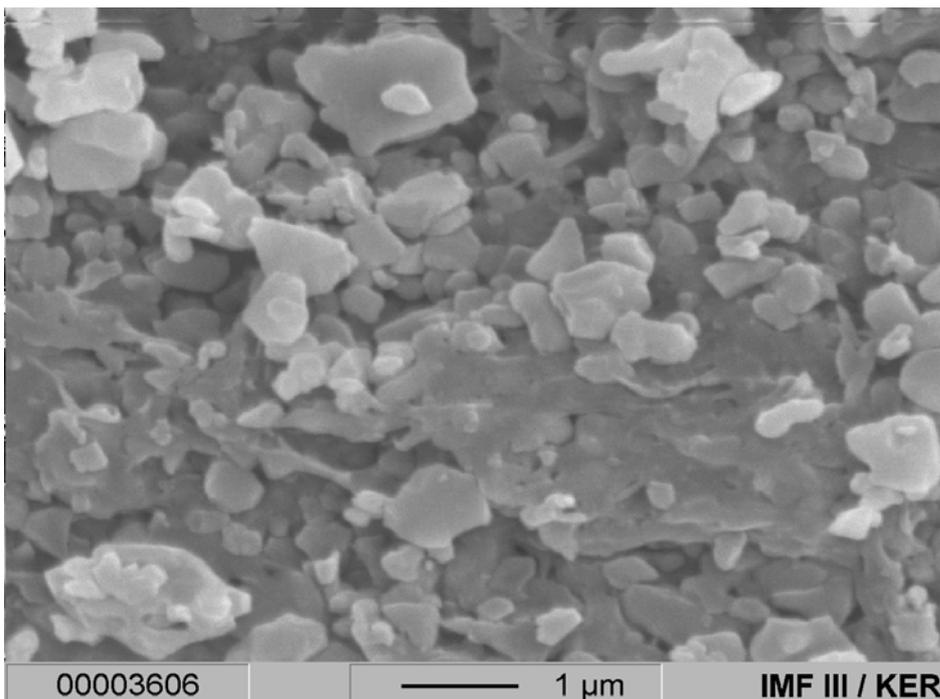


Abbildung 5-6: REM-Aufnahme des Feedstocks Catamold AO-F vor dem Spritzgießen

5.2.1. Rheologische Ergebnisse

Die rheologischen Daten wurden, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, bestimmt. In den nachfolgenden Abbildungen 5-7 und 5-8 sind die einzelnen Messkurven der Viskositäten aufgeführt.

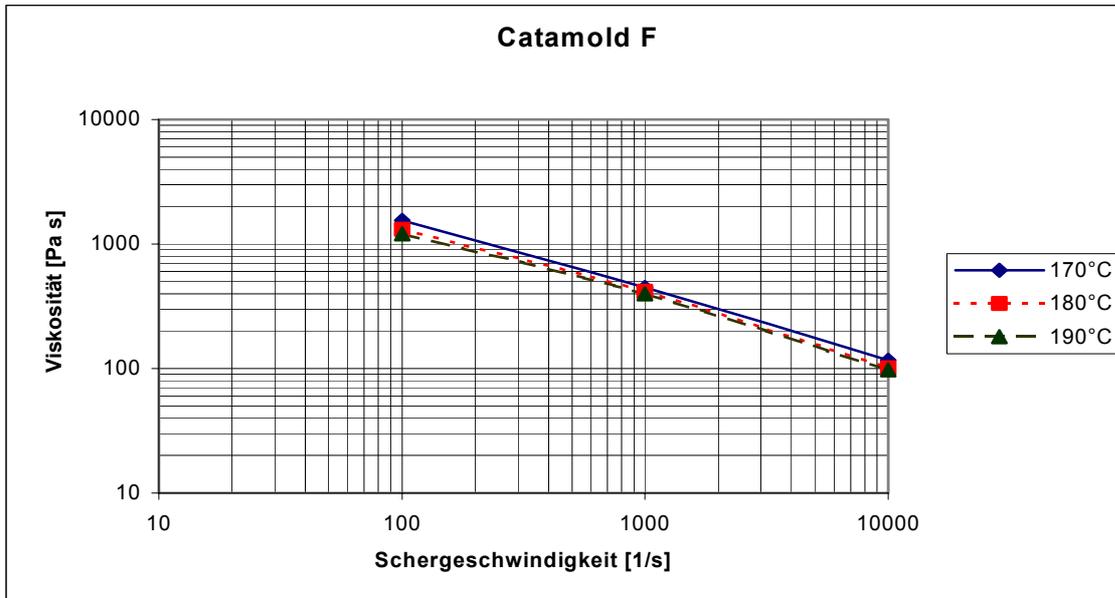


Abbildung 5-7: Viskositätskurven von Catamold F bei drei unterschiedlichen Temperaturen (170 °C/180 °C/190 °C)

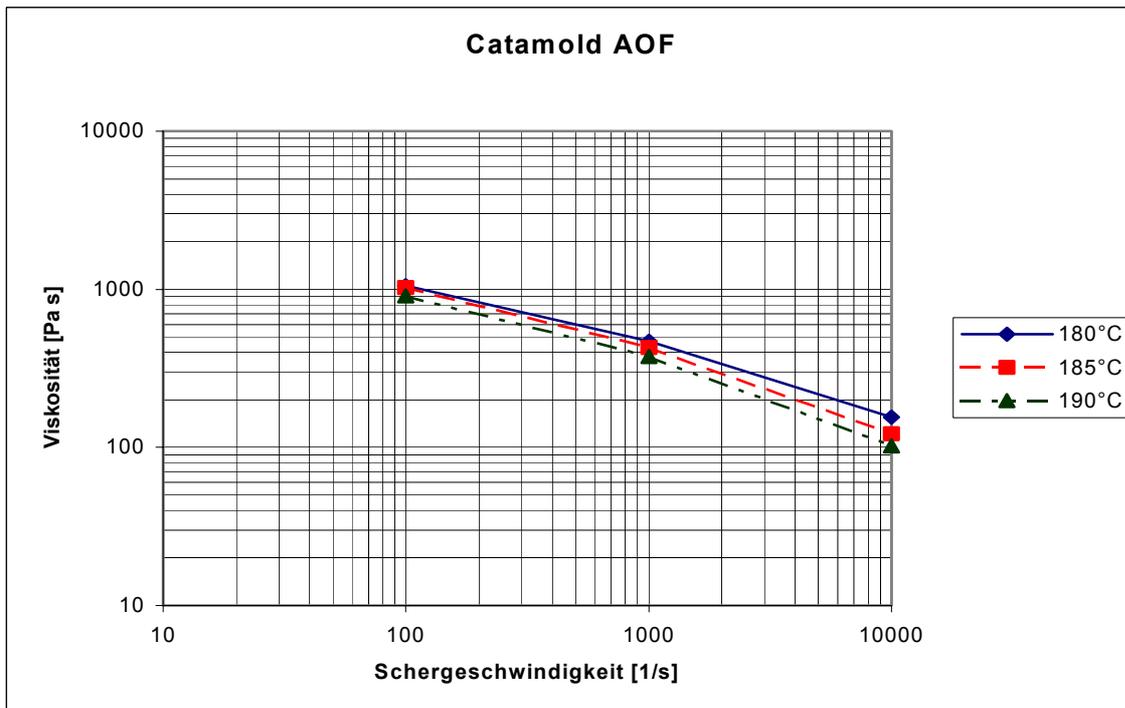


Abbildung 5-8: Viskositätskurven von Catamold AO-F bei drei unterschiedlichen Temperaturen (180 °C/185 °C/190 °C)

Beide Materialien weisen bei niedrigen Schergeschwindigkeiten ungefähr die gleiche Viskosität auf. Bei höheren Schergeschwindigkeiten nehmen die Viskositäten erfahrungsgemäß ab. Da beim Mikro-Spritzgießen der Feedstock durch die sehr kleinen Abmessungen stark geschert wird, wirken sich die unterschiedlichen Viskositäten auf den benötigten Einspritzdruck aus. Um einen ungefähren Vergleich zu schon etablierten Mikro-Spritzgießmaterialien zu haben, ist in Abbildung 5-9, zusätzlich zu den beiden Feedstocks, noch die Viskosität von PMMA (Polymethylmetacrylat) eingezeichnet. Im Diagramm ist zu erkennen, dass mit zunehmender Schergeschwindigkeit die Viskositätsunterschiede zwischen den Spritzgießmaterialien immer größer werden. Das „Standardmaterial“ PMMA hat die niedrigste Viskosität, Catamold AO-F die höchste. Dies von Catamold AO-F könnte am geringen Volumenanteil des Binders am Feedstock liegen (ca. 41,7 Vol%). Catamold F hat hingegen einen Volumenanteil von ca. 44,8 Vol% an Binder im Feedstock. Es lassen sich keinerlei Aussagen treffen, ob die Pulvergröße einen Einfluss auf die Viskosität hat, da die Partikelgröße von Carbonyleisenpulver (vgl. Catamold F, Tabelle 3-1 und Catamold FS, Tabelle 10-1) eine nahe beieinander liegende mittlere Korngröße haben.

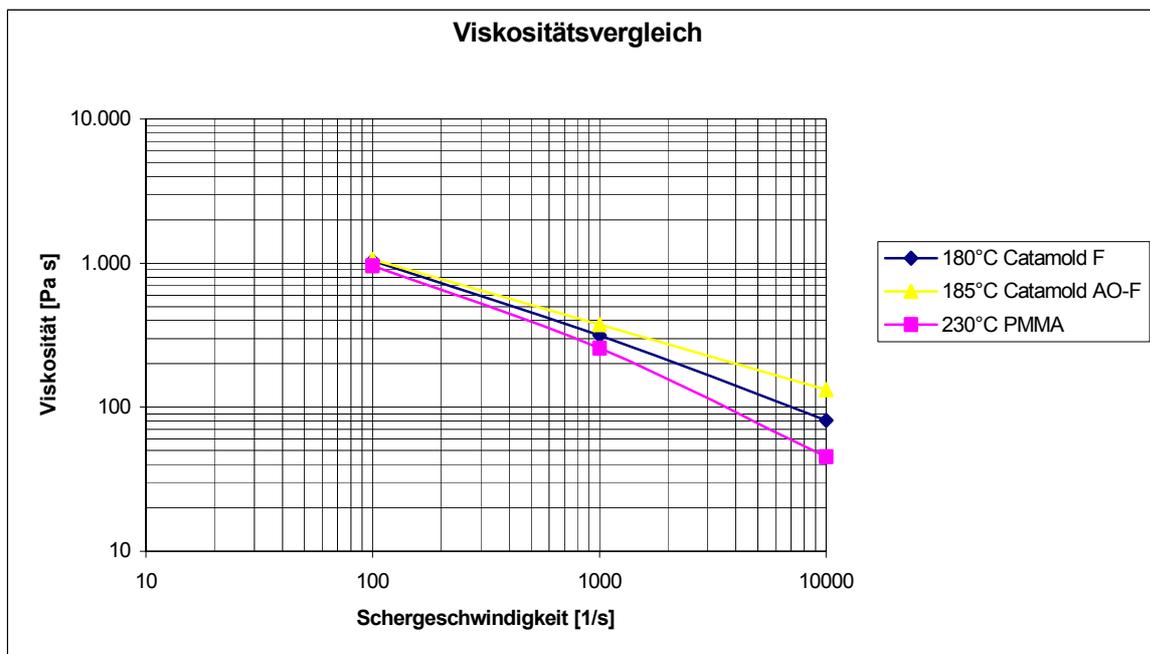


Abbildung 5-9: Viskositätsvergleich von Catamold F, Catamold AO-F und Lucryl G77 (PMMA) bei den drei Einspritztemperaturen (180 °C/185 °C/230 °C)

5.2.2. Festigkeiten der Binder beim Mikro-Pulverspritzgießen

Der Binder bzw. Feedstock muss beim Mikro-Pulverspritzgießen zur Entformung von Mikrokomponenten eine hohe mechanische Festigkeit besitzen. Wie in Kapitel 3.1 versuchen eine Auswahl derzeit zur Verfügung stehender Bindersysteme für die Eignung der Mikro-Pulverspritzgießtechnik getroffen. Ein wichtiges Kriterium dabei ist die Zugfestigkeit des Feedstocks bei der Entformung aus der Werkzeugkavität. Aus diesem Grund wurde die Zugfestigkeit der Feedstocks untersucht.

Ein Feedstock kann vereinfacht als ein Zwei-Komponentensystem definiert werden. Die Pulverpartikel als eine Komponente werden vereinfacht als sphärische Kugeln betrachtet.

Das Bindersystem besteht normalerweise aus bis zu sieben bzw. mehr einzelnen organischen Komponenten. Zur Vereinfachung kann das Bindersystem aber auf das Basispolymer Polyacetal reduziert werden. Polyacetal ist die Hauptbinderkomponente des Catamold-Systems. Die sonstigen Binderkomponenten wie z. B. Haftvermittler sollen wegen ihrer geringen Mengenanteile in der folgenden Überlegung unberücksichtigt bleiben.

Im definierten Zwei-Komponentensystem sind die Pulverpartikel in die Bindermatrix aus Polyacetal eingebettet, d. h. jedes Pulverpartikel ist vollständig von Binder umgeben.

Für die Festigkeitsüberlegungen wird das Modell der „Kurz-Faserverstärkung“ von Verbundwerkstoffen [COU90] verwendet. Die Pulverpartikel sind homogen im Binder verteilt. Wirkt eine Kraft F auf den Verbundwerkstoff ein, so entstehen an der Phasengrenzfläche zwischen Pulver und Binder Reibungskräfte. Es tritt also eine Schubspannung zwischen Pulver und Binder auf. Die Schubspannung τ_c ist dabei am Äquator der Pulver am größten. Die schematische Darstellung der wirkenden Kräfte und Spannungen des Modells sind im Anhang Kapitel 10 (Abbildung 10-2) aufgeführt. Eine ausführliche Ableitung des Modells und die berechneten Spannungen sind im Anhang Kapitel 10 beschrieben. Es ergibt sich nachfolgende Gleichung:

$$\sigma_m = f_B * \sigma_B^M + f_P * \frac{\sigma_y^M * l}{d} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

σ_m = Festigkeit des Feedstocks

σ_B^M = Zugfestigkeit des Binders

σ_y^M = Streckgrenze des Binders

f_B = Volumenanteil des Binders

f_P = Volumenanteil des Pulvers

l = Länge, auf der die Schubspannung wirksam ist (effektive Länge)

d = Durchmesser eines Pulverkornes

Die effektive Länge l , auf der die Schubspannung wirksam ist, ist bei kugeligen Pulvern infinitesimal klein. Somit strebt der gesamte Term für die Festigkeit der Pulver gegen null. Dies bedeutet, dass die Festigkeit des Feedstocks ausschließlich von der Festigkeit des Binders und dessen Volumenanteil (meist ca. 50 %) am Feedstock bestimmt wird.

Damit ergibt sich für die Festigkeit der Feedstocks:

$$\sigma_m = f_B * \sigma_B^M \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Die Festigkeit der Feedstocks kann somit abgeschätzt werden. Dafür wurden die Masseanteile für die Binder und Pulver aus den Entbinderungs- bzw. aus den TG-Untersuchungen entnommen. Über die Dichte des Binders wurden die Volumenanteile errechnet. (vgl. Tabelle 5-2)

Aus der obigen Gleichung 5-2 wurden die Festigkeiten der Feedstocks berechnet zu:

Catamold F (Carbonylisen): ca. 30 MPa

Catamold AO-F (Aluminiumoxid): ca. 28 MPa

Diese Werte können nur ungefähre Richtwerte sein, da sich der Binder aus verschiedenen Polymeren zusammensetzt und ein Polymerblend darstellt. Die Polymere haben meistens viel geringere Festigkeiten als Polyacetal. Unberücksichtigt bleibt auch, daß vor allem keramische Pulver sehr selten als kugelige Pulver hergestellt werden können. Folglich kann der hier bestimmte Wert nur eine obere Grenze der Festigkeit sein.

Es gibt aber noch eine zweite Möglichkeit, die Festigkeit des Feedstocks abzuschätzen. Der Feedstock kann als Schaumwerkstoff betrachtet werden. Für Schaumwerkstoffe gilt die Druckfestigkeit nach Gibson and Ashby [GIB88]:

$$\sigma_f = \sigma_{ys} \left[0,3 \left(\phi \frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} + (1 - \phi) \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \right] \quad \text{Gleichung 5-3}$$

σ_f = Festigkeit des Schaumwerkstoffes, hier der des Feedstocks

σ_{ys} = Festigkeit der Matrix

ρ_f = Dichte des Schaums bzw. des Grünlings

ρ_s = Dichte des Feststoffmaterials (des Vollmaterials)

ϕ = Anteil des Feststoffs am Gesamtvolumen

Mit der Gleichung 5-3, Tabelle 5-2 und Tabelle 5-4 (Seite 94) können die Festigkeiten der Feedstocks abgeschätzt werden. Es ergeben sich folgende Werte:

Catamold F (Carbonylisen): 26,9-31,9 MPa

Catamold AO-F (Aluminiumoxid) 29,8-37,7 MPa

In der Formel bleibt ein Geometriefaktor unberücksichtigt. Hier gilt die Formel nur für kugelige Pulver. Berücksichtigt werden muss ebenfalls, dass der Zusammenhang nur für Druckfestigkeitsberechnungen gilt, in denen keine zweite Komponente (wie hier das Pulver als Porenersatz) enthalten ist. Die Formel enthält aus diesem Grund auch nur die Abhängigkeit von der Dichte des Materials. In Tabelle 5-2 sind die abgeschätzten und experimentell bestimmten Werte aufgelistet. Die Größenordnungen der abgeschätzten Werte können miteinander verglichen werden.

Tabelle 5-2: Werte für die Abschätzung der Binderfestigkeit

Feedstock	Volumenanteil des Binders (nur POM) [%]	Volumenanteil des Pulvers [%]	Festigkeit des Binders (Matrix) [DOM92] [MPa] = [N/mm ²]	berechneter Wert der Festigkeit des Feedstocks (Modell Verbundw.) [MPa] = [N/mm ²]	berechneter Wert der Festigkeit des Feedstocks (Modell Schäume) [MPa] = [N/mm ²]
Catamold F	ca. 44,8	ca. 55,2	65-70	29,3-31,5	26,9-31,9
Catamold AO-F	ca. 41,7	ca. 58,3	65-70	27,3-29,4	29,8-37,7

Tabelle 5-3: Vergleich der theoretischen Werte mit den experimentellen Werten

Feedstock	berechneter Wert der Festigkeit des Feedstocks (Modell Verbundw.) [MPa] = [N/mm ²]	berechneter Wert der Festigkeit des Feedstocks (Modell Schäume) [MPa] = [N/mm ²]	Zugversuch an Feedstock-Proben der Zugfestigkeit R _m [MPa] = [N/mm ²]	Drei-Punkt-Biegeversuch an Feedstock-Proben Biegefestigkeit [MPa] = [N/mm ²]
Catamold F	29,3-31,5	26,9-31,9	11,6	38,5
Catamold AO-F	27,3-29,4	29,8-37,7	8,0	19,7

In Tabelle 5-3 sind alle Werte der theoretischen Berechnungen und der experimentellen Versuche aufgelistet. Es ist deutlich anhand der Werte zu erkennen, dass der Binder entscheidenden Einfluss auf die mechanische Festigkeit der Feedstocks hat. Catamold F besitzt einen höheren Binderanteil, somit einen niedrigeren Pulveranteil, als Catamold AO-F. Dadurch ergibt sich für Catamold F ein deutlich höherer Wert in der mechanischen Festigkeit als für Catamold AO-F. Dies lässt sich auch durch die experimentellen Versuche, insbesondere im Drei-Punkt-Biegeversuch, bestätigen. Insgesamt ist aus den Werten in Tabelle 5-3 erkennbar, dass die theoretische Berechnung in derselben Größenordnung wie die experimentell ermittelten Daten liegt. Der größte Unterschied mit einem Faktor von ca. 3 ergibt sich zwischen den Werten, die im Zugversuch bestimmt wurden und den berechneten Daten aus den Modellen.

Bei Catamold AO-F differieren die berechneten und experimentellen Werte am geringsten.

Werden nun rasterelektronische Aufnahmen der Grünlinge betrachtet (Abbildung 5-10 bis Abbildung 5-13), so ist zu erkennen, dass alle Pulverpartikel in einer Binder matrix eingebettet sind.

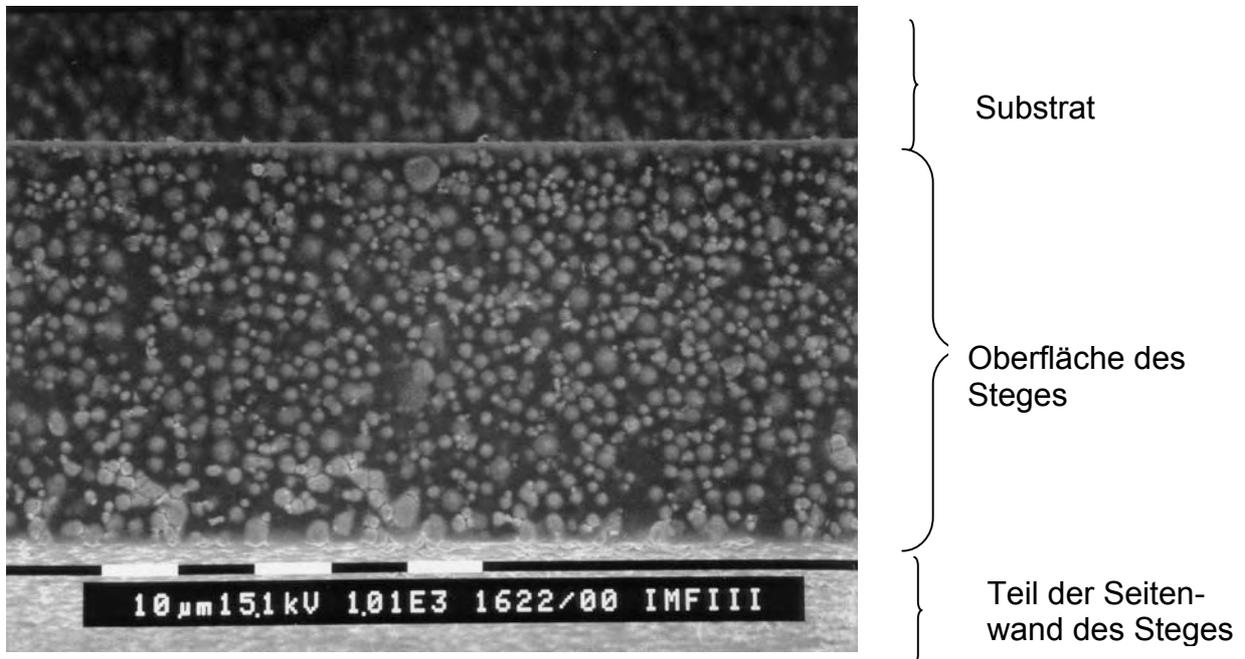


Abbildung 5-10: Stegstruktur eines Grünlings, die die Pulverpartikel in der Binder matrix zeigt (Catamold F)

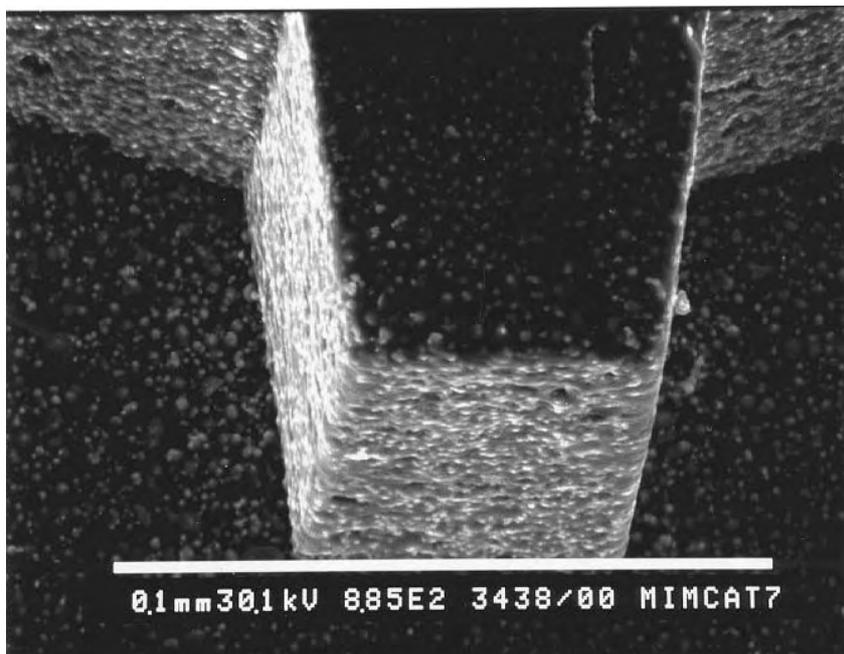


Abbildung 5-11: Zahn eines Zahnrades aus Feedstock Catamold F, das die in die Binder matrix eingebetteten Pulverpartikel sehr gut zeigt

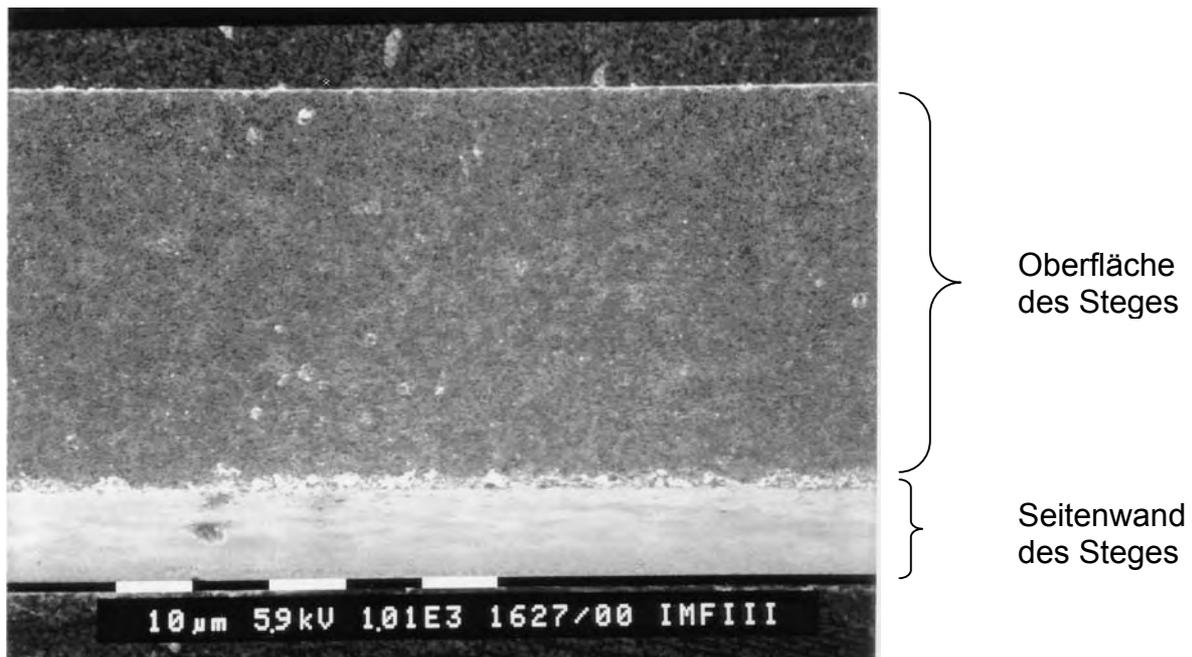


Abbildung 5-12: Stegstruktur eines Catamold AO-F Grünlings

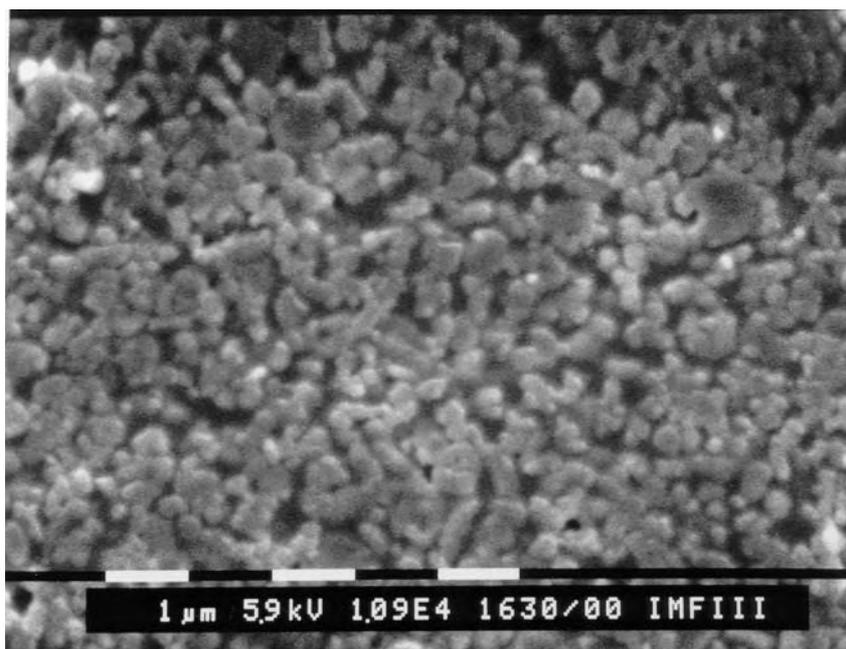


Abbildung 5-13: Stärkere Vergrößerung der Stegstruktur (Catamold AO-F)

Die vorhergehende Betrachtung bezog sich auf makroskopische Festigkeit der Feedstocks. Da die Miniaturisierung in immer kleineren Dimensionen und Strukturgrößen vordringt, ist es vorstellbar, dass die mittlere Partikelgröße gleich groß wie die Strukturgröße ist. In diesem Fall ist dann eine Festigkeit nahe null zu erwarten. Durch die geringe Festigkeit der Feedstocks kann es zum Abreißen der Mikrostruktur beim Entformen aus den Mikrokavitäten kommen. Für die Betrachtung der Mikrofestigkeit müssen an dieser Stellen nun zwei entscheidende Voraussetzungen geklärt werden:

1. Wie groß ist der Abstand bzw. die Fläche zwischen zwei Pulverpartikeln?
2. Welche Faktoren beeinflussen die Mikrofestigkeit?

Die gesamte Herleitung befindet sich im Anhang Kapitel 10. Für die mittlere Länge \bar{l} zwischen zwei Pulverpartikeln ergibt sich folgende Formel:

$$\bar{l} = \sqrt[3]{V_{\text{Pulverkorn}} \left(\frac{1}{f_{\text{Pulver}}} - 1 \right)} \quad \text{Gleichung 5-4}$$

\bar{l} = mittlere Länge zwischen zwei Partikeln

f_{Pulver} = Volumenanteil Pulver

$V_{\text{Pulverkorn}}$ = Volumen eines Pulverkornes

Wie aus der Gleichung 5-4 ersichtlich, ist die mittlere Länge \bar{l} zwischen den Pulverpartikeln nur von zwei Größen abhängig: Erstens vom Volumenanteil des Pulvers f_{Pulver} am Feedstock, zweitens von der mittleren Partikelgröße, da diese im Kugelvolumen V_{Kugel} enthalten ist. Daraus können folgende Überlegungen für das Mikro-Pulverspritzgießen abgeleitet werden: Die mittlere Länge wird immer kleiner, je höher der Füllgrad an Pulver des Feedstocks ist. Dies bedeutet wiederum, dass die Festigkeit des Feedstocks abnimmt. Je kleiner der Partikeldurchmesser ist, desto kleiner wird auch die mittlere Länge. Aufgrund dieser Überlegung kann geschlossen werden, dass der „beste“ Feedstock einen möglichst geringen Pulveranteil besitzt und die Partikel einen großen Durchmesser haben. Für das Spritzgießen von Mikrokomponenten wird aber ein Feedstock mit einem möglichst hohen Pulveranteil und kleinen Partikelgrößendurchmessern benötigt. Es muss deshalb beim Mikro-Pulverspritzgießen ein Kompromiss aus den beiden gegeneinander konkurrierenden Prozessen gefunden werden.

Weiterhin kann die maximale Kraft, die zwischen den Pulverkörnern aufgebracht werden darf, um keinen „Binderbruch“ zwischen den Körnern zu initiieren, grob abgeschätzt werden.

Bei Catamold F ist auf der rasterelektronischen Aufnahme in Abbildung 5-2 zu sehen, dass die Pulverpartikel eine relativ kugelige Form besitzen. Es gilt also die Gleichung 5-4.

Werte für Abschätzung der mittleren Länge \bar{l} für Catamold F:

mittlere Korngröße: $\bar{d} = 4-8 \mu\text{m}$ (vgl. Tabelle 5-1)

der Volumenanteil f_{Pulver} des Pulvers beträgt nach Tabelle 5-2:

$$f_{\text{Pulver}} = 0,552,$$

daraus folgt für Catamold F (Carbonyleisen):

$$\bar{l} = 3-6 \mu\text{m}$$

Wird der Wert für die mittlere Länge \bar{l} für Catamold AO-F mit den Werten aus Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 berechnet, so ergibt sich Folgendes:

$$(\bar{d} = 0,5 \mu\text{m}; f_{\text{Pulver}} = 0,583)$$

$$\bar{l} = 0,4 \mu\text{m}$$

Nun kann berechnet werden, wie groß die Fläche \bar{A} zwischen zwei Pulverpartikeln im Feedstock ist. Über die Fläche kann dann die Kraft \bar{F} bestimmt werden, die zum Mikrobruch des Bindermaterials führt. In erster grober Näherung gilt:

$$\bar{A} = \bar{l}^2 \quad \text{Gleichung 5-5}$$

\bar{A} = mittlere Fläche zwischen zwei Pulverkörnern

Für die Mikrospannung zwischen den Pulverkörnern gilt:

$$\bar{\sigma} = \frac{\bar{F}}{\bar{A}} \Leftrightarrow \bar{F} = \bar{A} * \bar{\sigma} \quad \text{Gleichung 5-6}$$

\bar{F} = mittlere Kraft zwischen zwei Pulverkörnern

$\bar{\sigma}$ = mittlere Spannung zwischen zwei Pulverkörnern

Es ergeben sich folgende Werte für die Kraft bei maximaler Spannung für Polyacetal :

$$\text{Catamold F:} \quad 5,9 * 10^{-4} - 2,3 * 10^{-3} \text{ N}$$

$$\text{Catamold AO-F} \quad 1,0 * 10^{-5} \text{ N}$$

Aus Gleichung 5-6 ist ersichtlich, dass Feedstocks mit einer großen mittleren Pulvergröße eine große mittlere Fläche zwischen den Pulverkörnern besitzen; bei gleichem Füllgrad. Diese Feedstocks können dann natürlich größere Kräfte, als Feedstocks mit einer kleinen mittleren Pulvergröße übertragen. Dies zeigt sich auch im makroskopischen Verhalten (vgl. Tabelle 5-3). Je größer die mittlere Länge zwischen den Pulvern der durchgängigen „Bindermatrix“ im Feedstock ist, desto höher ist die Festigkeit des gesamten Systems (Feedstocks). Für die makroskopische Festigkeit des Feedstocks gilt dann in erster Näherung:

$$\sigma = \frac{\bar{F}}{\sum(\bar{l})^2} \quad \text{Gleichung 5-7}$$

Aus diesen Überlegungen folgt, dass \bar{F} die Kraft ist, die maximal aufgewendet werden kann, um ein Mikroteil aus einer Mikro-Werkzeugkavität zu entformen. Die kleinste Mikrostruktur sollte also nicht kleiner sein als die mittlere Länge im Binder zuzüglich der mittleren Partikelgröße, da sonst die maximale Festigkeit zur Entformung nicht mehr zur Verfügung steht. Zu dieser mittleren Länge muss allerdings noch die mittlere Pulvergröße hinzu addiert werden, da nach dem Entbindern die

Pulver, die für den Sinterprozess benötigt werden, vorhanden sein sollten. Wenn beim Spritzgießen mit ungefüllten Kunststoffen eine Struktur aus verschiedenen Gründen abgerissen ist, so kann sich der Kunststoff beim nächsten Zyklus mit dem in der Kavität steckenden Teil aufgrund der hohen Masse- und Werkzeugtemperatur (Werkzeugtemperatur größer als Glasübergangs- bzw. Kristallisationstemperatur T_g) wieder verschmelzen. Beim Abkühlen und Entformen kann der hängen gebliebene Teil herausgezogen werden. Dies ist bei gefüllten Kunststoffen, wie den Feedstocks in sehr kleinen Kavitäten, nicht der Fall. Wenn die Größe der Kavität kleiner ist als die mittlere Länge \bar{l} , dann sinkt die Festigkeit unter die mittlere Spannung $\bar{\sigma}$ ab. Es können auch keine Pulver in diese Mikrokavität hinein gedrückt werden. Dies bedeutet, dass ein Pulverkorn vor der Mikrokavität liegt. Nach Abbildung 10-2 im Anhang Kapitel 10 besteht dann keinerlei Haftung zwischen Pulver und Binder. Die Haftung der Binder auf der „Stirnseite“ bzw. ober- und unterhalb des Pulverdurchmessers (Äquators) parallel zur einwirkenden Kraft F , ist sehr klein. Die Pulverpartikel blockieren dann eher die Kavität. Es fehlt die Kraft bzw. die Haftung des Binders auf der Pulveroberfläche, um die die Kavität blockierenden Pulverpartikel wieder aus der Form herauszuziehen. Bei jedem weiteren Spritzgießzyklus kann die Kavität immer weiter mit solchen „Kavitätsblockierern“ gefüllt werden. Das Werkzeug bzw. der Formeinsatz muss dann aus dem Werkzeug ausgebaut und die kleine Kavität - falls möglich - gereinigt werden. Dies ist sehr aufwendig und nimmt viel Zeit in Anspruch, denn anders als beispielsweise im makroskopischen stehen beim mikroskopischen Spritzgießen keine mechanischen Reinigungsgeräte mehr zur Verfügung, da es z. B. noch keine Mikrobürsten gibt.

5.3. Spritzgießversuche

In den Kapiteln 3.4. und Kapitel 4 wurden die Parameter zum Spritzgießen von Mikrostrukturen beschrieben. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse allgemeiner dargestellt werden.

Beim Spritzgießen von Mikrokomponenten sollten beim Werkzeug-Design die in makroskopischen Dimensionen angelegten Kriterien beachtet werden. So ist besonders darauf zu achten, dass eine strömungsgerechte Auslegung des Werkzeugs erfolgt. Wenn es das Design des Bauteils erlaubt, sollten scharfe Kanten und Ecken im Werkzeug bzw. Formeinsatz nicht vorkommen, sondern durch Radien ersetzt werden. Verengungen im Bauteil, sogenannte Fließbremsen, führen zur Entmischung durch Stauwirkung bzw. erhöhte Schergeschwindigkeit und können außerdem ein vorzeitiges Einfrieren der Masse bewirken. Sie sollten daher ebenfalls durch eine Änderung der Bauteilgeometrie umgangen werden.

Um die sehr kleinen Formteilkavitäten befüllen zu können und den Werkzeugverschleiß möglichst gering zu halten, wird für Feedstocks die maximal mögliche Einspritztemperatur gewählt, wodurch der Binder bis an seine thermischen Grenzen belastet wird. Da der Feststoffanteil zu einer Erhöhung der Viskosität führt, sind für den Mikropulverspritzguss hohe Einspritzdrücke, d.h. zwischen 570 und 810 bar, erforderlich. (vgl. Tabelle 3-4). Dies kann u. U. zu hohen Einspritzgeschwindigkeiten und zur Entstehung von Entmischungen führen [BEN99b].

Aber nicht nur das Formeinsatzdesign und die fließtechnische Optimierung sind entscheidend für die erfolgreiche Herstellung von pulverspritzgegossenen Mikrokomponenten. Wie im vorhergehenden Kapitel hat es sich beim Pulverspritzgießen von sehr kleinen Strukturen gezeigt, dass die Hauptschwierigkeit in der Regel das Entformen des Bauteils aus der Mikrokavität ist. Es ist deshalb ganz besonders darauf zu ach-

ten, dass das Werkzeug und die Formeinsätze eine besonders hohe Oberflächengüte bzw. niedrige Rauheit an den Wänden, insbesondere parallel zur Entformungsrichtung, besitzen. Bei LIGA-Formeinsätzen ist trotz fehlender Auswerferschrägen die Oberflächenqualität (R_a ca. 30 nm) zumeist so gut, dass diese im allgemeinen keinerlei Probleme bezüglich des Mikro-Pulverspritzgießens darstellt.

Vor allem bei mikromechanisch hergestellten Formeinsätzen kann es dagegen häufiger zu Grabbildungen an den Kanten von Grabenstrukturen kommen, die zu Hinterschneidungen führen. Das Material, das sich hinter einer solchen Hinterschneidung befindet, kann beim Entformen nicht mit herausgezogen werden und wird an dieser Stelle abgeschert. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Rückhaltekraft, die entgegen die Entformkraft wirkt, aufgrund der Hinterschneidung zu groß ist und die oben berechneten und gemessenen Festigkeiten überschreitet. Dies führt dann zum Abreißen der Strukturen.

Anhand eines Beispiels soll diese Überlegung ausführlicher betrachtet werden. Der mikromechanisch gefertigte Formeinsatz FE2 wurde mit Hilfe einer Säge in kleine Scheiben zerlegt und die Wandrauheit gemessen (vgl. Kapitel 3.4.).

Die Grabenstruktur des Formeinsatzes hatte folgende Abmessungen:

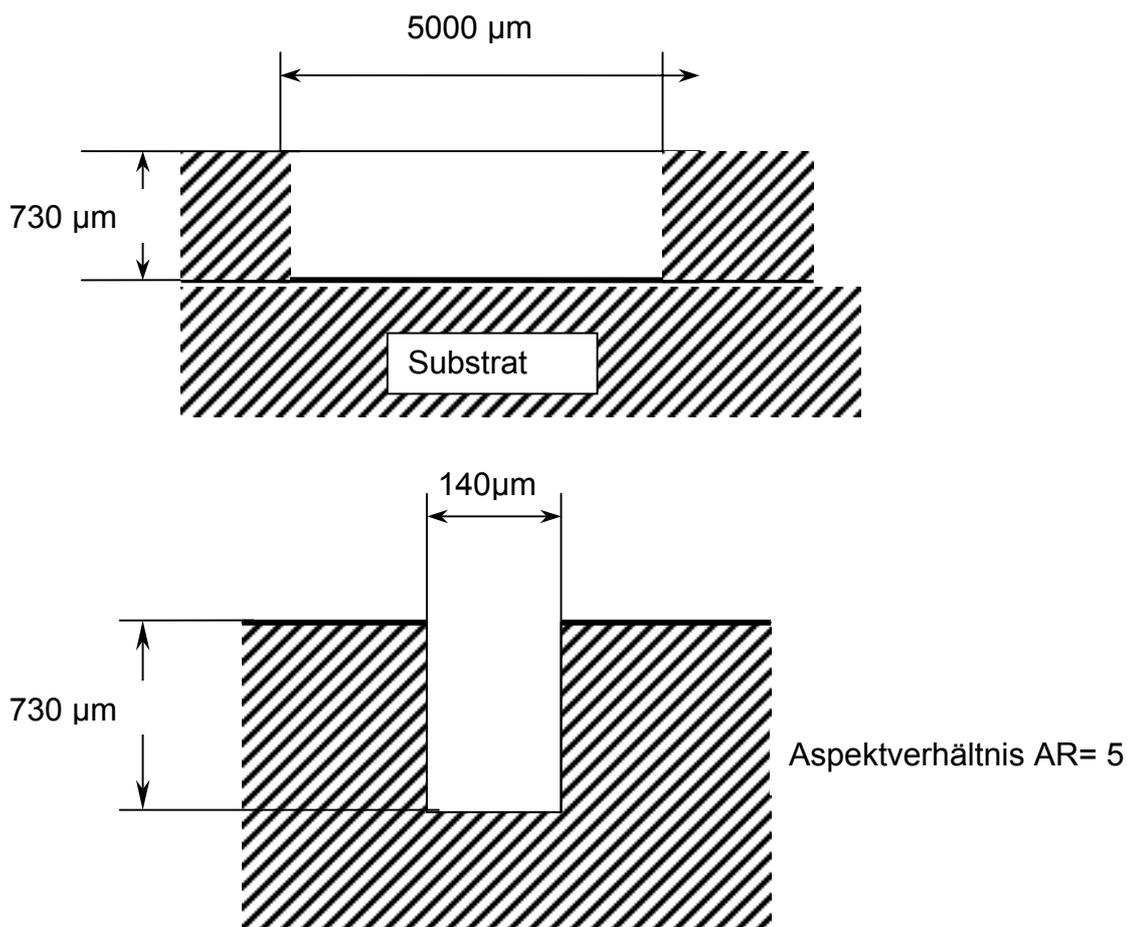


Abbildung 5-14: Einzelne Grabenstruktur des Formeinsatzes

Von dieser Grabenstruktur wurde, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, die Rauheit einer Wand parallel zur Entformungsrichtung bestimmt. In Abbildung 5-15 ist ein 3D-Rauheitsplot der Formeinsatzwand dargestellt. Die z-Achse (nach oben im Bild) beschreibt die Rauheit des Bodens der Struktur. In Richtung der x-Achse (parallel zur Blattebene) wird das Mikroteil nach dem Einspritzen entformt (hier nach links). Die y-Achse verläuft in die Bildebene hinein. In der Abbildung ist zu erkennen, wie parallel der y-Achse drei Absätze in der Formeinsatzwand verlaufen. Diese Absätze wurden durch das Mikrofräsen erzeugt, durch das dieser Graben mit 730 μm Tiefe und einer Breite von 140 μm in drei Zustellungsstufen hergestellt wurde.

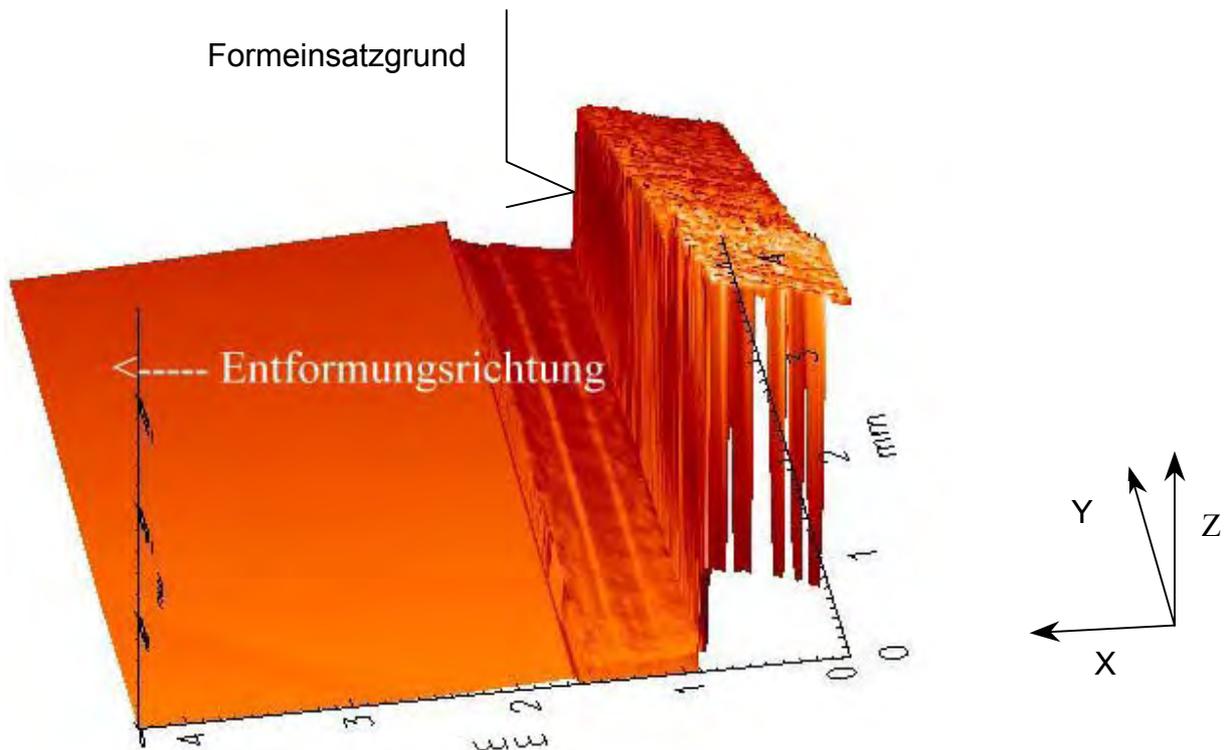


Abbildung 5-15: 3D-Plot eines Rauheitscans der Wand eines mikrozerspanend hergestellten Formeinsatzes. Die z-Achse (nach oben im Bild) beschreibt den Boden der Struktur. In die Richtung der x-Achse (parallel zum Blatt) wird das Mikroteil nach dem Einspritzen entformt (nach links). Die y-Achse verläuft in die Bildebene hinein.

Es wurden gleichzeitig zu diesen 3D-Messungen 2D-Messungen parallel zur Entformungsrichtung gemacht. In Abbildung 5-16 ist der 2D-Plot dargestellt. Die Rauheitswerte betragen:

$$R_a = 0,2 \mu\text{m}$$

$$R_t = 1,5 \mu\text{m}$$

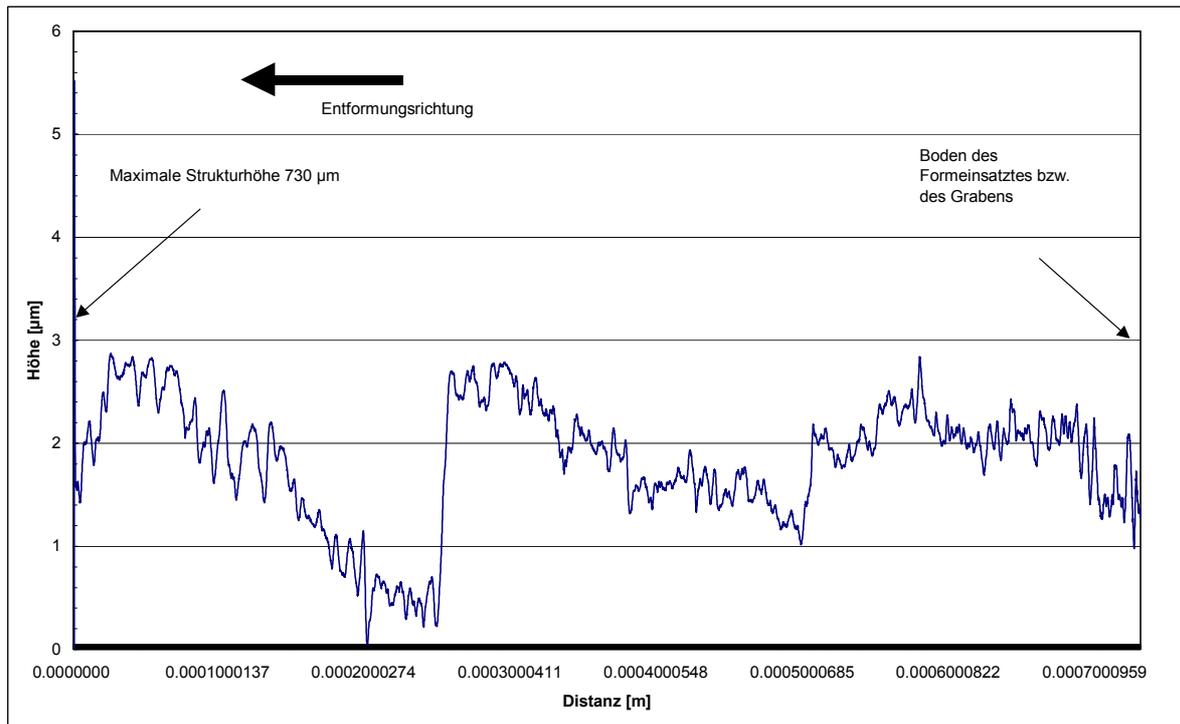


Abbildung 5-16: 2D-Plot über die gesamte Strukturhöhe einer Wand (730 µm) der Grabenstruktur

In die Mikro-Kavität wird nun flüssiger Feedstock eingespritzt bzw. hineingedrückt, die Form vollständig befüllt und das Werkzeug danach weit unter die Kristallisationstemperatur (Glasübergangstemperatur) T_g abgekühlt, da der Feedstock bei dieser niedrigen Temperatur seine maximale Festigkeit besitzt. Das Formteil soll dann aus der Formteilkavität herausgezogen bzw. entformt werden. Beim Abkühlen wirkt auf das Formteil ein Nachdruck, welcher der Volumenschwindung entgegenwirken soll. Trotzdem kann diese Volumenkontraktion des Formteiles nicht vollständig unterdrückt werden. Dies bedeutet, dass das spritzgegossene Formteil etwas kleiner als die Werkzeugkavität selbst ist (vgl. Abbildung 5-17).

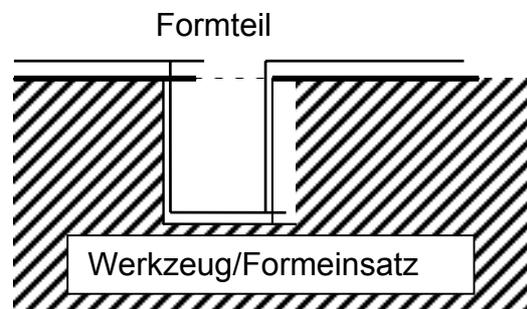


Abbildung 5-17: Schematische Zeichnung des Schwindungsprozesses des Formteils gegenüber dem Formeinsatz im Werkzeug

Mit Hilfe des Schwindungs- bzw. des Wärmeausdehnungskoeffizienten kann bestimmt werden, in wie weit sich der Feedstock aus der Mikrokavität „freischwindet“. Der Wärmeausdehnungskoeffizient wurde mit dem Dilatometer für beide Feedstockmaterialien bestimmt (vgl. Kapitel 3.3). Die Messungen für den Feedstock Catamold F (Carbonyleisen) ist in Abbildung 5-18 dargestellt. Die für die analogen Berechnungen des Feedstocks Catamold AO-F benötigten Daten und abgeschätzten Werte sind im Anhang Kapitel 10 aufgeführt.

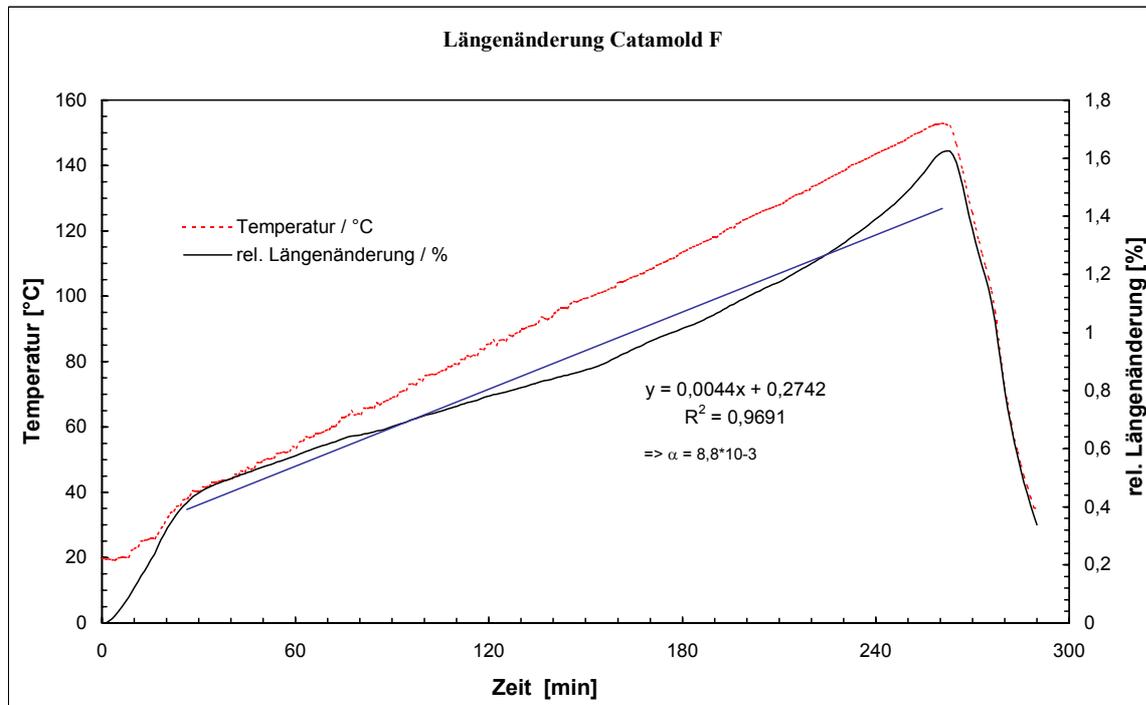


Abbildung 5-18: Diagramm zeigt die relative Längenänderung für den Feedstock Catamold F (Carbonyleisen), bestimmt im Dilatometer

Die relative Längenänderung α zwischen ca. 65 und 150 °C hat folgende Werte:

Catamold F: $\alpha = 8,8 \cdot 10^{-3} \hat{=} \approx 0,9 \%$

Catamold AO-F: $\alpha = 2,0 \cdot 10^{-3} \hat{=} 0,2 \%$

Die Schwindung S für die Struktur mit 140 μm Stegbreite in x-Richtung berechnet sich wie folgt:

für Catamold F

$$S = \frac{b}{2} * \alpha \hat{=} \frac{140 \mu\text{m}}{2} * 0,9\% = 0,63 \mu\text{m} \quad \text{Gleichung 5-8}$$

für Catamold AO-F

$$S = \frac{b}{2} * \alpha \hat{=} \frac{140 \mu m}{2} * 0,2\% = 0,14 \mu m$$

Gleichung 5-9

S= Schwindung

b= Breite der Struktur

Der gesamte Schwund muss zur Berechnung der Schwindung pro Strukturwand durch zwei dividiert werden, weil die Struktur von beiden Richtungen zur Strukturmitte schwindet.

Mit Hilfe der berechneten Schwindung kann nun das Verhalten eines Formteiles in der Mikrokatvität kurz vor der Entformung beschrieben werden. Dies ist für Catamold F in Abbildung 5-19 dargestellt für Catamold AO-F analog im Anhang Kapitel 10. Im Diagramm sind beide Kurven, Formteil (rosa/obere Kurve) und Werkzeugkavität (schwarze/untere Kurve) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich das Mikroformteil nicht vollständig aus der Rauheit des Werkzeuges „freischwiden“ kann. Die Formteile verzahnen sich regelrecht in der Wand der Werkzeugkavität. Aufgrund der zu geringen Schwindung verbleibt ein Teil des Grünlings in diesen „Tälern“ der Werkzeugrauheit. Beim Entformen können diese Anteile des Grünlings nicht über die „Berge“ der Werkzeugrauheit herausgezogen werden. Diese wirken als Bremse und es entsteht dadurch eine Rückhaltekraft. Diese Feedstock-Anteile werden dann beim Entformen des Formteiles abgeschert. Theoretisch würden alle Spitzen des Grünlings, die nicht aus einer Rautiefe herausschwiden, abgeschert. Im Diagramm Abbildung 5-19 ist schematisch (schwarze Geraden) dargestellt, welche Flächen beim Entformen der Struktur abgeschert werden. Die Längen der Scherflächen sind mit unterschiedlichen Bezeichnungen (l_1 bis l_3) im Diagramm markiert.

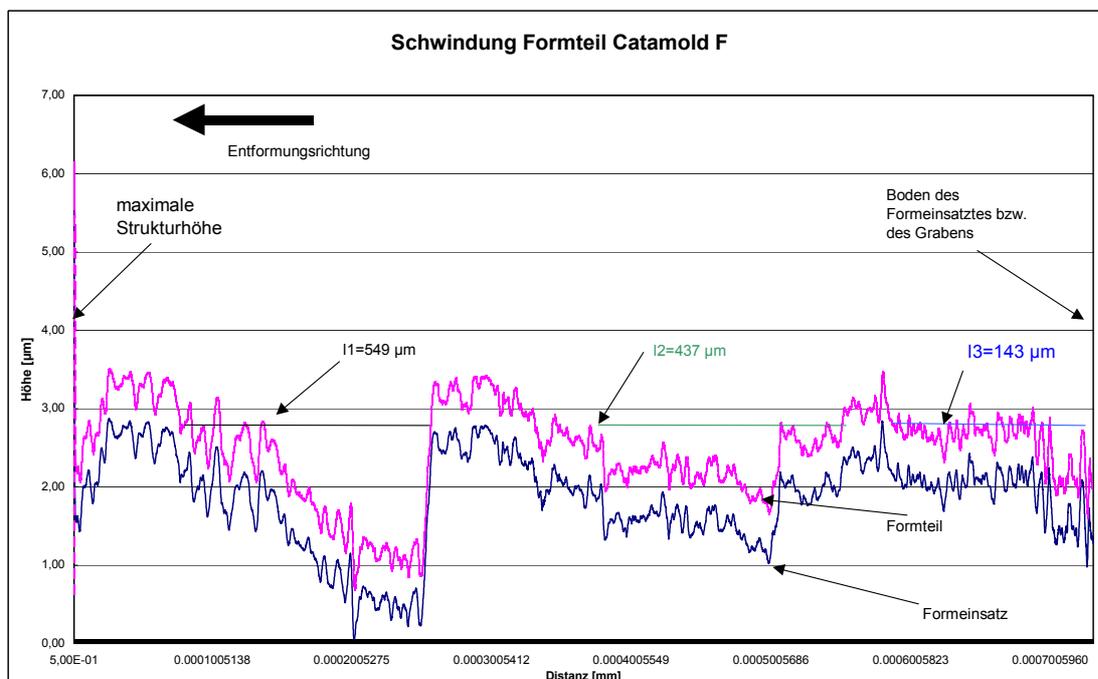


Abbildung 5-19: Darstellung des Formteils aus Catamold F (rosa/gestrichelt) nach dem Spritzgießen und Ende des Schwindungsprozesses, vor der Entformung; blau/durchgehende Linie stellt die Formkavität dar

Für die Scherung einer Fläche gilt nun allgemein:

$$\tau = \frac{F_S}{A_S} \quad \text{Gleichung 5-10}$$

τ = Scherung

F_S = Scherkraft

A_S = abgescherte Fläche

Im Falle der Entformung von Mikrostrukturen aus Mikrokavitäten kann die gesamte „abgescherte Fläche“ aus der Summe aller einzelnen Scherflächen zusammengesetzt werden. Die einzelnen Flächen berechnen sich aus den drei Geraden (l_1 bis l_3) in Abbildung 5-19 und dem Umfang der Mikrostruktur:

$$A_S = \sum_{i=1}^x a_i = \sum_{i=1}^x l_i * U \quad \text{Gleichung 5-11}$$

a_i = Einzelflächen

l_i = Länge auf der die Flächen abgeschert werden

U = Umfang der Struktur

Die Länge l_i kann graphisch aus dem Diagramm in Abbildung 5-19 bestimmt werden. Die Scherfestigkeit kann in erster Näherung mit $\tau = 0,8 * \sigma$ [Bey66] berechnet werden. Nun kann die minimale Kraft, die für das Entformen einer Struktur gebraucht wird, wie folgt abgeschätzt werden.

Catamold F:

$$U = 10280 \mu\text{m}$$

$$\text{Fläche I: } a_1 = 5644614 \mu\text{m}^2$$

$$\text{Fläche II: } a_2 = 2251320 \mu\text{m}^2$$

$$\text{Fläche III: } a_3 = 1468252 \mu\text{m}^2$$

$$A_S = \sum_{i=1}^3 a_i = 9364186 \mu\text{m}^2$$

$$9364186 \mu\text{m}^2 = 9 * 10^6 \mu\text{m}^2 = 9 \text{ mm}^2$$

Mit Gleichung 5-10 ergibt sich folgende Kraft, die auf diese Mikrostruktur beim Entformen einwirkt:

$$F_S = \tau * A_S = 0,8 * \sigma * A_S \quad \text{Gleichung 5-12}$$

Für Catamold F ergibt sich folgender Wert für die Scherkraft:

$$\text{Catamold F: } F_S = 84 \text{ N}$$

Die Bestimmung der Scherkraft für Catamold AO-F erfolgt auf dem gleichen Weg und ist im Anhang Kapitel 10. Nach Gleichung 5-10 ergibt sich für die Scherkraft F_S bei Catamold AO-F folgender Wert:

Catamold AO-F: $F_S = 74 \text{ N}$

Im Vergleich zu Catamold F hat Catamold AO-F eine um 10 N kleinere Scherkraft bei der Entformung. Dies bedeutet, dass Catamold AO-F einer leichteren Scherung unterliegt als Catamold F. Die berechneten Werte werden auch durch die Spritzgießexperimente belegt, da Catamold AO-F schwerer zu entformen ist.

Mit diesen Abschätzungen kann für die Feedstocks überprüft werden, wie tauglich ein Formeinsatz für das Mikro-Pulverspritzgießen ist. Allgemein kann die Aussage getroffen werden, daß die abgescherte Fläche proportional zur Rauheit des spritzgegossenen Formteiles und der Entformkraft ist. Dies bedeutet, dass die Oberflächenqualität eines Formeinsatzes überdurchschnittlich gut sein muss. Die Oberflächen/Wandrauheits-Qualität des Formeinsatzes für das Mikro-Pulverspritzgießen hängt von der Schwindung des Feedstocks und der Größe der Mikrostrukturen ab.

Beim makroskopischen Spritzgießen von Formteilen hat die Rauheit der Werkzeuge auf das Entformen von Bauteilen einen geringen Einfluss, da bei makroskopischen Teilen die Wanddicke meistens so groß ist, dass sich diese Teile aus der Rauheit der Kavitätswand heraus schwinden können. Die Volumenschwindung beim Spritzgießen von Mikrostrukturen ist aufgrund der kleineren Wanddicke niedriger.

Die Überlegung hinsichtlich der Entformung von Mikrokomponenten kann aber noch erweitert werden. So kann die höchste zulässige Zugkraft für die Entformung der Mikrostruktur aus der Werkzeugkavität abgeschätzt werden. Damit die Mikrostruktur ohne Schaden aus der Kavität entformt werden kann, muss die Zugkraft für die Entformung größer sein, als die durch die Rauheit des Formeinsatzes entstehende Scherkraft. Ist dies nicht der Fall, so kommt es zum Abreißen des Formteils.

Somit gilt als Voraussetzung für eine mögliche Entformung:

$$F_{\text{Zug}} > F_{\text{Scherung}} \quad \text{Gleichung 5-13}$$

$$F_{\text{Zug}} = \sigma \cdot A_{\text{Zug}} \geq \tau \cdot A_{\text{Scherung}} = 0,8 \cdot \sigma \cdot A_{\text{Scherung}} = F_{\text{Scherung}}$$

$$A_{\text{Zug}} \geq 0,8 \cdot A_{\text{Scherung}} \quad \text{Gleichung 5-14}$$

F_{Zug} = Zugkraft für die Entformung aus der Werkzeugkavität

A_{Zug} = Fläche, auf der die Zugkraft wirksam ist $\approx 5000 \mu\text{m} \cdot 140 \mu\text{m} = 7 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2$

$F_{\text{Scherung}} = F_S =$ Scherkraft

$A_{\text{Scherung}} = A_S =$ Fläche, auf der die Scherkraft wirksam ist

Mit den Werten aus Scherfläche A_S für Catamold F (9 mm^2) und für Catamold AO-F ($11,6 \text{ mm}^2$) ergeben sich folgende Abschätzungen mit Hilfe von Gleichung 5-14:

Catamold F:

$$A_{\text{Zug}} \geq 0,8 \cdot A_{\text{Scherung}}$$

$$0,7 \text{ mm}^2 \geq 7 \text{ mm}^2$$

⇒ Voraussetzung nicht erfüllt!

Catamold AO-F

$$A_{\text{Zug}} \geq 0,8 \cdot A_{\text{Scherung}}$$

$$0,7 \text{ mm}^2 \geq 9,3 \text{ mm}^2$$

⇒ Voraussetzung nicht erfüllt!

Aus diesen Abschätzungen ist ersichtlich, dass die Mikrostrukturen nicht ohne Schaden aus der Formeinsatzkavität von FE 2 entformt werden können.

5.3.1. Charakterisierung der Grünlinge

Die Mikrokomponenten, welche mittels des Pulverspritzgießverfahrens aus verschiedenen Formeinsätzen hergestellt wurden, sind unter dem Rasterelektronenmikroskop auf etwaige Defekte wie Risse, Poren, etc. untersucht worden. Einige Beispiele sind in Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21 für Catamold F, sowie in den Abbildung 5-22 bis Abbildung 5-24 für Catamold AO-F dargestellt.

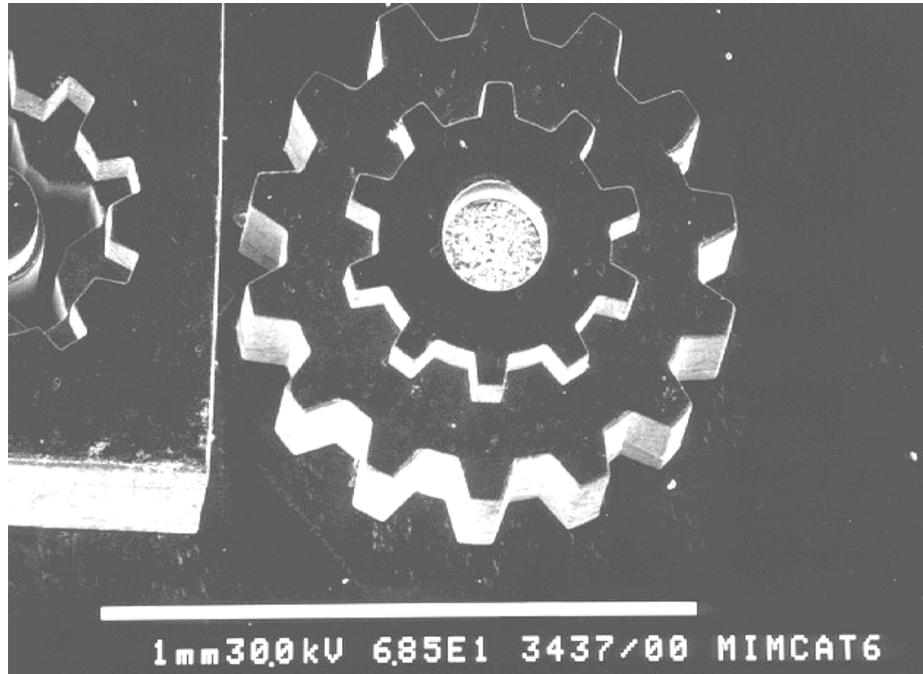


Abbildung 5-20: Das REM-Bild zeigt ein gestuftes Zahnrad aus Catamold F mit einer Gesamthöhe von 550 µm. Das untere große Zahnrad hat einen Durchmesser von 840 µm, das kleine Zahnrad einen Durchmesser von 470 µm (LIGA-Formeinsatz)

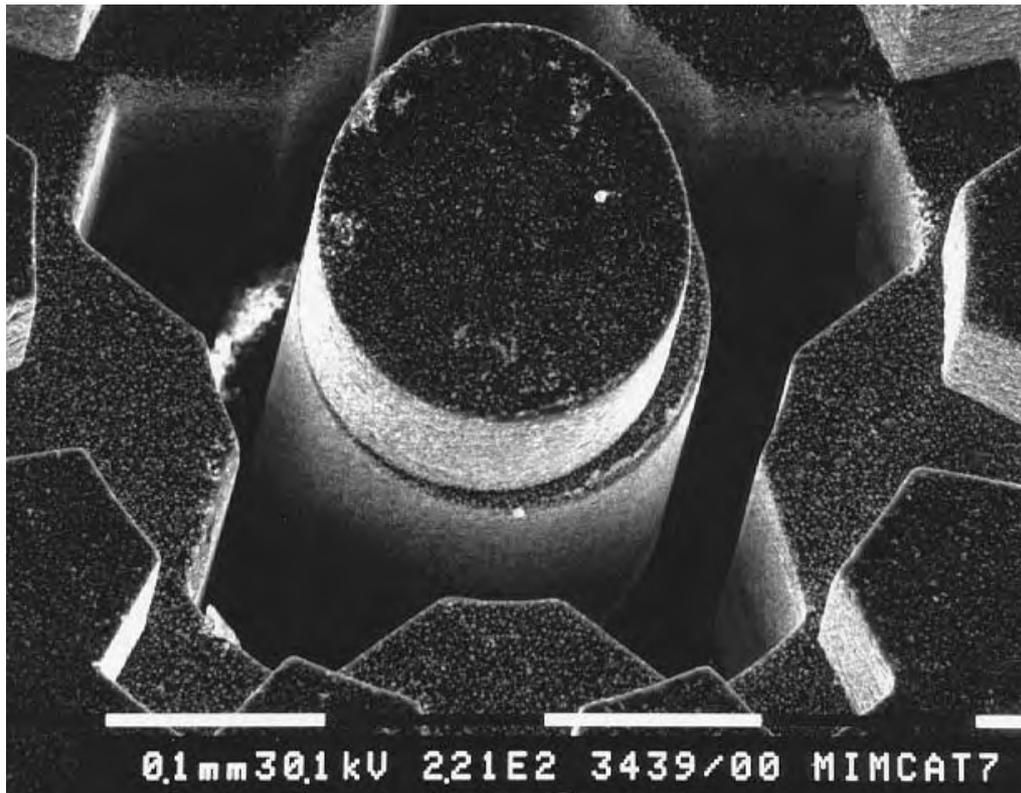


Abbildung 5-21: Inverse Zahnrad-Struktur in Catamold F, die Verteilung der Pulverpartikel im Feedstock ist deutlich zu sehen

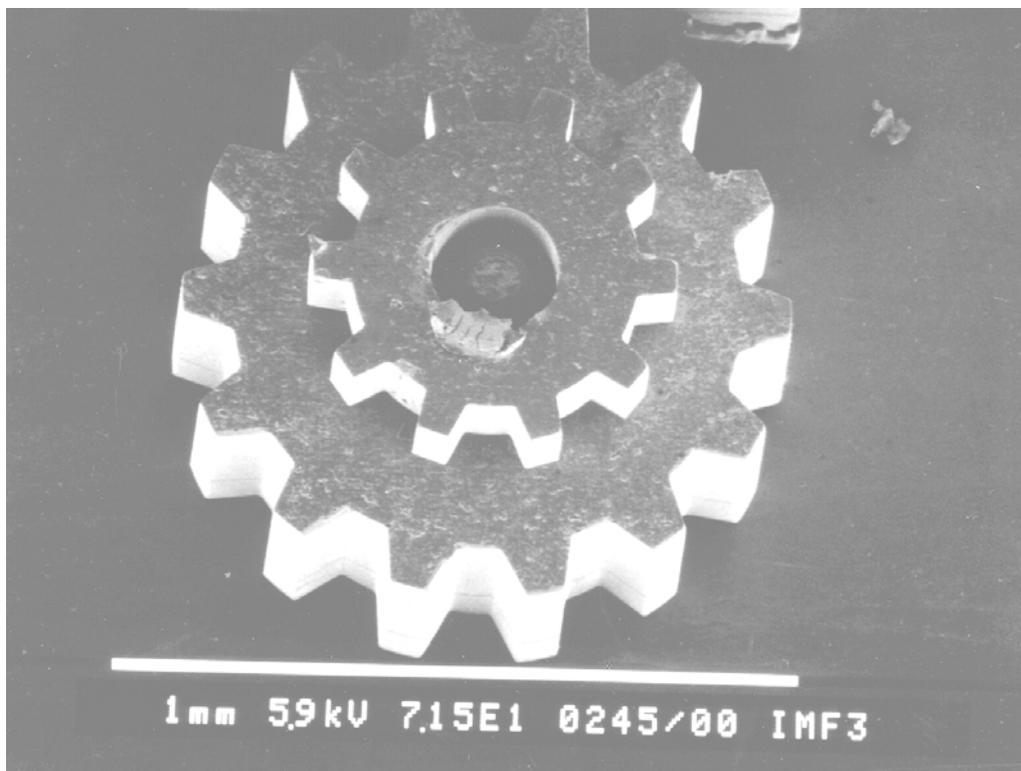


Abbildung 5-22: Grünlinge, hergestellt mit der gleichen Werkzeug- bzw. Formein-satzkavität (LIGA) wie in Abbildung 5.22. Feedstock: Catamold AO-F

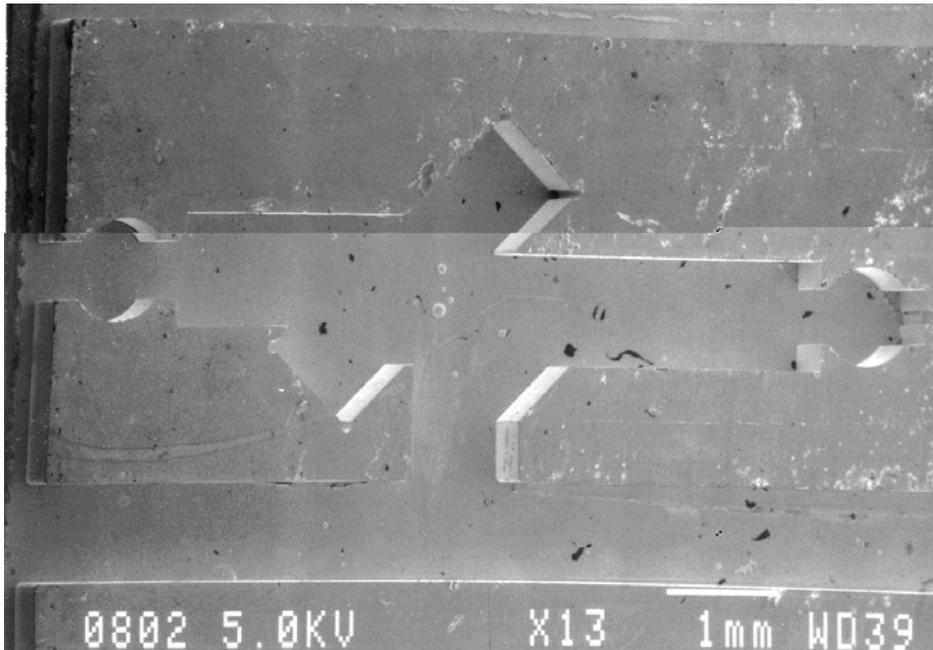


Abbildung 5-23: Diese rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt eine mikrooptische Bank, spritzgegossen mit einem LIGA-Formeinsatz. Eine solche mikrooptische Bank enthält Halterungen für mikrooptische Komponenten, wie Spiegel und Linsen etc., die nachträglich montiert werden können. Feedstock: Catamold AO-F

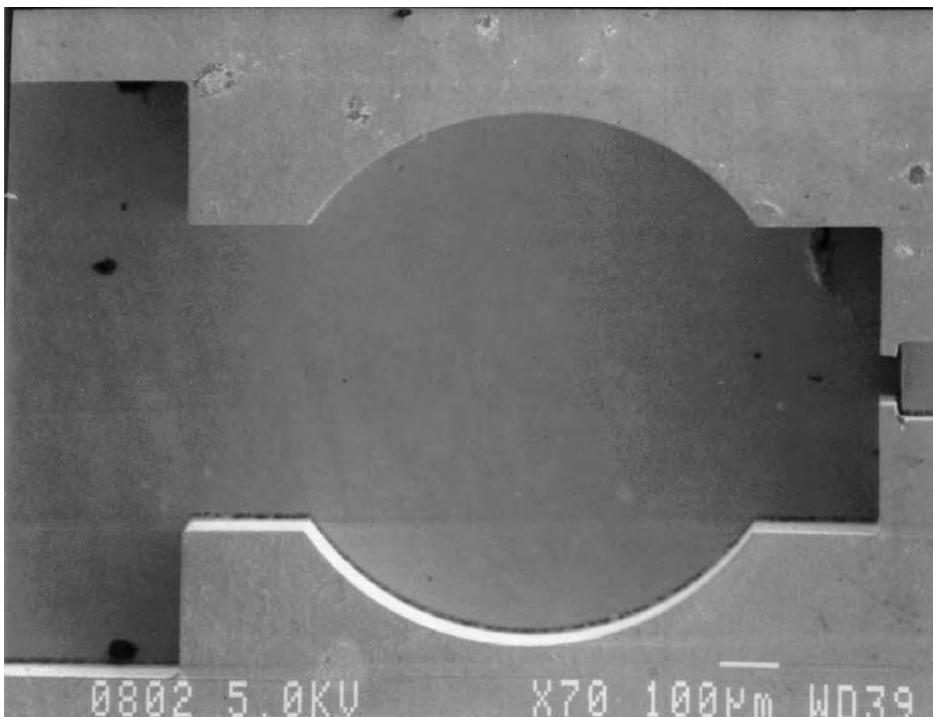


Abbildung 5-24: Die Abbildung zeigt eine Ausschnittsvergrößerung der mikrooptischen Bank aus Abbildung 5-23. Man kann die Anschläge für Monomode-Fasern im Bild rechts am Ende des Faserkanals für die Glasfaser erkennen. Die Anschläge haben eine Dicke von ca. 10 µm, eine Strukturhöhe von ca. 120 µm

Dichte und Rauheit

An allen hergestellten Grünlingen wurde die Gründichte bestimmt. Exemplarisch wurde an Grünlingen der verschiedenen Feedstocks mit Hilfe eines Tastschnittgerätes die Oberflächenrauheit gemessen (vgl. Kapitel 3.4.). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-4 aufgelistet. Die Messwerte sind mit dazugehörigen Standardabweichungen angegeben. Das Dichteverhältnis wurde für den Feedstock Catamold F auf die Dichte des Bulkmaterials von reinem Eisen bei Raumtemperatur von $7,87 \text{ g/cm}^3$ bezogen [GER94]. Für Catamold AO-F wurde dafür eine theoretische Dichte von Aluminiumoxid bei Raumtemperatur von $3,94 \text{ g/cm}^3$ verwendet [GER94]. Im Anhang Kapitel 10 sind die Werte für die zusätzlich verwendeten Feedstocks aufgelistet.

Die Rauheit der Grünlinge die in LIGA-Formeinsätzen spritzgegossen wurden, sind sowohl oben auf der Stirnfläche der Mikrostrukturen, als auch am Strukturgrund (Substratoberfläche) der jeweiligen Teile gemessen worden.

Tabelle 5-4: Werte für die Gründichte und die Oberflächenrauheit von Grünlingen, die in LIGA-Formeinsätzen spritzgegossen wurden

Feedstock	absolute Dichte der Grünlinge [g / cm ³]	Verhältnis Dichte Grünling zu Dichte Bulkmaterial [%]	Rauheit der Grünlinge [μm]			
			R _a		R _t	
			Stirnfläche	Strukturgrund	Stirnfläche	Strukturgrund
Catamold F (Carbonyleisen)	4,66 ±0,21	59,2 ±2,6	0,893 ±0,33	0,049 ±0,03	1,379 ±0,64	3,659 ±1,30
Catamold AO-F (Aluminiumoxid)	2,74 ±0,05	68,9 ±1,2	0,143 ±0,02	0,04 ±0,02	1,609 ±0,37	0,318 ±0,05

Die Angaben der Biege- und Zugfestigkeiten sind schon in Tabelle 5-3 (Seite 76) aufgeführt.

5.4. Entbinderung

Nach der Charakterisierung der spritzgegossenen Mikrokomponenten wurden die Grünlinge entbindert. Dies kann auf verschiedene Arten geschehen z. B. thermischer Abbau (Ausschmelzen, thermisches Zersetzen bzw. Cracken, Wicking etc.), Auflösen usw.. Bei dem Catamold-Bindersystem wird der Basisbinder Polyacetal katalytisch abgebaut (vgl. Kapitel 3.5).

Bei Mikroteilen kann angenommen werden, dass durch deren geringe Wandstärke die Entbinderungszeit kurz und die Entbinderungsgeschwindigkeit hoch ist. Daher soll eine kurze Überlegung zur Entbinderungsgeschwindigkeit erfolgen. Bei den meisten Modellen zur Struktur von Grünlingen werden die Pulverpartikel als kugelige

Körner angenommen. Der Binder soll aus einer Komponente bestehen. Beim Entbinderungsprozeß sollen isotherme Bedingungen herrschen. Während des Entbinderungs Vorganges muss der Binder beim Entweichen aus dem Grünling mit fortschreitender Entbinderungszeit immer weitere Wege zurücklegen. Die Phasengrenze, an welcher die thermische Zersetzung des Binders erfolgt, schreitet von der äußeren Oberfläche des Grünlings ins Innere vor. Die Phasengrenzfläche zwischen dem festen Binder und dem Binderdampf ist planar.

In einem realen System wird aufgrund des Diffusions- bzw. des molekularen Einflusses durch die Poren, die Entbinderungszeit durch die Temperatur, die Porosität, das Molekulargewicht, die Partikelverteilung und –größe beeinflusst.

Mit Hilfe der mittleren freien Weglänge, dem Materialfluss und dem Darcy Gesetz ergibt sich folgende Formel für die Entbinderungszeit t [GER94]:

$$t = \frac{H^2 \sqrt{M_w * k * T}}{2 * D * \Delta P (1 - f)^2 * V_m} \quad \text{Gleichung 5-15}$$

H = Wanddicke

M_w = Molekulargewicht

k = Boltzmannkonstante

T = absolute Temperatur

f = Packungsdichte der Pulver

D = Partikeldurchmesser

ΔP = Druckgradient; vom Gas (P_0) außen, durch das Porengerüst, bis zur festen Oberfläche im Innern

V_m = Molekular-Volumen des Dampfes

Interessant für die Entbinderung von Mikrostrukturen sind die Variablen H (Wanddicke) und der Partikeldurchmesser D . Die restlichen Variablen aus Gleichung 5-15 können als konstant angenommen werden. Die Gleichung 5-15 kann dann vereinfacht wie folgt beschrieben werden:

$$t = \frac{H^2 * konst1}{D * konst2} = \frac{H^2}{D} * konst \quad \text{Gleichung 5-16}$$

konst= Konstante

Die Gleichung 5-16 kann über die beiden verbliebenen Freiheitsgrade graphisch aufgetragen werden (vgl. Abbildung 5.25). In der Gleichung 5-16 wird von einer großen mittleren freien Weglänge ausgegangen und die Entbinderung ist somit diffusionskontrolliert. Die Diffusivität des Gases wird mit größer werdender Porosität (der aus dem Grünling von außen nach innen entweichende Binder hinterlässt ein immer zunehmend poröseres Pulvergerüst) höher bzw. die Diffusion nimmt zu weil die mittlere freie Weglänge länger wird. Wenn die Poren größer werden, wird Diffusion auch hö-

her. Mit geringerem Molekulargewicht des Binders wird auch die mittlere freie Weglänge größer, womit sich die Entbinderungszeit verringern lässt.

Aus der Auftragung im Diagramm Abbildung 5-25 ist zu erkennen, dass die Wanddicke H einen größeren Einfluss auf die Entbinderungszeit hat (da quadratisch wachsend), als die Partikelgröße (nur linear abhängig). Die Partikelgröße kommt erst bei Pulvergrößen von unter ca. $0,2 \mu\text{m}$ zur Geltung. Während hingegen die Wanddicke H schon bei relativ kleinen Wandstärken (ab ca. $40 \mu\text{m}$) einen entscheidenden Einfluss auf die Entbinderungszeit hat. Bei weiter fortschreitender Miniaturisierung der Bauteile zu kleineren Wanddicken hin, muss die Pulvergröße zu entsprechend kleineren Partikelgrößen verschoben werden. Die Entbinderungszeit wächst dann an, ist aber im Verhältnis zu Makrostrukturen immer noch klein.

Die maximale Entbinderungszeit wird bei sehr kleinen Partikelgrößen und einer großen Wanddicke erreicht. Dies ist ein Extremfall, der nur sehr selten eintritt, nämlich dann, wenn Bauteile mit einer hohen Oberflächen- und guter Strukturgüte benötigt werden.

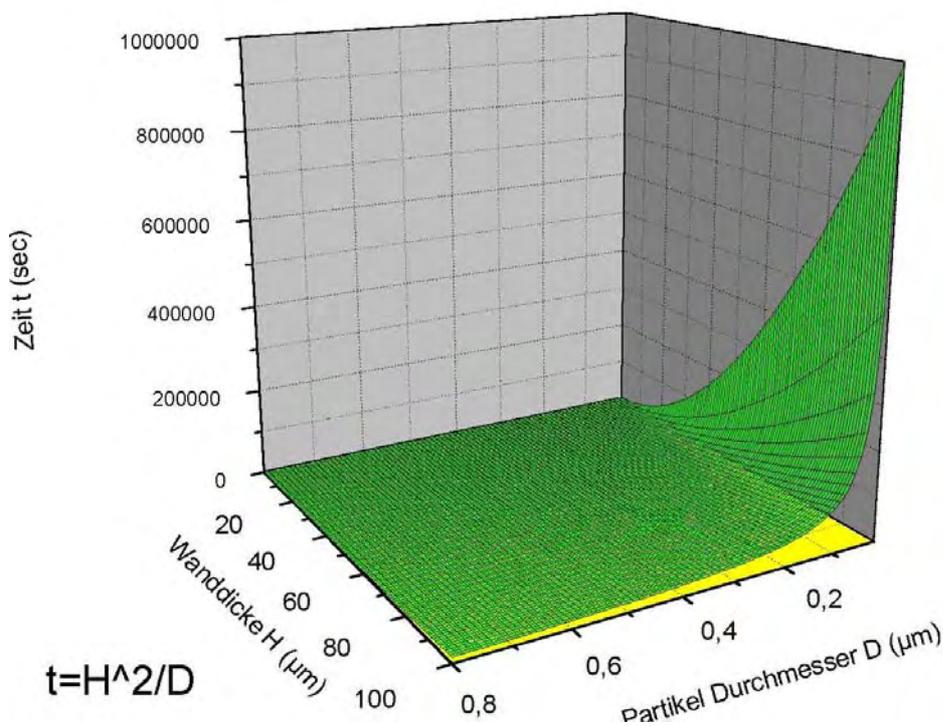


Abbildung 5-25: Graphische Darstellung von Gleichung 5-16: Entbinderungszeit t als Funktion der Wanddicke des Grünlings und der mittleren Partikelgröße

Für die obige Ableitung galt die Annahme einer großen freien Weglänge für die Gase. Dies ist aber nur bei sehr kleinen Drücken der Fall. Bei Atmosphärendruck, kleinen Porendurchmessern oder sehr großen Molekülen gilt dies nicht mehr, weil dann in den Poren selbst ein großer Gasdruck herrscht. Es gibt viele Stöße zwischen den Molekülen, d. h. es herrscht ein viskoses Fließen des „Dampfes“ durch die Porenstruktur. Mit diesen Überlegungen leitet sich folgende Formel für die Entbinderungszeit t ab [GER94]:

$$t = \frac{22,5H^2 * f^2 * P * \eta}{(P^2 - P_0^2)(1-f)^3 * D^2 * F}$$

Gleichung 5-17

H= Wanddicke

f= Packungsdichte der Pulver

P= Druck in der Pore

P₀= Umgebungsdruck

η= Viskosität des Dampfes

D= Partikeldurchmesser

F= Volumenänderung mit der Verdampfung des Binders

Wie bei Gleichung 5-15 so kann auch Gleichung 5-17 vereinfacht dargestellt werden:

$$t = \frac{H^2}{D^2} * konst$$

Gleichung 5-18

In Abbildung 5-27 ist die Gleichung 5-18 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Einfluss der Partikelgröße kleiner ist, als dies beim Zusammenhang im Gleichung 5-16 der Fall war. Die Entbinderungszeit nimmt aufgrund des exponentiellen Einflusses der Partikelgröße D erst unter 0,1 µm Partikelgröße stark zu. Dies ist die einzige Veränderung im Vergleich zu Gleichung 5-16 in dieser qualitativen Betrachtung.

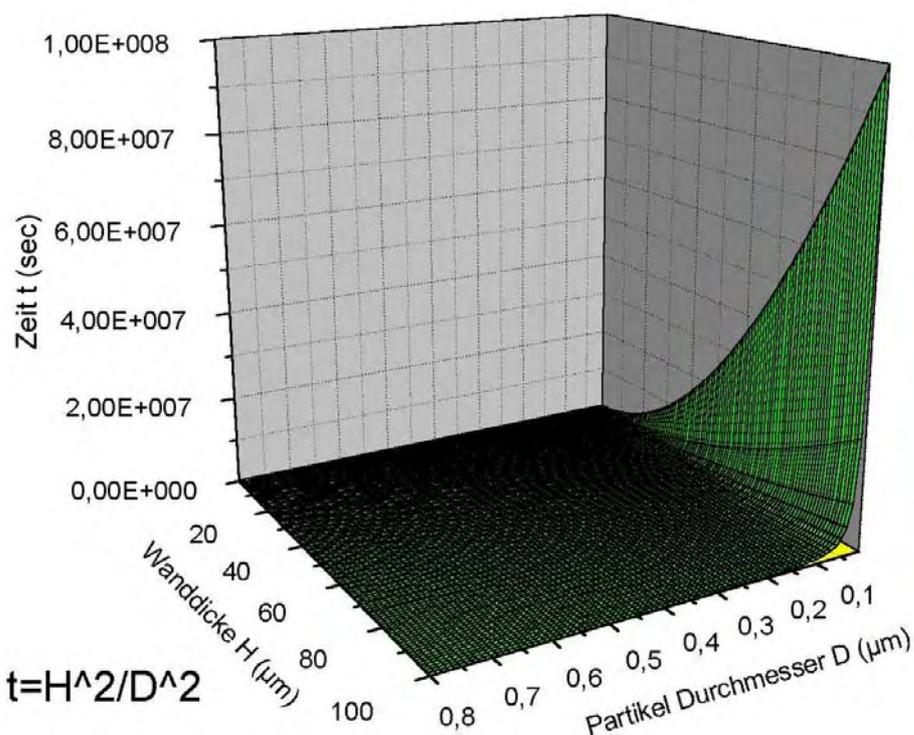


Abbildung 5-26: Graphische Darstellung von Gleichung 5-18: Entbinderungszeit als Funktion der Wanddicke des Grünlings und der mittleren Partikelgröße

Die bisherigen Betrachtungen der Entbinderung gehen davon aus, dass sich der Binder aufgrund der hohen Temperatur thermisch zersetzt und danach durch die Poren nach außen diffundiert. Leider ist dies heute in wenigen Bindersystemen der Fall. In neuerer Zeit werden häufig Bindersysteme eingesetzt, die auf anderen, zum Teil kombinierten, Entbinderungsprozessen basieren.

Das Entbinderungsverfahren, welches in dieser Arbeit verwendet wurde, basiert auf einer anderen Entbinderungs-methode, nämlich der sogenannten katalytischen Entbinderung. Sie kann wie folgt beschrieben werden:

Die katalytische Reaktion startet an der Außenseite des Bauteils und setzt sich dann in das Innere fort. Die Entbinderungsreaktion ist relativ schnell, da der Binder direkt von einem festen in einen gasförmigen Zustand übergeht. Bei diesem Entbinderungsprozess läuft folgende Reaktion ab:

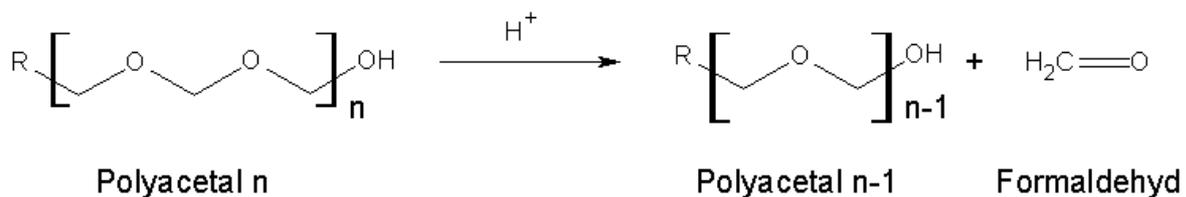


Abbildung 5-27: Katalytische Entbinderungsreaktion

Das katalytische Entbinderungsverfahren nutzt die alternierenden Kohlenstoff-Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen des Polyacetals bzw. Polyformaldehyds aus. Diese Kohlenstoff-Sauerstoffbindung ist anfällig für den Angriff von Säuren. Am Sauerstoffatom brechen die Säuren (H^+) die Bindung auf und spalten das Makromolekül (Polyacetal) in Bruchstücke, die Grundbausteine und Formaldehyd, auf (vgl. Abbildung 5-29). Das entstehende Formaldehyd wird zusammen mit den noch nicht verbrauchten Säureteilen in einer zweistufigen Fackel aus gesundheitlichen und umwelttechnischen Gründen verbrannt (vgl. Kapitel 3.5). Das verbliebene Restpolymer steht für eine weitere Abspaltung nach der beschriebenen Reaktion zur Verfügung. Die Reaktion läuft bei einer Temperatur von 110 bis 120 °C ab. Sie liegt unterhalb des Schmelzpunktes (165 °C) vom Basis-Polymer Polyacetal, so dass dieses noch nicht flüssig ist. Die Verdampfungstemperatur des Katalysators Salpetersäure liegt bei 86 °C und ist somit niedriger als die Ofentemperatur. Die Salpetersäure wird flüssig in den Ofen eingepumpt und verdampft dann im Ofenraum. Über ein Trägergas (Stickstoff) wird die Säure an das zu entbindernde Bauteil transportiert. Die Säure kann somit leicht in die Poren eindiffundieren. Das beim Cracken entstehende Monomer Formaldehyd hat einen Siedepunkt von -21 °C und ist somit gasförmig. Dadurch kann auch dieses Spaltprodukt wieder durch die Poren des Bauteiles entweichen. In der Tabelle 5-5 sind die einzelnen an der Reaktion beteiligten Phasen (Elemente bzw. Moleküle) und ihr jeweiliger Aggregatzustand aufgelistet.

Tabelle 5-5: Tabelle zeigt die einzelnen an der katalytischen Entbinderung beteiligten Phasen

Bezeichnung	Material	Formel	Aggregatzustand während der Entbinderung
Polyacetal	Polyformaldehyd	n-CH ₂ O Strukturformel	fest
Säure	Salpetersäure	HNO ₃	gasförmig
Trägergas/Spülgas	Stickstoff	N ₂	gasförmig
Monomer	Formaldehyd	CH ₂ O	gasförmig

Auch für diesen Entbinderungsprozess kann bei der Entbinderung von Mikrobauteilen angenommen werden, dass die Entbinderungsreaktion sehr viel schneller voranschreitet als dies im Vergleich zu makroskopischen Bauteilen der Fall ist. Für diese Überlegung muss die katalytische Reaktion genauer betrachtet werden.

Bei der katalytischen Entbinderung handelt es sich um eine diskontinuierlich heterogene Katalysereaktion, da die Reaktion in einem abgeschlossenen Gefäß bei konstantem Reaktionsvolumen (sogenannten geschlossenen System) erfolgt. Da mehrere Phasen bei der Reaktion vorliegen, handelt es sich um eine heterogene Katalyse. Der Temperaturverlauf ist während der Reaktion als isotherm zu betrachten, da durch Zu- bzw. Abführung der Reaktionswärme die Temperatur über die gesamte Reaktionsdauer konstant gehalten wird.

Nach [BAE87] kann eine katalytische Reaktion wie folgt dargestellt und betrachtet werden:

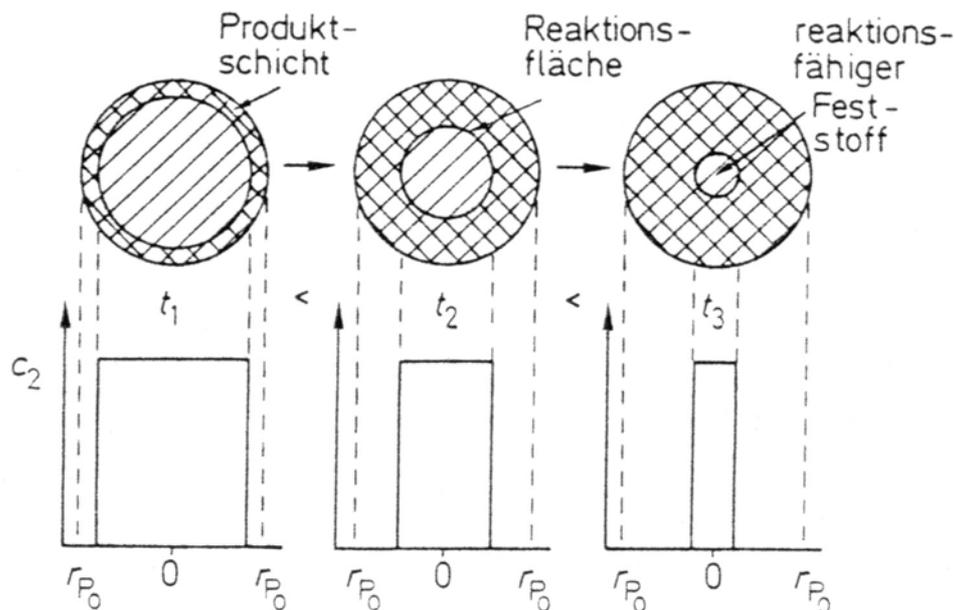


Abbildung 5-28: Die Skizze zeigt das Kugelmodell zu unterschiedlichen Zeiten $t_1 < t_2 < t_3$ [BAE87]

In der Abbildung 5-28 ist schematisch dargestellt, wie die Abreaktion des Binders in einem Grünling erfolgt. Als Modellgestalt wurde eine Kugel verwendet. Die Umsetzung erfolgt in fünf verschiedenen Teilreaktionen [BAE87]:

1. Diffusion zur äußeren Kugeloberfläche („Stoffübergang“)
2. Diffusion zur reaktiven Oberfläche durch die Poren
3. Adsorption, Oberflächenreaktion, Desorption
4. Diffusion von der reaktiven Oberfläche durch die Poren
5. Diffusion von der äußeren Kugeloberfläche in den Gasraum („Stoffübergang“)

Für dieses Kugelmodell ergeben sich folgende Konzentrationsverläufe:

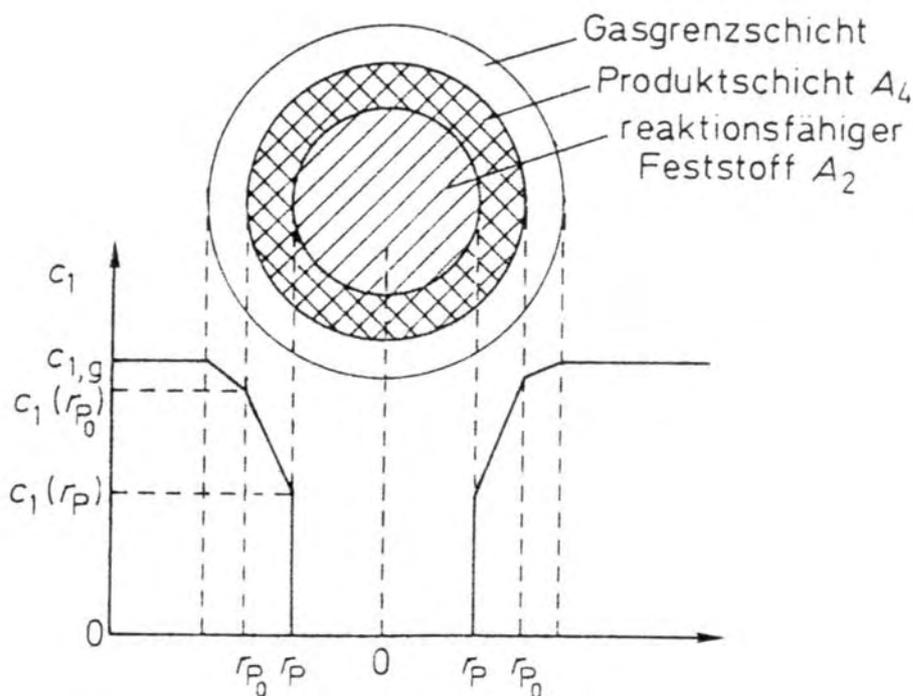


Abbildung 5-29: Schematische Darstellung der Konzentration und des Reaktionsfortschrittes am Beispiel einer Kugel [BAE87]

Es wird nun vorausgesetzt, dass ein quasi-stationärer Zustand vorliegt. Die Änderung der Entbinderungsfront wird mit der Zeit kleiner im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit. Ist dies der Fall, dann müssen die drei folgenden Geschwindigkeitsgleichungen, Stoffübergang, Porendiffusion und chemische Reaktion gleich groß sein [BAE87]:

Stoffübergang:

$$\frac{dn_1}{dt} = -4\pi r_{P_0}^2 k_g (c_{1,g} - c_{1,r_{P_0}})$$

Gleichung 5-19

Porendiffusion:

$$\frac{dn_1}{dt} = -4\pi r_p^2 D_1^e \left(\frac{dc_1}{dr} \right)_{r_p} \quad \text{Gleichung 5-20}$$

Chemische Reaktion

$$\frac{dn_1}{dt} = -4\pi r_p^2 k c_{1,r_p} \quad \text{Gleichung 5-21}$$

Über eine längere Ableitung, bei der zuerst der Differentialquotient $(dc_1/dr)_{r_p}$ bestimmt und auch der Umsetzungsgrad eingeführt wird, ergibt sich dann folgender Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Umsetzungsgrad [BAE87]:

$$\frac{t}{t^*} = \left(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right) \left(1 + \frac{k}{3k_g} \left[(1 - X)^{\frac{2}{3}} + (1 - X)^{\frac{1}{3}} + 1 \right] + \frac{kr_{p_0}}{6D_1^e} \left[(1 - X)^{\frac{1}{3}} + 1 - 2(1 - X)^{\frac{2}{3}} \right] \right) \quad \text{Gleichung 5-22}$$

$$\text{mit } t^* = \frac{\left(\frac{v_1}{v_2} \right) \rho_s r_{p_0}}{k c_{1,g}} \quad \text{Gleichung 5-23}$$

$$X = \text{Umsetzungsgrad} \quad \frac{n_{2,0} - n_2}{n_{2,0}} = 1 - \left(\frac{r_p}{r_{p_0}} \right)^3$$

n = Stoffmenge

k = Geschwindigkeitskonstante

k_g = gaseitiger Stoffübergangskoeffizient

r_{p_0} = Kugelradius vom Ausgangsstoff

r_p = Kugelradius zu einem bestimmten Zeitpunkt

D_1^e = effektiver Diffusionskoeffizient

v_1 = stöchiometrische Zahl der Komponente 1

v_2 = stöchiometrische Zahl der Komponente 2

ρ_s = molare Stoffdichte

$c_{1,g}$ = Konzentration der Spezies von Gas 1

t = Entbinderungszeit

t^* = totale Entbinderungszeit bis zur vollständigen Abreaktion des Feststoffs ($r_p=0$)

Für die Gleichung 5-23 können nun zwei Grenzfälle für die Abschätzung der Entbinderungszeit von Mikroteilen angenommen werden:

1. Am Anfang der katalytischen Entbinderung $t=0$
2. Am Ende der katalytischen Entbinderung $r_p=0$

Am Anfang der Entbinderung gilt:

$$r_{p0} = r_p$$

Daraus resultiert, daß der Umsetzungsgrad X folgenden Wert besitzt:

$$X = 1 - \left(\frac{r_p}{r_{p0}} \right)^3 = 1 - 1^3 = 0 \quad \text{Gleichung 5-24}$$

Wenn die Gleichung 5-24 in die Gleichung 5-22 eingesetzt wird, dann ergibt sich für t (Entbinderungszeit) folgender Wert:

$$t = 0$$

Die katalytische Entbinderung hat noch nicht begonnen.

Wird die Entbinderungszeit von Mikrokomponenten bis zum Ende der katalytischen Reaktion abgeschätzt ($r_p=0$), dann muss die Gleichung 5-23 betrachtet werden. Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass zwischen der Entbinderungszeit und der Wanddicke (die Wanddicke kann einem Kugelradius gleichgesetzt werden) ein linearer Zusammenhang besteht. Die Steigung der Geraden wird durch die Vorfaktoren, v_1 , v_2 , ρ_s , k und $c_{1,g}$ bestimmt. Deshalb nimmt die Entbinderungszeit mit der Wanddicke des zu entbinderten Teils zu.

Neben diesen theoretischen Überlegungen zur katalytischen Entbinderung von Mikrostrukturen wurden einzelne Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Wanddicken entbindert (vgl. Kapitel 3.5). Bei diesen Untersuchungen wurde die Entbinderungszeit und die Entbinderungsgeschwindigkeit bestimmt.

In Abbildung 5-30 ist ein Diagramm dargestellt, in dem der Masseverlust einer Mikrostruktur über die Zeit aufgetragen ist. Die gesamte Entbinderungszeit ist die Zeit, die nötig ist, bis der Binder vollständig aus der Mikrostruktur abgebaut wurde, d. h. kein Masseverlust mehr auftritt.

In Abbildung 5-30 ist zu erkennen, dass beim Zeitpunkt $t=0$ nur durch das Aufheizen auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ und das Abkühlen auf Raumtemperatur ein geringer Teil des Binders entweicht. Die $130\text{ }\mu\text{m}$ breiten Mikrostrukturen entbindern in drei Phasen. Die erste Phase ist zwischen null und einer Minute, die zweite beginnt bei zwei bis drei Minuten. Die letzte Phase, bei der die Mikrostruktur den größten Binderverlust an Polyacetal erfährt, beginnt bei 6 Minuten und endet mit 12 Minuten. Danach kann kein Binder mehr aus den Mikrostrukturen ausgetrieben werden. Der gesamte Polyacetalbinder ist abgebaut. Nun sind die maximal zu entfernenden Polyacetalbinderanteile bei Mikrokomponenten mit Hilfe des katalytischen Entbinderungsprozesses für die verwendeten Feedstocks bekannt. Dadurch kann die Entbinderungsgeschwindigkeit für die gewählten Entbinderungsparameter wie, z. B. Dosierzeit, Dosiermenge, Aufheizrate etc. bestimmt werden.

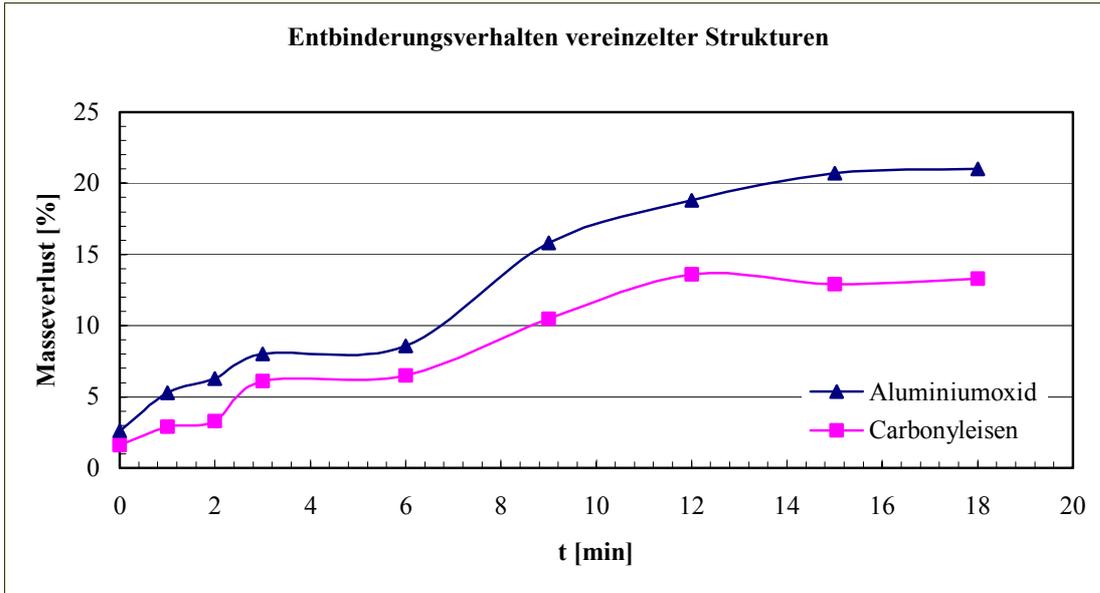


Abbildung 5-30: Masseverlust bei vereinzelt Mikrostrukturen (130 µm) in Abhängigkeit von der Entbinderungszeit t. Polyacetalbinder mit Aluminiumoxid und Carbonyleisen

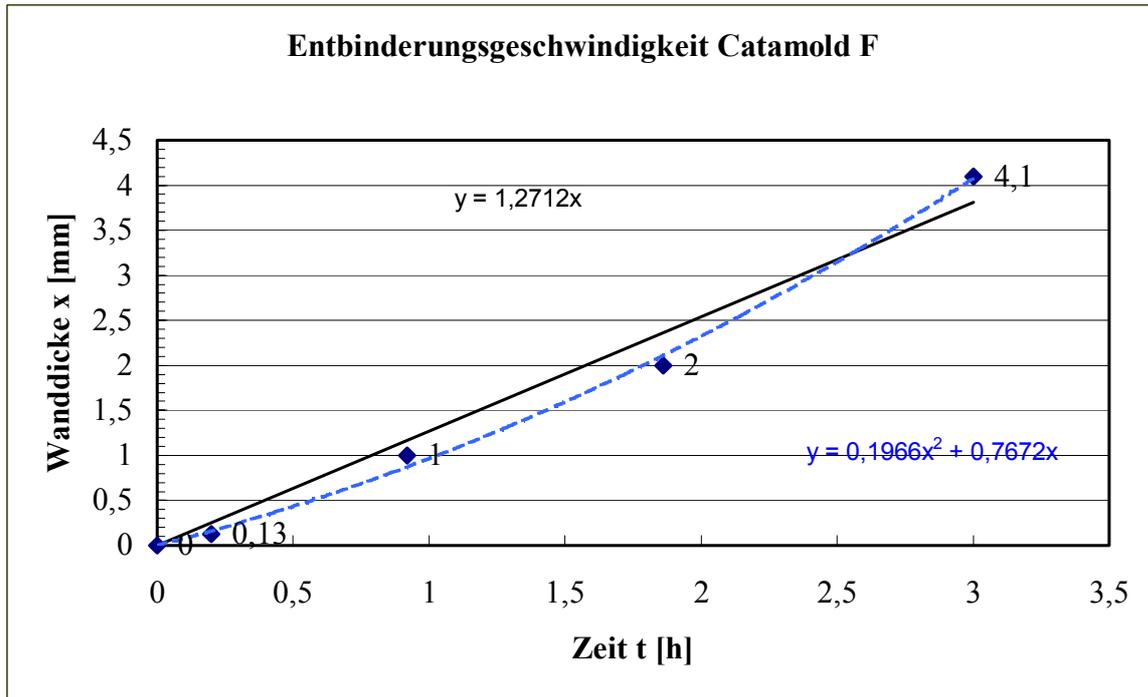


Abbildung 5-31: Das Diagramm stellt die Abhängigkeit der Wanddicke gegenüber der Entbinderungszeit dar. Die blaue/gestrichelte Kurve auf der alle gemessenen Werte liegen, ist ein Polynom zweiten Grades. Die schwarze Ausgleichsgerade entspricht der beschriebenen Theorie

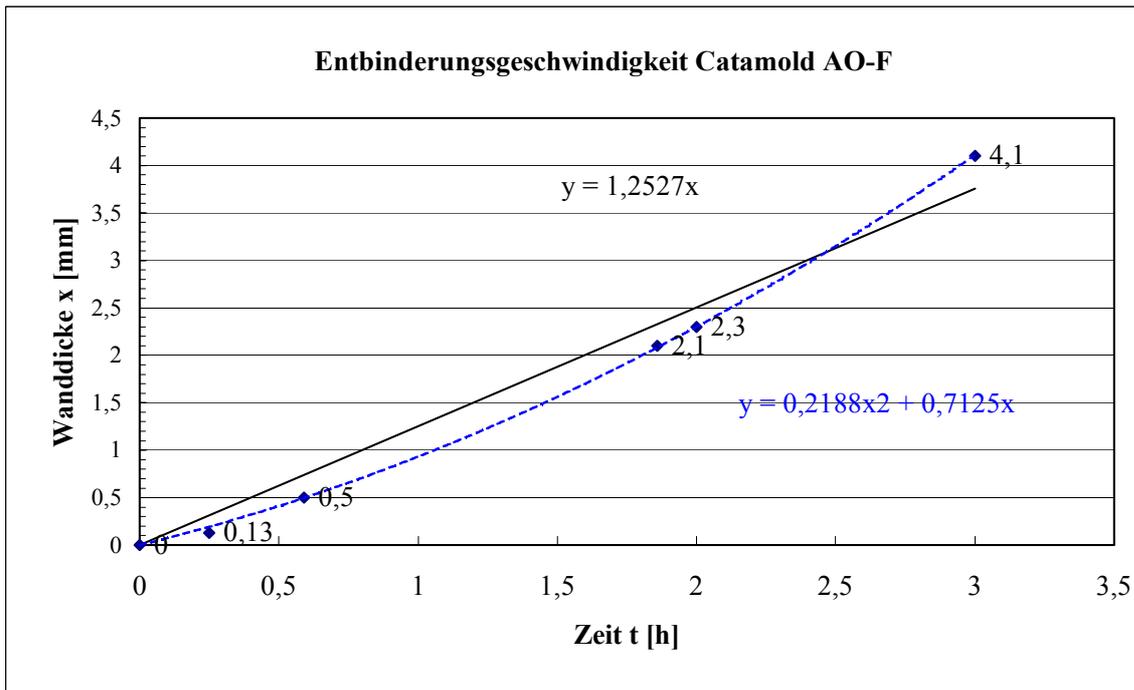


Abbildung 5-32: Das Diagramm stellt die Abhängigkeit der Wanddicke gegenüber der Entbinderungszeit dar. Die blau/gestrichelte Kurve auf der alle gemessenen Werte liegen, ist ein Polynom. Die schwarze Ausgleichsgerade entspricht der beschriebenen Theorie

In den Diagrammen Abbildung 5-33 und Abbildung 5-34 sind die Messwerte für die Entbinderungszeiten bei unterschiedlichen Bauteilwanddicken eingetragen. Aus den Bauteilen wurden jeweils so viele Masseanteile des Polyacetalbinders wie in Abbildung 5-30 dargestellt ist, abgebaut. Aus den Auftragungen (Entbinderungszeit gegen Bauteilwanddicken) in den Diagrammen von Abbildung 5-33 und Abbildung 5-34 ergeben sich zwei unterschiedliche Ausgleichspolynome. Zum einen kann für das Diagramm in Abbildung 5-31 (Catamold F) eine Ausgleichsgerade mit $y=1,27x$ konstruiert werden, was der beschriebenen Theorie entsprechen würde. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beschreibt die Entbinderungsgeschwindigkeit, sie ist mit 1,27 mm/h für Catamold F schnell. Allerdings liegen die gemessenen Messwerte nicht vollständig auf dieser Ausgleichsgeraden.

Des Weiteren kann in das Diagramm (Abbildung 5-31) ein Polynom zweiten Grades eingezeichnet werden, das alle Messwerte miteinander verbindet. Dieses Polynom zweiten Grades ($y=0,2x^2+0,77x$) steigt parabolisch an. Die Entbinderungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Wanddicke an (vergleichbar mit einer „Beschleunigung“). Daraus folgt, dass bei Mikrobauteilen die Entbinderungsgeschwindigkeit langsamer ist als bei Makrobauteilen. Ein solches Entbinderungsverhalten wäre durchaus denkbar. Dies könnte, z. B. durch eine Abnahme der Oberflächenaktivierungsenergie, die der katalytischen Entbinderung zuträglich ist, beeinflusst werden. Die Oberflächenaktivität könnte bei Mikrobauteilen klein oder nicht mehr vorhanden sein. Solch eine Oberflächenaktivität könnte durch die Adsorption der Säuremoleküle an der Oberfläche gekennzeichnet sein.

Das Polynom zweiten Grades kann sich bei großer Wanddicke durchaus, aufgrund von anderen dominierenden Reaktions- bzw. Diffusionsmechanismen zu langsame-

ren oder noch schnelleren Entbinderungsgeschwindigkeiten hinverschoben oder auch lineares Verhalten zeigen.

Für Aluminiumoxid (Catamold AO-F) kann aus dem Diagramm in Abbildung 5-34 entnommen werden, dass die Entbinderungsgeschwindigkeit 1,25 mm/h etwas niedriger liegt als bei Carbonyleisen (Catamold F).

Die BASF AG gibt für Ihre Produkte eine allgemeine Entbinderungsgeschwindigkeit von 1-3 mm/h an. Die Entbinderungsgeschwindigkeit für Catamold F wird mit ca. 2,3 mm/h, die von Catamold AO-F mit 0,9 mm/h angegeben. Bei diesen Versuchen wurde mit deutlich größeren Katalysatormengen (>300 ml/h) gearbeitet [STE97].

Für die Entbinderung ist es wichtig zu wissen, welche Polymerarten und Mengenan-teile in den Feedstocks enthalten sind. Dazu wurden die Feedstocks mit Hilfe der TG- und DSC-Analyse (vgl. Kapitel 3.3.) analysiert.

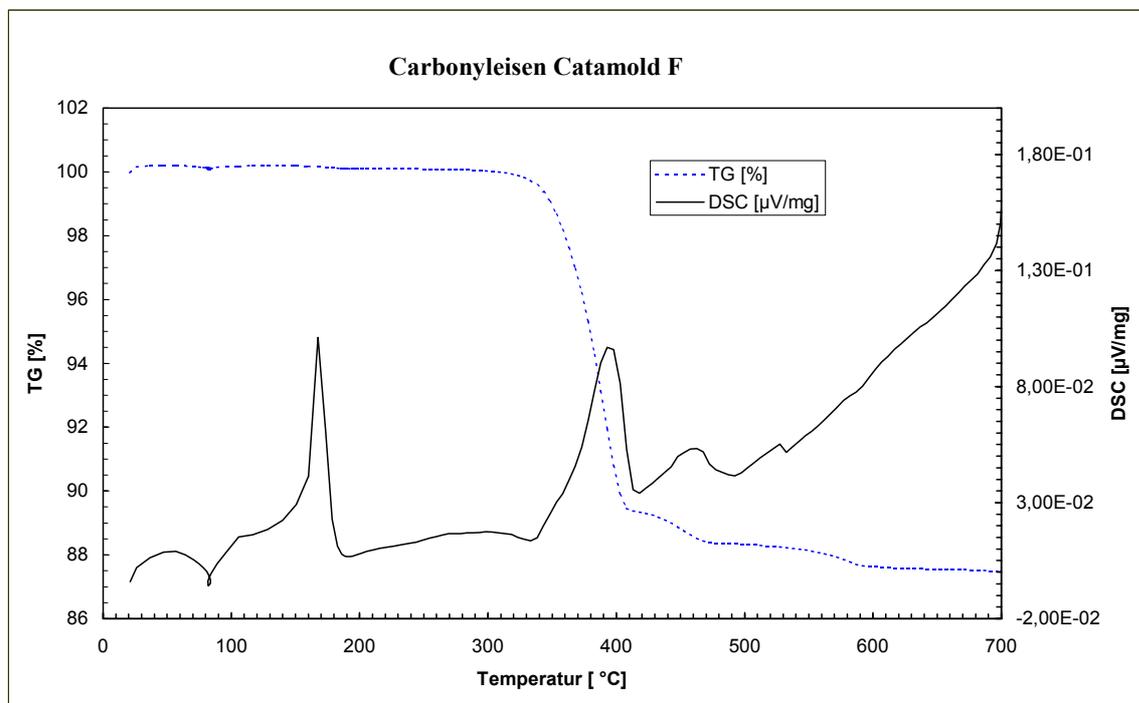


Abbildung 5-33: TG-DSC Diagramm von Catamold F. TG-Kurve (blau/Punkte) und DSC-Kurve (schwarz/Linie)

Im Diagramm in Abbildung 5-35 sind die TG- und DSC-Signale des Feedstocks Catamold F dargestellt. Der auf Polyacetal basierende Binder beginnt zwischen 150 bzw. 160°C aufzuschmelzen. Wird die Temperatur weiter erhöht, dann fällt das TG-Signal bei ca. 355 °C von 100 Gew% um 10,9 Gew% auf 89,1 Gew% ab. Dies ist die Temperatur, bei der sich der Binder thermisch zu zersetzen beginnt. Die entstehenden Zersetzungsprodukte können mit Hilfe der FTIR-Analyse bestimmt werden. Es entstehen Formaldehyd (HCHO), Methanol (CH₃OH), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO). Wurde der Feedstock nicht ausreichend getrocknet, so können zusätzlich Wasser-Moleküle analysiert werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung (ca. 430 °C und 540 °C) werden noch zwei „Hochtemperaturbestandteile“ des Bindersystems thermisch zersetzt. Diese Binderbestandteile sollen sehr poröse und daher fragile Braunlinge bis zum Einsetzen des Sinterprozesses zusammenhal-

ten. Das TG-Signal zeigt bei diesen Temperaturen eine Gewichtsabnahme von 1,0 Gew% (430 °C) und 0,8 Gew%. (540 °C). Der gesamte Binderverlust im Feedstock Catamold F beträgt 13,7 Gew%.

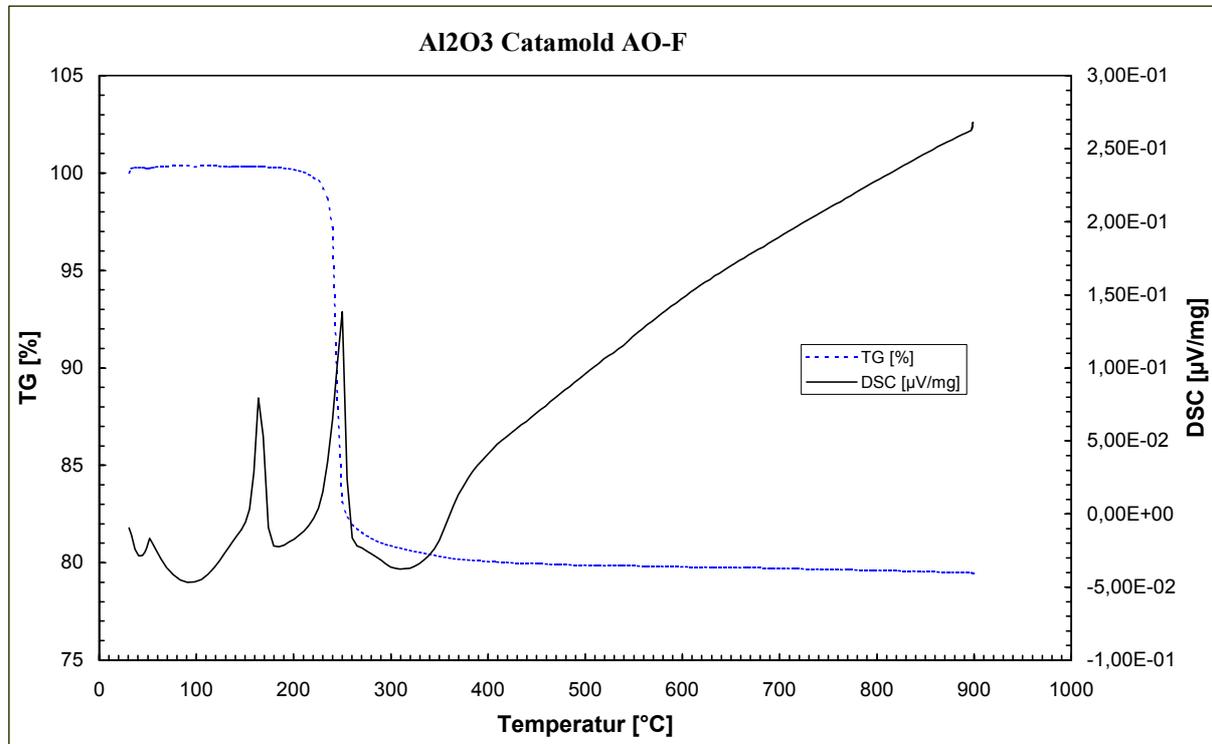


Abbildung 5-34: TG-DSC Diagramm von Catamold AO-F. TG-Kurve (blaue/Punkte) und DSC-Kurve (schwarz/Linie)

Für den Catamold AO-F Feedstock ist im Diagramm in Abbildung 5-36 zu erkennen, dass der eigentliche Aufschmelzvorgang des Bindersystems zwischen 150 °C und 180 °C liegt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wird der Binder thermisch abgebaut. Die Reaktion beginnt bei ca. 230-235 °C und endet zwischen 260 °C und 270 °C. Parallel dazu zeigt das TG-Signal eine starke Abnahme des Binders. Wie schnell (abrupt) diese Abnahme bzw. der Gewichtsverlust einsetzt, liegt auch mit an der Aufheizgeschwindigkeit. Der Gewichtsverlust des Feedstocks bei dieser Entbindungsstufe beträgt 17 Gew%. Die Abbauprodukte (FTIR-Analyse) sind vergleichbar mit denen des Feedstocks Catamold F. Auch der Catamold AO-F Feedstock hat einen „Hochtemperaturbinderanteil“ (ca. 3 Gew%), der thermisch abgebaut wird. Dieser Binderanteil ist leider nur schlecht im Diagramm zu erkennen, da das Signal durch den Abbau der Hauptbinderkomponente überlagert wurde. Der Catamold AO-F Feedstock besteht aus 20,5 Gew% Binder.

Bei den keramischen Feedstocks setzt der thermische Abbau des Binders bei den DSC-Analysen früher ein als bei den metallischen Feedstocks.

Zusätzlich wurde an allen Proben, die durch Pulverspritzgießen hergestellt wurden, das Gewicht nach jedem Prozessschritt (Spritzgießen; Entbinderung; Sintern) bestimmt. Die aus diesen Messungen erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5-37 dargestellt.

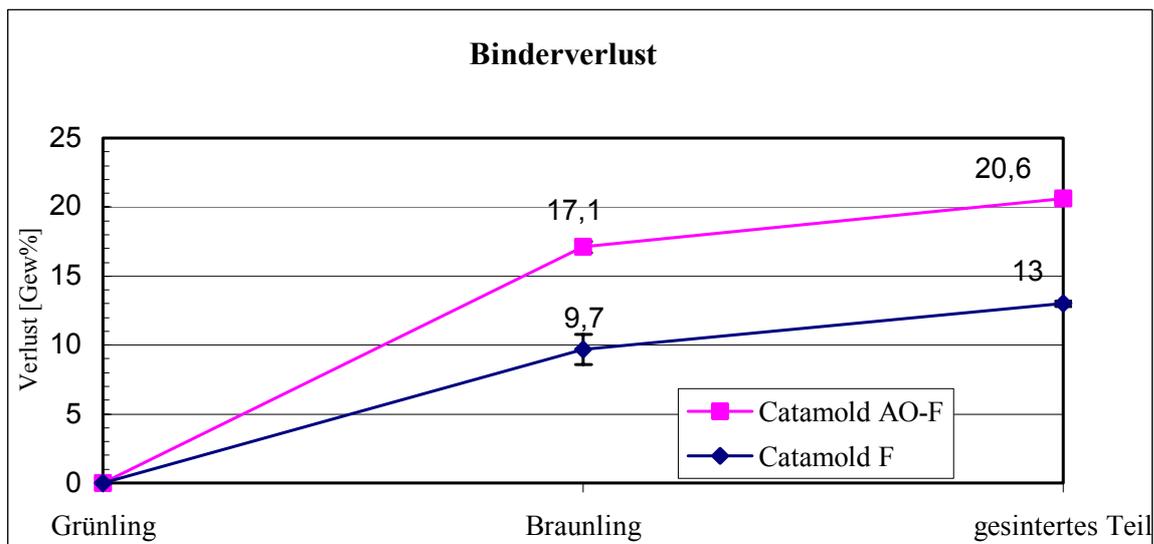


Abbildung 5-35: Binderverlust bei jedem Prozessschritt

Tabelle 5-6: Masseverluste im Vergleich

Material	DTA (erste Stufe) [Gew%]	Proben (Braunling) [Gew%]	DTA (Ende) [Gew%]	Proben gesintert [Gew%]	Umrechnung in [Vol%]
Catamold F	ca. 10,9	9,7 ±1,1	12,7	13,0 ±0,2	ca. 44,8
Catamold AO-F	ca. 17,0	17,1 ±0,4	20,5	20,6 ±0,2	ca. 41,7

Werden die Messwerte des Gewichtsverlustes aus der DTA-Messung und die an den Mikrokomponenten bestimmten Gewichtsabnahmen (Tabelle 5-6) miteinander verglichen, so stimmen diese für den jeweiligen Feedstock überein. Wichtig sind dabei die Werte, die nach dem Sintern, d. h. dem vollständigen Austreiben des Binders gemessen wurden. Beide Messwerte konvergieren innerhalb der Standardabweichung miteinander.

In der letzten Spalte der Tabelle 5-6 sind die Werte für die Umrechnung der Binderanteile von Gewichtsprozent in Volumenprozent angegeben. Der Volumenanteil des Binders am Feedstock ist dabei nicht vollkommen exakt zu bestimmen, da der Wert von den Dichten der Binderkomponenten abhängt. Zur Berechnung dieser Dichte wurde die Dichte des Hauptbestandteils des Bindersystemes angenommen (Polyacetal $\rho=1,4 \text{ g/cm}^3$ [DOM92]).

In den nachfolgenden Abbildungen sind exemplarisch einige rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Braunlingen dargestellt. Sehr gut ist an diesen Aufnahmen zu sehen, wie die Pulverpartikel ohne den Binder im Braunling verteilt sind. Es sind keinerlei Pulveranhäufungen bzw. Entmischungen vorhanden. Die Kanten der Mikrokomponenten sind gut ausgefüllt. Anhand der Aufnahmen ist auch zu sehen, wie wichtig es ist, die richtige Partikelgröße für die entsprechende Kavitätengröße einzusetzen. Je kleiner die Pulverpartikelgröße, desto besser wird die ideale Kantenform erreicht.

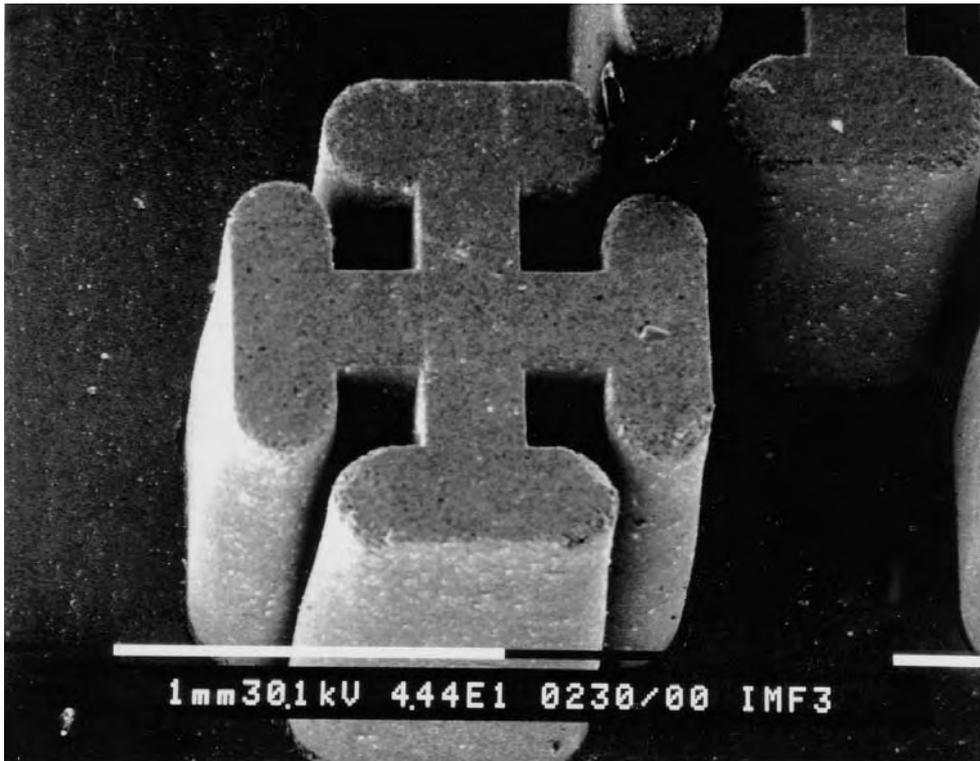


Abbildung 5-36: REM-Aufnahme eines Braunlings (mikromechanischer Formein- satz). Catamold F (Carbonylisen)

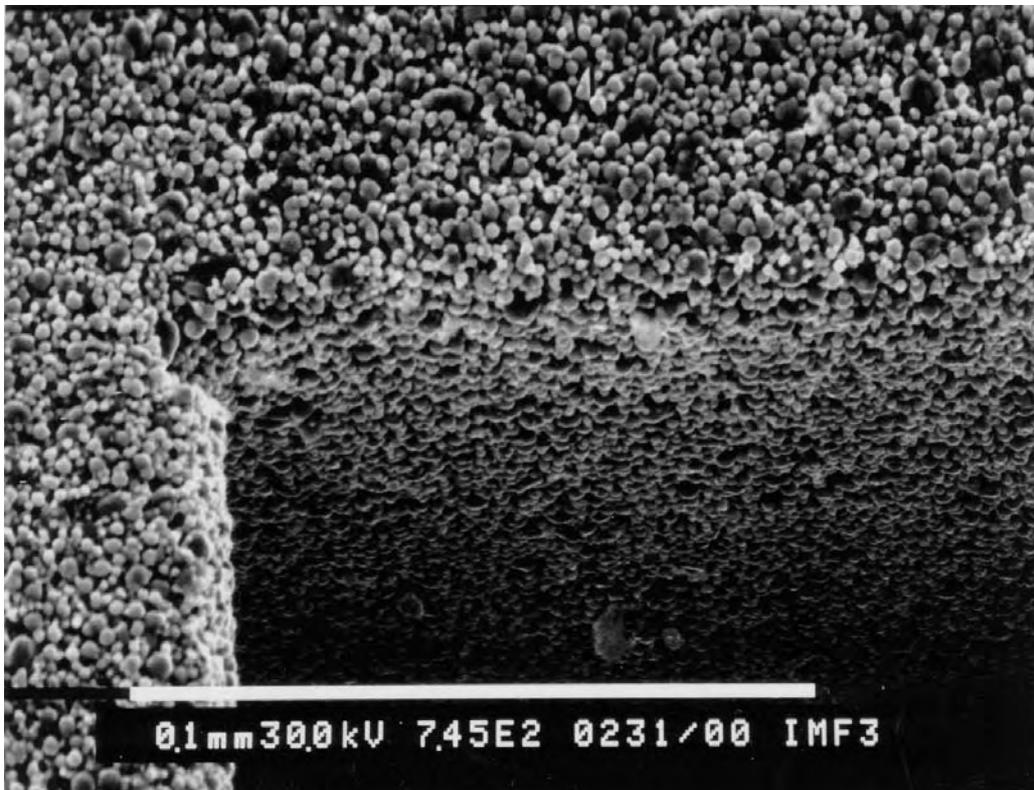


Abbildung 5-37: Vergrößerung einer Kante des Braunlings aus der obigen Abbil- dung. Sehr gut ist die homogene Verteilung des Pulvers zu erkennen.



Abbildung 5-38: Dieses REM-Bild zeigt einen Braunling, der aus einem LIGA-Formeinsatz hergestellt wurde. Catamold F (Carbonyleisen).

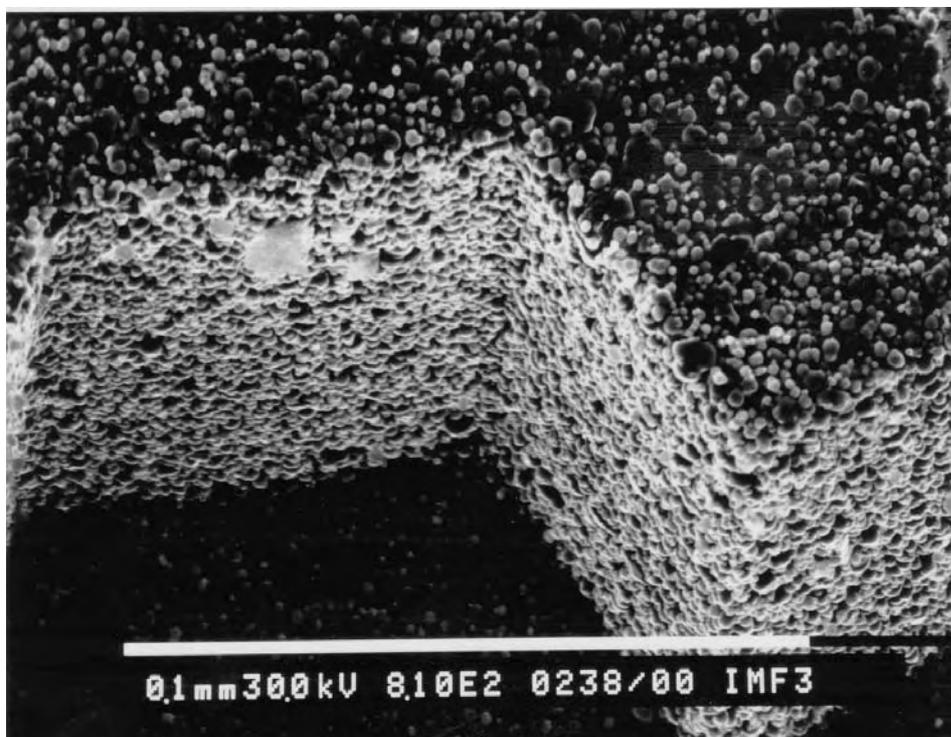


Abbildung 5-39: Vergrößerter Ausschnitt aus einem Braunling (LIGA-Zahnrad). Auf dieser Abbildung kann man die Pulverpartikelgröße und die damit erreichbare Kantenfüllung des Carbonyleisenpulvers sehen.

5.5. Sintern

Der letzte Verfahrensschritt im Pulverspritzgießprozess ist das Sintern. Beim Sintern werden die nach der Entbinderung locker aneinander haftenden Pulverpartikel zu einem festen, porenfreien Bauteil verbunden. Die Lücken bzw. Poren zwischen den Partikeln müssen dabei weitgehend verschwinden. Das Sintern kann als ein thermisch aktivierter Materialtransport in Pulvern oder porösen Feststoffen verstanden werden, bei dem sich die spezifische Oberfläche mit zunehmendem Wachstum der Partikel-Kontakte, Abnahme des Porenvolumens und Änderung der Geometrie der Pore verringert [THU93].

Es gibt beim Sintern zwei unterschiedliche Sinterprozesse, zum einen der Festphasen-Sinterprozess und zum anderen der Flüssigphasen-Sinterprozess [THU93, GER94a]. Welcher der beiden Prozesse im konkreten Fall vorliegt, ist vom Material abhängig. Die meisten metallischen und oxidkeramischen Werkstoffe werden mit Hilfe des Festphasen-Sinterprozesses verdichtet. Demgegenüber werden keramische Werkstoffe mit sehr großen, kovalenten Bindungsanteilen zumeist durch den Flüssigphasen-Sinterprozess verdichtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Materialien verwendet, die mit Hilfe des Festphasen-Sinterprozess dicht gesintert wurden. Nun soll dieser kurz betrachtet werden:

Die eigentliche Triebkraft beim Sintern besteht darin, daß die Oberflächenenergie minimiert wird. Für die gesamte freie Energie des Systems (Bauteils) gilt:

$$\Delta G = \Delta U + \Delta G_{chem} + \Delta G \sum(A_i \gamma_i) \quad \text{Gleichung 5-25}$$

U= innere Energie (Anteil von Kristalldefekten)

$G_{chem.}$ = chemisches Potential

$G \sum(A_i \gamma_i)$ = Oberflächen- und Grenzenergie

In Abbildung 5-40 sind die einzelnen Diffusionsmechanismen, die beim Sinterprozess auftreten können, in ein Modell eingezeichnet.

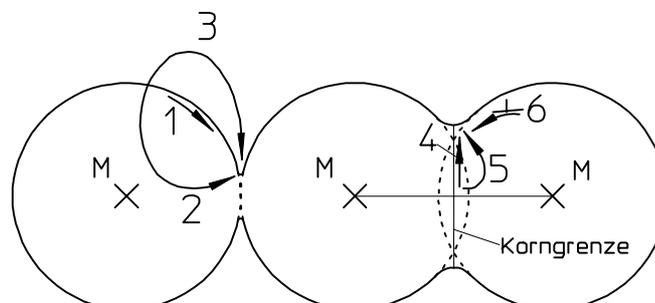


Abbildung 5-40: Zwei-Teilchen-Modell; Exemplarisch sind in die drei Pulverpartikel Pfeile eingezeichnet, welche die einzelnen Diffusionswege zeigen, M ist der Massenschwerpunkt [GER94a].

1. Diffusion entlang der Oberfläche eines Pulverpartikels
2. Volumendiffusion von der Oberfläche ausgehend
3. Diffusion in der Gasphase
4. Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze
5. Volumendiffusion ausgehend von der Korngrenze
6. Volumendiffusion entlang von Versetzungskernen

Durch die Diffusionsmechanismen 1 bis 3 findet keine Annäherung der Pulverzentren, und somit auch keine Verdichtung der Teilchen, statt. Es kommt nur zu einer Halsbildung zwischen den Körnern. Durch die Diffusionsmechanismen 4 bis 6 nähern sich die Zentren der Pulverpartikel an, es kommt daher zu einer Schrumpfung bei gleichzeitiger Vergrößerung des Halses.

Der Sinterprozess wird in drei Stadien eingeteilt:

- (1) Im *Frühstadium* kommt es zu einer Sinterhalsbildung (oder auch englisch neck genannt) zwischen den Pulverteilchen und Halswachstum über die Volumen-, Korngrenzen- und Gasphasendiffusion. Dabei nimmt die Dichte des Sinterkörpers um ca. 10 % zu.
- (2) Nach dem Frühstadium folgt das *Zwischenstadium*, in dem die Bildung eines kornartigen Gefüges unter Aufzehren der Pulverteilchen beginnt. Außerdem wachsen die Körner weiter zusammen, so dass die Korngrenzflächenenergie reduziert wird. Des weiteren bilden sich Porenkanäle, bzw. eine offene Porosität entlang der Tripelpunkte (Korngrenzen; vgl. Abbildung 5-41). Die Dichte nimmt bis auf ca. 95 % der theoretischen Dichte zu.

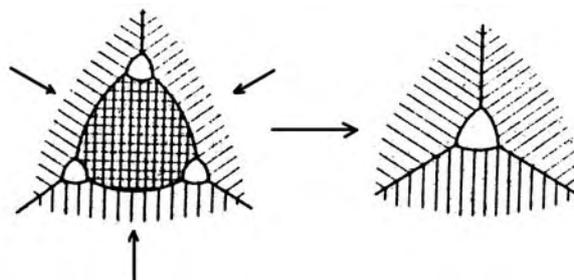


Abbildung 5-41: Schematische Darstellung der Porenvergrößerung durch Kornwachstum an einem Tripelpunkt [PRA94].

- (3) Im Übergang zum *Endstadium* beginnen sich die Poren zu schließen. Im geschlossenen Zustand sind die Poren sphärisch, d.h. sie sind facettiert durch die umliegenden Körner. Die Poren liegen an den Korngrenzen. Die Lage der Poren an den Korngrenzen ist deshalb günstiger, da die Beseitigung der Poren und der dazu benötigte Materialtransport über die Korngrenzendiffusion geschehen kann. Liegen die Poren, z. B. durch eine zusätzlich eintretende Kornvergrößerung, nicht an den Korngrenzen, sondern in den Körnern, so können diese aufgrund der langsameren Volumendiffusion nicht mehr geschlossen werden. Im Endstadium steigt die Bauteildichte auf über 95 % der theoretischen Dichte an.

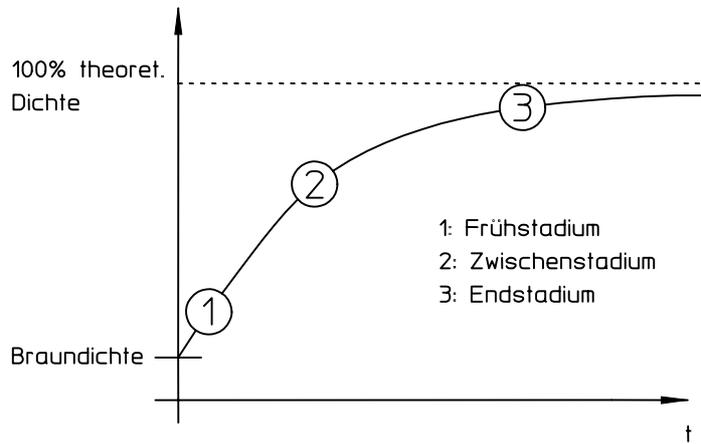


Abbildung 5-42: Das Diagramm zeigt die einzelnen Sinterstadien [PRA94]

Frenkel, Kuczynski und andere haben gezeigt, dass verschiedene Transportmechanismen verantwortlich für die Geschwindigkeit der Sinterhalsbildung bei einer bestimmten Temperatur sind [THU93]:

$$\frac{x^n}{a^m} = F(T) * t \quad \text{Gleichung 5-26}$$

oder vereinfacht:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = F(T) * t_i \quad \text{Gleichung 5-27}$$

x= Sinterhalsradius

a= Partikelradius

t= Sinterzeit

F(T)= numerische Funktion, abhängig von der jeweiligen Modell-Geometrie

n, m= Exponenten für die verschiedenen Sintermechanismen (Tabelle 5-7)

Tabelle 5-7: Exponenten für die verschiedenen Sintermechanismen [THU93]

Mechanismus	n	m	Annäherung der Partikelzentren
viskoses oder plastisches Fließen	2	1	ja
Diffusion durch die Gasphase	3	1	nein
Volumendiffusion	4-5	2	ja
Korngrenzendiffusion	6	2	ja
Oberflächendiffusion	6-7	3	nein

Bei den meisten metallischen und oxidkeramischen Materialien dominiert die Volumendiffusion. Dies ergibt dann mit Gleichung 5-27, folgende Gleichung:

$$\frac{x^5}{a^2} = K \frac{\gamma \delta^3 D_v t}{kT} \quad \text{Gleichung 5-28}$$

k= Boltzmannkonstante

D_v = Volumendiffusionskoeffizient

δ = Atomabstand

γ = Oberflächenspannung

K= Konstante, abhängig von der Modellgeometrie

Wie schon in den vorherigen Kapiteln gezeigt, ist es beim Mikro-Pulverspritzgießen insbesondere für die Entformung wichtig, dass die Pulverpartikel um mindestens eine Größenordnung kleiner sind, als die kleinste Wanddicke der herzustellenden Strukturen. Der Partikelradius hat aber auch einen entscheidenden Einfluss auf die Sinter Eigenschaften.

Hauptsächlich ist die Sinterhalsbildung von drei Faktoren abhängig: Erstens der Temperatur, zweitens der Partikelgröße (Partikelradius) und drittens von dem Sinterhalsradius. Dabei hängt der Sinterhalsradius auch vom Grad der Verdichtung und vom Partikelradius selbst ab. Wird die Gleichung 5-28 betrachtet, so ist zu erkennen, dass mit kleiner werdenden Partikelradien die Sinterzeit ansteigt ($t \propto a^{-2}$). Demgegenüber sinkt die Sintertemperatur mit kleiner werdenden Partikelradien ab ($T \propto a^2$) [THU93].

Dilatometer

Mit Hilfe des Dilatometers kann unter anderem der Sinterbeginn, d.h. die Temperatur bei der der Sinterprozess einsetzt, die maximale Sintertemperatur, die zur höchstmöglichen Verdichtung des Materials notwendig ist, die dazu benötigte Aufheizrate und die maximale Schrumpfung bestimmt werden. Das Prinzip des Dilatometers ist in Kapitel 3.6 erklärt.

Für Carbonyleisen wurde eine lineare Schrumpfung von 16,6 % ermittelt. Dieser Wert wurde im Gegensatz zu der bei der Herstellung der Mikrokomponenten sonst verwendeten reduzierenden Atmosphäre, aufgrund apparativer Gründe nur in reinem Stickstoff bestimmt. Dabei kann es passieren, dass an der Oberfläche oxidierte Eisenpulverkörner nicht mehr in Eisen reduziert werden. Die Schrumpfung der Probe wird dadurch beeinträchtigt. Bei Aluminiumoxid konnte der Versuch in oxidierender Atmosphäre (an Luft) durchgeführt werden. Es wurde ein Wert für die lineare Schrumpfung von 16,6 % gemessen.

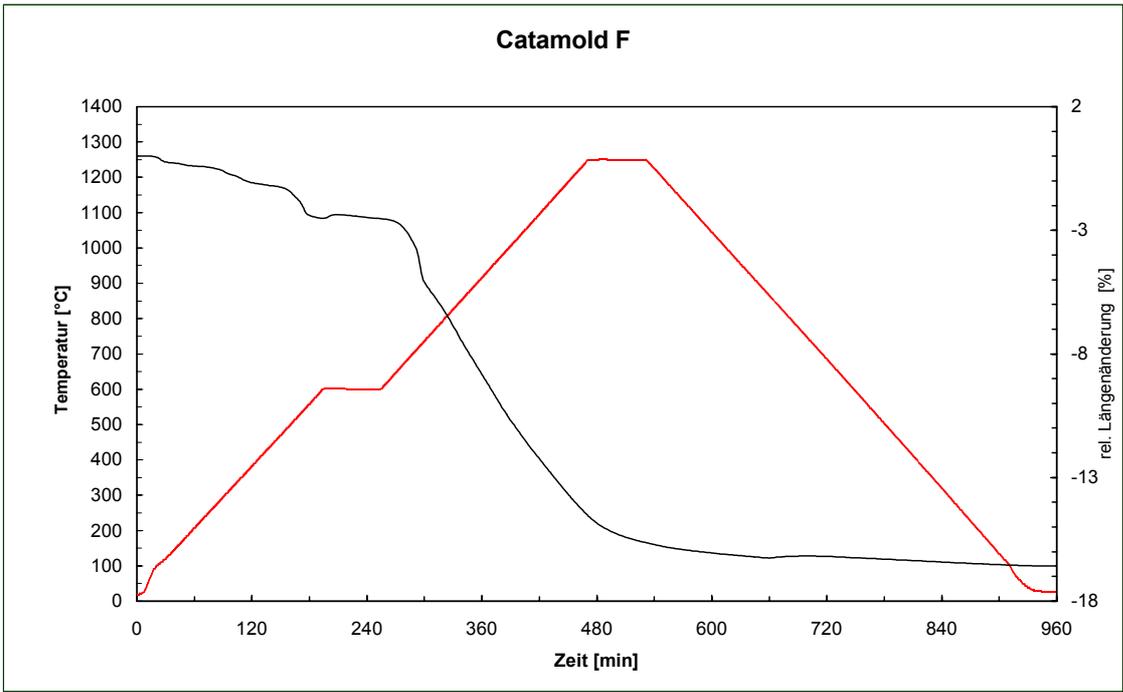


Abbildung 5-43: Dilatometer-Messung während des Sinterns eines Braunlings aus Carbonyleisen-Pulver unter Stickstoffatmosphäre

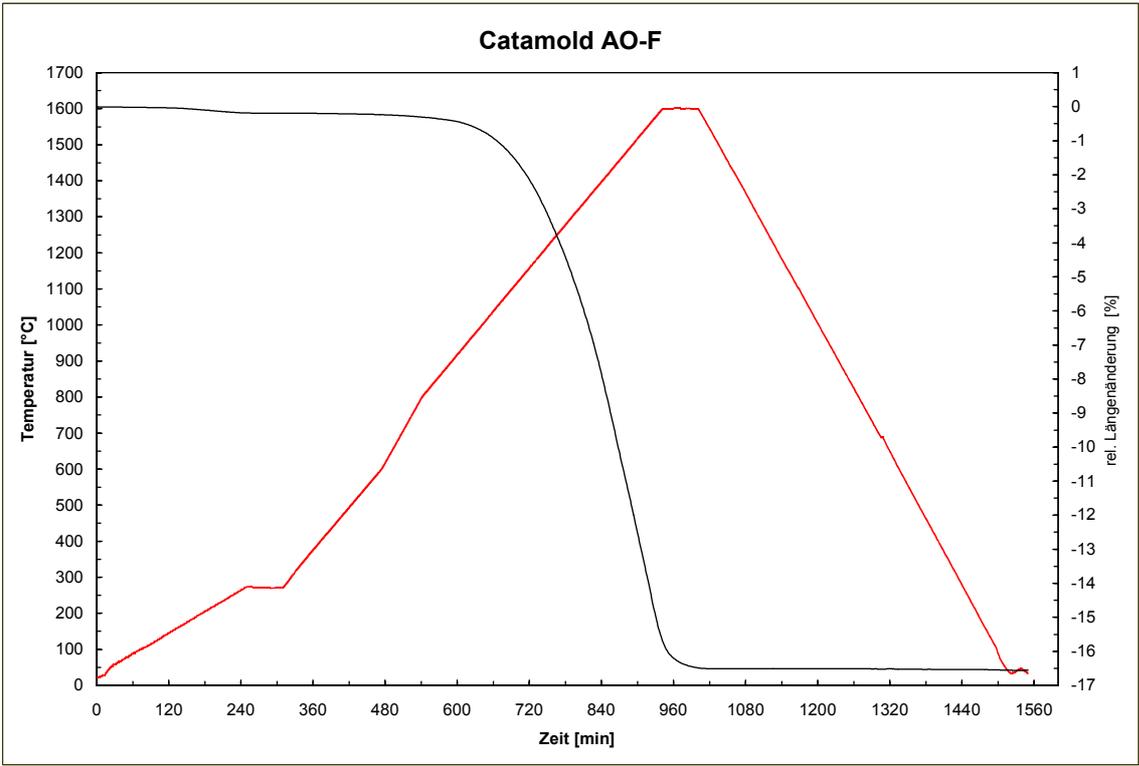


Abbildung 5-44: Dilatometer-Messung während des Sinterns eines Braunlings aus Catamold Al_2O_3 -Pulver an Luft

Schrumpfung/Qualität

Um eine qualitative und quantitative Aussage über die Qualität des Verfahrens in bezug auf die Genauigkeit der hergestellten sowie der zukünftigen Mikrokomponenten treffen zu können, ist es wichtig zu wissen, wie das Schwindungs- und Schrumpfungsverhalten beim Spritzgießen bzw. Sintern der Mikrobauteile ist. Ein weiterer entscheidender Punkt hierbei ist, ob sich die Schrumpfung isotrop oder anisotrop verhält. Aus diesen Gründen wurde an einem ausgewählten Bauteil, einem gestuften LIGA-Zahnrad (vgl. Abbildung 5-20), der Original LIGA-Formeinsatz, die galvanische Kopie des LIGA-Formeinsatzes (wurde als Werkzeug benutzt) und das fertige Sinter-teil vermessen. Es wurde die jeweilige Länge, Breite und Höhe jedes Zahnrades bestimmt (vgl. auch Kapitel 3.4.). Dazu wurde jedes zehnte Mikrobauteil einer Versuchsreihe am Lichtmikroskop vermessen. Um einen Vergleich zu erhalten, wie sich der mikroskopische Schrumpf zum makroskopischen Schrumpf der Substratplatte verhält, wurde die Substratplatte mit Hilfe eines Messschiebers in allen drei Raumrichtungen gemessen. Der verwendete Feedstock war Catamold AO-F (Aluminiumoxid).

In Abbildung 5-46 und Abbildung 5-47 sind die Messwerte, die im Lichtmikroskop für das obere kleine Zahnrad (vgl. Abbildung 5-45) in x- und y-Durchmesser (waagrecht und senkrecht in der Bildebene des Lichtmikroskops) sowie die Höhe gemessen worden, dargestellt. In den Diagrammen sind auch die Messwerte (x- und y-Durchmesser und Höhe) für das größere Zahnrad eingezeichnet. In Tabelle 5-8 sind die genauen Messwerte für jedes Zahnrad mit Standardabweichungen aufgelistet.

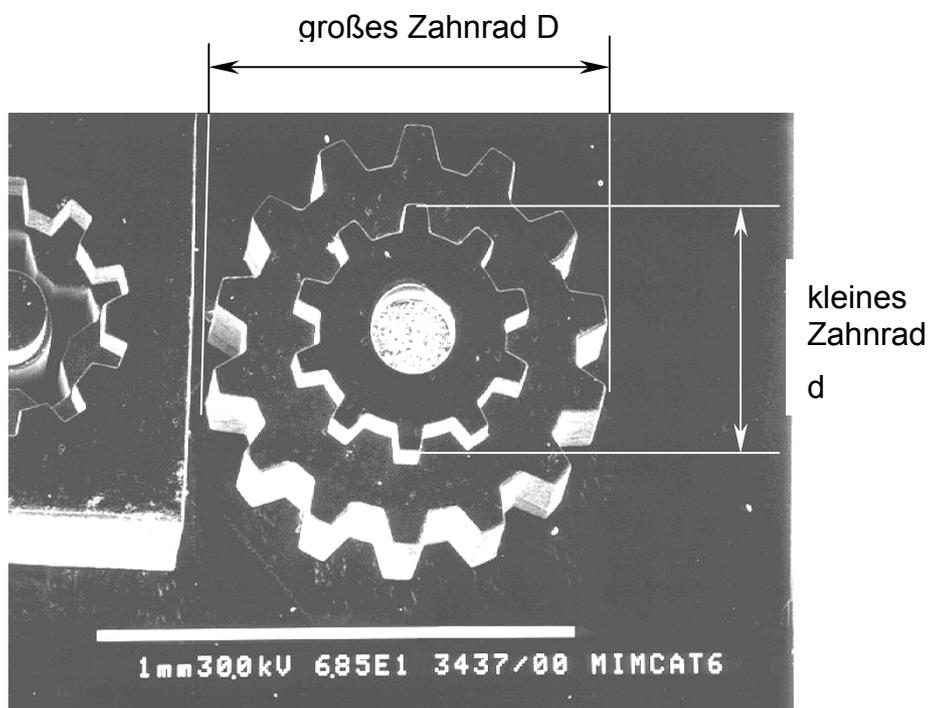


Abbildung 5-45: Vermessungspunkte des gestuften LIGA-Zahnrades

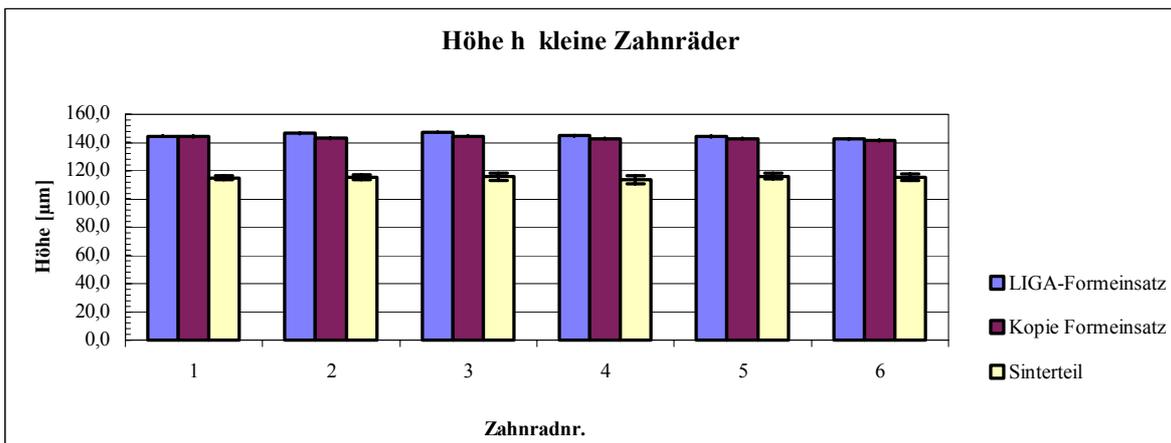
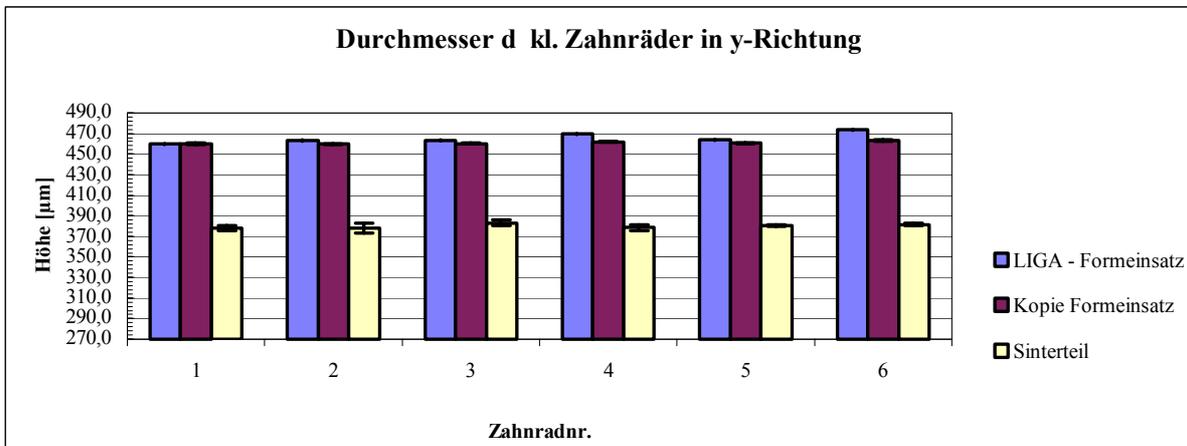
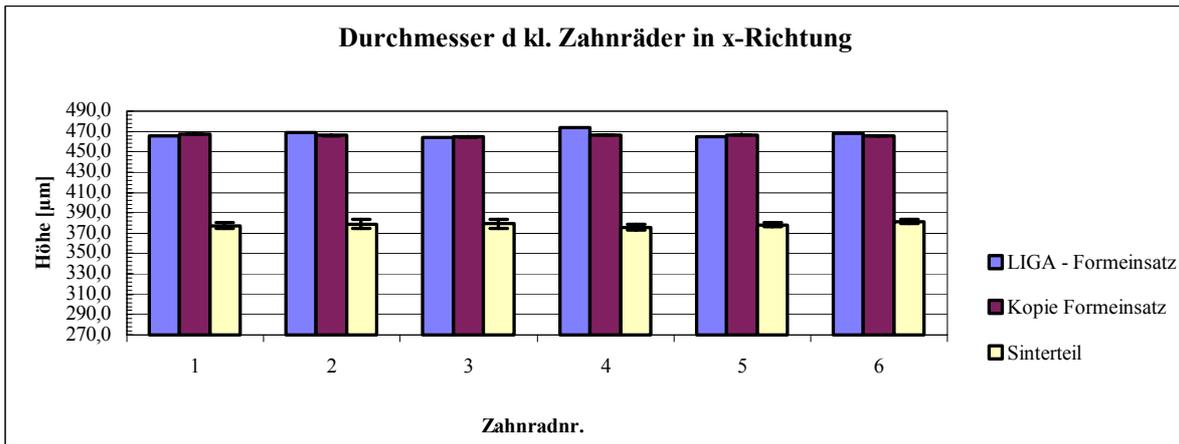


Abbildung 5-46: Vergleich der Messwerte und Toleranzen für die Durchmesser d in x-, y-Richtung und die Höhe h der Formeinsätze und des Sinterteils des kleineren Zahnrades

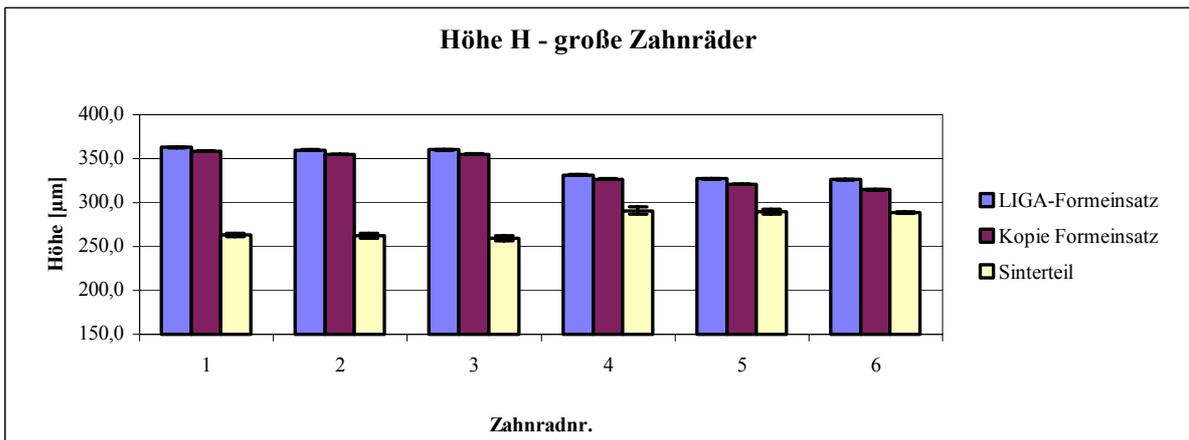
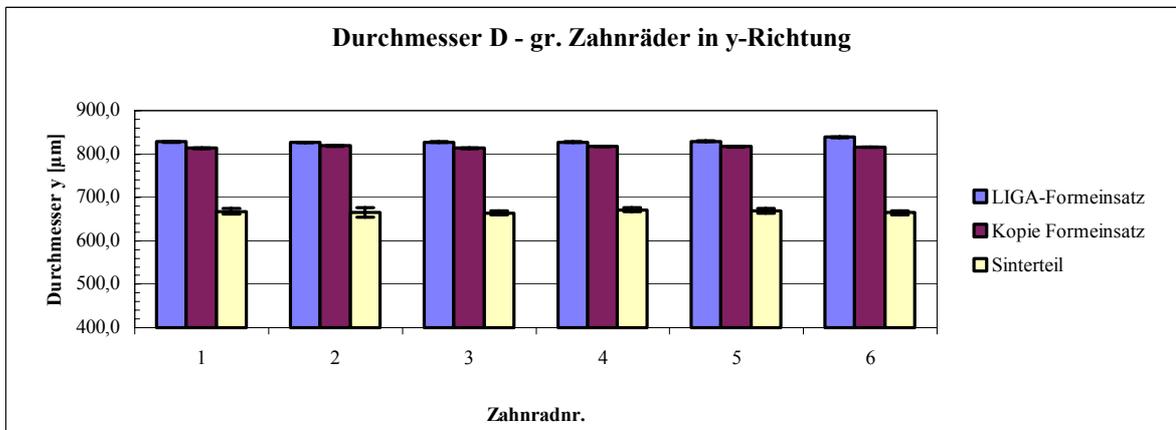
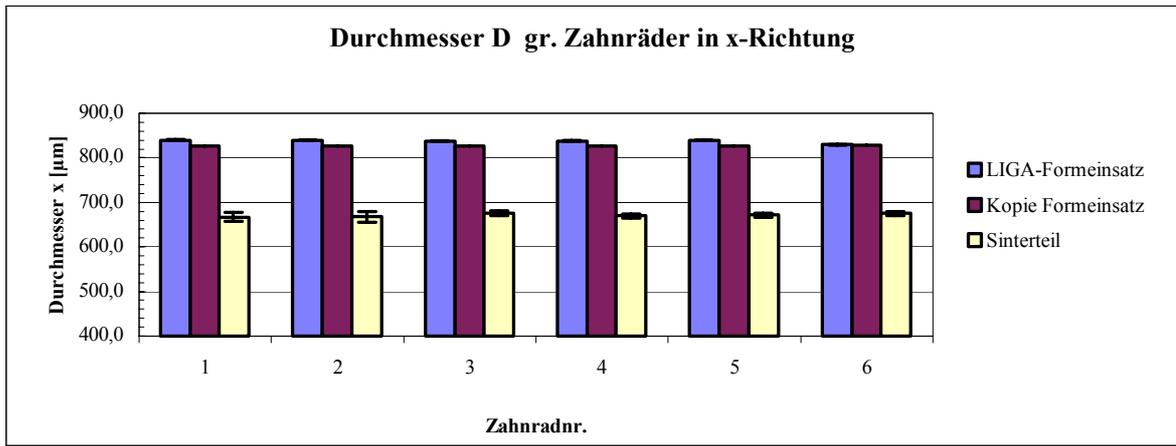


Abbildung 5-47: Vergleich der Messwerte und Toleranzen für die Durchmesser D in x-, y-Richtung und die Höhe H der Formeinsätze und des Sinterteils des großen Zahnrades

Aus den Diagrammen ist zu erkennen, dass die Formeinsatzkopie (galvanisch hergestellt) kleinere Werte für Höhen und Durchmesser aufweist, als der im LIGA-Verfahren hergestellte Originalformeinsatz. Für beide Formeinsätze liegt die maximale Standardabweichung der gemessenen Werte bei $1,5\ \mu\text{m}$. Die gesinterten Mikro-zahnräder weisen eine weitaus größere Streuung der Werte auf. Dies bedeutet, dass durch den Sinterprozess die Toleranzen für die Herstellung der Mikrokomponenten größer werden. Im Fall der Höhe der Zahnräder ergab sich eine Standardabweichung von mehr als $24,8\ \mu\text{m}$. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass sich die Messung der Höhe der Zahnräder, aufgrund der sehr hellen Reflexionen im Mikroskop, schwierig gestaltet. Innerhalb der Messreihen ist kein Unterschied in der Streuung der Werte zwischen den großen und kleinen Zahnrädern des gestuften Zahnrades zu erkennen. Deshalb kann angenommen werden, dass der Sinterschrumpf in Mikrodimensionen isotrop ist.

Wichtig ist zu wissen, wie groß diese Mikro-Schrumpfungen im Vergleich zu anderen Schrumpfungen (z. B. makroskopische) sind. In Abbildung 5-48 sind die ermittelten Schrumpfungen für Mikro- und Makroteile, die in den Experimenten für diese Arbeit aus Aluminiumoxid hergestellt wurden, eingezeichnet. Die Messreihe 1 umfasst alle Werte aus der oben beschriebenen Messung der Zahnräder (vgl. Abbildung 5-46 und Abbildung 5-47). Zusätzlich wurde noch die Gesamtschrumpfung aller in dieser Arbeit aus Aluminiumoxid hergestellten und gesinterten Mikrozahnräder eingezeichnet, sowie im Vergleich dazu, die Schrumpfung der Substrate aus Messreihe 1 sowie aller Makrobauteile.

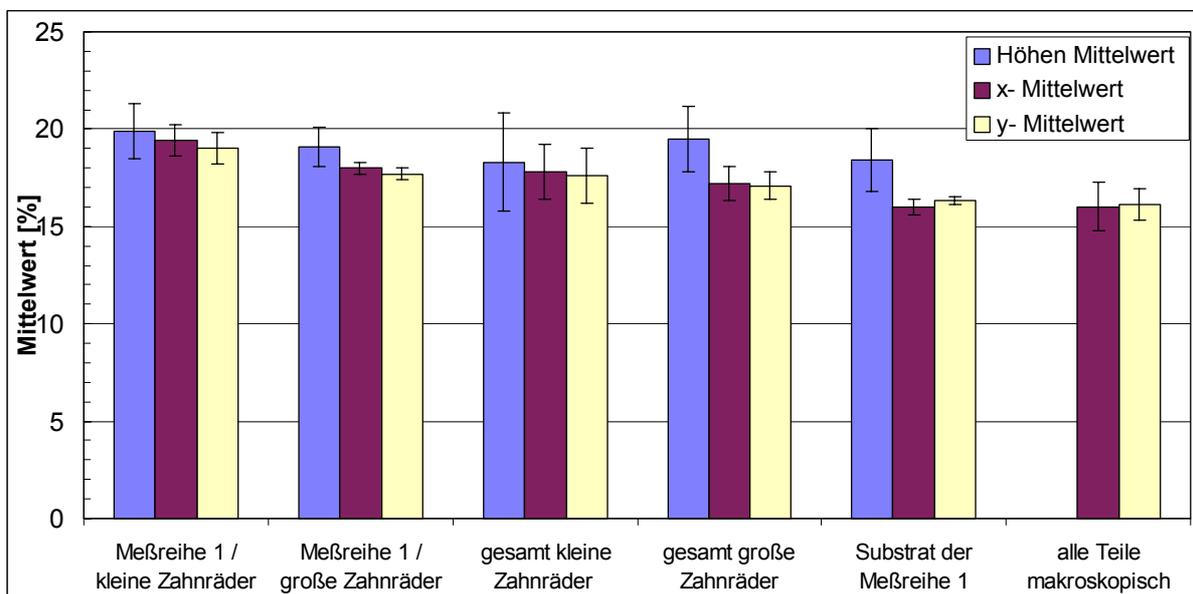


Abbildung 5-48: Vergleich der ermittelten Schrumpfungswerte (Messreihe 1 alle Zahnräder aus Aluminiumoxid die gesintert wurden, Substrat aus Messreihe 1 und alle sonstigen makroskopischen Probekörper, hergestellt aus Aluminiumoxid).

Tabelle 5-8: Schrumpfungswerte für die verschiedenen Messungen an Mikroproben und Makroproben

gemessene Aluminiumoxid	Proben	Höhen-Schrumpf- Mittelwert [%]	x-Schrumpf- Mittelwert [%]	y-Schrumpf- Mittelwert [%]
Messreihe 1/kleine Zahnräder		19,9 ±1,4	19,4 ±0,8	19,0 ±0,8
Messreihe 1/große Zahnräder		19,1 ±1,0	18,0 ±0,3	17,7 ±0,3
Mittelung aller hergestellten kleinen Zahnräder		18,3 ±2,5	17,8 ±1,4	17,6 ±1,4
Mittelung aller hergestellten großen Zahnräder		19,5 ±1,7	17,2 ±0,9	17,1 ±0,7
Substrat der Messreihe 1		18,4 ±1,6	16,0 ±0,4	16,3 ±0,2
alle Proben makroskopisch		n.b.	16,0 ±1,2	16,1 ±0,8
Dilatometer			16,6	

Aus der Abbildung 5-48 und der Tabelle 5-8 ist ersichtlich, dass die makroskopischen Abmessungen der Teile und die Substrate bei Aluminiumoxid um ca. 16-16,3 % schrumpfen. Diese Messwerte sind vergleichbar mit dem im Dilatometer bestimmten Wert von 16,6 %. Nur die Bestimmung der Schrumpfung der Substrathöhe (18 bis 19 %) weicht von den 16 % ab. Dieser Fehler kann mit der nur beschränkt geeigneten Meßmethode begründet werden.

Bei den Mikrostrukturen, den gestuften LIGA-Zahnradern, nimmt die Schrumpfung im Durchschnitt auf 18 % zu. Wird nur die Längen- und die Breiten-Änderung betrachtet, so liegt der Wert um ca. 1,4 bis 2 % über dem makroskopisch bestimmten Wert (ca. 16-16,6 %). Bei der Messreihe 1 liegen die Messwerte sogar bei über 19 %. Dies bedeutet eine Abweichung von bis zu 3 % vom makroskopischen Wert. Für diesen Unterschied gibt es mehrere Möglichkeiten der Erklärung: Erstens könnte es aufgrund des Werkzeugdesigns, beim Umlenken des Feedstocks vom Anguss in den Anschnitt, zu Entmischungen kommen. Diese Entmischungen haben Auswirkungen auf das Sinterverhalten, da sie zu unterschiedlichen Schrumpfungen führen können. Dadurch kann es passieren, dass es zu Unterschieden in den Höhen von Substrat und Mikrostrukturen kommt. Das Substrat und die Mikrostrukturen müssen unabhängig voneinander betrachtet werden, da das Substrat eine größere Masseanhäufung im Verhältnis zu den Mikrostrukturen darstellt. Dies kann zu unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen in den verschiedenen großen Strukturen führen und dadurch zu unterschiedlichem Sinter- bzw. Schrumpfungsverhalten. Dies wäre anders, wenn die Mikrostrukturen in das Substrat eingelassen wären, z. B. als Sacklöcher [BAU99]. Die Mikro-Sacklöcher beeinflussen die Schrumpfung des Substrates, so dass diese wie eine makroskopische Schrumpfung betrachtet werden kann.

Eine weitere Möglichkeit für den größeren Schrumpfungswert der Höhe der Mikrostruktur könnte sein, dass der Nachdruck nur auf den Binder wirkt, so dass in die kleinen Mikrostrukturen nur noch Binder aber keine Pulverpartikel hineingedrückt werden. Einen entscheidenden Einfluss haben auch die benutzten Meßsysteme. Makroskopische Meßsysteme (wie, z. B. Messschieber und Mikrometerschraube) messen mit einer kleineren Fehlertoleranz und somit genauer als dies bei mikroskopischen Meßsystemen (Taststift am Mikroskopisch) der Fall ist.

Die ermittelten Schrumpfungswerte wurden mit den Werten, die über die TG-Analyse aufgrund der Gewichtsabnahme bestimmt wurden und die daraus hervorgehende Abschätzung der Volumenanteile des Binders verglichen. Mit Hilfe der TG-Analyse ergeben sich 41,7 Vol% an Binder im Catamold AO-F Feedstock (vgl. Tabelle 5-6). Werden diese Volumen-Anteile des Binders durch die drei Raumrichtungen geteilt, so kann die lineare Schrumpfung bestimmt werden. Die lineare Schwindung würde ca. 14 % betragen. Bestimmt wurden ca. 16 % für die makroskopische Schrumpfung.

Dichte

Die Dichte des gesinterten Bauteils hat einen entscheidenden Einfluss auf *alle* seine Eigenschaften. Aus diesem Grunde ist es wichtig, dass die gewünschte Dichte im Material durch die Wahl der entsprechenden Sinterparameter eingestellt wird (vgl. Dilatometer). Alle für diese Arbeit gesinterten Proben wurden mit Hilfe der in Kapitel 3.4. beschriebenen Auftriebsmethode untersucht. In Tabelle 5-9 sind die gemessenen Werte für die Dichte der Teile aus Carbonyleisen und Aluminiumoxid aufgeführt.

Tabelle 5-9: Dichte der Proben, Binder: Catamold

Material	theoretische Dichte [GER94] [g/cm ³]	Grünlingsdichte $\rho_{\text{grün}}$ [g/cm ³] %theoretischer Dichte	Sinterteil ρ_{sintern} [g/cm ³] %theoretischer Dichte
Carbonyleisen	7,87	4,66 ±0,21 59,2 ±2,6	7,6 ±0,1 96 ± 1,8
Aluminiumoxid	3,98	2,74 ±0,05 68,9 ±1,2	3,8 ±0,1 96 ± 2,4

Alle Proben wurden im Durchschnitt auf über 96 % der theoretisch möglichen Dichte verdichtet. Dies entspricht einer Verdichtung von 154 bis 158 % bei den Eisenproben. Die Aluminiumoxid-Proben wurden zwischen 138 und 145 % verdichtet. Die etwas höhere Verdichtung der Eisenproben liegt an dem höheren Volumenanteil des Binders am Feedstocksystem. Die Probe bzw. das Bauteil muss um einen höheren Volumenanteil verdichtet werden. Bei den Eisenproben muss auch beachtet werden, dass sich durch den organischen Binder, Kohlenstoff im Eisengitter lösen kann. Dies reduziert die Dichte und verändert die Eigenschaften des Eisens.

Gefügeanalyse

Die Materialien bilden beim Sinterprozess ein Gefüge aus. Die Korngröße wird durch Erstarrungs-, Umform- und Wärmebehandlungsprozesse beeinflusst. Grundsätzlich wollen die Körner und damit auch die Korngrenzen eine thermodynamisch optimale Struktur einnehmen, d.h. sie wollen eine möglichst geringe Oberfläche besitzen. Daher können die Körner beim Sinterprozess vergrößern. Grobkörnige Gefüge sind bei Mikrobauteilen unerwünscht, da sie die Eigenschaften der Mikrokomponenten negativ beeinflussen. Die Eigenschaften fein-körniger Werkstoffe sind im allgemeinen

günstiger als die grobkörniger. Die im Verhältnis zum Volumen größere Korngrenzfläche hat, z. B. ein besseres Festigkeitsverhalten zur Folge.

Nachfolgend ist das Gefüge einer gesinterten Carbonyleisenprobe und in einem Diagramm (Abbildung 5-50) die Korngrößenverteilung dargestellt.

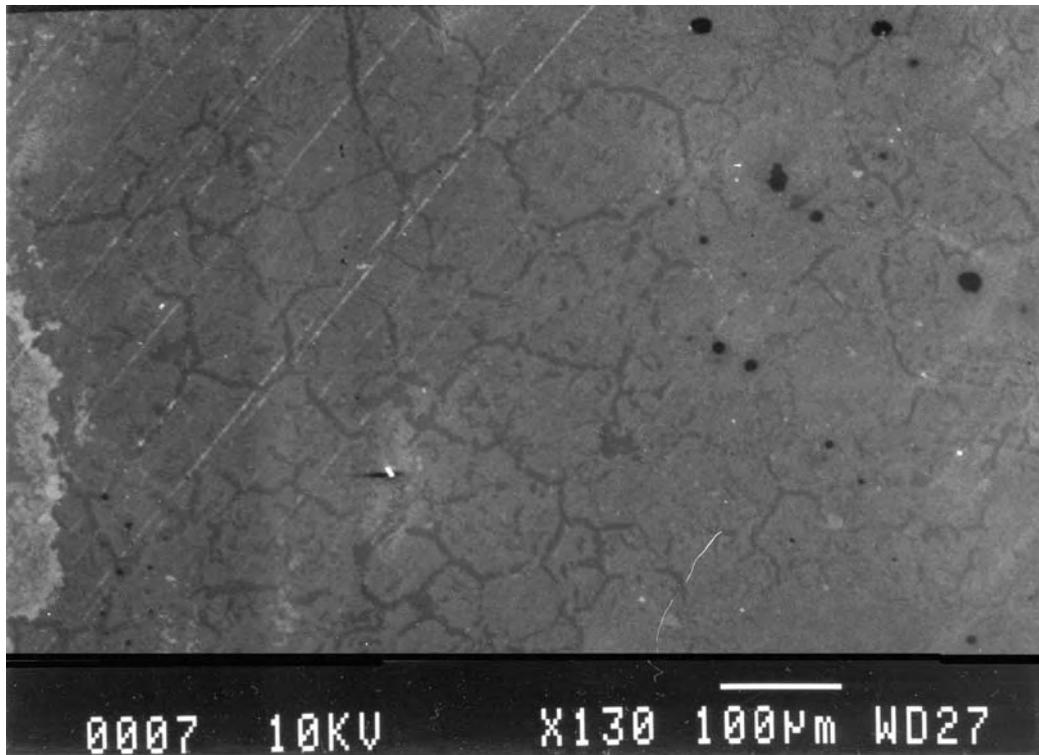


Abbildung 5-49: REM-Aufnahme des Gefüges von Carbonyleisen (Eisen). Es sind einige schwarze Punkte in der Aufnahme zu erkennen. Dies können Poren oder Kornausbrüche durch die Präparation sein.

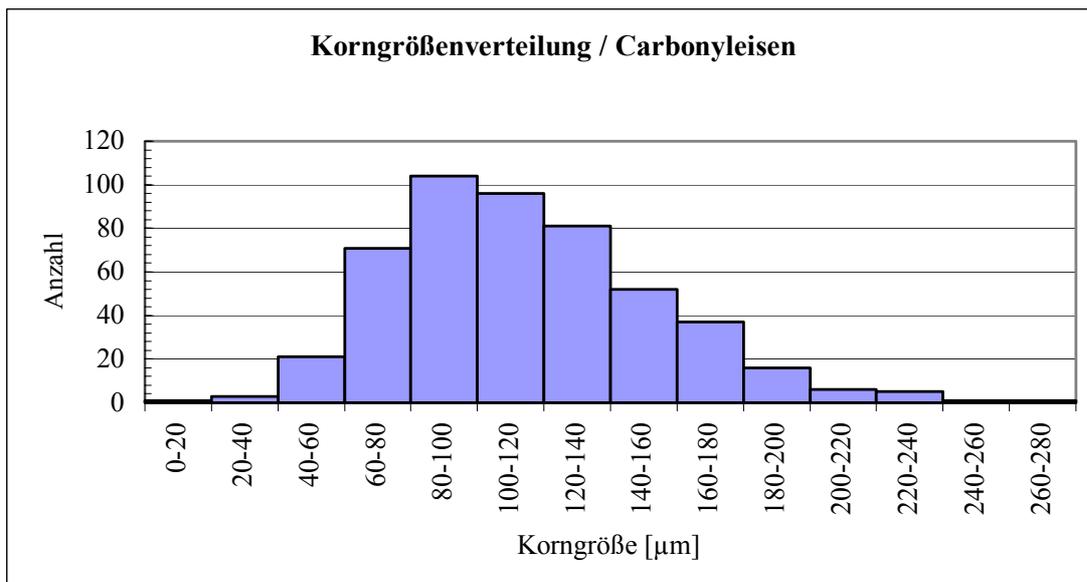


Abbildung 5-50: Korngrößenverteilung bei Carbonyleisen

In den folgenden Abbildungen ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges einer Al_2O_3 -Probe (Aluminiumoxid) und die Korngrößenverteilung dargestellt.

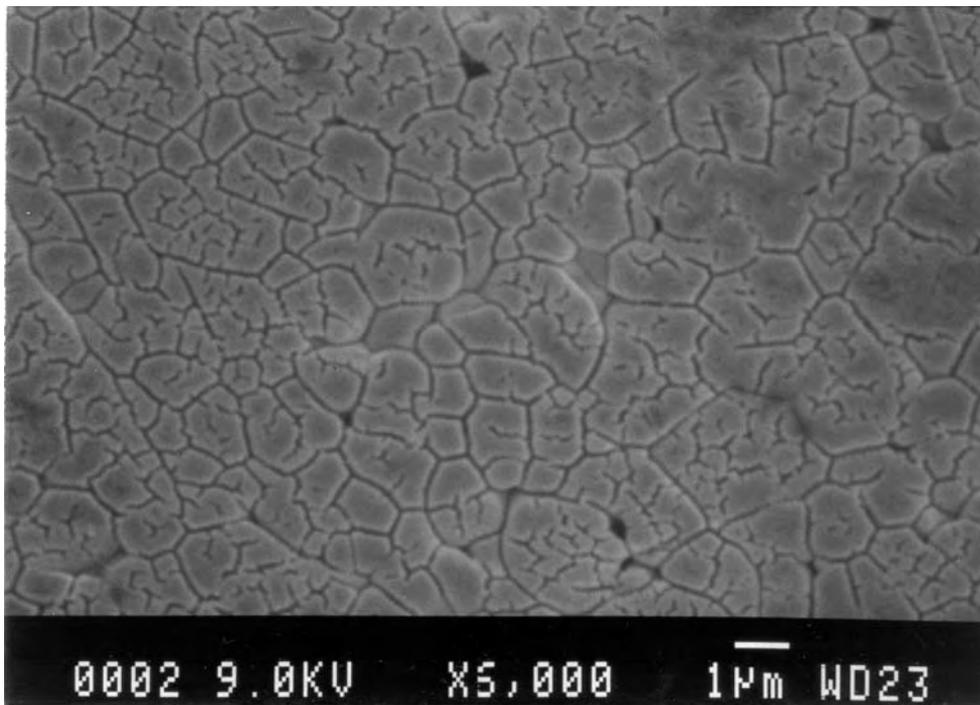


Abbildung 5-51: REM-Aufnahme des Gefüges von gesintertem Aluminiumoxid, spritzgegossen mit Catamold AO-F; die vereinzelt auftretenden Poren sind als schwarze Punkte an den Korngrenzen zu erkennen.

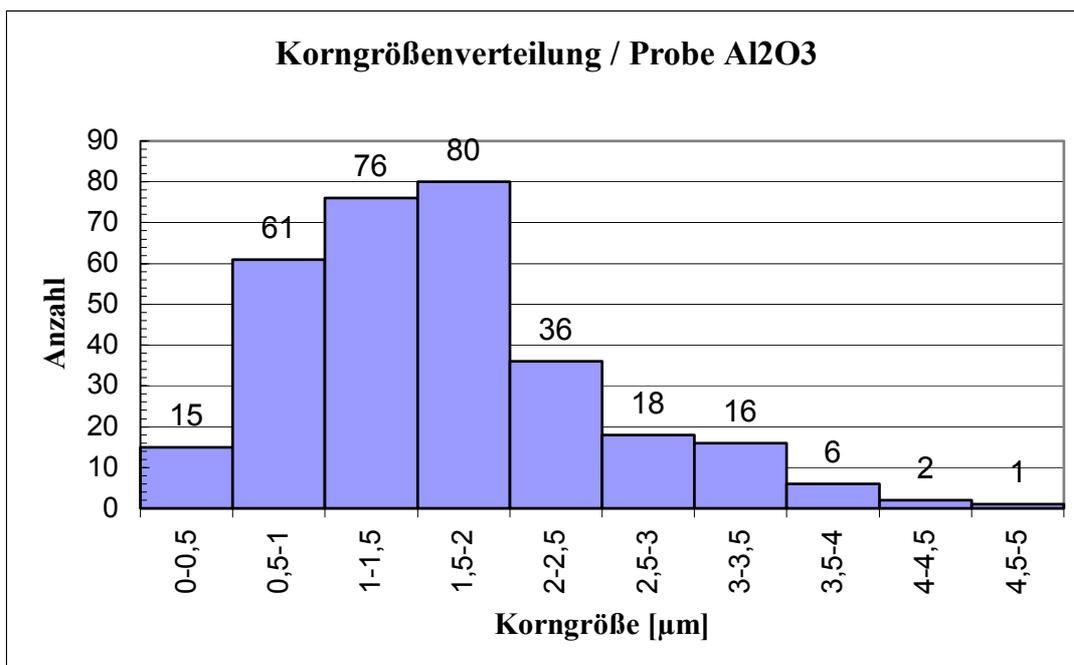


Abbildung 5-52: Korngrößenverteilung bei Aluminiumoxid

Tabelle 5-10: Vergleich der mittleren Pulverpartikelgröße und der mittleren Korngröße

Probe	mittlere Pulverpartikelgröße [μm]	mittlere Korngröße [μm]	Faktor
Carbonyleisen	1,78 \pm 0,8	114,5 \pm 39,5	64,34
Aluminiumoxid	0,52 \pm 0,2	1,9 \pm 0,8	4,01

Carbonyleisen bzw. Eisen hat ein Gefüge mit einer mittleren Korngröße von 114,5 μm . Dies bedeutet, dass bei diesem Material ein sehr großes Kornwachstum während des Sinterprozesses einsetzt. Der Faktor liegt bei ca. dem 60fachen der mittleren Pulverpartikelgröße. Für makroskopische Anwendungen ist dies ein feines Gefüge, jedoch für manche Mikroanwendungen zu grob. Der Wert liegt schon in oder über der Größenordnung der kleinsten Strukturdetails. Für ein LIGA-Zahnrad, bei dem die Breite eines Zahnes ca. 70 μm beträgt, ist das vergrößerte Korn so groß wie ein Zahn. Dies bedeutet, daß jeder Zahn des Zahnrades theoretisch aus einem Einkristall bestehen könnte, was Vor- und Nachteile mit sich bringen würde: Ein Vorteil wäre es, die Anisotropie des Materials auszunutzen, womit eine sehr hohe Festigkeit des Zahnes erreicht werden könnte. Ein Nachteil ist, dass, z. B. die Korngrenzen, die zumeist an den Übergängen zwischen Zahn und Zahnkranz bzw. Zahnfuß liegen, als Sollbruchstellen wirken können. An diesem Übergang kann es zu sehr hohen Spannungen und Materialbeanspruchungen kommen, wodurch der Zahn dann aus dem Zahnkranz herausgerissen wird. Insgesamt ist es daher vorteilhafter, ein feineres Gefüge unter Berücksichtigung der Größenordnung der kleinsten Strukturdetails im Material einzustellen.

Aluminiumoxid besitzt im Gegensatz zu Carbonyleisen ein feines Gefüge. Die Körner haben nach dem Sinterprozess eine mittlere Korngröße von 2 μm . Der Faktor zwischen der mittleren Pulverpartikelgröße und der mittleren Korngröße liegt bei ca. 4. Die Pulverpartikel sind während des Sinterprozesses um eine halbe Größenordnung gewachsen, dies ist für die derzeit mit diesem Verfahren hergestellten Mikrostrukturen ein brauchbares Ergebnis.

Härte

Wie bereits im Kapitel 3.6 beschrieben, wurde die Vickershärte über die ganze Breite von einer Mikrosäulenstruktur bestimmt. In Abbildung 5-53 und Abbildung 5-54 sind in die Diagramme die einzelnen Härtewerte und ihre jeweilige Lage über die Breite einer Mikrosäulenstruktur eingezeichnet.

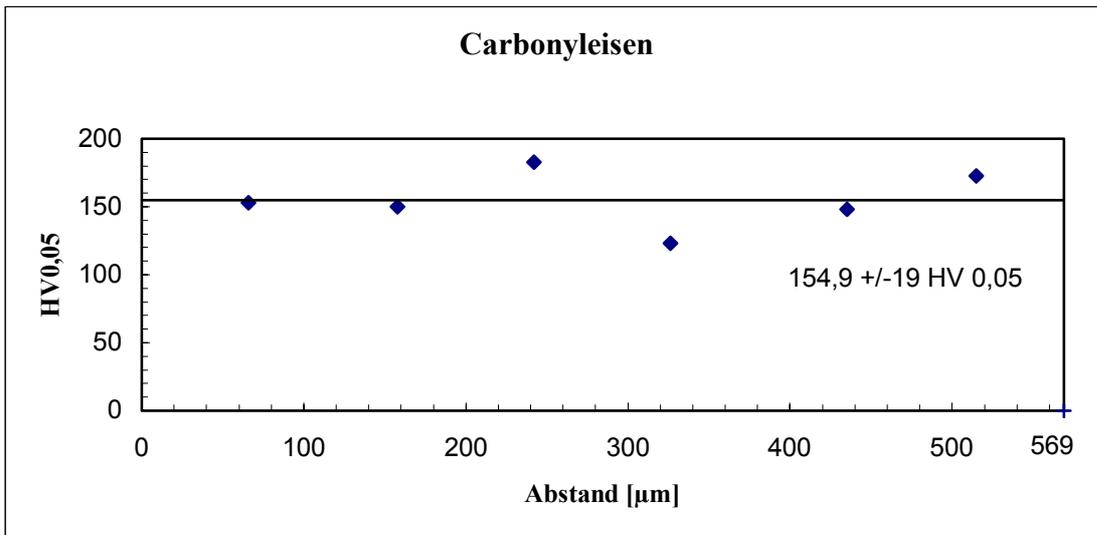


Abbildung 5-53: Diagramm der einzelnen Härteeindrücke entlang der aufgetrennten Mikrosäulen (569 μm). Material: Carbonyleisen

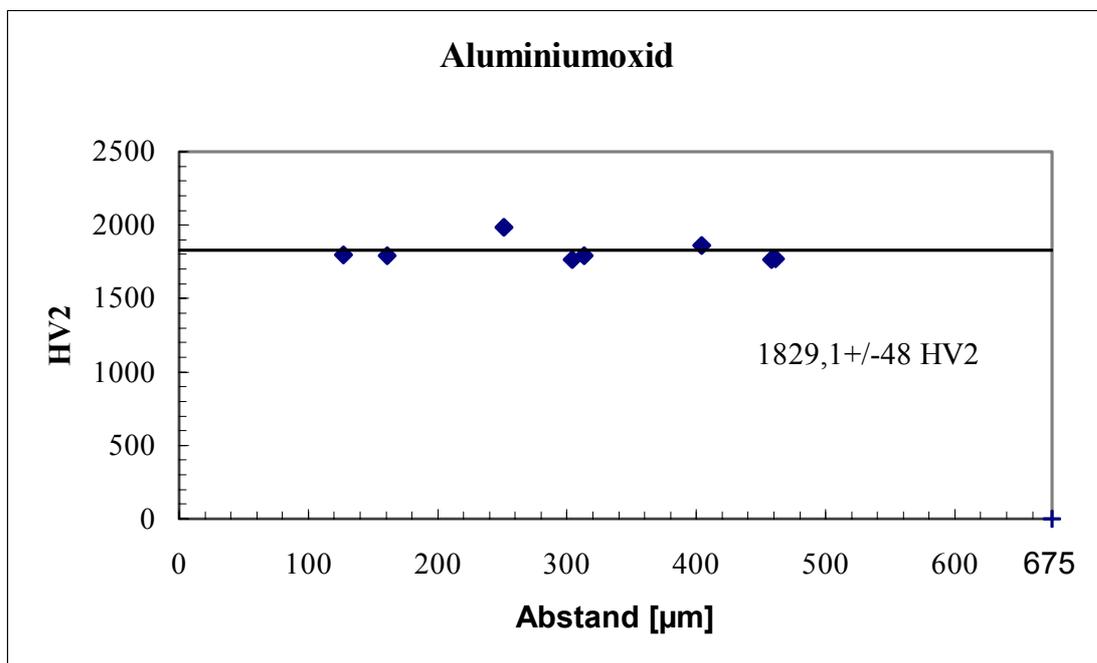


Abbildung 5-54: Diagramm der einzelnen Härteeindrücke entlang der aufgetrennten Mikrosäulen (675 μm). Material: Aluminiumoxid.

Tabelle 5-11: Gemessene Härtewerte

Probe	Härte HV
Carbonyleisen	154,9 ±19
Aluminiumoxid	1829,1 ±48

In Tabelle 5-11 sind die gemessenen durchschnittlichen Härtewerte für beide Materialien mit Standardabweichungen eingetragen. In den zwei Diagrammen ist zu erkennen, dass die Härte bei beiden Materialien über die Breite der Mikrostruktur homogen ist. Dies bedeutet, dass bei den Mikrokomponenten keine Defekte durch Spritzgießfehler, Entbinderung, Umlagerung der Braunlinge in den Sinterofen oder einer unzureichenden Verdichtung beim Sinterprozess eingebracht wurden. Diese Defekte müssten bei der Härtemessung durch den Abfall der Härtewerte bzw. einer großen Standardabweichung erkennbar werden.

Durch eine geeignete nachträgliche Wärmebehandlung könnte die Härte für den entsprechenden Einsatz besser eingestellt werden. So benötigen z. B. Zahnräder an der Oberfläche eine hohe Härte für eine gute Verschleißbeständigkeit und im Inneren, durch eine entsprechende Wärmebehandlung (Vergütung), eine hohe Zähigkeit. Für Mikroteile muss aber für das Vergüten noch ein geeignetes Verfahren entwickelt werden (z. B. über Laser, Infrarot oder Induktionserwärmung und anschließendem Abschrecken).

Bruchzähigkeit

Für keramische Materialien gibt es aufgrund ihrer guten mechanischen Festigkeit und Härte viele Anwendungen. Trotz allem haben sie einen Nachteil: Keramiken sind im Vergleich zu Metallen spröde, d. h. die Werkstoffe brechen ohne plastische Verformung. Im Gegensatz dazu sind Metalle in der Regel duktil, ihr Bruch kommt nur nach einer mehr oder weniger großen plastischen Verformung. Da auch Keramiken für Mikroanwendungen interessant sind, wurden die Eigenschaften der gesinterten Teile untersucht. Für die Messung wurde die Palmqvist-Methode verwendet (vgl. Kapitel 3.6).

Tabelle 5-12: Bruchzähigkeitswerte

Probe	Literaturwerte [MPa√m]	BASF [MPa√m]	Palmqvist-Methode [MPa√m]
Aluminiumoxid	3,5-6	3,5	5,8 ± 0,62

Die gemessenen Werte für die Al₂O₃-Probe liegen höher als die der Literatur-Werte [GER94a, THU93, DAT96].

Rauheit

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Qualität von Mikrobauteilen ist die Oberflächenrauheit. Die Messung der Oberflächenrauheit erfolgt wie in Kapitel 3.4. beschrieben. Diese Untersuchung wurde auch an anderen Catamold Feedstocks durchgeführt. Nähere Angaben zum Feedstock bzw. Material (Carbonylisen mit zwei unterschiedlichen Pulvergrößen F und FS, 316L, Aluminiumoxid und Zirkonoxid) sind in Kapitel 3.1 und im Anhang Kapitel 10 aufgeführt. Gemessen wurden die Oberflächenrauheit des Original-LIGA-Formeinsatzes, der galvanischen Kopie des Formeinsatzes (wurde als Werkzeug verwendet), der Grünlinge und der gesinterten Mikrokomponenten. In den nachfolgenden Abbildungen sind die max. Rautiefe R_t und der arithmetische Mittelrauwert R_a dargestellt. Die Werte wurden sowohl auf der Mikrostrukturstirnfläche (oben) als auch auf der Substratoberfläche am Strukturgrund (unten) bestimmt.

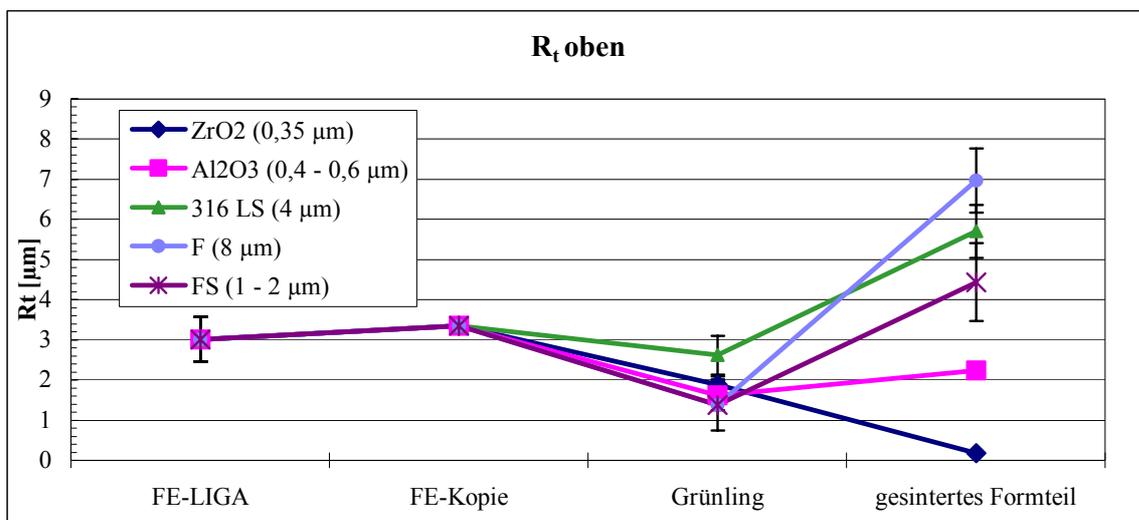


Abbildung 5-55: Darstellung der Rautiefe R_t vom LIGA-Formeinsatz bis zum gesinterten Teil. Gemessen wurde die Oberfläche der Mikrostruktur

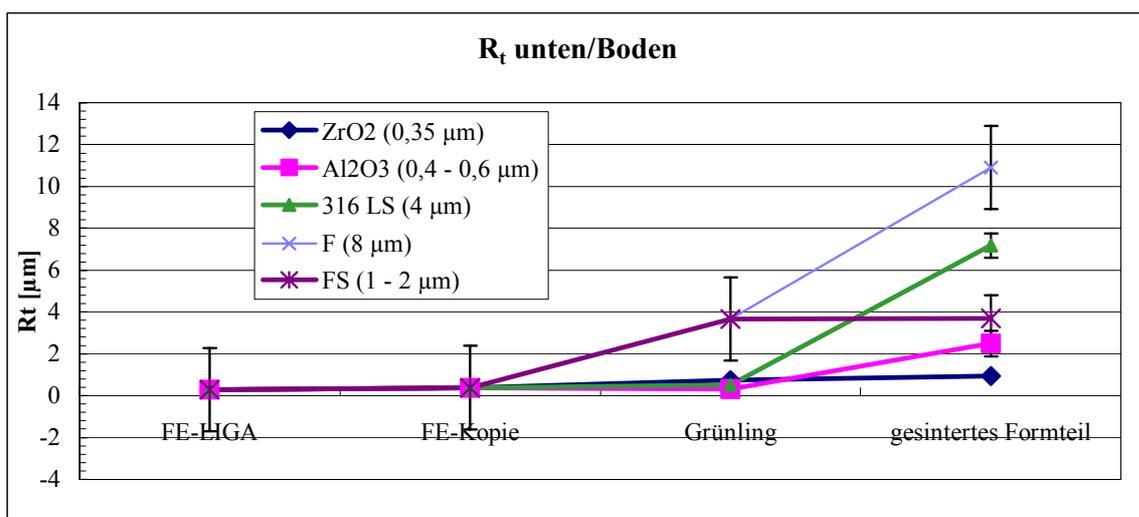


Abbildung 5-56: Darstellung der Rautiefe R_t vom LIGA-Formeinsatz bis zum gesinterten Teil. Gemessen wurde auf der Substratoberfläche bzw. dem Strukturgrund.

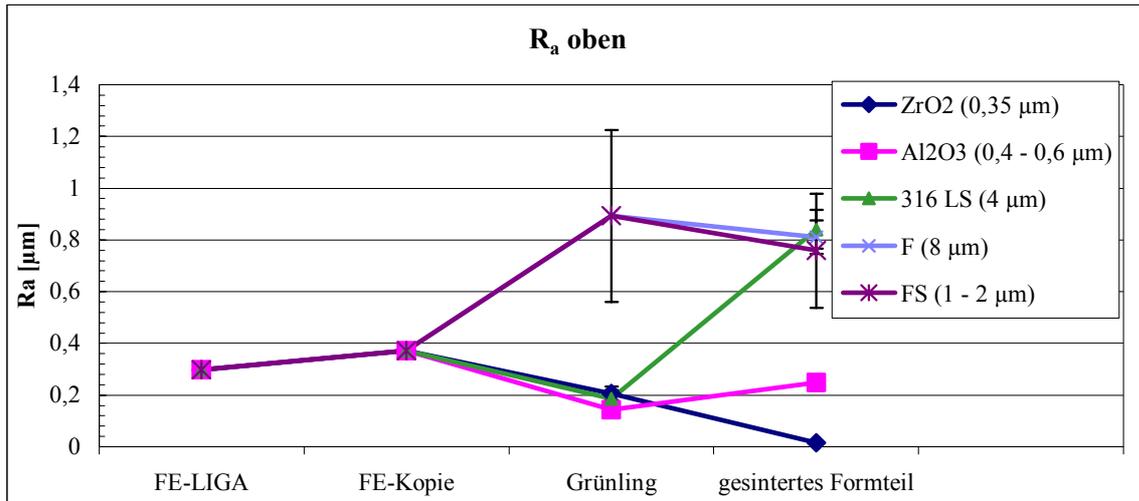


Abbildung 5-57: Darstellung des arithmetischen Mittelrauwertes R_a vom LIGA-Formeinsatz bis zum gesinterten Teil. Gemessen wurde die Oberfläche der Mikrostruktur

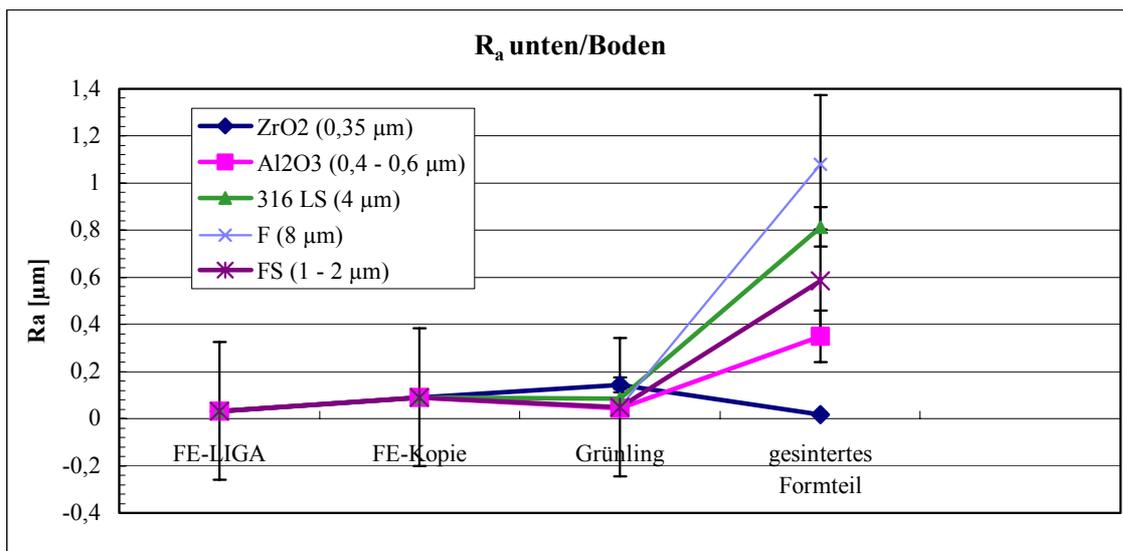


Abbildung 5-58: Darstellung des arithmetischen Mittelrauwertes R_a vom LIGA-Formeinsatz bis zum gesinterten Teil. Gemessen wurde auf der Substratoberfläche bzw. dem Strukturgrund

In den Diagrammen in Abbildung 5-55 bis Abbildung 5-58 ist festzustellen, dass sich die Oberflächenrauheit zwischen dem Original-LIGA-Formeinsatz und der ins Werkzeug eingebauten galvanischen Formeinsatzkopie nur wenig unterscheidet. Auch die Oberflächen der meisten spritzgegossenen Grünlinge weisen eine vergleichbare geringe Rauheit auf. Es ist jedoch zu erkennen, dass teilweise höhere Rauheiten am Grünling Catamold F und 316 L (Carbonyleisen) (siehe Abbildung 5-55, 5-56 und 5-57) gemessen werden. Die erhöhten Werte sind dadurch zu erklären, dass die Partikelgröße der Pulver die Oberflächenrauheit der Grünlinge bestimmen.

Interessant sind die Messpunkte für die Rauheit der gesinterten Mikrostruktur. Die gesinterten Mikrostrukturen weisen unterschiedliche Rauheitswerte auf. Die R_t -Werte liegen alle leicht über der mittleren Partikelgröße. Die Messwerte für R_a liegen unterhalb der mittleren Partikelgröße. In den Diagrammen ist zu erkennen, dass die Qualität der Oberfläche entscheidend von der mittleren Partikelgröße abhängt. Je kleiner die Pulverpartikel sind, desto kleiner sind die Werte für die Rauheit. Falls die mittlere Partikelgröße weiter verringert werden könnte, könnten metallische und keramische Mikrokomponenten möglicherweise in LIGA-Qualität hergestellt werden. Somit ist der bestimmende Faktor für die Oberflächenqualität der Mikrokomponenten die mittlere Partikelgröße der Pulver im Grünling.

Festigkeit

An den Eisenproben wurde die Festigkeit anhand eines Mikrozugversuches gemessen (Kapitel 3.6). In Abbildung 5-59 ist das Diagramm eines Mikrozugversuches dargestellt. Wie zu erkennen ist, weisen die Proben eine plastische Verformung auf. Dies deutet daraufhin, dass nur wenige und/oder kleine Poren im Material vorhanden sind und der Probekörper sich plastisch verformen kann, ohne zu brechen. Weiterhin haben die Proben keine ausgeprägte Streckgrenze; so gibt es weder eine obere noch untere Streckgrenze. Dies wiederum bedeutet, dass nur wenige Fremdatome bzw. Kohlenstoffatome im Eisengitter gelöst sind.

Der Wert für die Zugfestigkeit R_m beträgt 372 ± 31 MPa.



Abbildung 5-59: Diagramm eines durchgeführten Mikrozugversuches an einer gesinterten Carbonyleisen-Probe

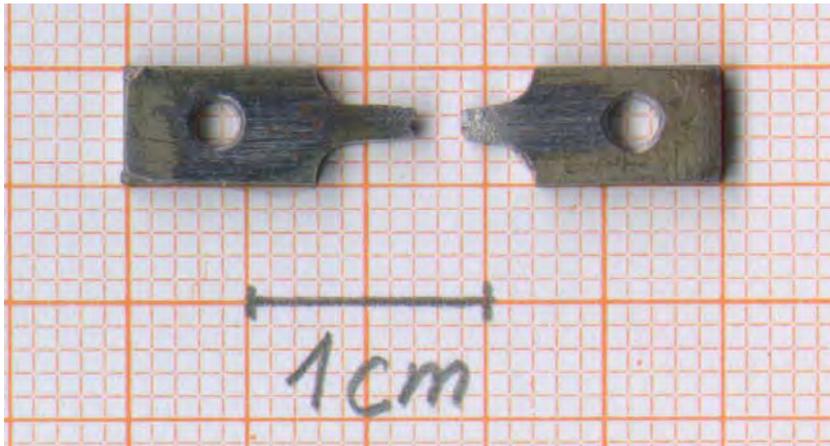


Abbildung 5-60: Zugprobe aus Carbonyleisen/Eisen

Die Biegefestigkeit der keramischen Proben wurde mit Hilfe einer Drei-Punkt- Biege- vorrichtung bestimmt (vgl. Kapitel3.4.). In Abbildung 5-61 ist das Weibull-Diagramm der verschiedenen Biegebruchproben dargestellt. Die Biegefestigkeit beträgt 430 MPa, der Weibullmodul $m= 1,61$ ($m_{\text{kor}}= 1,45$). Der Weibullmodul ist sehr klein, was bedeutet, dass die Festigkeitswerte eine sehr große Streuung haben. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Mikrokomponenten vor dem Erreichen der mittleren Biegefestigkeit brechen, ist sehr groß. Bei einer großen Streuung der Festigkeitswerte enthalten die Proben viele Defekte. Die Mikrokomponenten können Mikrodefekte (z. B. Mikrorisse, Fremdkörper wie Haare oder auch minimalen Werkzeug-/Formeinsatzabrieb, Poren usw.) enthalten, die zum frühzeitigen Versagen der Probe führen.

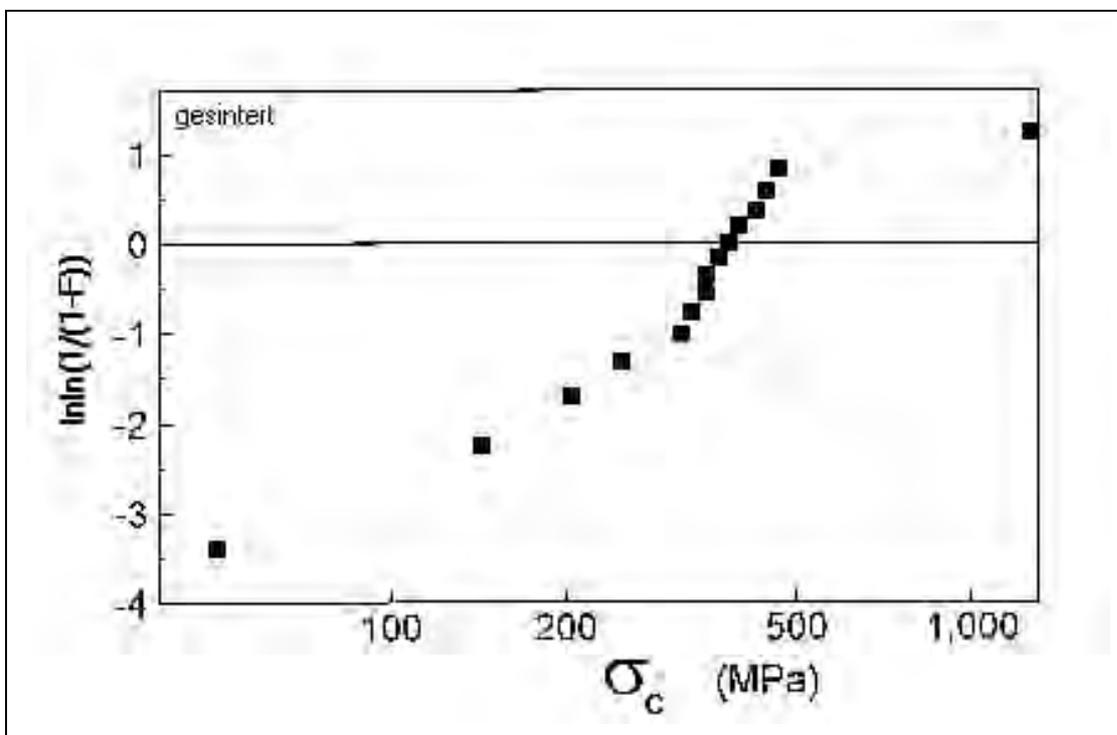


Abbildung 5-61: Biegefestigkeit von Aluminiumoxid im Weibull-Diagramm

In Tabelle 5-13 sind die einzelnen Festigkeitswerte von Carbonyleisen und Aluminiumoxid dargestellt.

Tabelle 5-13: Festigkeitswerte

Material	Zugversuch (Zugfestigkeit R_m) [MPa]	Drei-Punkt-Biegeversuch [MPa]
Catamold F (Carbonyleisen /Eisen)	372 ±31	---
Catamold AO-F	---	430 m= 1,61 m _{korrt} = 1,45

Chemische Analyse

Die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel haben vor allem bei eisenbasierenden Werkstoffen einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften. Kohlenstoff und Stickstoff können bei Eisen als Härtungs- und Verfestigungselemente wirken, indem sie sich in die Oktaederlücken des Eisengitters einlagern. Sauerstoff reagiert mit Eisen zu Eisenoxid und Schwefel bildet spröde Phasen.

Der Kohlenstoff kann sich aufgrund des organischen Bindermaterials, welches beim Entbinderungsprozess nicht vollständig abgebaut wurde, im Eisengitter lösen. Für die Qualität des Prozesses ist es deshalb sehr wichtig, den genauen Kohlenstoffgehalt zu wissen.

Da der Sinterprozess aus anlagen- und sicherheitstechnischen Gründen in einer Wasserstoff/Stickstoffatmosphäre und nicht in reiner Wasserstoffatmosphäre durchgeführt wurde, sollte der Wert des Stickstoffes im Eisengitter aufgrund der obengenannten Einflussnahme auf die Eigenschaften ermittelt werden.

Der Sauerstoffgehalt wurde überprüft, weil die katalytische Entbinderung in einer säurehaltigen Umgebung durchgeführt wird. Es ist also möglich, dass sich Eisenoxide bilden. Dies würde sich negativ auf die Sintereigenschaften und natürlich auch auf die Eigenschaften der dichten Eisenmikrostruktur auswirken. Die Mikrokomponenten wären sehr korrosionsanfällig.

Tabelle 5-14: Elementgehalte einer Probe aus gesintertem Carbonyleisen

Material	Kohlenstoff (C) [Masse%]	Schwefel (S) [Masse%]	Sauerstoff (O) [Masse%]	Stickstoff (N) [Masse%]
Carbonyleisen	1,247 ±0,060	<0,01	0,009 ±0,001	0,166 ±0,000

Aus Tabelle 5-14 ist ersichtlich, dass die Aufkohlung des Carbonyleisens beim Sintern sehr groß ist. Eigentlich sollte der Wert unter 0,1 Masse% liegen. Dieser hohe Anteil an Kohlenstoff wird durch eine Veränderung der Sinteratmosphäre aufgrund der Pyrolyse der Hochtemperaturbinderanteile bewirkt. Auch der Stickstoffgehalt ist sehr hoch. Wahrscheinlichster Grund für diese Zunahmen ist die Sinteratmosphäre (Wasserstoff/ Stickstoff Gemisch).

Durch die Lösung von Kohlenstoff und Stickstoff, diese werden ins kubischraumzentrierte (krz) Eisengitter auf Zwischengitterplätzen eingebaut, dadurch werden hauptsächlich die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Härte beeinflusst.

Bei Aluminiumoxid wurden keine Messungen vorgenommen, da der Einfluss von Binder und der gewählten Sinteratmosphäre (Luft) auf die Eigenschaften nicht so entscheidend ist wie bei metallischen Werkstoffen. Außerdem wird Aluminiumoxid unter oxidierender Atmosphäre gesintert, so dass die noch enthaltenen organischen Substanzen entsprechend zu Kohlenstoffmonoxid bzw. Kohlenstoffdioxid reagieren können.

Sichtprobe/Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die einzelnen Mikrokomponenten wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops auf etwaige Oberflächendefekte (vgl. Kapitel 3.2 und Kapitel 3.4.) untersucht. In den nachfolgenden Abbildungen sind einige Beispiele für gesinterte Mikroteile bzw. mikrostrukturierte Bauteile dargestellt.

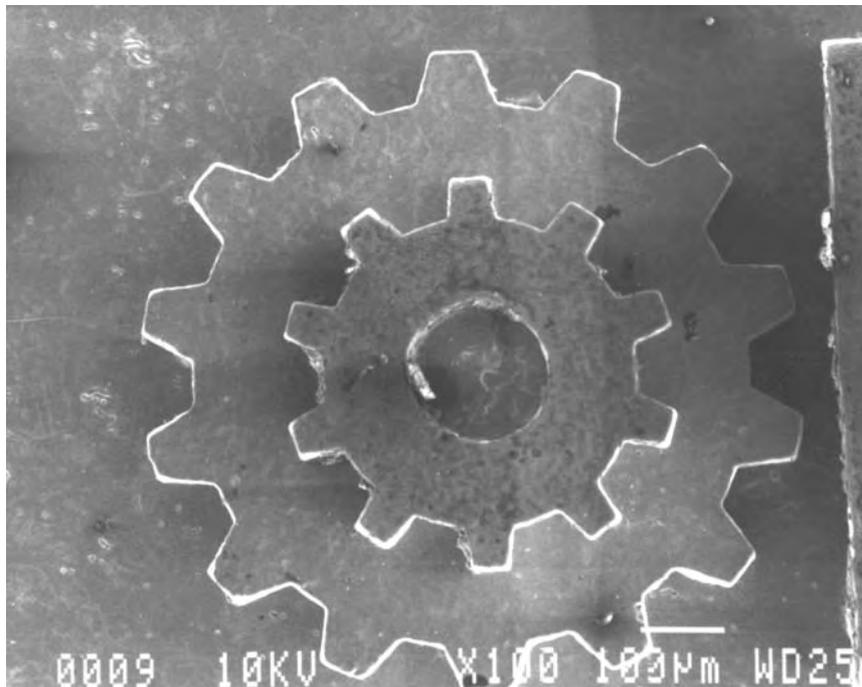


Abbildung 5-62: LIGA-Zahnrad aus Carbonyleisen/Eisen

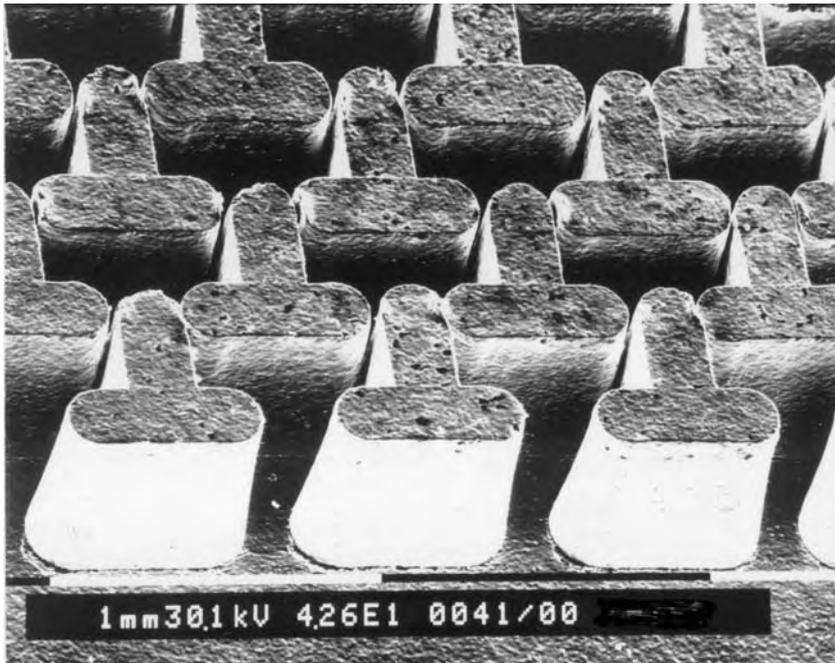


Abbildung 5-63: Säulenstrukturen aus Carboneisen/Eisen

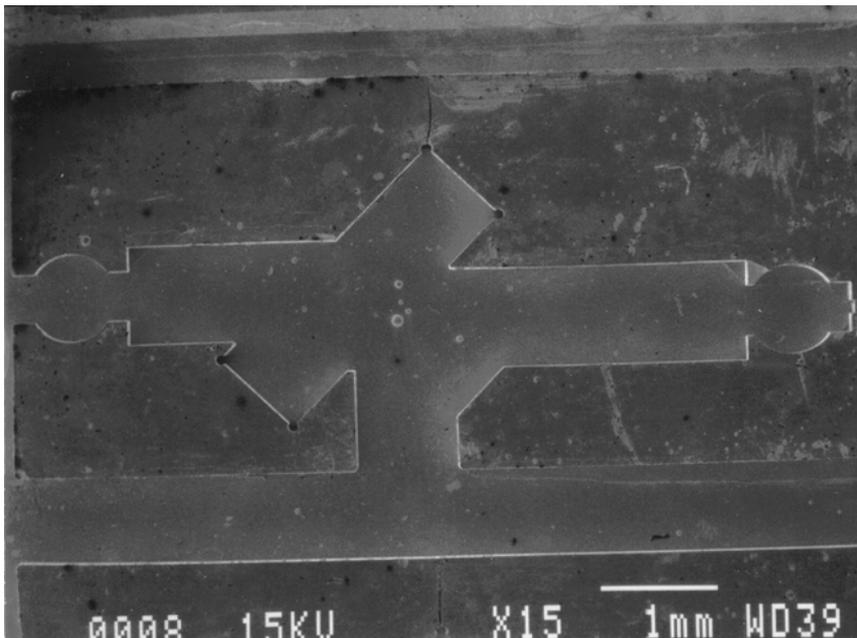


Abbildung 5-64: Mikrooptische Bank in Aluminiumoxid (Halteung für mikrooptische Bauteile)

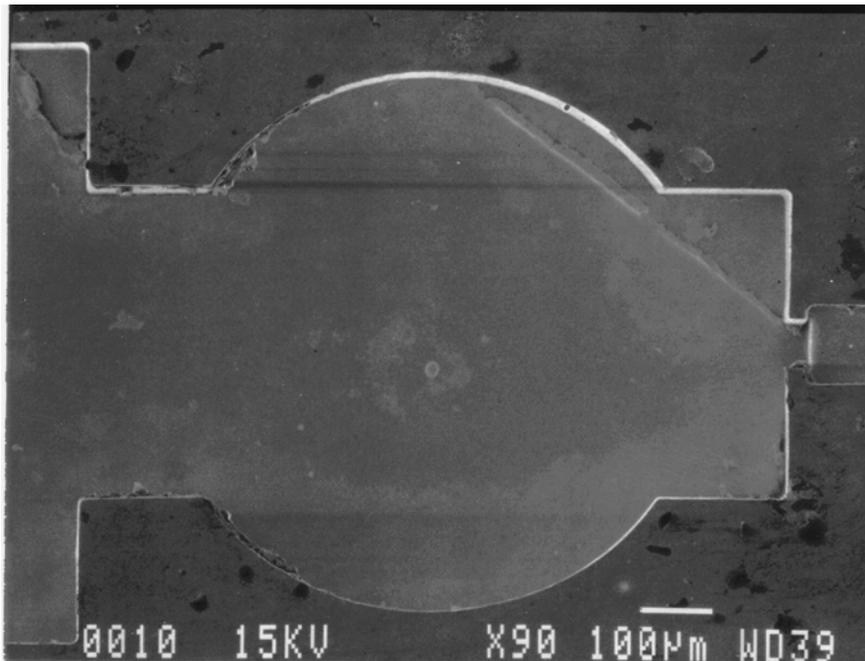


Abbildung 5-65: Detailvergrößerung der mikrooptischen Bank aus Aluminiumoxid

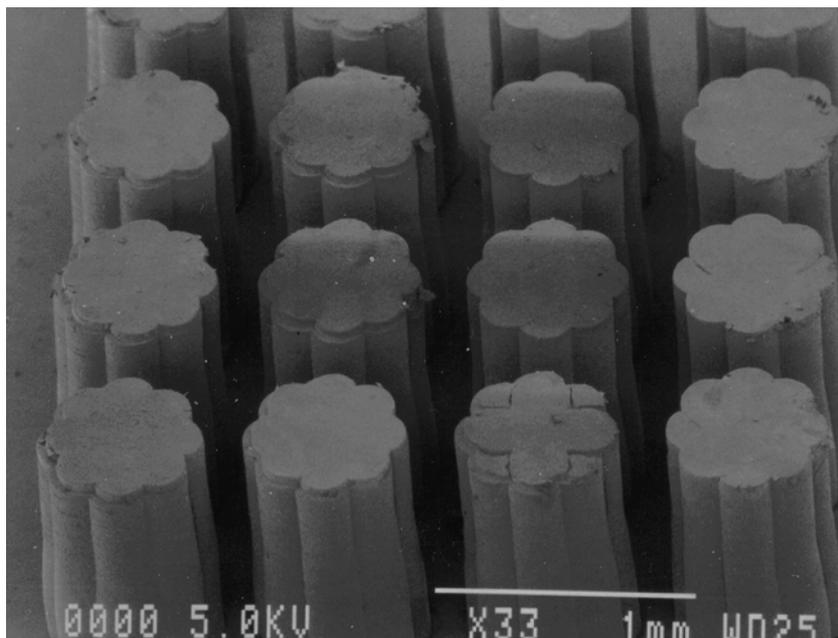


Abbildung 5-66: Säulenstrukturen in Aluminiumoxid

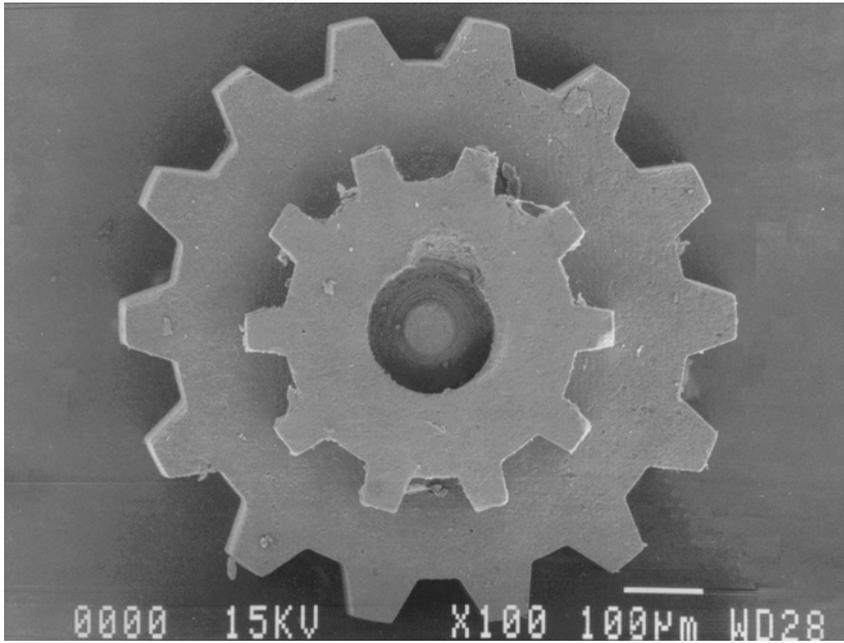


Abbildung 5-67: Aluminiumoxid Zahnrad

6. Diskussion

6.1. Werkzeug, Feedstock und Simulation

Die Fertigung von komplexen makroskopischen Teilen mit Hilfe der Pulverspritzgießtechnologie ist heute schon Stand der Technik. Wie die theoretischen Betrachtungen, Experimente und Charakterisierungen dieser Arbeit gezeigt haben, kann an dieser Stelle schon durchaus festgestellt werden, dass die Pulverspritzgießtechnologie prinzipiell für die Herstellung von Mikrokomponenten angewandt werden kann. In Tabelle 6-1 (auf Seite 151/152) sind eine Reihe charakteristische Merkmale des Mikro-Pulverspritzgießverfahrens hinsichtlich einiger Prozess- und Werkstoffeigenschaften zusammengefasst.

Im Rahmen der Arbeit zeigte sich, dass die bei der Herstellung von makroskopischen Bauteilen im Pulverspritzgießverfahren geltenden Kriterien beim heutigen technischen Stand des mikrotechnischen Spritzgießens (Mikrokomponenten bzw. mikrostrukturierte Bereiche befinden sich auf einer sogenannten Substratplatte), auch in der Mikrotechnik angewendet werden müssen [GER98b, SEM99].

Es stellte sich jedoch in Vorversuchen heraus, dass die Festigkeit des Feedstocks eine wichtige Einflussgröße auf das Entformverhalten darstellt. Im Zugversuch wurde deshalb die Festigkeit von Catamold F (Carbonyleisen) und Catamold AO-F (Aluminiumoxid) mit 11,8 bzw. 8,0 MPa ermittelt. Die Festigkeit im 3-Punkt-Biegeversuch betrug für Catamold F 38,5 bzw. 19,7 MPa. Der Feedstock mit dem niedrigsten Volumenanteil an Binder (Catamold AO-F mit 41,7 Vol.% im Gegensatz zu Catamold F mit 44,8 Vol.%) weist auch die niedrigsten Festigkeiten auf (vgl. Tabelle 5-3).

Werden diese experimentell ermittelten Zug- und Biegefestigkeiten mit den Werten verglichen, die mit Hilfe von theoretischen Überlegungen aus Kapitel 5.2 abgeschätzt wurden, ist zu erkennen, dass die theoretischen Werte über denen der experimentellen liegen. Diese Tatsache ist unabhängig davon, ob die theoretischen Werte über das Modell der Verbundwerkstoffe oder mit Hilfe der Schaumwerkstoffe berechnet wurden (Verbund-Modell-Zugfestigkeit: Catamold F 29,3-31,5 MPa, Catamold AO-F 27,3-29,4 MPa; Schaum-Modell-Druckfestigkeit: Catamold F 26,9-31,9 MPa, Catamold AO-F 29,8-37,7 MPa; Tabelle 5-3).

Die Berechnungsmodelle sind nicht konservativ, denn sie überschätzen die Zugfestigkeit des Feedstocks mit über 300 %. Damit können sie für die praktische Anwendung zur Abschätzung von Feedstockfestigkeiten nicht eingesetzt werden. Beim Modell der Schaumwerkstoffe kommt die große Abweichung aufgrund dessen zustande, da die verwendete Formel streng genommen nur für die Ermittlung von Druckfestigkeiten gilt. Allerdings beschreiben beide Modellansätze das mechanische Verhalten des Feedstocks, nämlich die Abnahme der Feedstockfestigkeit im Gegensatz zum reinen Binder, tendenziös richtig. Leider fehlten präzisere Angaben zu den verwendeten Binderzusammensetzungen. So wurde für die Festigkeitsabschätzungen nur der hochfeste Binderanteil, Polyacetal, verwendet. Von dem Polymer Polyacetal gibt es wiederum unterschiedliche Polymere mit unterschiedlichen Festigkeitseigenschaften. Bei der Abschätzung wurde von einem herkömmlichen Polyacetal ausgegangen [DOM92]. Wenn die einzelnen Binder mit ihren jeweiligen Anteilen und Festigkeiten bekannt sind, könnte das berechnete Ergebnis besser mit den experimentell ermittelten Daten übereinstimmen. Dann würden die Modelle durchaus zu einem in der Praxis sinnvoll einsetzbaren Berechnungsweg für die Abschätzung der Feedstockfestigkeiten führen.

Die experimentellen Daten und die theoretischen Überlegungen zeigen trotz allem deutlich, dass mit steigendem Füllgrad des Feedstocks die mechanische Festigkeit abnimmt. Ein hoher Füllgrad wird angestrebt, um ein besseres Sinterverhalten bzw. höhere Sinterdichte zu erlangen. Das Schrumpfen beim Sintern ist dann auch geringer und besser zu kontrollieren.

Im Rahmen der Arbeit wurde ein weiteres wichtiges Design-Kriterium für die Auslegung von Formeinsätzen ermittelt. Ein Gestaltungsmerkmal, welches beim Spritzgießen von makroskopischen Bauteilen eine untergeordnete Rolle spielt, aber im Mikro-Pulverspritzgießen eine entscheidende Bedeutung hat, ist die Rauheit der Werkzeuge bzw. Formeinsätze. Mit Hilfe der Abschätzung der Binderfestigkeit kann der Zusammenhang zwischen der Rauheit des Formeinsatzes und der Entformbarkeit des Feedstocks beim Mikrospritzgießen bestimmt werden.

Ist die Rauheit des Formeinsatzes bekannt, so kann mit Hilfe der Formeln aus Kapitel 5-3 abgeschätzt werden, ob mit dem bekannten Feedstocksystem (relative Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur muss bekannt sein) die Mikrokomponenten aus der Formteilkavität entformt werden können. Es ist aber auch der umgekehrte und für den Konstrukteur interessantere Fall möglich. Durch Kenntnis des relativen Längenausdehnungskoeffizienten des Feedstocks kann über die Geometrie der Mikrostrukturen und die Schwindung abgeschätzt werden, welche Qualität die Wandrauheit mindestens besitzen sollte, um diese fehlerfrei aus der Mikrokavität entformen zu können.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass durch das Einbringen von entsprechenden Entformungsschrägen ($0,1^\circ$ - 5°) ein Abreißen der Strukturen in mikromechanisch gefertigten Formeinsätzen verhindert werden kann. Dies liegt an der geringeren „Abscherung“ der Mikrostruktur die, z. B. bei einer „Entformungsschräge“ von 0° vom Strukturgrund aus über ganze Wand der Mikrostruktur verlaufen würde. Die „abgescherte“ Fläche der Mikrostruktur die kann aufgrund einer Entformungsschräge von größer 0° verkleinert werden.

Bei LIGA-Formeinsätzen ist die Überlegung zur Wandrauheit nicht notwendig, da die Wandrauheit der Mikrostrukturen sehr gering ist (im Nanometerbereich einer der Vorteile des LIGA-Verfahrens gegenüber den meisten anderen Mikrostrukturierungsverfahren).

Wie in dieser Arbeit weiter herausgefunden wurde, sollte die Simulation wie beim makroskopischen Spritzgießen heute, auch beim Mikro-Pulverspritzgießverfahren ein wichtiger Bestandteil der Werkzeug- bzw. Formeinsatzauslegung sein.

Es konnte festgestellt werden, dass ein qualitativer Vergleich zwischen den Füllstudien in den Spritzgießversuchen und den Simulationsrechnungen eine gute Übereinstimmung im Ablauf der Formfüllung zeigt. So wird, z. B. in Simulation und Experiment mit Formteil FE 2, zuerst der strukturierte Formeinsatz mit 2 mm Anschnitt und 3,4 mm Substratdicke vollständig und danach erst der Formeinsatz mit 0,5 mm Anschnitt und 2 mm Substrat, welches keine Mikrostrukturen enthält, befüllt (Simulation von FE 2).

Auch die Lage der Bindenähte kann aus der Simulation des Füllvorganges ermittelt werden.

Dies bedeutet, dass für die Simulation von Formeinsätzen die Einspritz- und Werkzeugtemperatur, die Einspritzzeit und das Formfüllverhalten ausreichend genau abgeschätzt werden kann. Über die Füllbildsimulation kann ebenfalls ermittelt werden, ob die Auslegung des Werkzeugs für geringe Materialbeanspruchung (Scherge-

schwindigkeit) und die vollständige Formfüllung der Mikrostrukturen optimal gewählt wurde. So kann der Weg der Schmelze durch das Anguss- und Verteiler- bzw. An-schnittsystem geklärt und letzteres gegebenenfalls verbessert werden.

In den Simulationberechnungen wurde ermittelt, dass ein vollständiges Befüllen der Mikrostrukturen hauptsächlich davon abhängt, ob die Werkzeugtemperatur größer 150 °C, d. h. oberhalb der „no flow-Temperatur“, liegt. Diese wurde für Catamold auf 148 ± 1 °C durch DSC-Thermoanalyse bestimmt. Wurde für die Simulationsberechnung eine Werkzeugtemperatur unterhalb der „no flow-Temperatur“ gewählt, so erstarrte der Feedstock noch vor einer vollständigen Befüllung der Mikrokavitäten. Bei den Spritzgießexperimenten hingegen konnte für Catamold F durchaus gezeigt werden, dass es möglich ist die Mikrostrukturen bei Werkzeugtemperaturen unterhalb der „no flow-Temperatur“ zu befüllen. Der Einfluss der Einspritz- bzw. Formmasse-temperatur hatte dabei einen größeren Einfluss auf das Füllverhalten.

Weiterhin wurde ein sehr enges „Parameterfenster“ für die vollständige Befüllung der Mikrostrukturen beim Pulverspritzgießen ermittelt. Der „Parametersatz“, bei dem die Mikrostrukturen vollständig gefüllt und entformt werden konnten, beinhaltet sehr lange Einspritzzeiten, relativ hohe Einspritzdrücke sowie hohe Einspritz- und Werkzeugtemperaturen. Allerdings muss beim Spritzengießen von Mikrokomponenten immer berücksichtigt werden, dass keine zu hohen Einspritzdrücke gewählt werden, um nicht die dünnwandigen Strukturen umzudrücken bzw. umzubiegen. Bei hohen Einspritztemperaturen besteht immer die Gefahr, dass zuviel Binder verdampft und sich Pulveragglomerate bilden, die eine Blockierung des Spritzaggregates bewirken. Beim Mikro-Pulverspritzgießen ist deshalb aufgrund dieser außergewöhnlichen Parametereinstellungen sehr große Vorsicht notwendig um nicht die Maschinen und Werkzeuge zu beschädigen.

Beim quantitativen Vergleich zwischen der Simulationberechnung und den anschließenden Spritzgießversuchen mit Formeinsatz FE 2 zeigte sich, dass die notwendigen Einspritzdrücke (610 bzw. 635 bar) für eine vollständige Befüllung der Mikrostrukturen deutlich über dem berechneten minimalen Druckbedarf liegen und zwar um ca. Faktor 3 (152 %) für Catamold F (Carbonyleisen) bzw. ca. Faktor 2 (88 %) für Catamold AO-F (Aluminiumoxid). Es ist daher leider nicht möglich, eine eindeutige Aussage zum benötigten Druckbedarf bzw. Einspritzdruck zu machen.

Die Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass die Simulation durch ein 2,5 D-Modell (flächenförmige Bauteilsegmente, denen eine Dicke (\ll Länge, Breite) zugewiesen wird) vereinfacht ist. Im Simulationstool sind Randbedingungen für das Fließverhalten der Feedstocks festgelegt, die idealisiert sind und nicht das reale Verhalten beschreiben. So wird, z. B. die Formmassengeschwindigkeit an der Werkzeugwand auf null gesetzt und mit einer idealisierten Geschwindigkeit über den gesamten Querschnitt gerechnet. Des weiteren wird in der Simulationsberechnung vereinfacht angenommen, dass die Formmasse beim Berühren der Formeinsatzwand sofort die Werkzeugtemperatur annimmt. Die Feedstocks haben eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 2 W/mK, trotzdem kann es zu keinem solch schnellen Temperaturübergang kommen.

Die Materialdaten, die zur Eingabe in die Simulationstools verwendet wurden, sind experimentell ermittelt und damit Fehlern behaftet. Die „no-flow Temperatur“ wurde, z. B. bei einer anderen Abkühlrate (10 K/min) experimentell bestimmt als die Rate, die beim Abkühlen des Feedstocks im Werkzeug auftritt (ca. 8 K/min). Es treten dann andere Keimbildungs-, Kristallisationsgeschwindigkeiten und Kristallisationsgrade in

den kristallinen Bereichen des Polymers (Polyacetal) ein, als die, welche aufgrund des Variotherm-Verfahrens in „realen“ auftretenden Prozessen eintreten.

Aufgrund der relativ hohen Wärmeleitfähigkeiten der Feedstocks (2 W/mK) und ihrer geringen spezifische Wärmekapazität, kühlt die Schmelze beim Einspritzen in die Werkzeugkavität schnell ab. Die kleinen Verteilerkanäle sowie Mikrokavitäten können dann sehr schnell einfrieren und den Schmelzestrom zum Erliegen bringen. Der Nachdruck wird so unwirksam, darum sind schmale Anschnitte zu vermeiden sind. Allerdings steigt die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Pulvergehalt an. Der Binder wirkt als Isolator, weil die Polymere eine kleinere Wärmeleitfähigkeit haben. Je höher die Kontaktzahl und der Abstand zum nächsten Partikelnachbar ist, desto höher ist die Wärmeleitfähigkeit des Feedstocks, wodurch sich Sintereigenschaften verbessern. Die Wärmeableitung, und damit die Neigung des Feedstocks zum zu schnellen Einfrieren in den kleinen Kavitäten, steigt ebenfalls an.

In den Experimenten der Arbeit stellte sich heraus, dass für die Qualität der abgeformten und gesinterten Mikrostrukturen die Pulverpartikelgröße wichtig ist. Um die Mikrostrukturen mit mehreren Pulverpartikeln und Binder füllen zu können und somit eine gute Qualität der Strukturen zu erzielen, müssen diese mindestens eine mittlere Pulverpartikelgröße, die um eine Größenordnung kleiner ist als die kleinsten abzuformenden Strukturdetails, besitzen.

Auch die Viskosität der beiden Feedstocks ist beim Mikro-Pulverspritzgießen wichtig. Für die Feedstocks Catamold F und AO-F ist die Viskosität bei jeweiliger Formmasstemperatur für niedrige Schergeschwindigkeiten nahezu gleich. Für höhere Schergeschwindigkeiten, wie sie beim Füllen von Mikrostrukturen aufgetreten, sind sie ca. doppelt so groß, wenn sie auch aufgrund der logarithmischen Auftragung, absolut gesehen, über eine Größenordnung kleiner ist als bei niedrigen Geschwindigkeiten. Allerdings ist die Viskosität der Feedstocks primär von den Binderanteilen abhängig. Je größer der Binderanteil desto niedriger die Viskosität und damit ein gutes Fließverhalten des Feedstocks. Es ist für das Pulverspritzgießen von Mikrostrukturen wünschenswert einen Feedstock zu verwenden, der ein sehr gutes Fließverhalten bzw. niedrigere Viskosität besitzt, damit die kleinen Strukturen mit ausreichend guter Qualität befüllt werden können. Allerdings, so haben die Experimente und die theoretischen Überlegungen gezeigt, sollten die Feedstocks einen möglichst hohen Anteil an Pulver aufweisen, um das Sinterverhalten z. B. in bezug auf die Dichte, die Schrumpfung und den Verzug, zu verbessern. Es muss also auch hier, beim Spritzgießen von Mikrokomponenten, wie dies schon bei der Herstellung von makroskopischen Bauteilen bekannt ist, ein Kompromiss zwischen bestem Fließverhalten und bestem Sinterverhalten gefunden werden.

Wegen des hohen spezifischen Gewichtes aufgrund der Pulverfüllung neigen Feedstocks zur Freistrahlbildung. Wie stark ein Feedstock zur Freistrahlbildung neigt, ist von der Viskosität abhängig. Es sollte deshalb vermieden werden, Formeinsätze mit starken Beschleunigungs- oder Dehnströmungen auszulegen (keine plötzlichen Querschnittsveränderungen). Dies kann sonst beim Sintern von Mikroteilen zu Sinterverzug führen.

6.2. Entbinderungsanalyse

Es wurden auch Untersuchungen zur Entbinderungsgeschwindigkeit, d. h. die entbinderte Bauteildicke, bezogen auf die Entbinderungszeit durchgeführt. Für die beiden Feedstocks Catamold F und AO-F, weichen die Angaben des Herstellers BASF

AG ab. Die Entbinderungsgeschwindigkeit für Mikrostrukturen wurde mit 1,3 mm/h für Catamold F ermittelt. In der Literatur wird ein Wert von 2,3 mm/h angegeben [WEI95, BLO96]. Allerdings wird in der Literatur oftmals mit einer höheren Säuredosierung (je nach Ofenraum bis ca. 200 %) gearbeitet. Dies hat natürlich den Vorteil, dass mehr Binder pro Zeit zu Formaldehyd umgesetzt werden kann, womit die Entbinderungsgeschwindigkeit steigt. Bei dem Feedstock Catamold AO-F konnte in der Literatur ein Wert von 0,9 mm/h gefunden werden. Dieser Wert liegt unterhalb des in dieser Arbeit ermittelten Werte (1,2 mm/h).

Für Mikrostrukturen einer Bauteildicke von 130 µm wurde eine Entbinderungsgeschwindigkeit von ca. 10 µm/min ermittelt. Werden die Mikrostrukturen immer kleiner, so wird die Anlagerung der Säuremoleküle an die Binderoberfläche zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und nicht mehr die Diffusion. Dies liegt daran, daß die Diffusionswege immer kleiner werden.

Die Entbinderungszeit von Mikrokomponenten ist kürzer als bei makroskopischen Bauteilen, wenn von der absoluten Entbinderungszeit ausgegangen wird. Bei der Entbinderung von Mikrokomponenten muss weniger Binder aus den Grünlingen entfernt werden, dies verkürzt den Entbinderungsprozess. Wie in den Entbinderungslängen-Entbinderungszeit-Diagrammen, in Kapitel 5.4 dargestellt, kann die Entbinderungsgeschwindigkeit als Ursprungsgerade dargestellt werden. Die Steigung der Geraden wird, wie in der Theorie Kapitel 5.4 beschrieben von den Faktoren $\alpha_t, \alpha_d, \alpha_s$ und $c_{1,g}$ bestimmt (vgl. Gleichung 5-23).

Weiterhin konnte in der Arbeit ermittelt werden, dass die DTA-TG Analyseergebnisse, und die so bestimmten Gewichtsverluste in den einzelnen Prozessschritten, sehr gut übereinstimmen. Dies ist in Tabelle 5-6 dargestellt.

6.3. Sintern / Charakterisierung

Beim Sintern wurden die Sinterparameter gewählt, die auch beim Sintern von makroskopischen Bauteilen verwendet werden. Die lineare Schrumpfung der erhabenen Mikroteile sollte dabei den gleichen Wert aufweisen wie bei makroskopischen Bauteilen, da die Binderanteile im Feedstock gleich groß sind. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Mikrostrukturen weisen bis zu 3,3 % (größter absoluter Wert beträgt 19,9 % bei erhabenen Mikrostrukturen) größeren Sinterschrumpfung auf als makroskopische Teile und die Substratplatte. Die Substratplatte stellt gegenüber den Mikrostrukturen eine Massenanhäufung dar, was zu Entmischungen führen kann. Die Mikrostrukturen sind ein „Engpass“, durch den der Binder leichter fließt als das Pulver. Deshalb werden die Mikrostrukturen im Vergleich zur Substratplatte mit weniger Pulverkörnern befüllt und haben daher eine höhere Schwindung.

Es könnte aber auch sein, dass der Nachdruck nicht mehr auf die Mikrostrukturen „wirkt“, sondern die Substratplatte diesen „aufnimmt“. Dadurch hat die Substratplatte eine höhere Dichte und eine geringere Schrumpfung.

Werden die Mikrostrukturen allerdings so hergestellt, dass sie als sogenannte Sacklöcher im Substrat eingelassen sind, so schrumpft nur das Substrat und die Mikrostrukturen können mit einer besseren Genauigkeit hergestellt werden [Bau99]. Die Schrumpfung beträgt dann nur den Makrowert (ca. 16 % bei Aluminiumoxid).

Es ist also bei der Formeinsatzauslegung, bei der sich die Mikrostrukturen auf einer Substratplatte befinden (erhabene Strukturen), darauf zu achten, dass die Mikrostrukturen im Vergleich zum Substratuntergrund beim Sintern stärker schrumpfen können. Bei fließtechnisch optimaler Auslegung des Formeinsatzes

können. Bei fließtechnisch optimaler Auslegung des Formeinsatzes können Mikrokomponenten mit einer reproduzierbaren Genauigkeit von 0,3 % hergestellt werden.

Die Braunlinge wurden in einem Hochtemperaturofen dicht gesintert. Der Dichtewert wird dabei auf die theoretisch mögliche Dichte der jeweiligen Materialien bezogen. Beide Materialien, sowohl Carbonyleisen als auch Aluminiumoxid, konnten bis zur relativen Dichte von ca. 96 % dicht gesintert werden.

Durch Untersuchungen am Rasterelektronen-Mikroskop wurde nachgewiesen, dass die Mikrokomponenten eine geschlossene Oberfläche haben. Die Gefügebildungen zeigen, dass Poren innerhalb des Gefüges vorhanden sind. Diese befinden sich jedoch an Bauteilen aus beiden Materialien zum größten Teil an den Korngrenzen, bzw. bei Aluminiumoxid auch an den Tripelpunkten zwischen den Körnern.

Bei der Ermittlung der Mikrohärtigkeit trat keine Schwankung innerhalb der Messreihen bzw. keine Unterschiede zwischen der Messung an der Oberfläche und im Inneren der Mikrosäulenstruktur, gemessen am Strukturschliff, auf. Die mittlere Mikrohärtigkeit bei Carbonyleisen betrug $155\text{HV}_{0,05} \pm 19$. Eine geringe Standardabweichung bedeutet, dass die Porenverteilung im Gefüge homogen ist und es keine Risse gibt. Die Dichte, wie dies auch schon durch die Dichtemessung ermittelt wurde, ist sehr hoch. Eine solche Härtemessung zeigt ebenfalls, dass das Gefüge eine enge Korngrößenverteilung und damit ein homogenes Gefüge aufweist.

Wie der in dieser Arbeit dargestellte Zugversuch zeigt, haben die Poren keinen entscheidenden Einfluss auf die Festigkeit der gesinterten Probe. Denn wie schon oben bei der Diskussion der Härtewerte beschrieben, befinden sich die Mehrzahl der Poren an den Korngrenzen. Im Zugversuch wurde eine hohe Zugfestigkeit und eine große Dehnung ermittelt. Da kein frühzeitiges Versagen beim Einsetzen der plastischen Verformung und bei der Einschnürung auftrat, kann angenommen werden, dass die Zugproben frei von größeren Fehlern waren.

Im Mikrozugversuch an gesinterten Proben wurden Zugfestigkeitswerte von 372 ± 32 MPa ermittelt, diese Werte liegen im Bereich eines unlegierten Baustahles (Fe360).

Die Proben wurden in einer Wasserstoff-Stickstoff Atmosphäre (4 Gew% H_2) gesintert und durch den Restkohlenstoff aus dem Binder aufgekohlt. Der Hersteller des Feedstocks gibt einen Kohlenstoffgehalt von bis zu 0,8 Gew% an [WEI95]. Dieser Wert liegt ca. 0,4 Gew% niedriger als der mit der chemischen Analyse ermittelte Messwert. Vor dem Sintern wurde ein Restbindergehalt von 2-3 Gew% im Braunling ermittelt.

Es muss deshalb bei der Herstellung von Mikrokomponenten strengstens darauf geachtet werden, dass sich kein Kohlenstoff im Eisengitter löst, bzw. der Kohlenstoffgehalt über entsprechende Schritte und Zusammensetzung der Ofenatmosphäre eingestellt wird. In der Probe löst sich kein Stickstoff, so dass ein zusätzlicher Härtungseffekt ausbleibt.

Die entbinderten Braunlinge aus Aluminiumoxid wurden bis zu einer mittleren Dichte von $3,8 \text{ g/cm}^3$ gesintert. Dies entspricht ca. 96 % der theoretisch möglichen Dichte. Auch hier zeigten sich keine größeren Poren bei den Gefüge- und Härteuntersuchungen.

Die gemessenen Kleinlasthärte-Werte (mittlere Härte $1829\text{HV}_2 \pm 48$) entlang der aufgetrennten Mikrosäulen waren von der Oberfläche ins Innere konstant. Die Messergebnisse in Mikrodimensionen sind mit den in der Literatur (1500-2000HV) zu findenden vergleichbar [BAS96] [GER94], was bedeutet, dass die Mikrostrukturen äh-

liche Eigenschaften aufweisen wie dies bei makroskopischen Bauteilen der Fall ist. Die Gefügestruktur ist homogen, gleichförmig und korreliert mit den anderen Messergebnissen (enge Korngrößenverteilung $1,9 \pm 0,8 \mu\text{m}$, relativ hohe Dichte 96 %, hohe Festigkeit usw.) gut.

Die Festigkeit der Aluminiumoxid-Proben, bestimmt im Drei-Punkt-Biegeversuch, liegt mit 430 MPa im Bereich dessen, was in der Literatur zu finden ist [BAS96, GER94] (350-450 MPa). Allerdings ist der Weibullmodul mit einem Wert von $m_{\text{kor}} = 1,45$ eine Größenordnung zu niedrig. Dies bedeutet, dass die Versagenswahrscheinlichkeit (für technische Anwendungen $m > 8$) hoch ist. Die Streuung der Messwerte weist auf kleine Fehler wie Poren und Risse hin, die zu einem frühzeitigen Versagen des Bauteiles führen können. In den rastermikroskopischen Aufnahmen ist zu sehen, dass sich Poren in den Tripelpunkten zwischen den Körnern befinden. Ursachen für diese kleinen Risse können zum einen Bindenähte sein, wie sie auch in der Simulation gefunden wurden, zum anderen können solche kleinen Risse auch durch turbulentes Fließen oder Dehn- und Beschleunigungsströmungen entstehen. Der Feedstock neigt dann, wie schon beschrieben, zu Entmischungen, die zu Poren oder Rissen im Bauteil führen können. Aber auch beim Handling aus dem Werkzeug und beim Umbetten des fragilen Braunlings in den Sinterofen können Risse eingebracht werden. Als weiterer Grund für entsprechende Risse im Bauteil kann die Grünbearbeitung angesehen werden. Bei diesem Nachbearbeiten des Grünlings kann Wärme entstehen, die den Binder zum Erweichen oder Schmelzen bringt und zu inneren Spannungen führen kann. Auch der Abrieb an Mischer, Extruder, Spritzaggregat, Werkzeug und Formeinsatz und die damit verbundenen Verunreinigungen im Grünling bzw. gesinterten Bauteil, können Risse bzw. innere Spannungen erzeugen.

Zusätzlich wurde an diesen Proben die Bruchzähigkeit mit Hilfe der Palmqvistmethode bestimmt. Der Wert lag im Mittel bei $6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Werden die experimentell ermittelten Werten mit den Daten aus der Literatur ($2\text{-}3,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) verglichen, dann sind die, in dieser Arbeit ermittelten Bruchzähigkeiten, doppelt so hoch [GER94, BAS96].

Bei beiden Materialien, Carbonyleisen und Aluminiumoxid, setzt während des Sinterns eine Kornvergrößerung gegenüber dem Ausgangspulver ein. Dies bedeutet, dass kleinere Körner aufgrund der Minimierung der Oberflächenenergie von größeren Körnern „aufgezehrt“ werden. Allerdings ist die Kornvergrößerung bei den metallischen Materialien mit 64 % von Pulverpartikelgröße zu Korngröße im Gefüge der gesinterten Mikrokomponenten deutlich größer, als bei dem keramischen Werkstoff mit einer Vergrößerung von vier.

Bei Aluminiumoxid kann aufgrund der oxidierenden Ofenatmosphäre der Restkohlenstoffgehalt zu Kohlenstoffmonoxid bzw. Kohlenstoffdioxid reagieren und über die, noch zu Beginn des Sinterprozesses offenen Poren entweichen.

Für die mikrotechnischen Anwendungen z. B. für Mikrogetriebe, mikrooptische Anwendungen etc., ist die Oberflächenqualität von entscheidender Bedeutung. Die Rauheit bestimmt in Mikrodimensionen ganz entscheidend z. B. die Passgenauigkeit, die tribologischen Eigenschaften usw. von Bauteilen. Die Oberflächenrauheit, der im Pulverspritzgießen hergestellten Mikrokomponenten, hängt dabei sehr stark von der Korngröße der verwendeten Pulver ab. Carbonyleisen hat mit $4 \mu\text{m}$ mittlerer Pulverpartikelgröße einen um eine Größenordnung größeren mittleren Pulverpartikeldurchmesser als Aluminiumoxid mit $0,4 \mu\text{m}$. Materialien mit kleineren mittleren Pulverpartikeln können die Strukturdetails mit einer besseren Oberflächenqualität (niedrigeren R_a - und R_t -Werten) „wiedergeben“. Catamold F (Carbonyleisen) wies bei einer mittleren Pulverpartikelgröße von $4 \mu\text{m}$ die größte Rauheit auf (R_a ca. $1 \mu\text{m}$, R_t

ca. 7-11 μm) und Catamold TZP (Zirkonoxid) mit einer mittleren Pulverpartikelgröße von 0,35 μm hatte die niedrigste Rauheit (R_a ca. 0,02 μm , R_t ca. 0,2-1 μm). Alle anderen verwendeten Materialien lagen in den „Rauheitsreihe“ entsprechend ihren Pulverpartikelgrößen zwischen den beiden Werkstoffen. Mit der Verwendung von immer feineren Pulvern, z. B. Zirkonoxid, kann die Qualität des LIGA-Formeinsatzes ($R_a=0,02 \mu\text{m}$, $R_t=0,05 \mu\text{m}$) fast repliziert werden. Mit sehr feinen Pulvern, könnte es sogar möglich sein, metallische oder keramische Mikrokomponenten in LIGA-Qualität herzustellen.

Tabelle 6-1: Qualitative Bewertung einiger Prozess- und Werkstoffeigenschaften, die mit dem entwickelten Mikro-PIM-Prozess erreicht werden können.

	gut (+)	befriedigend (0)	schlecht (-)	Bemerkungen
Strukturfreiheit/ Geometrien serientauglicher Prozess	+	0		max. 2,5 dimensional aus Massenfertigung abgeleitet
Werkzeuggestaltungs- Richtlinien		0		mit Ausnahmen vergleichbar dem Makroskopischen
Abformtreue/ Maßhaltigkeit		0		max. 2,5 % min. 0,2 % Standardabweichung
Materialvielfalt	+			Verwendung nahezu aller pulverförmigen Metalle und Keramiken
minimale Detailgröße	CIM	MIM		begrenzt durch Partikelgröße
Prozesszeit		0		vergleichbar mit 2ter Galvanik bzw. Zentrifugalgießen
Binderfestigkeit			-	ca. 50 % schlechter als bei Thermoplasten
Rheologie der Binder		0		nicht wesentlich schlechter als Thermoplaste
Entbinderungszeit	+			besser als bei makroskopischen Teilen
Entbinderungs- geschwindigkeit		0		vergleichbar mit dem Makroskopischen
Festigkeit der gesinterten Werkstoffe		0		optimierungsbedürftig
Oberflächenrauheit der gesinterten Werkstoffe	CIM	MIM		bei Keramik LIGA; bei Metall eher befriedigend -
Korngröße der gesinterten Werkstoffe		CIM	MIM	bei Keramik befriedigend; Metalle in der Größe der Mikrostruktur
Härte der gesinterten Werkstoffe	+			vergleichbar mit makroskopischen Werten
Bruchzähigkeit der gesinterten Werkstoffe	MIM			vergleichbar mit makroskopischen Werten

Weibull			CIM	kleiner als im Makroskopische
Verunreinigungen / Zusammensetzung			MIM	bei Metallen hart an der Toleranz
Simulation		0		nur qualitativ bzw. tendenziell

7. Folgerungen und Ausblick

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, ist das Mikro-Pulverspritzgießen ein Verfahren, welches in der Mikrotechnik für die Herstellung von Mikrokomponenten geeignet ist. Wie beim makroskopischen Pulverspritzgießen besteht der Vorteil des Verfahrens darin, dass die Mikrokomponenten in mittleren und großen Serien aus verschiedenen Metallen und Keramiken hergestellt werden können.

Das Verfahren bietet eine sehr große Materialvielfalt an. Dieses Potential ermöglicht vielfältige Einsatzmöglichkeiten in der Mikrosystemtechnik. Wenn die entsprechenden Werkstoffeigenschaften weiter verbessert werden, besteht die Möglichkeit, Materialien ihren Eigenschaften entsprechend einzusetzen. Es ist jetzt möglich Mikrozahnräder aus verschleißbeständigem Stahl herzustellen. Allerdings besteht ein Nachteil des Verfahrens darin, dass die Mikrokomponenten sich auf der sogenannten Substratplatte befinden. Eine genaue Beschreibung des Zusammenhanges zwischen dem Werkzeug, der Substratplatte und den Mikrokomponenten wurde in den Kapiteln „Experimente“ und „Simulation“ näher beschrieben. Die Mikrokomponenten müssen aber, beim derzeitigen Stand der Mikrospritzgießtechnologie, von dem Substrat im grün oder gesinterten Zustand entfernt bzw. vereinzelt werden. Dies ist ein weiterer Verarbeitungsschritt, der sehr aufwendig und kostenintensiv ist. Zusätzlich stellt die Substratplatte einen Nachteil beim Spritzgießen (Möglichkeit der Entmischung), Entbindern (Verlängerung der Entbinderungszeit aufgrund der Substratdicke) und Sintern (Verzug bzw. Unterschiede in der Schwindung zwischen den Mikrokomponenten und dem Substrat) dar, wie in dieser Arbeit auch gezeigt wurde. Es besteht aber die Möglichkeit, diesen Nachteil durch eine neue Werkzeuggeneration, bei der die Mikrokomponenten direkt und ohne den Umweg über eine Substratplatte hergestellt werden können, zu eliminieren.

In den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die metallischen und keramischen Mikrokomponenten mechanische Eigenschaften besitzen, die meist mit denen aus dem Makroskopischen vergleichbar sind. Die Härte und die Bruchzähigkeit sind innerhalb der Mikrostrukturen homogen. Einzig die mechanische Festigkeit der Aluminiumoxid-Proben weist einen niederen Weibullmodul auf. Dieser kann durch bessere Prozessstabilität (Änderung des Formeinsatzdesigns; Grünbearbeitungsschritte, bei denen innere Spannungen entstehen können, sollten unterlassen werden; Vermeidung von Umlagerungsschritten, z. B. zwischen Entbinderungs- und Sinterprozess; Optimierung des Sinterprozesses) gesteigert werden.

Die Prozesszeit vom Mischen des Feedstocks bis zum fertigen Mikrobauenteil ist vergleichbar mit denjenigen von anderen Herstellungsverfahren. Durch Optimierung der Prozessparameter bei den zeitintensiven Schritten, wie dem Entbindern und Sintern, kann diese verkürzt werden. Die Prozesszeit könnte durch Benutzung anderer Entbinderungsverfahren (Auflösen des Binders in einem geeigneten Lösungsmittel, Verwendung von überkritischem CO₂ als Lösungsmittel) abgesenkt werden. Es ist auch denkbar, daß durch andere Sintermethoden (z. B. Mikrowellensintern) eine weitere Zeiteinsparung möglich wäre. Auch durch Verwendung des Zweikomponentenspritzgießens könnte z. B. Prozesszeit und Montageaufwand eingespart werden. Es könnten dann zwei Mikroteile, die heute in zwei getrennten Spritzgieß-, Entbinderungs- und Sinterschritten gefertigt und anschließend montiert werden, in einem zusammengefassten Prozessschritt montagefertig hergestellt werden.

Durch das Pulverspritzgießen kann eine Vielzahl von Strukturen hergestellt werden. Leider ist die Strukturfreiheit eingeschränkt, da es nicht möglich ist, echte dreidimensionale Mikrostrukturen herzustellen. Im Gegensatz zum makroskopischen Pulverspritzgießen können komplexe dreidimensionale Mikrokomponenten, die Hinterschneidungen aufweisen, nicht durch aufwendige Werkzeugtechnik, z. B. wie den Einsatz von Schiebern, realisiert werden. Beim Mikro-Pulverspritzgießen muss dies durch eine entsprechende Bauteilauslegung oder auf prozesstechnischem Wege kompensiert werden. Dies könnte durch Sintern von einzelnen Bauteilkomponenten zu einem dreidimensionalen Bauteil geschehen.

Die Partikelgröße hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Mikrostrukturen. Sie beeinflusst die Oberflächenrauheit der gesinterten Mikrokomponenten, die minimale Detailgröße und wahrscheinlich auch die Entbinderungsgeschwindigkeit. Um feinere Pulver beim Pulverspritzgießen erfolgreich einsetzen zu können, muss noch viel Entwicklungsarbeit im Bereich der Binder- und Pulvertechnologie geleistet werden. Die heutigen Pulvergrößen bei keramischen Materialien sind ausreichend, um die derzeit gestellten Anforderungen zu befriedigen.

Nanopulver bzw. Pulver mit einer Pulverpartikelgröße im Submikrometerbereich sind alleine schon wegen ihrer außergewöhnlichen Materialeigenschaften (Größenordnung von Versetzungsringen bzw. magnetischen Domänen) nicht nur für die Mikrotechnik interessant. Submikrometerpulver bzw. Nanopulver sind unterhalb einer bestimmten Größenordnung versetzungsfrei und können auch keine Versetzungen produzieren. Die gesinterten Strukturen besitzen eine sehr hohe Festigkeit und eine extrem feine Korngröße.

Durch ihren sehr kleinen Partikeldurchmesser haben diese „Nanopulver“ sehr große Oberflächen (ca. 25-100 m²/g oder größer). Dieses hohe Oberflächenvolumen-Verhältnis begünstigt die Sinteraktivität; so sinkt die Sintertemperatur bei „Nanopulvern“ erheblich ab. Die Schrumpfrate ist zwei Größenordnungen schneller als bei grobkörnigen Pulvern. Bei Aluminiumoxid, z. B. mit einer Partikelgröße von 0,16 µm und einer engen Größenverteilung, kann eine Dichte von 99,5 % der theoretisch möglichen Dichte schon bei einer Sintertemperatur von 1150 °C erreicht werden [THU93].

Es gibt bei der Verwendung von Nanopulvern nicht zu verschweigende Nachteile:

- Die Pulver haben schlechte Fließeigenschaften.
- Der kleine Füllgrad und die geringere Schüttdichte führen zu Handlingsproblemen, da ein automatisches Beladen und Verdichten der Pulver erschwert wird.
- Nach [Ger94] sollte jedes Pulverkorn im Feedstock mit einer Binderhülle von mindestens 0,7 µm Dicke vollständig umgeben sein. Bei kleineren Pulverkörnern (<1 µm) steigt der Einfluss der Partikelumhüllung auf den Füllgrad stark an.
- Das Verhältnis von Umhüllung zu Pulverkorn beträgt ca. 1:1, der Füllgrad liegt zwischen 45 und 50 Vol%. Bei Nanopartikeln sinkt der Füllgrad rapide ab, so daß der Feedstock fast keine Pulverpartikel mehr enthält [HAU99]. Bei extrem großen Pulverpartikeln kann dieser Einfluss auf den Füllgrad des Feedstocks vernachlässigt werden (bei 100 µm Korngröße entspricht dies 0,7 Vol%).
- Beim Sintern zeigen sie eine hohe Schrumpfung mit großem Verzug.

- Die Pulver besitzen aufgrund ihrer extrem großen Oberfläche eine hohe Reaktivität und Adsorptionsaktivität. Es müssen deshalb geeignete Herstellungsprozesse entwickelt werden, um die Kontamination von Fremdstoffen zu verhindern. Dies kann auch zur Selbstentzündung der metallischen Pulver an Luft führen ($<1 \mu\text{m}$), das erfordert wiederum geeignete Schutzmaßnahmen und vergrößert den Prozessaufwand [THU93].

Die Entbinderungsgeschwindigkeit für Mikrokomponenten liegt in vergleichbarer Größenordnung wie bei makroskopischen Bauteilen (ca. 1-3 mm/h) [STE97]. Um die Entbinderungsgeschwindigkeit noch zu steigern, müssen weitergehende Untersuchungen, z. B. im Säureüberschuß, schnelleres Aufheizen etc. durchgeführt werden. Dies ist aber bei Mikroteilen nicht unbedingt von großer Notwendigkeit, da sie schon eine sehr geringe Wanddicke aufweisen und somit die absolute Entbinderungszeit relativ kurz ist.

Die Verwendung des Catamold-Bindersystems hat ergeben, dass es sich für das Pulverspritzgießen von mikrotechnischen Komponenten eignet. Es weist aber einige Nachteile auf: So wird vom Hersteller nur das komplette Feedstocksystem angeboten, was bedeutet, dass bestimmte Materialien nur mit einer bestimmte Pulverpartikelgröße und Pulverpartikelverteilung angeboten werden. Dies schränkt die Materialpalette auf die von Feedstockherstellern vorgegebenen Materialien und deren Eigenschaften ein. Somit können nur Mikrokomponenten mit einer entsprechenden Detailgröße hergestellt werden. Des Weiteren ist der Entbinderungsprozess des Catamoldsystems, aufgrund der gesundheitlichen und umweltschädlichen Wirkungen des Formaldehyds, sehr aufwendig und teuer. Um diese Nachteile zu eliminieren bzw. zu umgehen, sollten in Zukunft Bindersysteme entwickelt werden, die gesundheits- und umweltverträglicher sind als das Catamoldsystem. Allerdings sollten diese Bindersysteme sich nicht wesentlich in den Eigenschaften wie Festigkeit, Rheologie, Entformungstemperaturen etc. von denen des Catamoldsystems unterscheiden. So könnte die Entbinderung von Mikrostrukturen vielleicht durch Lösen der Hauptbinderkomponente in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. überkritisches CO_2) erfolgen. Dies würde möglicherweise auch die Entbinderungsgeschwindigkeit absenken. Durch geeignete Prozessführung und Verfahrenstechnik wäre es vielleicht sogar möglich den Binder aus Lösungsmitteln zu separieren und wieder zu verwenden. Die Binderentwicklung ist aber wiederum zeitaufwendig, da das System auf das Mikro-Pulverspritzgießen abgestimmt werden muss (Parameter Spritzgießzyklus: Festigkeit, Masse- und Werkzeugtemperaturen, Drücke usw.; Entbinderungsparameter: Temperatur, Zeit usw.; Sinterparameter: Dichte, Schrumpfung usw.).

Die Standardabweichung der Schwindung bzw. Abformtreue liegt bei ca. 0,2 bis 3 %. Im makroskopischen Pulverspritzguss wird von einer erreichbaren Genauigkeit von 0,3 % ausgegangen [WEI95]. Aufgrund der großen Streuung der Standardabweichung besteht, bis zu einem produktionsreifen Standardverfahren für die Mikrotechnik, noch ein hoher Entwicklungsbedarf. Die Werte der Standardabweichung weisen aber auch kleinere Werte als beim Pulverspritzgießen von makroskopischen Bauteilen auf.

Um unterschiedliche Schrumpfungswerte zwischen Mikrostruktur und Substrat zu vermeiden, sollte jeder Formeinsatz auf seine Fließeigenschaften und Oberflächen zu Volumenverhältnisse hin untersucht werden. Dadurch wird ein Redesign der Formeinsätze im Rahmen der Bauteiloptimierung notwendig. Auch Ecken und Kanten bzw. Verengungen im Formeinsatz müssen vermieden werden, da dort Entmi-

schungen entstehen können, die dann beim Sintern der Mikrokomponenten zu unterschiedlichen Schrumpfungen führen. Beim Mikro-Pulverspritzgießen sollte ein Grünling hergestellt werden, der möglichst wenig innere Spannungen aufweist. Auch sollten durch anschließende etwaige Nachbearbeitungsschritte keinerlei innere Spannungen erzeugt werden. Denn auch diese inneren Spannungen führen zu Unterschieden in der Sinterschrumpfung. Es muss der Sinterprozess selbst optimiert werden, um damit ein verzugsfreies Sintern zu gewährleisten. Somit kann sich auch ein homogeneres Gefüge ausbilden. In der Zukunft müssen noch genauere Messinstrumente für die Bestimmungen herangezogen werden.

Um die Fehlerquelle „Schwindung“, die zu Maßabweichungen führt, so klein wie möglich zu halten, könnten auch sogenannte „Precursor-Feedstocks“ zum Einsatz kommen. Bei einem Precursor-Feedstock bestünde der Feedstock aus einem Polymer, das später beim „Sintern“ durch chemische Reaktionen, z. B. mit der Sinteratmosphäre, sich in eine Keramik umwandelt. Die Precursor-Feedstocks könnten auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet werden. Dabei würde der Entbinderungsprozess entfallen und Prozesszeit eingespart. Die Feedstocks können anschließend „gesintert“ werden und schrumpfen nur um den Polymergehalt des Precursors, da die Precursor-Feedstocks keine zusätzlichen Binderanteile für das Spritzgießen enthalten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine schrumpfungsfreie Keramik einzusetzen. Diese müsste den Binderanteil und die Schrumpfung, die durch den Sinterprozess entsteht, ausgleichen [HEN98].

Wie schon erwähnt, müssen beim Mikro-Pulverspritzgießen die selben Kriterien für das Werkzeugdesign eingehalten werden wie dies auch bei makroskopischen Bauteilen der Fall ist. Erschwerend kommt beim Spritzgießen von Mikrokomponenten hinzu, dass die Wandrauheit der mikrostrukturierten Formeinsätze einen großen Einfluß hat. Dies bedeutet wiederum, dass beim Mikro-Pulverspritzgießen Formeinsätze verwendet werden sollten, die eine geringe Wandrauheit aufweisen. Das LIGA-Verfahren ist dafür am besten geeignet. Damit lassen sich Mikrostrukturen mit hohen Aspektverhältnissen und geringen Wandrauheiten realisieren. Ein Nachteil sind allerdings die derzeit noch höheren Kosten und Fertigungszeiten des Verfahrens gegenüber der Mikrozerspanung.

Beim Mikro-Pulverspritzgießen muss die Entformungstemperatur oftmals weit abgesenkt werden, damit der Feedstock ausreichend Festigkeit für eine fehlerfreie Entformung besitzt. Dies ist hauptsächlich bei Feedstocks mit einem hohen Anteil an Wachsen der Fall. Damit keine zu langen und unrentablen Zykluszeiten entstehen, ist es sinnvoll, das Werkzeug elektrisch aufzuheizen und mit einer Wasserkühlung auf die entsprechende Entformungstemperatur abzukühlen. Die Wasserkühlung hat den Vorteil, dass, z. B. gegenüber dem Kühlmedium Öl, viel tiefere Temperaturen erreicht werden können.

Die heute eingesetzten Simulationsprogramme sind für den Formfüllvorgang, für qualitative Aussagen wie Lage von Bindenähten, Balancierung des Anguss- und Verteilersystems etc. geeignet. Die quantitativ berechneten Werte weichen jedoch in einem nicht vertretbaren Maß von den realen Ergebnissen ab. Die z. Z. noch ungenügende Berechenbarkeit des Mikro-Pulverspritzgießens stellt ein Nachteil der Simulationstools dar, der aber zukünftig vermindert werden kann. Hierzu ist eine Implementierung mikrotechnischer Besonderheiten (Wandrauheit, Binderfestigkeiten, Kapillareffekte, hohes Oberflächen- zu Volumen- Verhältnis) ebenso notwendig wie die präzisere Bestimmung der Materialparameter (PVT-Daten, „no flow“-Temperatur, Kompressionsfaktor etc.).

Die Bindersysteme, die für die Herstellung von Mikrokomponenten verwendet wurden, hatten rheologische Eigenschaften, die vergleichbar gut wie thermoplastische Materialien sind. Die Festigkeit der Feedstocks ist leider bei allen Bindersystemen im Vergleich zu thermoplastischen Materialien sehr gering. Die meisten Bindersysteme halten den hohen Festigkeitsanforderungen nicht stand, woraus eine geringe Prozesssicherheit resultiert. Die Binderentwicklung wird in der Zukunft ein sehr großes Forschungsgebiet darstellen. Da die Materialkosten beim Mikro-Pulverspritzgießen eine untergeordnete Rolle spielen ist es durchaus denkbar, dass feste Basispolymere wie PA (Polyamid), PBT (Polybutylen-terephthalat) temperaturoushärtende Polymere (während des Werkzeugaufheizens einspritzen, aushärten, abkühlen und entformen) und Reaktionsgießharze eingesetzt werden könnten.

Langfristig sind die Verunreinigungen (Kohlenstoff, Stickstoff) bei metallischen Mikrostrukturen durch eine verbesserte Prozessführung zu vermeiden. Dies bedeutet, dass vor allem die Ofentechnologie optimiert werden muss, denn die metallischen Mikrokomponenten sollten in reiner Wasserstoff-Atmosphäre gesintert werden. Dies verringert die Aufnahme von nicht vollständig beim Entbindern entferntem Kohlenstoff. Dem steht allerdings ein hoher technischer Aufwand entgegen, da das Sintern in Wasserstoff-Atmosphäre hohe Sicherheitsanforderungen erfüllen muss.

Ein weiterer Punkt, der beim Spritzgießen von metallischen Mikrokomponenten verbessert werden muss, ist die große Korngröße der gesinterten metallischen Mikrokomponenten. Sie stellt für den Einsatz von Mikrokomponenten einen entscheidenden Nachteil dar. Die mittlere Korngröße ist so groß wie die derzeit kleinsten benötigten Mikrostrukturdetails. Dies kann vor allem bei mechanisch eingesetzten Mikrostrukturen zu kritischen Eigenschaften führen. Zur Behebung des Problems kann ein prozesstechnischer Kompromiss zwischen dem Erreichen eines zu 100 % dichten Mikrobauteils und einer eingeschränkten Kornvergrößerung gefunden werden. Wahrscheinlich ist es jedoch besser, dies über einen legierungstechnischen Weg durch Zugabe von Kornwachstumshemmern zu versuchen. Allerdings ist dies sehr aufwendig und kann eine lange Entwicklungszeit in Anspruch nehmen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Mikro-Pulverspritzgusstechnologie ein vielversprechendes Potential für die Mikrotechnik aufweist. Sie ermöglicht erstmals die Herstellung hochbelastbarer Mikrobauteile aus Metalllegierungen und Keramiken. Durch Einsatz von Funktionswerkstoffen können prinzipiell piezoelektrische, magnetische, thermische und elektrische leitfähige Komponenten für die Mikrosysteme in großer Serie produziert werden. Damit könnten auch neue Anwendungsgebiete für die Mikrosystemtechnik eröffnet werden, z. B. wie Sensoren, Impulsgeber, Miniaturisierung von Kühlern für die Mikroelektronik (Prozessoren) oder Magnete für Mikromotoren.

8. Zusammenfassung

Das Pulverspritzgießen stellt ein Verfahren dar, mit dem Bauteile in mittleren und großen Stückzahlen hergestellt werden können. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, in wieweit die Pulverspritzgießtechnologie für die Herstellung von Mikrokomponenten geeignet ist und die makroskopischen Erfahrungen auf die mikrotechnischen Verhältnisse übertragbar sind. Weiterhin sollte ermittelt werden, welche Detailgröße derzeit zu erreichen ist und welche Eigenschaften die hergestellten Mikrokomponenten aufweisen.

In der Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Pulverspritzguss ein prinzipiell geeignetes Verfahren darstellt, um Mikrokomponenten aus Metallen und Keramiken herzustellen. Es konnten zusätzliche, zu den aus dem Makroskopischen bekannten Merkmalen, Kriterien für die Auslegung der Werkzeuge, Formeinsätze und Entbinderung ermittelt werden. Die Eigenschaften der Mikrokomponenten stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten für makroskopische Bauteile überein.

Für die experimentellen Spritzgießversuche wurden mikromechanisch und im LIGA-Verfahren hergestellte Formeinsätze verwendet. Als metallische Materialien wurden Carbonyleisen und 316 L, als keramische Werkstoffe Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid verwendet. Als Bindersystem diente Catamold, das auf Polyacetal basiert und katalytisch entbindert wird. Die kleinsten erfolgreich gesinterten Strukturdetails lagen für Carbonyleisen bei 70 µm und für Aluminiumoxid bei 10 µm.

In den Spritzgießexperimenten zeigte sich, dass die für den makroskopischen Pulverspritzguss geltenden Konstruktionsmerkmale für die Auslegung von Werkzeugen und Formeinsätzen noch um die Rauheit der Wände des Formeinsatzes, die Schwindung und Festigkeit des Feedstocks erweitert werden müssen. In dieser Arbeit wurde ein Zusammenhang zwischen der Rauheit des Formeinsatzes, der Schwindung und der Entformung erarbeitet.

Die Festigkeit der Feedstocks beim Mikro-Pulverspritzguss hat einen entscheidenden Einfluss auf das Entformen. Es wurden die experimentell ermittelten Zugfestigkeiten von 8-11 MPa (je nach Pulvergehalt des Feedstock) mit den berechneten Werten aus zwei Modellen (Verbundwerkstoffe und Schäume) verglichen.

Des Weiteren wurde das Fließverhalten der Feedstocks in einem mikromechanisch hergestellten Formeinsatz mit Hilfe der Simulationssoftware „MOLDFLOW“ errechnet. Die Simulationsergebnisse wurden mit experimentellen Spritzgießversuchen verglichen, es ergaben sich Abweichungen zwischen dem Einspritzdruck im Experiment und dem Druckbedarf laut Simulation von 88 und 152 %.

Die Enbinderungsgeschwindigkeit wurde für Wanddicken von 0 bis 4 mm ermittelt und mit der Literatur verglichen. Die gemessenen Entbinderungsgeschwindigkeiten lagen zwischen 0,9 und 1,3 mm/h für Carbonyleisen und Aluminiumoxid.

Anschließend wurden die Mikrokomponenten mit den aus dem Makroskopischen bekannten Parametern gesintert. Als Sinteratmosphäre wurde für Carbonyleisen ein Wasserstoff/Stickstoffgemisch (4 und 94 Gew%) verwendet. Aluminiumoxid konnte unter Luftatmosphäre verdichtet werden. Es wurden für beide Materialien eine mittlere Dichte von 96 % der theoretischen Dichte erzielt. Bei der Schrumpfung ergaben sich Unterschiede zwischen dünnwandigen Mikrostruktur und makroskopischen Teilen von bis zu 4 %.

Anschließend wurden die Mikrokomponenten charakterisiert. Untersucht wurde die Festigkeit von Carbonyleisen im Mikrozugversuch (372 MPa) und von Aluminiumoxid im Drei-Punkt-Biegeversuch (430 MPa). Gemessen wurde auch die Mikrohärtigkeit durch eine aufgetrennte Mikrostruktur von der Oberfläche zur Innenseite und wieder zur Oberfläche. Es traten keine Schwankungen auf; die mittleren Härte-Werte betragen 155HV_{0,05} für Carbonyleisen und 1829 HV₂ für Aluminiumoxid. Im Gefüge trat eine Kornvergrößerung bei Carbonyleisen von 115 % und bei Aluminiumoxid von nur 4 % ein.

Die Mikrokomponenten wurden auch auf ihre Oberflächenqualität hin untersucht. Die besten Oberflächenrauheitswerte wurden mit dem Zirkoniumoxid-Feedstock und mit Hilfe von LIGA-Formeinsätzen erzielt (arithmetischer Mittelrauwert R_a von 0,02 μm und eine Rautiefe von R_t 0,2 μm ; gemessen an der Stirnfläche).

9. Literatur

- [ALC98] Alcock, J. R.; Hanson, M. J.; Stephenson, D. J.: Surface Layer Thickness Control in Metal Injection Molding; Proceedings of 1998 PM World Congress Powder Injection Molding; Granada/ES (1998) EPMA, S. 27-32.
- [ARZ94] Arzt, E.: Vorlesungsskript Materialphysik, Universität Stuttgart (1994).
- [ASH86] Ashby M. F., Jones, D. R. H.: Engineering Materials 2; International Series on Materials Science and Technology, Vol. 39, Pergamon Press.
- [BAE87] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik; Stuttgart, New York (1987) (Lehrbuch der Chemie, Bd. 1).
- [BAS96] Datenblatt Catamold AO-F Mai 1996.
- [BAS97] Persönliches Gespräch mit der BASF, Abteilung RCP.
- [BAU98] Bauer, W., Ritzhaupt-Kleissl, H.-J.: Mikrostrukturierung von keramischen Bauteilen im Wachszentrifugalverfahren; Keram. Z. 6 (1998).
- [BAU99] Interner Bericht.
- [BEN99a] Benzler, T., Piotter, V.: MicroMIM und MicroCIM; Ingenieur-Werkstoffe (1999) 8, S. 16-17.
- [BEN99b] Benzler, T.; Bauer W.: Entwicklung der Pulverspritzgießtechnologie für Mikroteile aus Keramik; Kriegesmann, J. (Hrg.): Handbuch der Technischen Keramik; 51. Erg.-Lif. (1999) Kapitel 3.4.8.3.
- [BEY66] Beyrodt, G.: Tabellenbuch Metall; 4. Auflage, Berlin, VEB Verlag Technik, S. 65.
- [BLO96] Blömacher, M., Weinand, D., Wohlfromm, H., Trübenbach, P.: Kontinuierliche Verfahrenstechnik für den Metallpulverspritzguss, Seminar Metallpulverspritzguss, Süddeutsches Kunststoff-Zentrum Würzburg.
- [BLO98] Blömacher, M.: BASF, persönliche Auskunft zu Materialdaten.
- [COU90] Courtney, T. H.: Mechanical Behavior of Materials McGraw-Hill Book Co. (1990) S. 231-238.
- [DAT96] Datenblätter der BASF AG der Materialien Catamold AO-F und Catamold F.
- [DIN85] Blätter zur DIN-Norm 50 133, Deutsche Norm, 1985.
- [DIN90] Blätter zur DIN-Norm 4768, Deutsche Norm, 1990.
- [DOM92] Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften; VDI-Verlag, 4. überarbeitete Auflage.
- [DUO99] Duong, T. V.; u.a.: Mikro-Metallpulverspritzguss mit Silicium-Formeinsätzen; Ingenieur-Werkstoffe 8, Nr. 3 (1999) S. 48-49.
- [ECK99] Eck, J.: Simulation und experimentelle Versuche beim Pulverspritzgießen von Mikrostrukturen; unveröffentlichte Diplomarbeit an der FH Darmstadt in Kooperation mit dem Forschungszentrum Karlsruhe (1999).
- [EHR97] Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H. u. a.: Materials of LIGA Technology; Proceedings of Micro Mat 1997, Berlin, S. 112-125.

- [FAL97] Falk, G., Frisch, B., Thiele, W.-R.: Qualitative und quantitative Simulation der Pyrolyse organische Additive der Keramiktechnologie, cfi/Ber. DKG 74 (1997) No. 10.
- [FET99] Fett, T.: Persönliches Gespräch, (1999), Forschungszentrum Karlsruhe, IMF II.
- [GER94a] German, R. M.: Sintering Theory and Practice, New York u. a. Wiley, (1996).
- [GER90] German, R. M.: Powder Injection Moulding, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey (1990).
- [GER98b] German, R. M.: Role of Small Powders in Powder Injection Molding: Market and Production Opportunities; Proceedings of the Conference on Fine, Ultrafine and Nano Powders New York/USA, Business Communications Co., Inc. (1998).
- [GIB88] Gibson, L.J., Ashby, M.F. Cellular Solids, Pergamon Press (1988) S. 137-147.
- [GLU94] Glutz, P., Stebler, H.: Klonen von hochpräzisen Mikroteilen; Feinwerktechnik & Meßtechnik, F&M 102, Jahrgang 1994/1-2.
- [GOE94] Betriebsanleitung, Rheograph 2003, Göttfert Werkstoffprüfmaschinen GmbH.
- [GRI97] Griffin, E.; McMillin, S.; Griffin, C.: Modelling the Powder Injection Molding Process for Ceramics and Metals; British Ceramic Transactions, Band 96, Heft 6 (1996) S. 250-251.
- [HAR99] Hartwig, T., Lenk, R.: Mikro-Pulverspritzguss (μ -PIM); Seminar Pulverspritzguss-Material, Verarbeitung, Wirtschaftlichkeit (1999), Würzburg, S. G1-G12.
- [HAS97] Hasenzahl P. T.: A Leading Edge Through; Injection Molding International Jan./Febr. (1997) S.20-23.
- [HAO98] Haozhuan, L., Baiyuan, H., Xuanhui, Q. u. a.: Calculation and Analysis System for PIM Process; Proceedings of 1998 PM World Congress Powder Injection Molding, Granada/ES, EPMA, S. 115-119.
- [HAP98] Haupt, U.; Walcher, H.: Hollow Parts Made by Gas Assisted Powder Injection Molding; Proceedings of 1998 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Las Vegas/USA, S. 5/151-5/160.
- [HAU95] Haußelt, J.: Werkstoffe und Werkstoffprozesse für die Mikrosystemtechnik; 2. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, 28./29.11.1995, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5670, S. 27-32.
- [HAU97] Haußelt, J.: Werkstoffprozesse der Mikrosystemtechnik; Werkstoffwoche 96; DGM-Verlag Frankfurt, Bd. 9, Neue Werkstoffkonzepte, S. 209-213.
- [HAU99] Haußelt, J.: Vorlesung WS 1999/2000, Universität Freiburg.
- [HEN95] Hens, K. F. Bader, C.: Pulver-Spritzgießen; Kunststoffe 85, Carl Hanser Verlag, München (1995) S. 484-487.

- [HEN98] Hennige, V.: Verfahrens- und Werkstoffentwicklung zur Herstellung oxidkeramischer Mikroformteile mit minimiertem Sinterschrumpf; Dissertation Univ. Freiburg.
- [HER97] Betriebsanleitung gasdichter Umluft-Trockenschrank für die katalytische Entbinderung von Pulverspritzguss-Formteilen, VT 6060 MU-2, Heraeus Instruments 1997.
- [HIM97] Himpel, G. Lenk, R. Trübenbach, P.: Spritzgegossene Aluminiumnitridkeramik für Anwendungen in der Elektronik; Keramische Zeitschrift, 49 (1997) 10, S. 822-829.
- [IWA95] Iwai, T. Aizawa, T. Kihara, J.: Numerical Modelling for Powder-Binder Compound Flow in Metal Injection Molding; Advances in Powder Metallurgy; Seattle/USA (1995) S. 6/103-6/117.
- [JOH98] Nyborg J. E., Becker, J.: Rheology of 316L MIM Powder Plastisols – Effect of Surface Active Additives; Proceedings of 1998 PM World Congress Powder Injection Molding, Granada/ES, EPMA, S. 39-44.
- [KNI94] Knitter. R., Günther, E., Maciejewski, U.; Odemer, C.: cfi / Ber. DKG 71 (1994) 9, S. 549-556.
- [KIR98] Kirkland, C; German, R. M.: A Look at the Market for Powder Injection Molding; Injection Molding International, Chatham/USA, 3 (1998) S. 10-12.
- [KWO98] Kwon, T. H.; Hwang, C. J.: Full 3-Dimensional Finite Element Analysis of Powder Injection Molding Filling Process including Slip Phenomena; Proceedings of 1998 PM World Congress Powder Injection Molding, Granada/ES, EPMA, S. 21-25.
- [LOH98] Loh, N. H., Tor, S. B., Khor, K. A.: Powder Injection Molding-Mixing Study using Taguchi Method; Proceedings of 1998 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Las Vegas/USA, S. 5/59–5/69.
- [MAX98] Maximenko, A.; Van Der Biest, O.: Finite Element Modellings of Binder Removal from Ceramic Moldings; Journal of the European Ceramic Society, No. 18 (1998) S. 1001-1009.
- [MIC96a] Michaeli, W., Rogalla, A. (1996): Spritzgießen von Mikrostrukturen; F&M Feinwerktechnik 104; Carl Hanser Verlag, München; S. 641.
- [MIC96b] Michaeli, W., Knothe, J. (1996): Hot-runner molds aid powder injection molding; Modern Plastics International; 3.1996; S. 75-79.
- [MIC98] Michaeli, W., Rogalla, A., Spennemann, A.: Process Analysis of the Injection Molding of Microstructures, Micro System Technologies 1998, VDE-Verlag, Berlin, S. 331-336.
- [MOL94] MOLDFLOW, Version 9.0.1; 1994, Austin/Australien.
- [MOL96] Datenblätter der Fa. Moldinject Ltd.; 3250 Lyss/Schweiz.
- [MUE86] Münstedt, H.: Polymerschmelzen; in: Kulicke, W.-M.: Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen; Hüthig & Wepf (1986) S. 238-279.
- [NOE92] Nöker, F., Keydel, L.: Herstellen von Mikrostrukturkörpern aus Kunststoffen; Kunststoffe 82 (1992) 798.

- [NYB98] Nyborg, L., Carlström, E., Warren, A., Bertilsson, H.: Guide to Injection Molding of Ceramics and Hardmetals: Special Consideration of Fine Powder; Powder Metallurgy, Vol. 41, No. 1 (1998) S. 41-45.
- [PAH95] Pahl, M., Gleißle, W., Laun, H.-M.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere; VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, Düsseldorf, 4. Auflage (1995).
- [PES97] Pest, A., Petzoldt, F., Hartwig, T., Veltl, G., Eifert, H.: Influence of Binder on Co-Sintering of Composite Parts; 1st European Symposium on Powder Injection Molding (1997), München, S. 132-139.
- [PET94] Petzow, G: Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen; Gebrüder Bornträger Berlin, Stuttgart, 6. Aufl., 1994 S.114+ 204.
- [PIC96] Pickering, S.: FloMet builds on long MIM tradition; Metal Powder Report 1996, Elsevier Science Report Ltd., S. 20-22.
- [PIO97] Piotter, V., Hanemann, T., Ruprecht, R., et al.: New Developments of Process Technologies for Microfabrication; SPIE Conference on Micro-machining and Microfabrication, SPIE Volume 3223, Austin/USA, S. 91-99.
- [PRA94] Benzler, T.: Praktikumsberichte Keramik, Uni-Stuttgart, WS 93/94.
- [PRA99] Bozec, M.: Charakterisierung von Spritzgussteilen aus Metall und Keramik; Praktikumsbericht, Forschungszentrum Karlsruhe (1999).
- [QU98] Qu, X., Li, Y., Yue, H., et al.: Numerical Simulation of Feedstock Melt Filling in a Cylindrical Cavity with Solidification in Powder Injection Molding; Proceedings of 1998 PM World Congress Powder Injection Molding, Granada/ES, EPMA, S. 91-96.
- [ROT98] Rota, A., Duong, V., Hartwig, T.: Micro Powder Metallurgy for Micropart Production; Micro System Technologies 98, VDE-Verlag GmbH, Berlin, S. 539-544 .
- [RUP98] Ruprecht, R., Piotter, V., Benzler, T., Haußelt, J.: Spritzgießen von Mikroteilen aus Kunststoffen, Metallen und Keramiken; Tagungsband 3. Statuskolloquium Mikrosystemtechnik, FZKA 6080, Forschungszentrum Karlsruhe (1998) S. 83-88.
- [SAR98] Saritas, S., Karatas, C.: Rheological Properties of PIM Feedstocks; Proceedings of 1998 PM World Congress Powder Injection Molding, Granada/Espana, EPMA, S. 33-38.
- [SCH97] H. Schönwald: Vorlesungsskript Konstruktionslehre II/Rheologie, Fachbereich Kunststofftechnik, FH-Darmstadt, 1997.
- [SEM99] Seminarunterlagen: Pulverspritzguss-Materialien, Verarbeitung, Wirtschaftlichkeit, Süddeutsches Kunststoff-Zentrum für Deutsche Gebärdensprache und Kommunikation Gehörloser, 1999.
- [SHE85] Shetty, D.K., Wright, I.G., Mincer, P. N., Clauer, A. H.: Indentation fracture of WC-Co Cermets, J. Mat. Sci. 20 (1985) 1873.
- [SHI97] Shimizu, T., Murakoshi, Y., Sano, et al.: Fabrication of Micro Parts by High Aspect Ratio Structuring and Metal Injection Molding with Supercritical Debinding Method; Proceedings of Micro Mat 1997, Berlin, S. 518-522.

- [SHI99] Shimizu, T., Murakoshi, Y., Wang, Z., et al.: Microfabrication Technique for Thick Structure of Metals and PZT; Proceedings of SPIE Conference on Design, Test, and Microfabrication of MEMS/MOEMS, Paris/F, S. 472-477.
- [STA96] Stadel, M., Freimuth, H., Hessel, V., et al.: Abformung keramischer Mikrostrukturen durch die LIGA-Technik; Keramische Zeitschrift 48, 12, (1996) S. 1112.
- [STE97] Sterzel, H.-J.: Spritzgießen keramischer Bauteile; Mat.-wiss. U. Werkstofftechnik, WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim (1997) 28, 534-542.
- [STR96] Buch-Präparation Metallographie Tagung Karlsruhe.
- [THU93] Thümmler, F., Oberacker, R.: An Introduction to Powder Metallurgy; The Institut of Materials, The Universität Press, Cambridge/UK.
- [WAN94] Wang, C. M., Carr, K. E., McCabe, T. J.: Computer Simulation of the Powder Injection Molding Process, Advances in Powder Metallurgy 1994, Toronto, Band 4, S. 15-25.
- [WAS92] Waschek A.: Gasadsorption und Oberflächenmesstechnik Labor Praxis Nr. 10, 1992.
- [WEC97] Wechsung, R., Eloy, J.C.: Market Analysis for Microsystems; Eurosenors XI the 11th European Conference on Solid State Transducers 1997, Warsaw.
- [WEI95] Weinand, D., Blömacher, M.: Catamold Formmassen für den Metallpulverspritzguss: Verarbeitung - Eigenschaften – Anwendungen; DGM-Seminar Pulvermetallurgie 1995, Karlsruhe.
- [WHI98] White, D. G.: State-of-the-North-American P/M Industry; Proceedings of 1998 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Las Vegas/USA, S. XVII-XXIX.
- [WOE98] Wöllmer, H., Müller, K., Ruprecht, R., Haußelt, J.: Herstellung metallischer Mikroteile mittels Präzisionsgussverfahren; Werkstoffwoche 1998, München, Band I S.335-340.
- [WOE00] Wöllmer, H: noch unveröffentlichte Dissertation.
- [WOL94] Wolf, H. J.: PC-Programme für die Füllsimulation beim Spritzgießen; Beitrag Kunststoffe 84/1994, Carl Hanser Verlag, München.
- [ZAW93] Zawade, V.: Experimenteller und theoretischer Vergleich von rheologischen Verarbeitungsgrößen bei Spritzgießen von Thermoplasten; Diplomarbeit 1993, Bayer AG, Leverkusen.
- [ZBI98] Zbigniew, S. R.; cfi Ber. DKG 75 (1998) 9, S. 19-26.
- [ZIM97] Zimmermann, D.: Keramische Bauteile für hochbeanspruchte Kleinantriebe; F&M Feinwerktechnik 105; Carl Hanser Verlag, München (1996) S. 217-220.
- [YAM98] Yamashita, O.: Magnetic Properties of Nd-Fe-B Magnets Prepared by Metal Injection Molding; The International Journal of Powder Metallurgy, V. 43, No. 7 (1998) S. 41-50.

10. Anhang

Tabelle 10-1: Verwendete Werkstoffe für das Mikro-Pulverspritzgießen (Catamold-System)

Feedstock	Werkstoff / Pulver	mitt. Korngröße (Herstellerangaben)	Binder / Basispolymer	Aufbereitung
Catamold FS	Carbonyleisen	1-2 µm	Polyacetal	fertig konfektioniert (keine Angaben vom Hersteller)
Catamold 316LS	Austenitischer Edelstahl	4-8 µm	Polyacetal	fertig konfektioniert (keine Angaben vom Hersteller)
Catamold TZP-A	Zirkonoxid	0,3-0,4 µm	Polyacetal	fertig konfektioniert (keine Angaben vom Hersteller)

Tabelle 10-2: Feedstocks und die verwendeten Formeinsätze beim Mikro-Pulverspritzgießen

Feedstock	Formeinsatz	Herstellungsprozeß	Strukturdetails
Catamold FS	Testformeinsatz (invertierte Spinndüsen)	mikromechanisch (Fingerfräser)	s. Tabelle 3-5
	Testformeinsatz (Zahnräder)	LIGA-Technologie	s. Tabelle 3-5
Catamold 316 LS	Testformeinsatz (invertierte Spinndüsen)	mikromechanisch (Fingerfräser)	s. Tabelle 3-5
	Testformeinsatz (Zahnräder)	LIGA-Technologie	s. Tabelle 3-5
Catamold TZP	Probekörper	mechanisch	s. Tabelle 3-5
	Testformeinsatz (invertierte Spinndüsen)	mikromechanisch (Fingerfräser)	s. Tabelle 3-5
	Testformeinsatz („echte Spinndüsen“)	mikromechanisch (galvanisch umkopiert von invertierten Spinndüsen)	s. Tabelle 3-5
	Testformeinsatz (Zahnräder)	LIGA-Technologie	s. Tabelle 3-5

Tabelle 10-3: Sinterparameter der verwendeten Materialien/Feedstocks

Material		Catamold FS / Carbonyleisen	
Heizrate [K/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Kommentar
3	600	60	Pyrolyse
3	1250	60	Sintern
3	50		
Atmosphäre: H ₂ / N ₂ (Formiergas) spülend			
Material		Catamold 316LS / austenitischer Edelstahl	
3	600	60	Pyrolyse
3	1360	60	Sintern
3	50		
Atmosphäre: H ₂ / N ₂ (Formiergas) spülend			

Material		Catamold TZP / Zirkonoxid	
1	270	60	Pyrolyse
2	600	60	Pyrolyse
3	800		
2	1500	60	Sintern
3	50		

Atmosphäre: Luft / Sauerstoff

Tabelle 10-4: Ätzrezepturen für die Korngrößenbestimmung der gesinterten Teile

Material	Ätzrezept
Catamold FS / Carbonyleisen	100 ml Ethanol 2 ml konzentrierte Salzsäure
Catamold 316 LS / austenitischer Edelstahl (vergleichbar V4A)	45 ml Glycerin 15 ml konzentrierte Salzsäure 30 ml konzentrierte Salpetersäure
Catamold TZP / Zirkonoxid	thermisch bei 1300°C bis zu einer Stunde auslagern

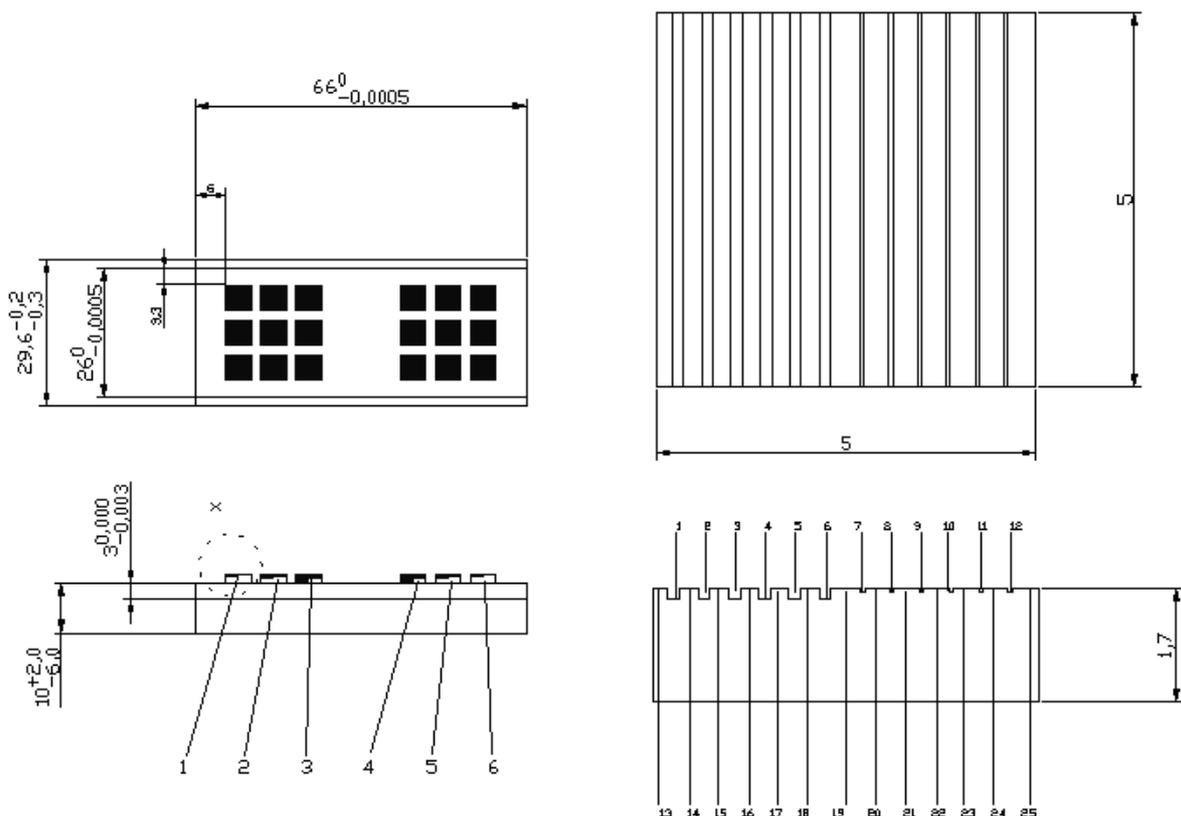


Abbildung 10-1: Testformeinsatz von Formteil FE 2 (vgl. Simulation und Experimente 4)

Tabelle 10-5 : Aufteilung der Strukturgräben und Aspektverhältnisse des Formeinsatzes für FE 2

Tabelle 1

Reihe Graben	1	2	3	4	5	6
1	150	150	150	150	150	150
2	150	150	150	150	150	150
3	150	150	150	150	150	150
4	150	150	150	150	150	150
5	150	150	150	150	150	150
6	150	150	150	150	150	150
7	50	50	50	50	50	50
8	50	50	50	50	50	50
9	50	50	50	50	50	50
10	50	50	50	50	50	50
11	50	50	50	50	50	50
12	50	50	50	50	50	50

Tabelle 2

Reihe Korn	1	2	3	4	5	6
13	200	200	200	200	200	200
14	240	240	240	240	240	240
15	240	240	240	240	240	240
16	240	240	240	240	240	240
17	240	240	240	240	240	240
18	240	240	240	240	240	240
19	390	390	390	390	390	390
20	340	340	340	340	340	340
21	340	340	340	340	340	340
22	340	340	340	340	340	340
23	340	340	340	340	340	340
24	340	340	340	340	340	340
25	360	360	360	360	360	360

Zu Tabelle 1

Tiefe der Gräben:
 Reihe 1 und 6 Aspektverhältnis von 1
 Reihe 2 und 5 Aspektverhältnis von 5
 Reihe 3 und 4 Aspektverhältnis von 10

Alle Maße in Tabelle 1 und 2 in μm

Tabelle 10-6: Angaben zu den mittleren Pulverpartikelgrößen

Feedstock	mittlere Pulverpartikelgröße mit Standardabweichung (REM-Bilder) [μm]	mittlere Pulverpartikelgröße (Laserebeugung) [μm]	Angabe des Herstellers [μm]	Oberfläche (BET) [m^2/g]
Catamold FS	0,78 \pm 0,28	47,98	1-2	0,60
Catamold 316 LS	1,89 \pm 0,92	10,49	4-5	0,21
Catamold TZP	0,21 \pm 0,05	0,35	0,2-0,4	3,48

Tabelle 10-7: Werte der Gründichten und der Oberflächenrauheit der Grünlinge

Feedstock	absolute Dichte der Sinterkörper [g / cm ³]	Verhältnis Dichte Grünling zu Dichte Bulk-material [%]	Rauheit			
			[μm]			
			R _a		R _t	
Stirnfläche	Strukturgrund	Stirnfläche	Strukturgrund			
Catamold FS	4,66 ±0,21	59,2 ±2,6	---	---	---	---
Catamold 316 LS	5,38 ±0,01	66,8 ±0,2	0,19 ±0,03	0,09 ±0,03	2,62 ±0,49	0,51 ±0,19
Catamold TZ-P (Zirkonoxid)	3,42 ±0,05	56,1 ±0,9	0,21 ±0,03	0,14 ±0,04	1,88 ±0,21	0,75 ±0,07

Tabelle 10-8: Dichte und Rauheit der gesinterten Mikrokomponenten

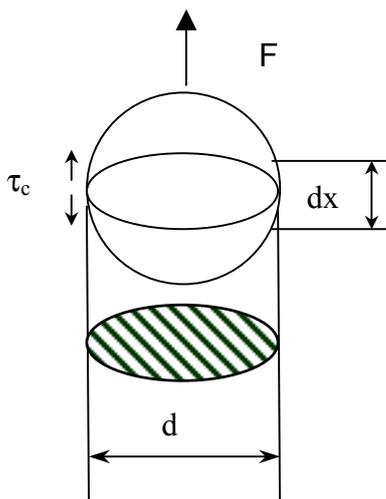
Feedstock	absolute Dichte der Sinterkörper [g / cm ³]	Verhältnis Dichte Sinterkörper zu Dichte Bulk-material [%]	Rauheit			
			[μm]			
			R _a		R _t	
Stirnfläche	Strukturgrund	Stirnfläche	Strukturgrund			
Catamold FS (Carbonyleisen)	7,63 ±2,14	96,9 ±0,6	0,76 ±0,22	0,59 ±0,22	4,44 ±0,97	3,69 ±1,10
Catamold 316 LS (vergleichbar V4A)	7,78 ±0,06	96,7 ±0,8	0,84 ±0,08	0,81 ±0,08	5,70 ±0,67	7,17 ±0,59
Catamold TZ-P (Zirkonoxidoxid)	6,00 ±0,19	98,3 ±3,1	0,02 ±0,01	0,02 ±0,01	0,18 ±0,03	0,94 ±0,09

Tabelle 10-9: Eigenschaften der gesinterten Mikrokomponenten

Material	mittlere Pulverpartikelgröße [µm]	Korngröße Gefüge [µm]	Vergrößerungsfaktor	Härte	K _{IC} [MPa√m]
Catamold F (Carbonyleisen)	0,8 ±0,3	36 ±14	46	127 ±4 HV0,05	---
Catamold 316 LS (vergleichbar V4A)	1,9 ±0,9	33 ±21	17	285 ±20 HV0,05	---
Catamold TZP (Zirkonoxidoxid)	0,2 ±0,04	0,5 ±0,2	2	1488 ±32 HV0,2	7,9 ±0,9

Modell für die Festigkeitsberechnungen:

Für die Haftungskraft des Binders auf dem Pulverpartikel gilt:



$$F = \int_0^x dF \quad \text{Gleichung 10-1}$$

$$dF = \pi * d * \tau_c * dx \quad \text{Gleichung 10-2}$$

Abbildung 10-2: Schematische Darstellung der Kräfte

$$F = \tau_c * \pi * d * \int_0^x dx \quad \text{Gleichung 10-3}$$

$$F = \tau_c * \pi * d * x \quad \text{Gleichung 10-4}$$

F= Kraft, die auf das Pulverteilchen wirkt

τ_c= Schubspannung an der Grenzfläche Pulver/Binder (Grenzflächenhaftung)

d= Durchmesser des Pulverkorns

x= l= Länge, auf der die Schubspannung wirkt (effektive Länge)

Für die Spannung σ_m , die der Verbundwerkstoff aushalten kann, gilt mit den Annahmen:

- σ_m für $l \ll d$ (bei sehr kleinem und kugeligem Pulver)
- und $l \leq l_c \Rightarrow$ Pulver trägt wenig bis keine Spannung und Binder (Matrix) versagt bei σ_B^M

σ_B^M = Zugfestigkeit des Binders

Die mechanische Festigkeit des Feedstocks setzt sich zusammen aus dem Volumenanteil des Binders f_B , der Festigkeit σ_B^M des Binders, dem Volumenanteil des Pulvers f_P und der mittleren Festigkeit $\bar{\sigma}_P$ des Pulvers.

$$\sigma_m = f_B * \sigma_B^M + f_P * \bar{\sigma}_P \quad \text{Gleichung 10-5}$$

- σ_m = Festigkeit des Feedstocks
- f_B = Volumenanteil des Binders
- f_P = Volumenanteil des Pulvers
- $\bar{\sigma}_P$ = mittlere Festigkeit des Pulvers

Für $\bar{\sigma}_P$ gilt:

$$\bar{\sigma}_P = \frac{\tau_c * l}{d} \quad \text{Gleichung 10-6}$$

Bei einer idealen Haftung der Binder auf den Pulvern kann folgende Annahme getroffen werden:

$$\tau_c = \tau_y^M \cong \frac{\sigma_y^M}{2} \quad \text{Gleichung 10-7}$$

- τ_y^M = Schergrenze des Binders
- σ_y^M = Streckgrenze des Binders

Werden nun die letzten Gleichungen 10-6 und 10-7 in Gleichung 10-5 ineinander eingesetzt, so ergibt sich nachfolgende Gleichung für die Festigkeit des Feedstocks [ASH86, ARZ94]:

$$\sigma_m = f_B * \sigma_B^M + f_P * \frac{\sigma_y^M * l}{d} \quad \text{Gleichung 10-8}$$

Herleitung der Mikrofestigkeit:

Bei dieser Überlegung sind vier Faktoren bekannt:

V_{Binder} = Volumen des Binders

V_{Pulver} = Volumen des Pulvers

Beide Volumenanteile können berechnet werden, wenn eines von beiden bekannt ist.

\bar{r}_{Pulver} = mittlere Radius des Pulvers (mittlere Partikelgröße)

$$V_{\text{Pulverkorn}} = \frac{4}{3} * \pi * \bar{r}_{\text{Pulver}}^3 = \text{Volumen eines Pulverkorns}$$

Nun kann mit Hilfe dieser Angaben und unter der Annahme von kugeligen Pulverkörnern der mittlere Abstand zwischen zwei Pulverkörnern berechnet werden. Dazu wird zunächst die Anzahl der Teilchen im Feedstock berechnet bzw. abgeschätzt:

$$\text{Anzahl der Pulverpartikel im Feedstock} = \frac{V_{\text{Pulver}}}{V_{\text{Kugel}}} = \frac{V_{\text{gesamt}} * f_{\text{Pulver}}}{V_{\text{Pulverkorn}}} \quad \text{Gleichung 10-9}$$

f_{Pulver} = Anteil des Pulvers am Volumen

V_{gesamt} = gesamtes Volumen des Feedstocks

Nun kann der mittlere Abstand \bar{l} der Pulverteilchen untereinander bestimmt werden. Dafür wird das Volumen berechnet, das ein Pulverteilchen im gesamten Volumen zur Verfügung hat:

$$\frac{V_{\text{gesamt}}}{\text{PulverkörnerAnzahl}} = V_{\text{Pulverkorngesamt}} \quad \text{Gleichung 10-10}$$

Nun wird noch von $V_{\text{Pulverkorngesamt}}$ das Volumen der Kugel bzw. des Pulverteilchens abgezogen:

$$V_{\text{Zwischenraum}} = V_{\text{Pulverkorngesamt}} - V_{\text{Pulverkorn}} \quad \text{Gleichung 10-11}$$

Aus $V_{\text{Zwischenraum}}$ kann nun der mittlere Abstand \bar{l} berechnet werden:

$$\sqrt[3]{V_{\text{Zwischenraum}}} = \bar{l} \quad \text{Gleichung 10-12}$$

Nun werden Gleichungen 10-11 bis 10-13 ineinander eingesetzt, so dass sich dann nachfolgende Gleichung ergibt:

$$\bar{l} = \sqrt[3]{\frac{V_{gesamt}}{f_{Pulver} * V_{gesamt}} - V_{Pulverkorn}}$$

$$\bar{l} = \sqrt[3]{\frac{V_{Pulverkorn}}{f_{Pulver}} - V_{Pulverkorn}} = \sqrt[3]{V_{Pulverkorn} \left(\frac{1}{f_{Pulver}} - 1 \right)}$$

Gleichung 10-13

Schwindungsprozess Catamold AO-F

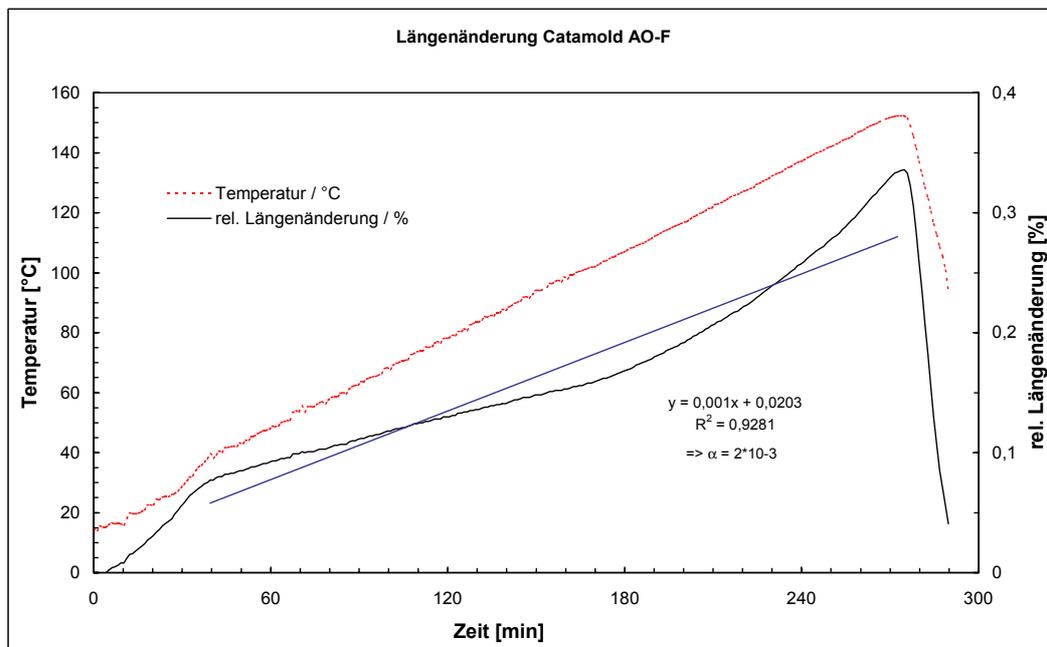


Abbildung 10-3: Diagramm zeigt die Bestimmung der relativen Längenänderung für den Feedstock Catamold AO-F (Aluminiumoxid), bestimmt im Dilatometer

Mit der relativen Längenänderung (zwischen ca. 65 und 150° C) α ($2 \cdot 10^{-3}$) wird die Schwindung S mit Gleichung 5-9 (Seite 87) bestimmt. Wie der Feedstock aus der Form herausschwindet, ist in dem Diagramm 10-3 dargestellt.

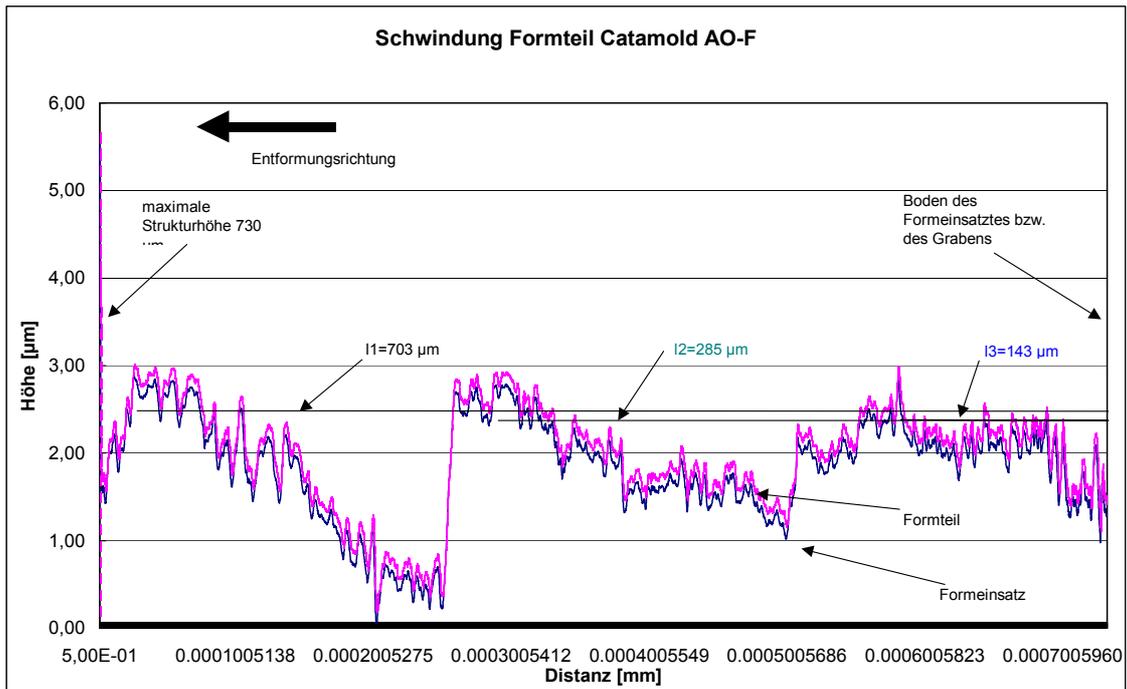


Abbildung 10-4: Darstellung des Formteils aus Catamold AO-F (rosa/gestrichelt) nach dem Spritzgießen und am Ende des Schwindungsprozesses, bevor es entformt wird. Blau/Linie stellt die Formkavität dar.

Aus dem Abbildung 10-4 kann die abgescherte Fläche bestimmt werden. Im Diagramm sind die gescherten Längen farbig (Geraden) eingezeichnet. Mit Gleichung 5-11 wird nun die abgescherte Fläche bestimmt.

Für Catamold AO-F ergeben sich folgende Werte:

$$\text{Fläche: } a_1 = 7226840 \mu\text{m}^2$$

$$\text{Fläche II: } a_2 = 2929800 \mu\text{m}^2$$

$$\text{Fläche III: } a_3 = 1470040 \mu\text{m}^2$$

$$A_S = 11626680 \mu\text{m}^2 = 11,6 \cdot 10^6 \mu\text{m}^2 = 11,6 \text{ mm}^2$$

Nach Gleichung 5-10 (Seite 88) erhält man für die Scherkraft F_S folgenden Wert:

$$\text{Catamold AO-F: } F_S = 74 \text{ N}$$