



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7342

Prozessentwicklung für das Mikro-Pulverspritzgießen von Wolfram

B. Zeep

Institut für Materialforschung

Dezember 2007

Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft
Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7342

Prozessentwicklung für das Mikro-Pulverspritzgießen von Wolfram

Berthold Zeep

Institut für Materialforschung

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2007

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

urn:nbn:de:0005-073421

Prozessentwicklung für das Mikro-Pulverspritzgießen von Wolfram

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Dipl.-Min. Berthold Zeep

Freiburg im Breisgau, 26.10.2007



Micro-Powder Injection Moulding of Tungsten

For He-cooled Divertors as integral components of future fusion power plants, about 300000 complex shaped tungsten components are to be fabricated. Tungsten is the favoured material because of its excellent properties (high melting point, high hardness, high sputtering resistance, high thermal conductivity). However, the material's properties cause major problems for large scale production of complex shaped components. Due to the resistance of tungsten to mechanical machining, new fabrication technologies have to be developed. Powder injection moulding as a well established shaping technology for a large scale production of complex or even micro structured parts might be a suitable method to produce tungsten components for fusion applications but is not yet commercially available. The present thesis is dealing with the development of a powder injection moulding process for micro structured tungsten components. To develop a suitable feedstock, the powder particle properties, the binder formulation and the solid load were optimised. To meet the requirements for a replication of micro patterned cavities, a special target was to define the smallest powder particle size applicable for micro-powder injection moulding. To investigate the injection moulding performance of the developed feedstocks, experiments were successfully carried out applying diverse cavities with structural details in micro dimension.

For debinding of the green bodies, a combination of solvent debinding and thermal debinding has been adopted for injection moulded tungsten components. To develop a suitable debinding strategy, a variation of the solvent debinding time, the heating rate and the binder formulation was performed.

For investigating the thermal consolidation behaviour of tungsten components, sinter experiments were carried out applying tungsten powders suitable for micro-powder injection moulding. First mechanical tests of the sintered samples showed promising material properties such as a high hardness comparable to recrystallized material as well as a tensile strength of 290 N/mm² and an elongation of break at 35 %. Nevertheless, by conventional sintering extensive grain growth up to 68 µm was observed for samples with a sintered density of 99% theoretical density. To avoid extensive grain growth a HIP-process was developed for injection moulded tungsten samples, achieving a grain size of 5,5 µm.

In addition to tungsten, a wide range of tungsten alloys are of industrial interest for e.g. electrodes, thermal shielding, microelectronics and automotive applications. Accordingly the process developments for micro injection moulding has successfully been extended to oxide disperse strengthened tungsten and tungsten heavy alloys.

Kurzzusammenfassung

Aktuelle Designentwicklungen eines He-gekühlten Divertors als integriertes Bauteil eines zukünftigen Fusionsreaktors gehen davon aus, dass im Bereich des Divertors circa 300000 komplex strukturierte Bauteile aus Wolfram pro Reaktor benötigt werden. Wolfram wird aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt, hohe Härte, hohe Sputterresistenz, hohe thermische Leitfähigkeit) für Anwendungen in der thermisch wie mechanisch hochbelasteten Umgebung des Divertors favorisiert. Allerdings stellen die Materialeigenschaften von Wolfram eine Herausforderung hinsichtlich einer Massenfertigung komplex strukturierter Bauteile dar. Aufgrund der Resistenz von Wolfram gegenüber einer mechanischen Bearbeitung müssen neue Fertigungstechniken für eine kostengünstige Produktion der benötigten Bauteile entwickelt werden.

Für eine wirtschaftliche Fertigung der Bauteile wurde in der vorliegenden Dissertation als neues Produktionsverfahren das Pulverspritzgießen zur Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen aus Wolfram entwickelt. Zur Entwicklung einer Formmasse wurden die Pulverpartikeleigenschaften, der Binder und der Pulverfüllgrad für eine Formgebung von Bauteilen mit strukturellen Details in Mikrometerdimension optimiert. Eine Untersuchung der Spritzgießfähigkeit entwickelter Formmassen wurde durch Abformexperimente von diversen Kavitäten mit Strukturdetails im Mikrometerbereich erfolgreich vorgenommen.

Für die Entwicklung eines Entbinderungsprozesses wurde eine Parametervariation einer zweistufigen Kombination aus Lösungsmittelentbinderung und thermischer Entbinderung durchgeführt, um den Prozess auf Wolfram-Formmassen zu adaptieren.

Zur Optimierung der Bauteileigenschaften wurden weiterhin Sinterexperimente unter Variation der Pulverpartikeleigenschaften vorgenommen. Die gesinterten Proben ergaben viel versprechende Materialeigenschaften wie eine hohe Härte von 357 HV10 sowie eine bei 800°C ermittelte Zugfestigkeit von ca. 290 N/mm² und eine Bruchdehnung von ca. 35 %. Allerdings wurde bei konventionellen Sinterversuchen ein stark ausgeprägtes Kornwachstum mit einer Korngröße von 68 µm bei gesinterten Proben mit einer Dichte von 99% theoretischer Dichte beobachtet. Entsprechend wurde unter Einsatz einer heißisostatischen Presse eine alternative Methode zur Verdichtung von Wolfram mit einem feinkörnigen Gefüge mit einer Korngröße von 5,5 µm entwickelt.

Die Prozessentwicklung wurde basierend auf den Erfahrungen mit Wolfram auf die Wolfram-Legierungen W + 1 Gew.% La₂O₃ und W-Ni-Fe ausgedehnt, für die ebenfalls vielfältige industrielle Anwendungen bestehen.

Inhaltsverzeichnis

1	Ziele der Arbeit	5
2	Einleitung und Motivation	7
3	Stand der Forschung.....	11
3.1	Wolfram.....	11
3.1.1	Materialeigenschaften von Wolfram	11
3.1.2	Einfluss des Herstellungsprozesses von Wolfram-Pulver auf die Pulverpartikeleigenschaften.....	12
3.1.3	Oxidation von Wolfram.....	13
3.1.4	Karbonisation von Wolfram	14
3.2	Wolfram-Legierungen	15
3.2.1	Oxiddispersionsverfestigtes Wolfram	15
3.2.2	Wolfram-Schwermetall-Legierungen.....	15
3.3	Mögliche Formgebungsverfahren zur Fertigung komplex strukturierter Bauteile aus Wolfram.....	16
3.4	Pulverspritzgießen	18
3.4.1	Formmassen zum Pulverspritzgießen	18
3.4.2	Spritzgießen von Wolfram und Wolfram-Legierungen.....	27
3.5	Entbindern.....	30
3.6	Sintern.....	32
3.6.1	Festphasensintern von Wolfram und Wolfram-ODS-Legierungen.....	32
3.6.2	Heißisostatisches Pressen (HIP)	33
3.6.3	Flüssigphasensintern von Wolfram-Schwermetall-Legierungen	34
4	Materialien und experimentelle Methoden	36
4.1	Materialien.....	36
4.2	Experimentelles Vorgehen und eingesetzte Methoden.....	38
4.2.1	Formmassenentwicklung	39
4.2.2	Spritzgießen	45
4.2.3	Zugversuche an spritzgegossenen Grünteilen	51
4.2.4	Entbindern.....	52
4.2.5	Sintern.....	54
4.2.6	Charakterisierung gesinterter Bauteile	54
5	Ergebnisse und Diskussion.....	60
5.1	Formmassenentwicklung	60
5.1.1	Bestimmung des thermischen Verarbeitungsbereichs von Formmassen.....	61
5.1.2	Formmassenentwicklung unter Verwendung von Pulvern $\leq 1\mu\text{m}$ FSSS	62
5.1.3	Formmassenentwicklung unter Verwendung von Pulvern $\geq 1\mu\text{m}$ FSSS	72
5.1.4	Füllgradoptimierung für Wolfram-Pulver der Partikelgrößen $2,0\mu\text{m}$ FSSS und $1,1\mu\text{m}$ FSSS	87
5.1.5	Herstellung von Wolfram-Formmassen mittels Extrusion	100
5.1.6	Formmassenentwicklung für das Mikro-Pulverspritzgießen von W + 1 Gew.% La_2O_3	102
5.1.7	Formmassenentwicklung für das Mikro-Pulverspritzgießen einer Wolfram- Schwermetall-Legierung.....	105

5.2	Pulverspritzgießen	108
5.2.1	Thermische Analyse von Formmassen	108
5.2.2	Orientierende Untersuchung der Spritzgießbarkeit von Formmassen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Pulverfüllgrad	109
5.2.3	Analyse der Grünfestigkeit und Fertigung entsprechender Zugproben.....	112
5.2.4	Fertigung von Kerbschlagbiegeproben.....	116
5.2.5	Qualitative Beurteilung der Spritzgießfähigkeit von Formmassen bei Verwendung von Pulvern der Partikelgrößen 2,0 µm FSSS und 1,1 µm FSSS	117
5.2.6	Spritzgießen mikrostrukturierter Demonstrator-Bauteile	120
5.2.7	Spritzgießen fusionsrelevanter Bauteile	121
5.3	Entbindern.....	125
5.4	Sintern und Bauteilcharakterisierung	128
5.4.1	Sintern und Charakterisierung von Bauteilen aus Wolfram	128
5.4.2	Heißisostatisches Pressen von Proben aus Wolfram	134
5.4.3	Sintern und Charakterisierung von Bauteilen aus W + 1 Gew.% La ₂ O ₃	136
5.4.4	Sintern von Bauteilen aus einer Wolfram-Schwermetalllegierung	141
6	Zusammenfassung.....	143
7	Ausblick.....	148
	Literaturverzeichnis	150
	Abkürzungsverzeichnis.....	163
	Abbildungsverzeichnis	164
	Tabellenverzeichnis	171
	Anhang A: Materialien	173
	Anhang B: Messdaten	185
	Anhang C: Prozessparameter	215
	Danksagung.....	237

1 Ziele der Arbeit

Primäres Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Prozesskette zur Herstellung von komplex strukturierten Bauteilen aus Wolfram im Hinblick auf eine Applikation in zukünftigen Fusionskraftwerken. Als Fertigungsmethode wurde das Pulverspritzgießen mikrostrukturierter Bauteile aus Wolfram untersucht. Zur Entwicklung der Prozesskette sollten deshalb grundlegende Untersuchungen zu den Prozessschritten der Formmassenentwicklung, der Formgebung durch Pulverspritzgießen, der Entbinderung und des Sinterns von Wolfram durchgeführt werden. Dies bedeutet im Einzelnen:

- **Formmassenentwicklung**

Ziel der Formmassenentwicklung war es, eine gut verarbeitbare Formmasse zur Fertigung von komplexen Bauteilen mit strukturellen Details in Mikrodimension zu erhalten. In diesem Zusammenhang bestand die primäre Aufgabe in einer Abstimmung bzw. gegenseitigen Anpassung von metallischem Pulver und organischem Binder. Dabei waren die folgenden Punkte anzustreben und die gegenseitigen Wechselwirkungen zu eruieren:

- Hoher Pulverfüllgrad
(Reduzierung des Schrumpfmaßes und der resultierenden Bauteiltoleranz)
- Geringe Pulverpartikelgröße
(Detailtreue Abformung mikrostrukturierter Kavitäten, Hohe Oberflächenqualität und Sinteraktivität)
- Niedrige Viskosität
(Gutes Dosier- und Formfüllverhalten)
- Hohe Grünfestigkeit
(Defektfreie Entformung der Bauteile)

- **Pulverspritzgießen**

Im Rahmen von Spritzgießexperimenten sollten erste Untersuchungen zur Abformbarkeit der entwickelten Formmassen durchgeführt werden, um deren Tauglichkeit für eine Fertigung mikrostrukturierter Formteile nachzuweisen. Hierbei war eine Korrelation zwischen pulver- und binderabhängigen Formmassen-Eigenschaften und der resultierenden Spritzgießfähigkeit aufzustellen.

- **Entbindern**

Eine Entbinderung urgeformter Bauteile ist ein entscheidender Schritt der Prozessentwicklung. Im Rahmen der Arbeit sollte ein Verfahren zur defektfreien Entbinderung von spritzgegossenen Bauteilen entwickelt werden.

- **Sintern**

Die Entwicklung eines geeigneten Sinterprozesses zur Serienfertigung von fehler- und verzugsfreien Bauteilen aus Wolfram und Wolfram-Legierungen ist ein komplexes Glied der Prozesskette. Aufgrund der hohen Dichte, des hohen Schmelzpunktes und des Oxidationsvermögens von Wolfram bestehen spezielle Anforderungen an die technische Ausrüstung. Da die instrumentellen Voraussetzungen im Rahmen der Arbeit nicht zur Verfügung standen, sollte in Zusammenarbeit mit der Firma Plansee Metall GmbH eine orientierende Untersuchung des Sinterverhaltens von durch Spritzgießen gefertigten Proben aus Wolfram durchgeführt werden. Gegenstand der Untersuchung war das partikelgrößenabhängige Sinterverhalten von Wolfram-Pulvern, die für die Anwendung des Mikrospritzgießens relevant sind. Ferner sollte eine Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften spritzgegossener Bauteile vorgenommen werden, um diese werkstoffkundlich einordnen zu können.

2 Einleitung und Motivation

Derzeit wird ca. 80 % des Weltenergiebedarfs aus fossilen Energiequellen wie Kohle, Erdöl und Erdgas gedeckt [IEA 07-1]. Die IEA (IEA-International Energy Agency) berechnete eine Steigerung des Weltenergiebedarfs um 53 % für den Zeitraum von 2006 bis 2030 [IEA 07-2]. In einem von Shell aufgestellten Energie-Szenario wird in den nächsten 50 Jahren eine Verdreifachung des Weltenergiebedarfs vorhergesagt [SHE 07]. Aufgrund von begrenzten Ressourcen fossiler Brennstoffe sowie der hierdurch hervorgerufenen Klimaschäden besteht ein Bedarf an sauberen und sicheren Alternativen zur Energiegewinnung. Als zukünftige Energiequelle ist die Fusionsenergie zu einem zentralen Thema in Forschung und Entwicklung geworden. Bereits 1971 beschloss die Europäische Union, ein Programm zur Entwicklung von Fusionskraftwerken zu etablieren [EFD 04]. ITER (ITER-International Thermonuclear Experimental Reactor; Lat.: der Weg) soll 2016 als erster Energie produzierender Reaktor in Cadarache (Frankreich) in Betrieb genommen werden [EFD 07].

Fusionsenergie wäre eine langfristige Möglichkeit zur Bereitstellung einer sicheren und umweltverträglichen Energiequelle, die wesentlich zur Deckung des Elektrizitätsbedarfs der Menschheit beitragen könnte [FZK 06]. In der Brennkammer eines Fusionsreaktors werden nach dem Vorbild der Sonne Atomkerne des Wasserstoffs unter erheblichem Energiegewinn kontrolliert zu Helium verschmolzen [ITE 07]. Abbildung 2.1 verdeutlicht die Reaktion.

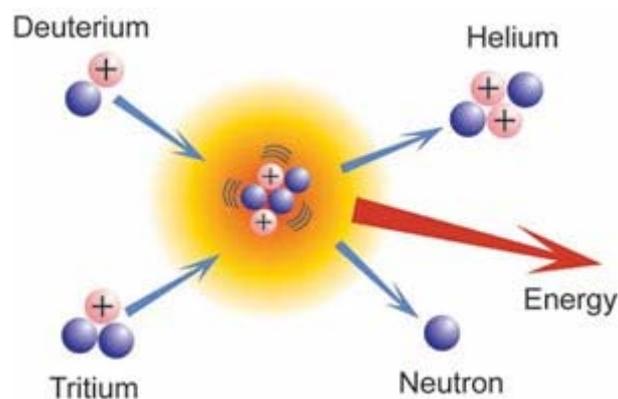


Abbildung 2.1 Die Fusionsreaktion von Deuterium und Tritium [ITE 07].

Derzeit werden mögliche Design- und Materialvarianten zur Entwicklung von Fusionsreaktoren untersucht. Beispielsweise wurde im Rahmen der EU-Reaktorstudie PPCS (PPCS-Power Plant Conceptual Study) unter anderem ein Divertor als integriertes Bauteil zukünftiger Fusionskraftwerke ausgelegt [MAI 06]. Aufgabe eines Divertors ist die Abführung eventueller Verunreinigungen wie Reaktionsaschen (Alpha-Partikel), unverbranntes Material und erodier-

2 Einleitung und Motivation

te Partikel der ersten Wand sowie etwa 15 % der thermischen Energie des Reaktors. Somit ist der Divertor eine der kritischen Komponenten des Reaktors, da mittels des Divertors die Reinheit des Plasmas sichergestellt wird. Als eine der HHF-Komponenten (HHF-High Heat Flux) des Reaktors ist der Divertor Wärmelasten von bis zu 15 MW/m^2 ausgesetzt [NOR 04]. Um dieser extremen mechanischen sowie thermischen Belastung standzuhalten, wurden verschiedene Designvorschläge für eine Divertorkühlung entwickelt. Diese sehen einen modularen Aufbau von Kühlfingern vor, welche die dem Plasma zugewandte erste Wand des Divertors kühlen [NOR 05-1]. Die erste Wand des Divertors ist aus Wolfram-Ziegeln aufgebaut. Jeder Ziegel ist auf der Rückseite mit einem Kühlfinger versehen. Zur Optimierung des Wärmeübergangs vom Ziegel auf das Kühlmedium Helium werden derzeit zwei mögliche Kühlmechanismen untersucht [NOR 05-2]:

Beim HEMS-Design (HEMS-He-cooled modular divertor with integrated slot array) werden passive Wärmeüberträger, so genannte „Slot Arrays“, verwendet. Die „Slot Arrays“ optimieren den Wärmeübergang durch eine Beeinflussung der Strömungsmechanik sowie eine Erhöhung der Oberfläche. Alternativ wird das auf Prallkühlung basierende HEMJ-Design (HEMJ-He-cooled modular divertor with multiple jet cooling) untersucht. Abbildung 2.2 und Abbildung 2.3 verdeutlichen beide Designvorschläge.

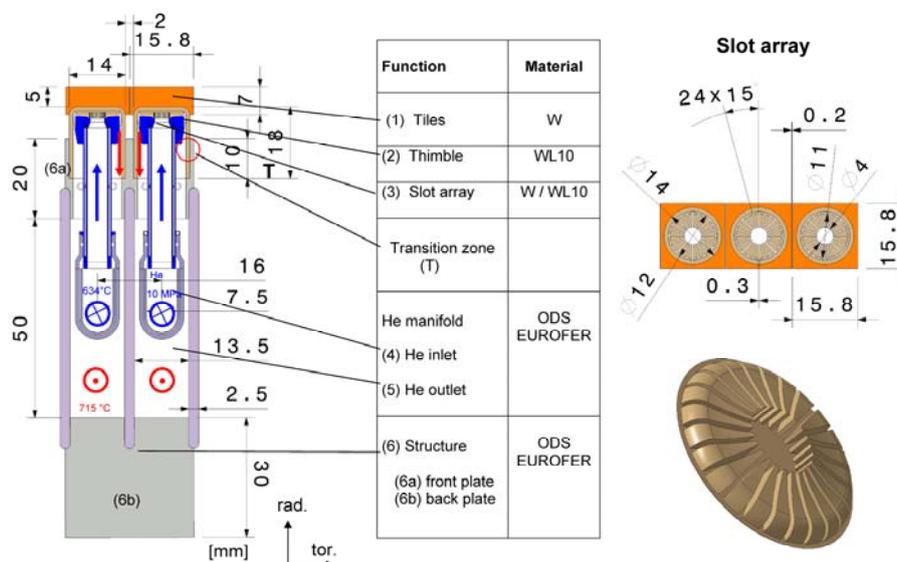


Abbildung 2.2 Das HEMS-Design für die Kühlung eines Divertors [NOR 05-3].

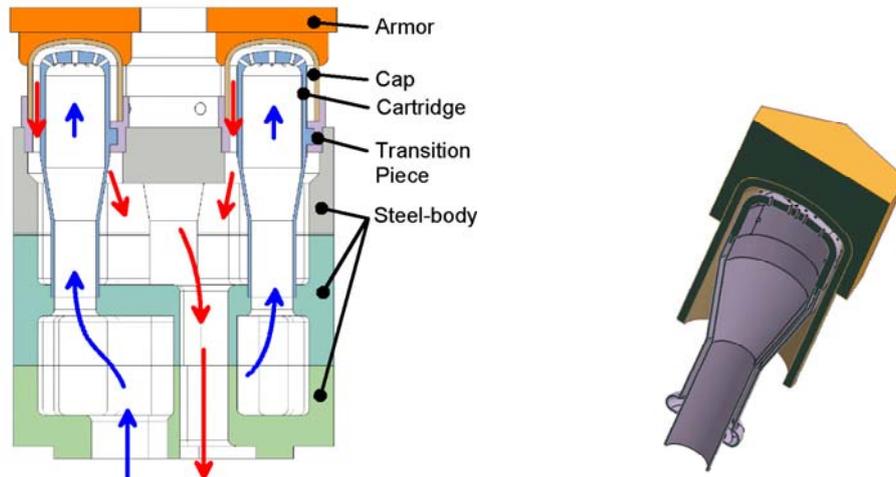


Abbildung 2.3 Das HEMJ-Design für die Kühlung eines Divertors [NOR 05-3].

In beiden Designvorschlägen sind pro Reaktor ca. 300000 Ziegel und Kappen aus Wolfram oder $W + 1 \text{ Gew.}\% \text{ La}_2\text{O}_3$ zu fertigen. Für das HEMS-Design sind zusätzlich 300000 „Slot Arrays“ herzustellen. Für den Ziegel und das „Slot Array“ ist eine hohe Härte ein entscheidendes Bauteil-Kriterium. Für die Kappe bestehen aufgrund des auf dem Bauteil lastenden Innendrucks von 100 bar hingegen weiterhin die Anforderungen hinsichtlich eines duktilen Materialverhaltens. Entsprechend wird die Einsatztemperatur dieses Bauteils durch die DBTT (DBTT-Ductile to Brittle Transition Temperature) nach unten und durch die RCT (RCT-Recrystallization Temperature) nach oben beschränkt [NOR 04].

Zur Gewährleistung der Umweltverträglichkeit zukünftiger Fusionsreaktoren wird angestrebt, nur niedrig aktivierende Materialien einzusetzen [PET 00]. Diese Anforderung schränkt die Auswahl geeigneter Strukturwerkstoffe für einen Fusionsreaktor stark ein. Neben der Forderung nach niedrig aktivierenden Materialien muss eine lang anhaltende thermo-mechanische Stabilität des Werkstoffs unter Fusionsbedingung gewährleistet sein [SHA 05]. Wolfram wird als die vielversprechendste Materialalternative für Gas-gekühlte Systeme angesehen [AND 04].

Neben einem Einsatz als Strukturwerkstoff in zukünftigen Fusionskraftwerken stellt Wolfram aufgrund seiner Materialeigenschaften einen geeigneten Werkstoff für diverse weitere Applikationen in der Lichttechnik, der Elektrotechnik, der Elektronik, der Medizintechnik, im Hochtemperaturbereich sowie in der Nukleartechnik dar [LAS 99-1]. Ferner bestehen mögliche Anwendungen für Wolfram-Schwermetall-Legierungen wie z.B. in der Automobilindustrie für Kurbelwangengewichte, für Massenausgleichsgewichte in der Luft- und Raumfahrt, für Sportartikel, sowie für strahlungstechnische Anwendungen [PLA 07]. ODS-Wolfram-Legierungen (ODS-Oxide disperse strengthened) werden z.B. als Elektrodenmaterial

[KNA 03] genutzt. Ferner wird ein Einsatz von $W + 1 \text{ Gew.}\% \text{ La}_2\text{O}_3$ als Strukturmaterial in zukünftigen Fusionsreaktoren in Betracht gezogen [DAV 04].

Die Fertigung hoher Stückzahlen komplex strukturierter Bauteile aus Wolfram und Wolfram-Legierungen ist jedoch aufgrund der Materialeigenschaften ein Problem. Wolfram lässt sich nur schwer spanabhebend bearbeiten. Durch Zulegierung von ODS-Partikeln wie zum Beispiel La_2O_3 wird die Zerspanbarkeit verbessert [PLA 06]. Generell ist jedoch mit einem hohen Werkzeugverschleiß und einer langen Formgebungsdauer zu rechnen [PLA 06]. Als eine neue Methode zur endkonturnahen Fertigung einer hohen Anzahl mikrostrukturierter Bauteile zu relativ niedrigen Kosten wird das Pulverspritzgießen in Betracht gezogen [KRA 06].

Das Pulverspritzgießen wird bereits seit 1937 industriell als Methode zur Formgebung keramischer Bauteile eingesetzt [SCH 49]. Vorteile des Verfahrens sind niedrige Produktionskosten, eine flexible Materialwahl, eine Realisierung komplexer Strukturen, enge Toleranzen und gute Bauteileigenschaften [GER 97-1]. Seit den 1980er Jahren hat sich das Pulverspritzgießen (PIM-Powder Injection Moulding) zu einem kommerziell vielfältig genutzten Formgebungsverfahren entwickelt [GER 97-1], das auch zur Fertigung mittlerer bis großer Stückzahlen mikrostrukturierter Bauteile geeignet ist [LÖH 05]. In Abhängigkeit vom verwendeten Pulver wird zwischen dem metallischen Pulverspritzgießen (MIM-Metal Injection Moulding) und dem keramischen Pulverspritzgießen (CIM-Ceramic Injection Moulding) unterschieden.

Unabhängig vom Werkstoffsystem müssen für die Auslegung eines Pulverspritzgießprozesses grundsätzlich folgende Prozessschritte einbezogen werden [GER 90-1]:

- Auswahl und geeignete Aufbereitung des Pulvers
- Wahl eines geeigneten Bindersystems
- Compoundierung von Pulver und Binder in einem geeigneten Verhältnis zu einem homogenen Feedstock
- Urformung des grünen Bauteils durch Spritzgießen
- Austreibung des organischen Binders (Entbindern zum Braunling)
- Sintern zum Endbauteil

Im Rahmen der Dissertation sollte das Pulverspritzgießen als innovatives Verfahren zur Fertigung einer hohen Anzahl komplex strukturierter Bauteile aus Wolfram entwickelt werden.

3 Stand der Forschung

3.1 Wolfram

3.1.1 Materialeigenschaften von Wolfram

Wolfram gehört zu den Refraktärmetallen und weist außergewöhnliche Materialeigenschaften wie z.B. den höchsten Schmelzpunkt und den geringsten Dampfdruck aller Metalle, eine extrem hohe Dichte, einen hohen Elastizitätsmodul, eine geringe thermische Ausdehnung sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf [WOL 06]. Die Materialeigenschaften von Wolfram sind stark abhängig von der Prozessierung des Materials [LAS 99-2]. Entsprechend ergeben sich in der Literatur teilweise deutlich voneinander abweichende Angaben. Eine exemplarische Auswahl der von drei verschiedenen Quellen genannten Materialeigenschaften von Wolfram ist Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.1 Materialeigenschaften von Wolfram bei Raumtemperatur nach Ross [ROS 92], Lassner & Schubert [LAS 99-3] und Plansee [PLA 06].

Quelle	Ross	Lassner & Schubert	Plansee
Ordnungszahl	74	74	74
Atomgewicht	184,0	183,85 ± 0,03	183,85
Kristallstruktur	BCC ¹	BCC ¹	BCC ¹
Dichte [g/ cm ³]	19,3	19,246 - 19,3615	19,3
Schmelzpunkt [°C]	3370	3390 - 3423	3420
Siedepunkt [°C]	5930	5663 – 5700 ± 200	5900
Spezifische Wärme [J/ (g*K)]	0,134	keine Angaben	0,13
Wärmeleitfähigkeit [W/ m*K]	163,3	175	164
E-Modul [GPa]	345 (keine Temperaturangabe)	390-410 (bei 20°C)	410 (bei 20°C)
Härte	255 DPN ² (gesintert)	300 HV30 (rekristallisiert)	~360 HV30 (rekristallisiert)

¹ BCC=Body Centered Cubic (kubisch innenzentrierte Kristallstruktur)

² DPN=Diamond Penetration Number

3.1.2 Einfluss des Herstellungsprozesses von Wolfram-Pulver auf die Pulverpartikeleigenschaften

Die Herstellung von Wolfram-Pulver erfolgt meist ausgehend von Wolframoxiden wie Wolfram-Trioxid (WO_3) und Wolfram-blau-Oxid (WO_{3-x}), welche aus dem Precursormaterial APT (APT-Ammonium Paratungstate) gewonnen werden [YIH 79-1]. Die Wolframoxide werden in einem geeigneten Ofen durch H_2 -Reduktion in metallisches Wolfram-Pulver umgesetzt. Die Wahl passender Prozessparameter der Reduktion ermöglicht eine Einstellung der gewünschten Partikeleigenschaften des Pulvers wie z.B. mittlere Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung. Mittels einer Variation von Temperatur, Wasserdampf-Partialdruck, Durchsatz im Ofen, Dicke der eingebrachten Wolframoxid-Pulverlage, Porosität der Pulverlage und H_2 -Gasstrom kann unter Verwendung des identischen Precursors eine mittlere Partikelgröße zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ eingestellt werden [LAS 99-4].

Wird Wolframoxid zu metallischem Wolfram-Pulver reduziert, entstehen Agglomeratstrukturen. Hierbei werden, abhängig von der angestrebten mittleren Partikelgröße, unterschiedliche Agglomerattypen gebildet (Abbildung 3.1).

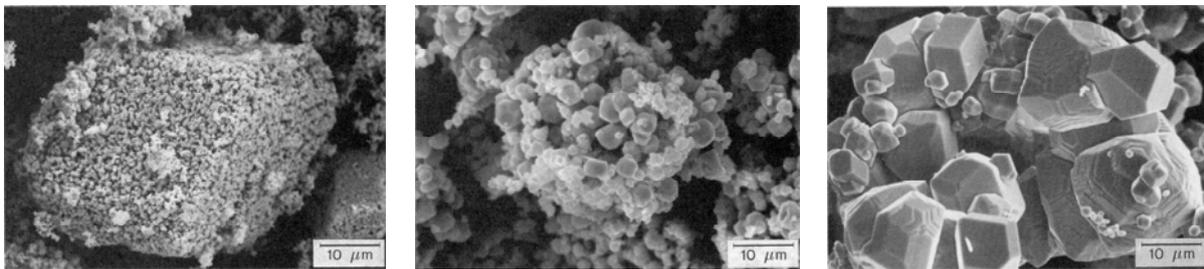


Abbildung 3.1 Wolfram-Pulver unterschiedlicher Pulverpartikelgrößen nach Lassner & Schubert [LAS 99-5].

Bei der Einstellung von Partikelgrößen im Submikrometerbereich kommt es zu einer Bildung von Pseudomorphosen des Precursormaterials, bestehend aus schwammartigen Agglomeraten (Abbildung 3.1, links). Entsprechend wird bei diesem Typ von Agglomeration von „Pseudomorphologie“ gesprochen. Werden gröbere Partikelgrößen in einem Bereich von ca. $1 \mu\text{m}$ bis zu einigen Mikrometern eingestellt (Abbildung 3.1, Mitte und rechts), so bilden sich, basierend auf CVT (CVT- Chemical vapour transport), idiomorphe Kristallstrukturen, die miteinander verwachsen sind [LAS 99-5].

Eine Herstellung sphärischer Wolfram-Pulver mittels Plasmaspritzen im PAS^{SM} -Prozess (PAS- powder alloying and spheroidization) wurde von der Firma Plasma Process Inc. demonstriert [PLA 06-1]. Allerdings sind größere Mengen sphärischer Wolfram-Pulver mit einer Partikelgröße von ca. $1 \mu\text{m}$ derzeit nicht kommerziell verfügbar.

3.1.3 Oxidation von Wolfram

Wolfram weist zwei stabile Oxidationsstufen, WO_2 und WO_3 , auf. Neben den zwei genannten werden noch einige weitere Mischphasen beschrieben. Das binäre Phasendiagramm Wolfram-Sauerstoff nach Wriedt [WRI 89] ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

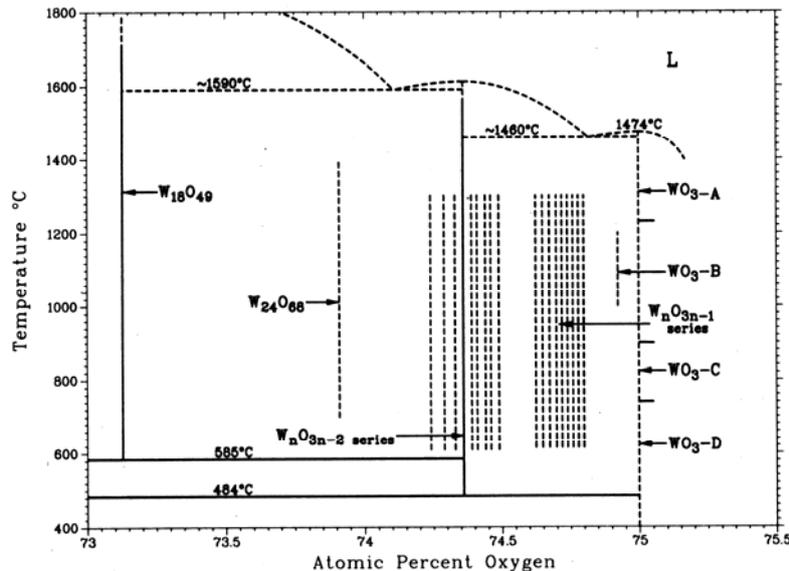


Abbildung 3.2 Das binäre Phasendiagramm Wolfram - Sauerstoff nach Wriedt, erstellt bei 0,1 MPa hydrostatischem Druck [WRI 89].

Bei niedriger Temperatur und Normaldruck entsteht vorrangig die thermodynamisch stabilste Wolframoxidphase WO_3 . Die Oxidationsrate von Wolfram zu WO_3 ist von der Temperatur [GUL 48] und der relativen Luftfeuchte [FRI 68; WEB 56] abhängig. Ist metallisches Wolfram Luft oder Sauerstoff ausgesetzt, so kommt es bei Temperaturen $T < 0^\circ\text{C}$ zu einer molekularen Oberflächenadsorption von O_2 . Bereits bei Raumtemperatur wandelt sich die molekulare Adsorption zu einer Vorstufe atomarer Adsorption um [LAS 99-6].

Warren et al. [WAR 96] haben mittels Elektronenspektroskopie die voranschreitende Oxidation von Wolfram in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Luftfeuchte an Einkristallen analysiert (Tabelle 3.2). Hierbei hat sich bei einer Anhebung der Temperatur von 200°C auf 400°C ein sprunghafter Anstieg der Oxidation ergeben. Gleiches gilt bei einer Zunahme der relativen Luftfeuchte von 60 % auf 95 %.

Ist Wolfram Wasser in flüssiger Form bei Raumtemperatur für eine Woche ausgesetzt, erfolgt ebenfalls eine deutliche Oxidation des Wolframs unter Bildung der Oxide WO_3 und WO_2 sowie die Bildung von Hydroxiden [WAR 96].

Tabelle 3.2 Oxidschicht-Dicke von Wolfram in Abhängigkeit von der Temperatur und der Luftfeuchte nach Warren et al. [WAR 96].

Experiment	WO ₃ -Schichtdicke [Å]
Sauerstoff; 23°C; 1h	10
Sauerstoff; 100°C; 1h	10
Sauerstoff; 200°C; 1h	16
Sauerstoff; 400°C; 1h	>100
Sauerstoff; 500°C; 1h	>100
Relative Luftfeuchte= 60%; RT; 1 Woche	20
Relative Luftfeuchte= 95%; RT; 1 Woche	>100
In Wasser; RT; 1 Woche	>100

3.1.4 Karbonisation von Wolfram

Bei erhöhten Temperaturen reagiert Wolfram mit Kohlenstoff zu den Carbiden W₂C, WC_{1-x} und WC. Abbildung 3.3 zeigt das entsprechende Phasendiagramm nach Nagender Naidu et al. [NAG 91].

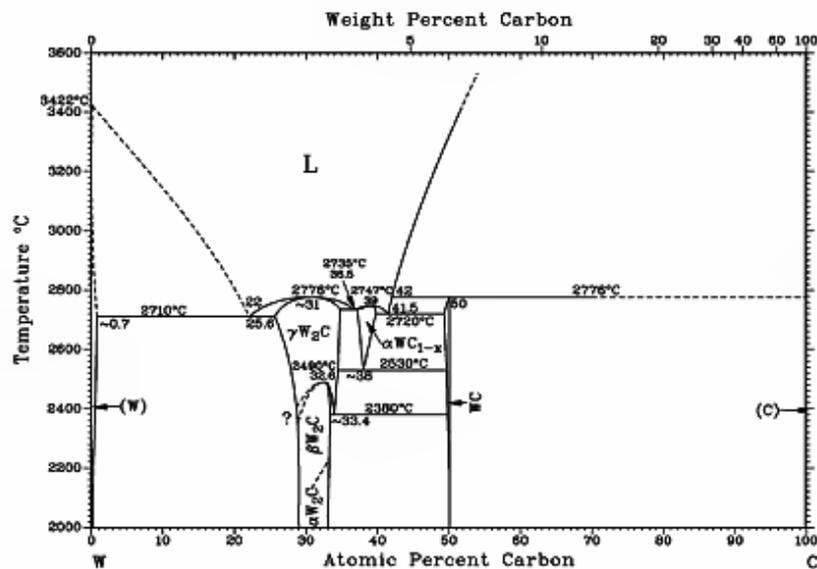


Abbildung 3.3 Das binäre Phasendiagramm Wolfram - Kohlenstoff nach Nagender Naidu et al. [NAG 91].

Die in Graphit teilweise vorhandenen Kohlenwasserstoff-Relikte sowie eine H₂-haltige Atmosphäre unterstützen die Karbonisation zusätzlich und haben eine Herabsetzung der Karbonatisierungstemperatur zur Folge [LAS 99-7]. Eine einsetzende Karbonisation erfolgt bei Ver-

wendung von Ofenbauelementen aus Graphit bereits bei Temperaturen über 1200°C [PLA 06-1].

3.2 Wolfram-Legierungen

Es gibt zahlreiche Legierungen zur applikationsorientierten Optimierung von Wolfram. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden neben reinem Wolfram die im Folgenden genannten Werkstoffe betrachtet.

3.2.1 Oxiddispersionsverfestigtes Wolfram

Die Materialklasse der ODS-Wolfram-Legierungen weist bei einer Einsatztemperatur $T > 2000^\circ\text{C}$ die höchste Festigkeit aller Metalle auf [DAV 98]. Mögliche Dispersoide sind z.B. La_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Er_2O_3 , HfO_2 und ThO_2 [LAS 99-8]. Voraussetzung für optimale Werkstoffeigenschaften ist eine homogene und feinskalige Verteilung der oxidischen Phase im Wolfram-Gefüge [KNA 03]. Die Vorteile gegenüber reinem Wolfram bestehen in einer höheren Kriechbeständigkeit, einer höheren Rekristallisationstemperatur, einer höheren Warmfestigkeit, einer verringerten Korngröße und einer besseren Bearbeitbarkeit [PLA 06]. Mögliche Applikationen von ODS-Wolfram sind zum Beispiel Elektroden [KNA 03; SAD 90] und Turbinen für Wasserstoff-Energie-Systeme [MAB 96]. Weiterhin wird ein Einsatz von $\text{W} + 1 \text{ Gew.}\% \text{ La}_2\text{O}_3$ als möglicher Werkstoff für Komponenten in zukünftigen Fusionsreaktoren diskutiert [HAA 98; SZE 99; MAK 01; DAV 04].

3.2.2 Wolfram-Schwermetall-Legierungen

Wolfram-Schwermetall-Legierungen basieren auf einer Kombination von Wolfram mit niedriger schmelzenden metallischen Komponenten, die eine gegenseitige Löslichkeit aufweisen [BEL 91]. Frühe Untersuchungen zu WHA (WHA-W (tungsten) heavy alloy) wurden bereits 1935 durch McLennan & Smithells im Hinblick auf eine Applikation als Strahlenschutzschild in der Medizintechnik durchgeführt [MCL 35]. Mögliche Zusammensetzungen für WHA sind zum Beispiel W-Ni-Fe oder W-Ni-Cu [YIH 79-2]. Typisch sind Wolframgehalte zwischen 78 Gew.% und 98 Gew.% [GER 92]. Weitere Legierungselemente wie z.B. Molybdän [LIN 03], Rhenium [BOS 89] oder ODS-Partikel [RYU 03] werden den Legierungen zur applikationsorientierten Anpassung der Materialeigenschaften beigelegt. In der vorliegenden

Arbeit wurde eine klassische W-Ni-Fe-Legierung folgender Zusammensetzung zugrunde gelegt:

W : Ni : Fe = 92,5 Gew.% : 5 Gew.% : 2,5 Gew.%.

Abbildung 3.4 zeigt das entsprechende Phasensystem.

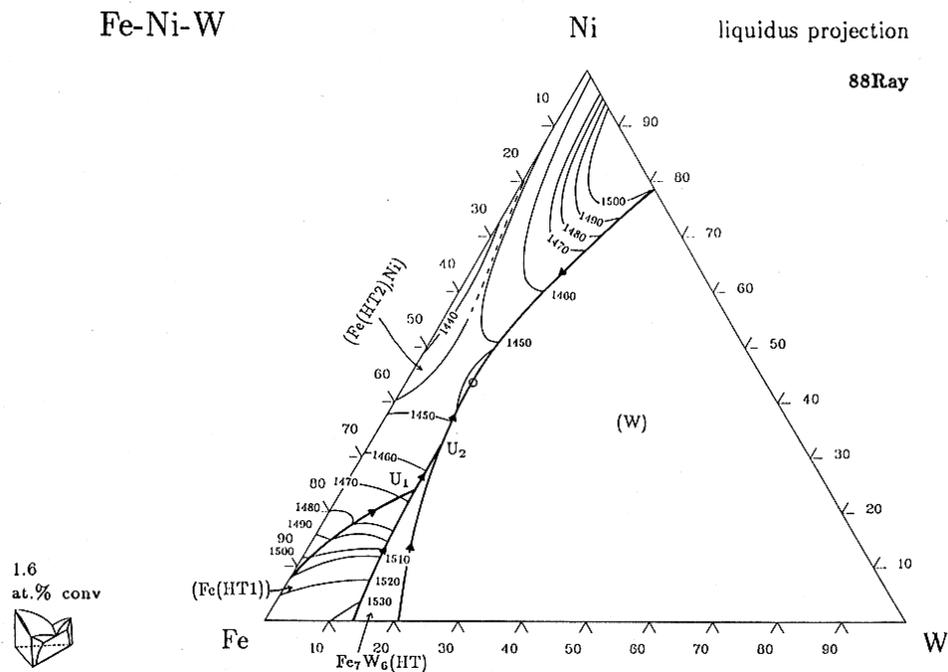


Abbildung 3.4 Liquidusverhältnisse des ternären Phasendiagramms W-Ni-Fe [VIL 95].

Wolfram-Schwermetall-Legierungen bieten aufgrund ihrer herausragenden Materialeigenschaften ein weites Feld industrieller Anwendungsmöglichkeiten. Typisch ist ein Einsatz von WHA in der Automobilindustrie für Kurbelwangen- und Schwingungsdämpfergewichte, in Luft- und Raumfahrt zum Massenausgleich verschiedener rotierender Systeme, als Abschirmungen für die Nuklearmedizin und andere strahlungstechnische Anwendungen, als Schwungmassen (z.B. in der Uhrenindustrie), für Präzisionswerkzeuge, für Sportartikel [PLA 07] sowie für militärische Applikationen [MIL 04; AND 91].

3.3 Mögliche Formgebungsverfahren zur Fertigung komplex strukturierter Bauteile aus Wolfram

Eine industrielle Fertigung von Formteilen aus Wolfram wird derzeit z.B. durch Stanzen, Schneiden und Biegen von Wolfram-Blechen vorgenommen. Hierbei entspricht die Dicke des zu biegenden Blechs etwa dem kleinsten erzielbaren Biegeradius. Eine weitere Methode besteht in einer Formgebung von Wolframrohlingen durch spanabhebende Bearbeitung mittels

Bohren, Drehen, Fräsen oder Schleifen. Allerdings lässt sich Wolfram nur schwer und einhergehend mit einem sehr hohen Werkzeugverschleiß spanabhebend bearbeiten [PLA 06].

Eine direkte Formgebung von Wolfram-Bauteilen kann im Plasma-Spray-Verfahren vorgenommen werden [ODE 98; HIC 01]. Des Weiteren ist eine Fertigung komplexer Formteile mit dem Verfahren der Funkenerosion möglich [YIH 79-3; LAS 99-9].

Krauss et al. haben am Beispiel eines „Slot Arrays“ (siehe Abbildung 2.2) mit strukturellen Details im Submillimeterbereich einen Vergleich möglicher Fertigungsmethoden erstellt (Tabelle 3.3) [KRA 06].

Tabelle 3.3 Formgebungsverfahren zur Fertigung komplex strukturierter Bauteile mit geringen Spaltbreiten von circa 0,2 mm nach Krauss et al. [KRA 06].

Prozess	Probleme	Bewertung
Senkerosion	Mikrorisse, Elektrodenabbrand	teuer
Drahterosion	Designlimitierung auf gerade, positive Strukturen	teuer
Pulverspritzgießen	Dichte, Kornwachstum, Formmasse	erste Ergebnisse, Entwicklung notwendig
Laserbearbeitung	Rissbildung, Kornwachstum	erste Ergebnisse, Entwicklung notwendig
Elysieren	Chemische Resistenz von Wolfram	erste Ergebnisse, Entwicklung notwendig

Funkenerosionsverfahren (EDM-electrical discharge machining) wie Senkerosion oder Drahterosion wurden aufgrund von langen Prozesszeiten von ca. 24 h/ mm bei Senkerosion und ca. 2,4 h/ mm bei Drahterosion als zu teuer für eine Massenfertigung beurteilt. Alternativ wird der für Stahl etablierte elektrochemische Prozess des Elysierens (ECM- electrochemical machining) und die Laserbearbeitung von Krauss et al. als mögliche Strukturierungsmethode von Wolfram genannt.

Nach Krauss et al. [KRA 06] weist ECM von Wolfram gegenüber einer Strukturierung mittels Funkenerosion eine ca. 100fach höhere Strukturierungsgeschwindigkeit auf und ist somit deutlich besser zur Massenfertigung strukturierter Bauteile geeignet als EDM. Erste Experimente beweisen die grundsätzliche Eignung von ECM zur Formgebung von Wolframstrukturen. Allerdings weisen die Bauteile mit zunehmendem Aspektverhältnis der Struktur eine deutliche Kantenverrundung auf.

Im Fall der Methode der Laserbearbeitung konnte von Krauss et al. ebenfalls eine grundsätzliche Machbarkeit nachgewiesen werden. Jedoch wurde extremes Kornwachstum und eine Ausbildung von Mikrorissen an der Schnittfläche detektiert.

Weiterhin wird das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Verfahren des Pulverspritzgießens als neue Methode zur Formgebung komplex strukturierter Bauteile erwähnt.

3.4 Pulverspritzgießen

Das Pulverspritzgießen (PIM) hat sich, aufbauend auf der Technologie des Polymer-Spritzgießens, zu einem vielfältig genutzten Formgebungsverfahren entwickelt, das zur endkonturnahen Fertigung von Bauteilen aus Standardwerkstoffen wie Stählen und Oxidkeramiken verwendet wird [KRY 04; GER 90-2]. General Motors nutzte das Verfahren bereits 1937 kommerziell zur Herstellung von keramischen Isolatoren für Zündkerzen [SCH 49]. In der Literatur wird die Formgebung verschiedenster keramischer (CIM) und metallischer (MIM) Werkstoffe diskutiert [VER 96; MUT 95-1; GER 90-3]. Von wachsendem Interesse ist derzeit die Entwicklung einer kostengünstigen Fertigung von Bauteilen in Mikrodimensionen durch Pulverspritzgießen (MicroPIM) [LÖH 05; ZAU 06-1; LIU 01; ROT 02; MER 02; TAY 05].

3.4.1 Formmassen zum Pulverspritzgießen

Binder

Der Binder ermöglicht eine Formgebung und temporäre Formerhaltung von Grünteilen bis zum Einsetzen des Sinterns [GER 90-4]. Üblicherweise setzt sich der Binder bei Formmassen für das Pulverspritzgießen aus mehreren organischen Komponenten zusammen, um die prozessbedingten Anforderungen an Viskosität, Grünfestigkeit und Entbinderungsverhalten der resultierenden Formmasse zu gewährleisten. Zu diesem Zweck werden unterschiedliche Organika wie Wachse (z.B. Paraffinwachs, mikrokristallines Wachs, synthetisches Hydrocarbonwachs, oxidisches Polyethylenwachs), Thermoplaste (z.B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyoxymethylen Copolymer (POM), Polyethylenglykol (PEG)) sowie diverse Additive zur Stabilisierung der Dispersion zu einem geeigneten Bindersystem kombiniert. Grundsätzlich muss ein für das Pulverspritzgießen verwendeter Binder folgende Eigenschaften aufweisen [GER 90-4; MUT 95-2]:

- Gute Fließfähigkeit
- Gutes Benetzungsverhalten der anorganischen Komponente
- Geringer Schrumpf
- Thermische Stabilität bei der Verarbeitungstemperatur
- Gegenseitige Löslichkeit der Einzelkomponenten
- Keine chemische Reaktion mit dem anorganischen Füllstoff
- Hohe Festigkeit im Hinblick auf Entformbarkeit und Formstabilität im Rahmen der Entbinderung
- Kontaminationsarme Entbinderung
- Lange Haltbarkeit der Formmasse
- Recyclierbarkeit

Pulverpartikeleigenschaften

Um eine Abformung von Kavitäten mit strukturellen Details geringer Größe zu ermöglichen, werden zum Spritzgießen zunehmend Pulver mit einer möglichst feinen Partikelgröße verwendet [HAR 98]. Auch hinsichtlich der Sinteraktivität ist eine geringe Pulverpartikelgröße anzustreben [BLA 96]. Ferner sollte das Pulver eine hohe und homogene Packungsdichte aufweisen, um die Sintereigenschaften zu optimieren [GER 96-1]. Grundsätzlich lassen sich optimale Packungsbedingungen durch eine Einstellung von bi- bzw. multimodalen Verteilungen sphärischer Partikel mit optimiertem Volumenverhältnis erreichen [GER 89-1]. Unregelmäßig geformte Partikel haben hingegen, aufgrund einer erhöhten Reibung zwischen den einzelnen Partikeln, bei der Entbinderung eine stabilisierende Wirkung [KIP 91; GER 97-2]. Allerdings führen unregelmäßige Partikel zu einem deutlich reduzierten kritischen Pulverfüllgrad, was zu einem höheren Sinterschrumpf und zu einer größeren Maßtoleranz führt.

Typische Pulver für MIM-Formmassen (z.B. 17-4PH, 316L) werden in der Regel aus der Schmelze gas- oder wasserverdüst und weisen entsprechend eine sphärische Partikelform sowie eine mittlere Pulverpartikelgröße von ca. 10 μm auf. Eine Herabsetzung der Pulverpartikelgröße kann mittels Sichtung eingestellt werden. Zum Pulverspritzgießen geeignete, keramische Pulver haben hingegen meist eine Pulverpartikelgröße von $< 1 \mu\text{m}$ und sind deutlich agglomeriert. Besonders das Verfahren des Sprühtrocknens führt zu weichen Agglomeraten, die im Zuge der Formmassenherstellung aufgebrochen werden müssen. Abbildung 3.5 zeigt die Pulvermorphologie je eines für CIM und für MIM geeigneten Pulvers.

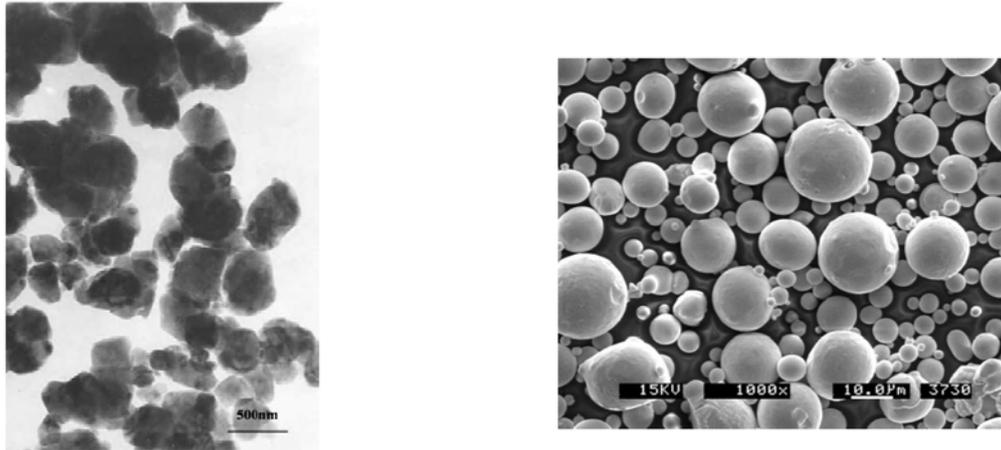


Abbildung 3.5 Pulvermorphologie von einem für das Spritzgießen geeigneten keramischen ZrO_2 -Pulver [XIE 05] (links) und einem metallischen Stahl-Pulver vom Typ 316L [HEA 04] (rechts).

Sphärische Wolfram-Pulverpartikel können im Plasmaspray-Verfahren hergestellt werden [PLA 06-1], sind jedoch derzeit nicht kommerziell erhältlich. Entsprechend stehen für die Entwicklung eines Pulverspritzgieß-Prozesses nur durch Reduktion von APT hergestellte Wolfram-Pulver (siehe 3.1.2) zur Verfügung. Somit stellt Wolfram aus pulvertechnologischer Sicht einen Spezialfall dar. Obwohl Wolfram ein metallischer Werkstoff ist, entsprechen die Pulverpartikeleigenschaften eher keramischen Pulvern, da Wolfram-Pulver aufgrund des Herstellungsprozesses stark agglomeriert und nicht sphärisch sind (siehe 3.1.2).

Besonders Wolfram-Pulver mit einer geringen Partikelgröße weisen einen erhöhten Anteil schwammartig agglomerierter Partikel auf (Abbildung 3.1). Agglomerate beeinträchtigen deutlich die Formmassenviskosität [SON 94] und die Porosität des gesinterten Bauteils [ZHA 88]. Eine näherungsweise Berechnung des Agglomerationsgrads kann nach Mutsudy unter Annahme sphärischer Partikel wie folgt durchgeführt werden [MUT 95-3]:

$$AN(d50) = \frac{V(d50)}{V_{BET}} \quad (\text{Formel 3-1})$$

$AN(d50)$: Mittlerer Agglomerationsgrad

$V(d50)$: Partikelvolumen, basierend auf dem d50 der Pulverpartikelverteilung

V_{BET} : Partikelvolumen, basierend auf der BET^3 -Oberfläche

Ein Aufbrechen von Agglomeraten kann während der Compoundierung erfolgen, wenn die im Rahmen des Prozesses auftretenden Scherkräfte die Bindungskräfte des Agglomerats überschreiten [SON 93]. Entsprechend sind weiche, auf Van der Waals-Kräften basierende und

³ BET-Oberfläche: Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller [BRU 38]

harte, auf Sinterhalsbildung basierende Agglomerate [TSA 04] zu unterscheiden. Weiche Agglomerate lassen sich bei ausreichender Scherung aufbrechen, wohingegen harte Agglomerate während der Formmassenherstellung deutlich schwieriger bzw. nicht zu deagglomerieren sind [BÖH 94-1; BÖH 94-2]. Suri et al. [SUR 03] haben eine Untersuchung zur Deagglomeration harter Wolfram-Agglomerate im Rahmen der Compoundierung durchgeführt. Hierbei wurde das Deagglomerationsverhalten des Pulvers in einem Messkneteter und einem Doppelschneckenextruder verglichen. Während die Compoundierung in einem Messkneteter keinen Einfluss auf den Agglomerationsgrad des Wolfram-Pulvers hat, ist unter Verwendung eines hoch scheren Doppelschneckenextruders bei einer bis zu zehnfachen Wiederholung des Extrusionsprozesses eine Herabsetzung des Agglomerationsgrads zu erreichen. Allerdings kann eine extreme Scherbelastung eine thermo-mechanische Schädigung des polymeren Binders bewirken [TAK 88; BAS 98; ARI 70; DRA 90]. Zur Vorbeugung einer zu starken Binderdegradation und zur Optimierung der für die Prozessschritte des Spritzgießens notwendigen Formmassenhomogenität führen Suri et al. [SUR 03] eine Deagglomeration des verwendeten Pulvers durch. Mittels Mahlens im Vorfeld der Formmassenherstellung erreichen Suri et al. eine deutliche Herabsetzung der Viskosität. Im Hinblick auf eine Optimierung der Pulverpartikeleigenschaften haben unterschiedliche Mahlmethoden abweichende Pulverpartikeleigenschaften und resultierende Formmassen-Eigenschaften zur Folge [OLI 02].

Entsprechend ist sowohl die Wahl eines geeigneten Pulvers als auch einer geeigneten Aufbereitung ein im Einzelfall materialabhängig abzuwägender Kompromiss.

Formmassencharakterisierung und Füllgradoptimierung

Das aus den Eigenschaften von Binder und Pulver sowie einer entsprechenden Massenaufbereitung resultierende, rheologische und mechanische Verhalten einer Formmasse hat einen entscheidenden Einfluss auf die Formfüllung und die Entformbarkeit der Bauteile im Spritzgießprozess.

Das rheologische Verhalten von Fluiden kann unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten folgen [KUL 86]:

- **Newtonsches Verhalten**

Newtonsche Fluide gehorchen dem Newtonschen Viskositätsgesetz, d.h. es besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Schergeschwindigkeit und der Schubspannung.

- **Pseudoplastizität (auch Strukturviskosität genannt)**

Pseudoplastische Fluide weisen bei kleinen Schergeschwindigkeiten ein dem idealviskosen ähnliches Verhalten auf. Erst oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit nimmt die Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit ab.

- **Dilatanz**

Dilatantes Fließverhalten liegt vor, wenn mit steigender Schergeschwindigkeit ein Anstieg der Viskosität auftritt.

Die unterschiedlichen Verhaltensweisen sind in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt.

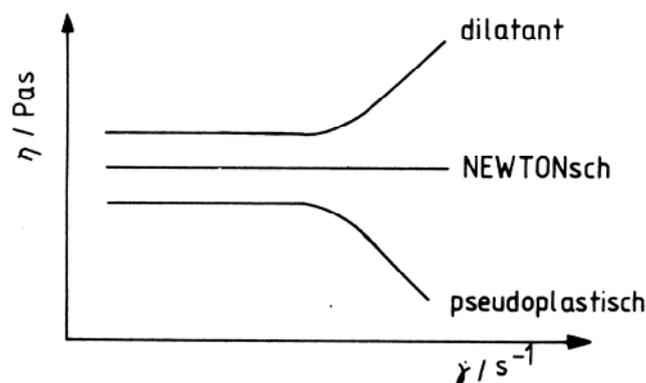


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung des rheologischen Verhaltens von Fluiden [KULL 86].

Für das Spritzgießen geeignete Formmassen, so genannte Feedstocks, sind üblicherweise strukturviskos. Eine Erhöhung des Pulverfüllgrads sowie eine erhöhte Agglomeration der Pulverpartikel haben eine Zunahme der Viskosität zur Folge [LEW 68]. Um ein viskoses Fließen der Formmasse zu ermöglichen, sollten die Pulverpartikel mit einer Binderschicht von mindestens zehn Moleküllängen benetzt sein [WIR 90]. Nach German kann die Binderschichtdicke, abhängig vom eingesetzten Binder, zwischen 1 nm und 1000 nm betragen [GER 90-5]. Rath et al. [RAT 01-2] haben für einen Wachs/ Polyolefin-Binder eine Binderschichtdicke von 14 nm ermittelt. Entsprechend muss eine Pulverfüllgradoptimierung durchgeführt werden, um eine ausreichende Binderbenetzung der Pulverpartikel zu gewährleisten.

Zur Quantifizierung der Grünfestigkeit haben Liu et al. [LIU 03] Zugversuche an grünen Zugproben aus einer Formmasse der Zusammensetzung 91 Gew.% M2-Stahl und 9 Gew.% Binder (PAN250) durchgeführt und eine durchschnittliche Zugfestigkeit von 4 MPa sowie eine Bruchdehnung unter 1 % ermittelt. Die von Liu et al. gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

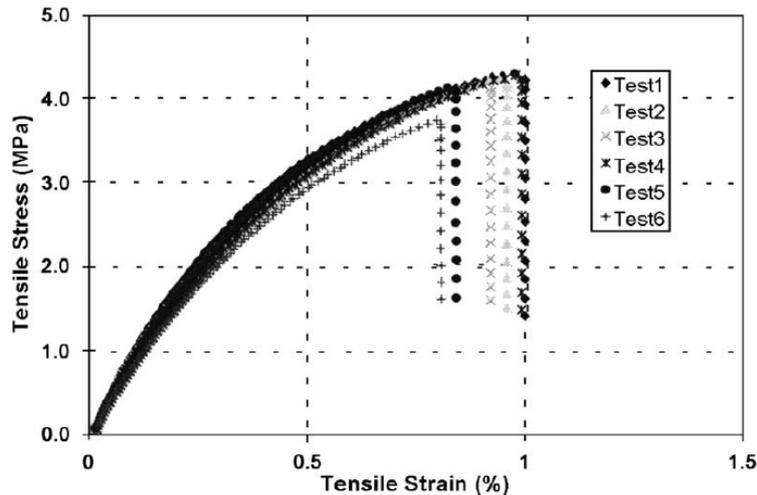


Abbildung 3.7 Zugversuche an Grünlingen der Zusammensetzung 91 Gew.% M2-Stahl und 9 Gew.% Binder (PAN250) nach Liu et al. [LIU 03].

Ermittlung des optimalen Pulverfüllgrads von Formmassen

Eine Methode zur Pulverfüllgrad-Optimierung von Formmassen zum Pulverspritzgießen besteht nach German in einer Betrachtung der Formmassendichte [GER 90-4]. Der kritische Pulverfüllgrad wird durch die maximale Packungsdichte des Pulvers definiert, die nach German [GER 89-2] für ungeordnete Zufallspackungen sphärischer Partikel 63,7 % beträgt. Überschreitet der angestrebte Pulverfüllgrad einer Formmasse die maximale Packungsdichte des verwendeten Pulvers, so ergeben sich zwangsläufig aufgrund von Bindermangel Lufteinschlüsse in der Formmasse. Somit weist die Formmasse eine Abweichung der realen von der theoretischen Dichte auf. Der kritische Pulverfüllgrad ist erreicht, wenn alle Pulverpartikel mit Binder benetzt sind, aber keine Lufteinschlüsse in der Formmasse vorliegen. Abbildung 3.8 zeigt die Abhängigkeit der Formmassendichte vom Pulverfüllgrad nach German [GER 90-6].

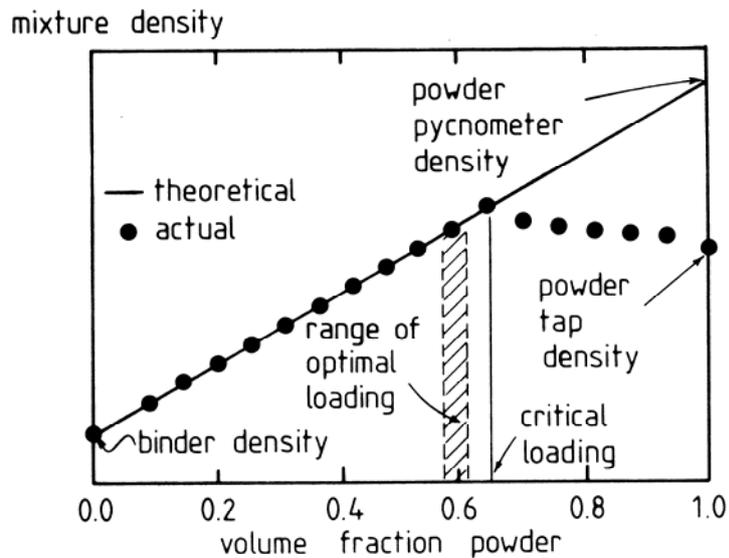


Abbildung 3.8 Der optimale Pulverfüllgrad in Abhängigkeit von der Dichte nach German [GER 90-6].

German & Bose [GER 97-3] ermittelten den optimalen Pulverfüllgrad einer Formmasse unter Verwendung eines Drehmoment-Rheometers. Eine sukzessive Steigerung des Pulver-zu-Binder-Verhältnisses hatte eine Erhöhung des Drehmoments zur Folge. Eine Überschreitung des kritischen Füllgrads führte zu einer deutlichen Zunahme des Drehmoments sowie zu einem unruhigen Drehmomentverlauf. Abbildung 3.9 verdeutlicht dieses Verhalten.

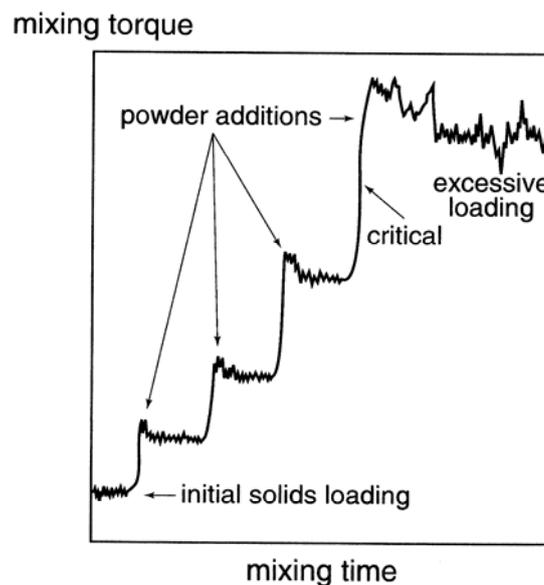


Abbildung 3.9 Exemplarisches Drehmoment-Zeit-Diagramm einer Formmasse mit sukzessiv gesteigertem Pulverfüllgrad [GER 97-3].

Der optimale Füllgrad kann nach German [GER 90-7] basierend auf dem kritischen Pulverfüllgrad wie folgt abgeschätzt werden:

$$\Phi_o = 0,96 * \Phi_D \quad \text{(Formel 3-2)}$$

Φ_o : Optimaler Pulverfüllgrad

Φ_D : kritischer Füllgrad in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Rath et al. [RAT 01-1] haben eine pulverabhängige Beurteilung von Spritzgießformmassen bei konstanten Prozessparametern in einem Drehmoment-Rheometer durchgeführt und konnten eine Korrelation zwischen dem Knetverhalten und der in einem HKV (HKV-Hochdruckkapillarviskosimeter) ermittelten scheinbaren Viskosität der Formmassen nachweisen. Allerdings haben Rath et al. [RAT 01-2] gezeigt, dass eine reine Betrachtung des Enddrehmoments zur Beurteilung von Formmassen nicht ausreicht. Bei Überschreitung des im Rahmen von Dichtemessungen ermittelten kritischen Füllgrads wurden jedoch ein stark schwankendes Knetverhalten sowie ein fehlendes Einstellen eines Gleichgewichtszustandes beobachtet. Ein derartiges Knetverhalten kann somit als ein Anzeichen für eine Überfüllung der Formmasse gewertet werden.

Takahashi et al. [TAK 88] haben ebenfalls das Knetverhalten von Formmassen untersucht. Auf unterschiedlichen Pulvern und Bindern basierende Füllstudien haben gezeigt, dass bei steigendem Pulverfüllgrad zunächst ein Anstieg des Drehmoments zu verzeichnen ist. Bei einer Überschreitung des kritischen Füllgrads sinkt das Drehmoment auf niedrigere Drehmomente als dies bei geringeren Füllgraden der Fall ist, da der Binder nicht ausreicht, um Hohlräume zwischen den einzelnen Pulverpartikeln zu füllen. Entsprechend ergibt sich durch die mangelnde Benetzung ein verminderter Widerstand der Suspension. Grundsätzlich werden vier mögliche Typen von Drehmoment-Zeit-Verläufen unterschieden (Abbildung 3.10):

- I) Das Drehmoment sinkt und wird nach ausreichender Knetdauer konstant.
- II) Das Drehmoment nimmt mit zunehmender Knetdauer stetig ab. Dieses Verhalten wird als typisch für Formmassen klassifiziert.
- III) Bei niedrigen Füllgraden grober Pulver sinkt das Drehmoment für circa fünf bis zehn Minuten ab und steigt anschließend wieder leicht an.
- IV) Hochgefüllte Formmassen mit Füllgraden nahe oder über dem kritischen Füllgrad weisen zunächst ein absinkendes Drehmoment auf. Nach circa fünf bis zehn Minuten

steigt das Drehmoment innerhalb der nächsten fünf bis zehn Minuten erneut an und sinkt anschließend wieder.

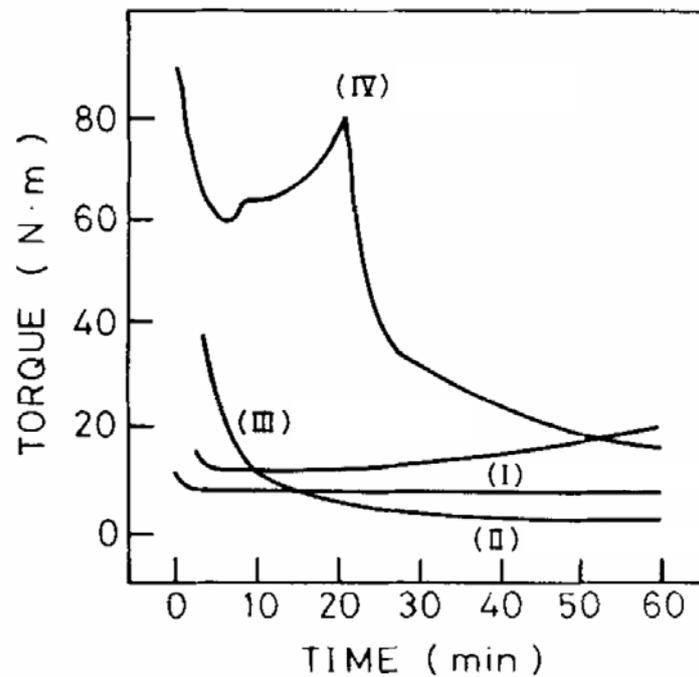


Abbildung 3.10 Mögliche Drehmoment-Zeit-Verläufe bei der Formmassenherstellung in einem Drehmoment-Rheometer nach Takahashi et al. [TAK 88].

Eine der Formmassenherstellung angeschlossene Bestimmung des kritischen Füllgrads kann anhand einer Betrachtung der in einem HKV ermittelten relativen Formmassenviskosität in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad bestimmt werden. Zu diesem Zweck stehen in der Literatur zahlreiche mathematische Modelle zur Verfügung, die auf Untersuchungen von Einstein zurückgehen [EIN 06; EIN 11]. In der vorliegenden Arbeit wurden Modelle nach Zhang & Evans [ZHA 89], Quemada [QUE 77] und Krieger & Dougherty [KRI 59] verwendet:

Zhang & Evans:

$$\eta_{rel} = \frac{\Phi_{max} - C * \Phi}{\Phi_{max} - \Phi} \quad (\text{Formel 3-3})$$

η_{rel} : relative Viskosität

Φ : Pulverfüllgrad [Vol.%]

Φ_{max} : kritischer Pulverfüllgrad [Vol.%]

C : freie Konstante

Quemada:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-2} \quad (\text{Formel 3-4})$$

Krieger & Dougherty:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-k_E \Phi_{max}} \quad (\text{Formel 3-5})$$

k_E : Einstein-Konstante

3.4.2 Spritzgießen von Wolfram und Wolfram-Legierungen

Zauner et al. haben sich mit der Urformung von Wolfram-Bauteilen als Hitzeschild der ersten Wand von ITER beschäftigt [ZAU 06-2]. Bei Verwendung eines Pulvers mit einer mittleren Partikelgröße von 1 µm wurde im Rahmen einer rheologischen Charakterisierung ein optimierter Füllgrad von 50 Vol.% ermittelt. Die Formmasse wurde zur Urformung von strukturierten Platten mit einer Größe von 95 mm * 30 mm * 5 mm verwendet. Die Bauteile wurden bei 1650°C bis zu einer geschlossenen Porosität von ungefähr 93% gesintert. Abbildung 3.11 zeigt je ein grünes und ein gesintertes Bauteil.

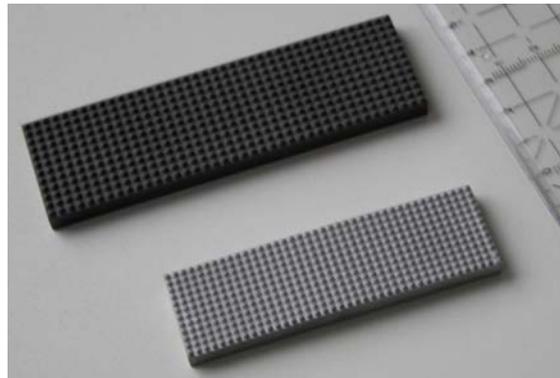


Abbildung 3.11 Spritzgegossenes Bauteil aus Wolfram-Formmasse im grünen (oben) und gesinterten (unten) Zustand (Quelle: Austrian Research Centers GmbH-ARC).

Ferner haben Wang et al. [WAN 01] zur Entwicklung eines Pulverspritzgießprozesses für Rhenium aufgrund der hohen Kosten von Rhenium in Vorversuchen auf Wolfram-Pulver mit einer mittleren Pulverpartikelgröße von 1,5 µm zurückgegriffen. Ausschlaggebender Faktor für die Wahl von Wolfram-Pulver zur Untersuchung des Spritzgießverhaltens von Rhenium war hierbei die ähnliche Dichte von Wolfram und Rhenium. Unter Verwendung eines Binder-

systems aus Paraffinwachs, Polyolefinpolymer, Karnaubawachs und Stearinsäure wurde eine Wolfram-Formmasse mit einem optimierten Pulverfüllgrad von 56 Vol.% entwickelt. Die Formmasse wurde in einer Kavität für Zugproben mit einer Dicke von 3 mm, einer Länge von 68 mm und einer maximalen Breite von 19 mm abgeformt.

Gutjahr stellt auf einer kommerziellen Internet-Seite eine Spritzen-Abschirmung und eine Strahler-Abschirmung im gesinterten Zustand als Demonstratoren für spritzgegossene Bauteile aus Wolfram dar [GUT 06]. Das Bindersystem, die Pulverpartikelgröße, der Pulverfüllgrad der Formmasse, eine metallographische Analyse sowie ein Maßstab zur Größenangabe der Bauteile werden nicht angegeben.

Weiterhin wird Spritzgießen als Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus WHA und WCu-Kompositen in der Literatur als niederschmelzende Alternative zu Wolfram mehrfach diskutiert [PET 01; KIN 98; WEI 88; HEN 94; FAN 03; HUA 03].

Petzoldt et al. [PET 01] haben das Spritzgießverhalten von Wolfram-Kupfer-Kompositen mit variierender Zusammensetzung im Hinblick auf eine Fertigung von Gehäusen für Hochfrequenz-Schalter untersucht. Hierzu wurden Wolfram-Pulver mit einer Partikelgröße von 1,8 µm und 3,6 µm sowie Kupfer-Pulver der Partikelgrößen 6,0 µm und 13,6 µm eingesetzt. Unter Verwendung eines Polymer-Wachs-Binders wurde eine Optimierung des Pulverfüllgrads in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Wolfram-zu-Kupfer-Verhältnis durchgeführt. Die Füllgrade bewegten sich zwischen 53 Vol.% (70 % W (1,8 µm)/ 30 % Kupfer (6,0 µm)) und 63 Vol.% (90 % W (3,6 µm)/ 10 % Cu (6,0 µm)) und resultierten in einem vielversprechenden rheologischen Verhalten.

King & Fa [KIN 98] haben das Pulverspritzgießen von WHA-Legierungen der folgenden Zusammensetzungen untersucht:

- 90 Gew.% W-7 Gew.% Ni-3 Gew.% Fe
- 92,5 Gew.% W-5 Gew.% Ni-2,5 Gew.% Fe
- 97 Gew.% W-2,1 Gew.% Ni-0,9 Gew.% Fe

Hierbei wurde ein Wolfram-Pulver mit einer Klopfdichte von 4,4 g/cm³ und einer mittleren Partikelgröße von 1,8 µm verwendet. Die den Versuchen zugrunde liegende Binderzusammensetzung wurde nicht näher definiert. Die Spritzgießfähigkeit der Formmassen wurde in Abformversuchen einer dem MPIF-Standard 50 (MPIF-Metal Powder Industries Federation) entsprechenden Zugprobe sowie verschiedener anderer Testgeometrien nachgewiesen. Eine weiterführende Diskussion von Pulverpartikeleigenschaften, Pulverfüllgrad, resultierender

Viskosität der Formmasse sowie eine Darstellung einer spritzgegossenen Probe wurde im Rahmen der Veröffentlichung nicht vorgenommen.

Wei & German [WEI 88] haben das Spritzgieß-Verhalten einer WHA-Legierung der Zusammensetzung 93 Gew.% W-4,9 Gew.% Ni-2,1 Gew.% Fe untersucht. Die Partikelgröße der Pulvermischung wird mit 3,1 µm FSSS angegeben (FSSS-Fisher Sub-Sieve Size⁴). Pulverfüllgradvariationen haben bei Verwendung eines Polyethylen-Wachses als Binder eine viskositätsbedingte Obergrenze der Compoundierbarkeit von 58 Vol.% Pulver ergeben. Für Abformversuche wurde eine optimierte Formmasse mit einem Pulverfüllgrad von 49 Vol.% eingesetzt. Als Teststruktur wurde eine Doppelkavität zur Abformung von zwei Zugproben mit einer Länge von je 64 mm und einer Dicke von 3,2 mm herangezogen.

Hens & German [HEN 94] stellen eine Fertigung von Projektilen als mögliche Applikation des Pulverspritzgießens von WHA vor. Zunächst durchgeführte Experimente mit agglomerierten Wolfram-Pulvern der mittleren Partikelgröße von 8 µm und einer Klopfdichte von 5,05 g/cm³ ergaben einen maximalen Füllgrad der Formmasse von 50 Vol.%. Nach einer Aufbereitung des Pulvers in einer Kugelmühle für 16 h konnte die Klopfdichte des Pulvers auf 7,09 g/cm³ angehoben werden. Unter Verwendung eines Bindersystems der Zusammensetzung 30 Gew.% Polypropylen-Kopolymer, 65 Gew.% Paraffinwachs und 5 Gew.% Stearinsäure wurde ein optimierter Füllgrad von 56 Vol.% eingestellt. Eine Kavität für Projektil mit einer Länge von 7,75 cm, einem minimalen Durchmesser von 4,0 mm auf der schmalen Seite und einem maximalen Durchmesser von 7,9 mm auf der breiten Seite wurde erfolgreich abgeformt.

Fan et al. [FAN 03] und Huang et al. [HUA 03] haben Spritzgießversuche unter Verwendung einer mechanisch legierten Pulvermischung der Zusammensetzung 90 Gew.% W-7 Gew.% Ni-3 Gew.% Fe durchgeführt. Die Ausgangspartikelgröße des Wolframs lag bei 2,91 µm FSSS, wobei die Kristallitgröße mit 332 nm angegeben wird. Die BET-Oberfläche der Pulvermischung betrug 0,52 m²/g. Nach 20 h mechanischen Legierens der Pulvermischung konnte eine Kristallitgröße des Wolframs von 17 nm erreicht werden, wobei sich aufgrund der mechanischen Legierung eine Herabsetzung der BET-Oberfläche von 0,52 m²/g auf 0,38 m²/g ergab. Somit konnte eine Abnahme der Viskosität mit zunehmender Mahldauer und abnehmender spezifischer Oberfläche verzeichnet werden.

Ein Beispiel für eine industrielle Nutzung des Pulverspritzgießens von WHA besteht in Ausgleichsgewichten für Mobiltelefone durch die Firma Seiko-Epson [BOS 03]. Mittels MIM

⁴ Auf Luft-Permeabilität basierendes Verfahren zur Bestimmung der Partikelgröße eines Pulvers entsprechend ASTM-Standard B330-07

werden einige Millionen Bauteile aus einer Wolfram-Schwermetall-Legierung der Zusammensetzung 96 Gew.% W, 2,5 Gew.% Ni und 1,5 Gew.% Cu gefertigt (Abbildung 3.12).



Abbildung 3.12 Von Seiko-Epson im MIM-Prozess für einen Einsatz in Mobiltelefonen gefertigte WHA-Bauteile [BOS 03].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass nach Stand der Literatur eine Formgebung von Bauteilen aus Wolfram und Wolfram-Legierungen verschiedener Zusammensetzungen durch Spritzgießen grundsätzlich möglich ist. Allerdings war die Formgebung von Mikro-Bauteilen aus Wolfram oder Wolfram-Legierungen zu Beginn der vorliegenden Arbeit nicht Stand der Technik.

3.5 Entbindern

Ziel der Entbinderung ist eine vollständige Eliminierung des organischen Binders ohne Beeinflussung von Bauteil-Geometrie und chemischer Reinheit des Werkstoffs [GER 90-8].

Mögliche Entbinderungsstrategien bestehen grundsätzlich in einer Entbinderung durch Lösungsmittelextraktion oder thermischer Extraktion des Polymers. German & Bose [GER 97-4] unterscheiden acht mögliche Entbinderungsstrategien (Abbildung 3.13).

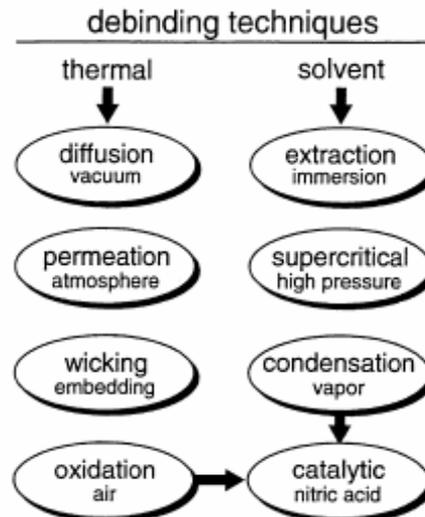


Abbildung 3.13 Mögliche Entbinderungsstrategien nach German & Bose [GER 97-4].

Bei der Flüssigphasenentbinderung wird das Grünteil in ein geeignetes Lösungsmittel eingelegt. Die Lösungsmittelentbinderung kann durch Einsatz von Hitze oder Druck unterstützt werden. Eine thermische Entbinderung wird z.B. durch Degradation, Evaporation oder eine durch die Kapillarkräfte eines Pulverbetts unterstützte Flüssigextraktion (Wicking) des polymeren Binders vorgenommen [GER 97-4].

In der Praxis werden üblicherweise verschiedene Entbinderungsverfahren miteinander kombiniert, um eine sukzessive Binderentfernung und damit ein schonendes Entbindern bei kurzen Prozesszeiten zu erreichen.

Eventuell im Rahmen der Entbinderung auftretende Defekte können durch eine mangelnde Prozesskontrolle der Entbinderung hervorgerufen werden. Weitere Gründe für auftretende Defekte bestehen z.B. in der Formmassenhomogenität oder sind auf den Prozess des Spritzgießens zurückzuführen. Ein möglicher Defekt kann zum Beispiel eine auf viskoses Fließen zurückzuführende mangelnde Formerhaltung sein. Weiterhin kann es zu einer Ausbildung von oberflächlichen und internen Rissen und Fehlstellen kommen. Abbildung 3.14 zeigt eine idealisierte Skizze möglicher Entbinderungsdefekte nach German [GER 90-9], die einen Einsatz des betroffenen Bauteils ausschließen.

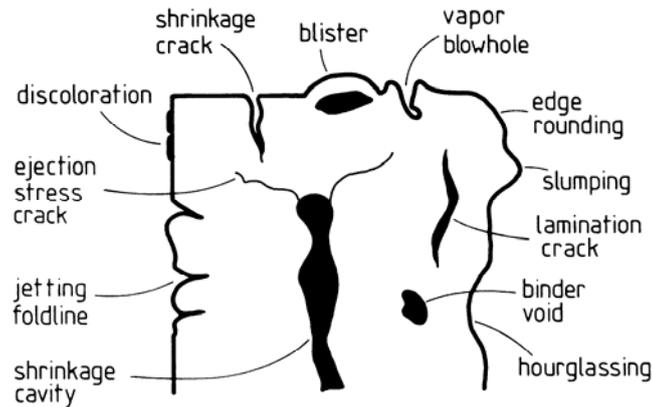


Abbildung 3.14 Mögliche Entbinderungsdefekte nach German [GER 90-9].

3.6 Sintern

3.6.1 Festphasensintern von Wolfram und Wolfram-ODS-Legierungen

Konventionelles Sintern von gepressten Wolfram-Proben erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 2000°C und 3050°C unter fließender H₂-Atmosphäre [LAS 99-10]. Die entsprechenden Sinterdichten liegen zwischen 92 % und 98 % theoretischer Dichte. Alternativ wird in der Literatur ein Sintern unter Vakuum erwähnt [GRÜ 99]. Das Festphasensintern kann im direkten Stromdurchfluss oder in indirekt beheizten Öfen mit induktiv- oder widerstandsgesteuerter Heizung durchgeführt werden [LAS 99-11; YIH 79-4]. Ein Nachteil beim Sintern von Formteilen im direkten Stromdurchfluss besteht in der notwendigen Kontaktierung des Bauteils.

Alternative Sintermethoden wie zum Beispiel Mikrowellen-Sintern [JAI 06-1; JAI 06-2] oder das direkte Formgebungsverfahren des Laser-Sinterns [REG 03] werden in der Literatur ebenfalls diskutiert. Derartige Methoden weisen stark verkürzte Prozesszeiten auf. Beim Sintern von Wolfram vollzieht sich eine auf Verdampfung basierende Korngrenzenreinigung metallischer Verunreinigungen wie z.B. Fe, Ni, Cr und Nb [LAS 99-12]. Wird zu schnell eine geschlossene Porosität erreicht, so kann es zu einer Behinderung des Reinigungsprozesses kommen. Insofern sind stark verkürzte Prozesszeiten für die Materialeigenschaften von Wolfram nicht zuträglich.

Im Rahmen des Sinterprozesses von Wolfram werden zwischen 600°C und 1000°C erste Sinterhalse gebildet. Zu einer Verdichtung kommt es während des auf Oberflächendiffusion basierenden Prozesses nicht. Erst nach Einsetzen der Korngrenzendiffusion bei circa 1000°C ist ein Sinterschrumpf zu beobachten [BEL 91]. Bei Erreichung einer hohen Dichte von circa 97 % setzt unter massivem Kornwachstum eine gitterdiffusionsgesteuerte Verdichtung ein.

Übliche Korngrößen von gesintertem Wolfram liegen in einem Bereich von 10 μm bis 30 μm [LAS 99-13]. Verdichtungsbestimmend sind prozessspezifische Parameter wie Temperatur, Sinterdauer und Atmosphäre sowie materialspezifische Parameter wie Gründichte, Pulverpartikelgröße und Reinheit des Pulvers [LAS 99-13]. Entsprechend ist die Sinterdichte unter anderem eine Funktion der Partikelanordnung im Grünling, die auf den Pulverpartikeleigenschaften basiert [GER 96-1]. Abbildung 3.15 zeigt eine exemplarische Darstellung des Einflusses von Sintertemperatur, Sinterdauer und Wolfram-Pulverpartikelgröße auf die Sinterdichte nach Blaschko et al. [BLA 96].

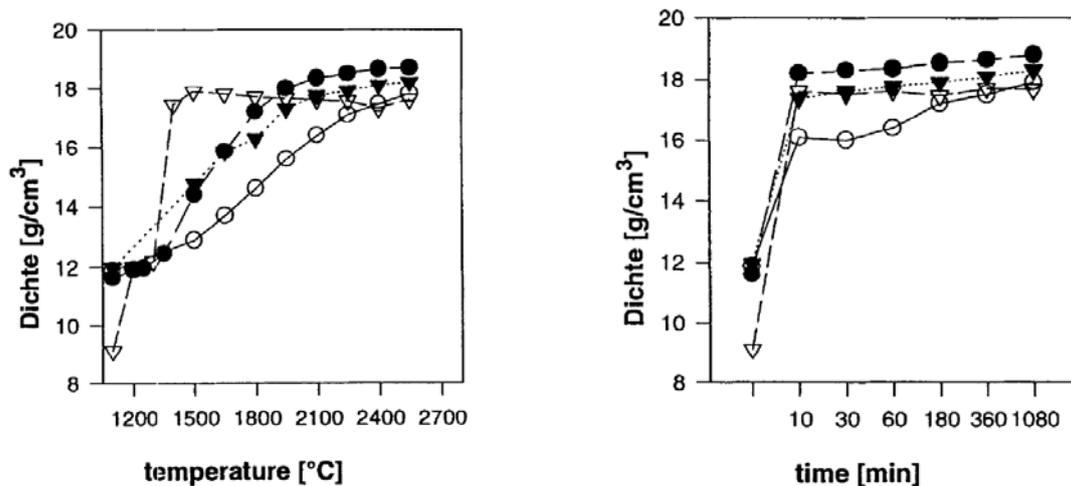


Abbildung 3.15 Sinterdichten von Wolfram-Pulvern verschiedener Pulverpartikelgrößen (∇ 0,77 μm ; \bullet 2,15 μm ; \circ 4,05 μm ; \blacktriangledown 30 Vol.% 0,77 μm + 70 Vol.% 4,05 μm) in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Sinterdauer von 1 h (links) und in Abhängigkeit von der Sinterdauer bei einer Sintertemperatur von 2100°C (rechts) [BLA 96].

Das Sintern von ODS-Wolfram-Legierungen stellt einen Spezialfall des Festphasensinterns von Wolfram dar. Hierbei wird einem Einsetzen massiven Kornwachstums durch die korngrenzenstabilisierende Wirkung der ODS-Partikel entgegengewirkt, was ein feineres Sintergefüge zur Folge hat [LAS 99-14].

3.6.2 Heißisostatisches Pressen (HIP)

Neben konventionellem Sintern kann eine Verdichtung von Wolfram auch in einer HIP durchgeführt werden [YIH 79-5]. Das HIPen von endkonturnahen Bauteilen ist eine attraktive Methode zur Endverdichtung von Bauteilen bei unterdrücktem Kornwachstum [GOR 85]. Das HIPen von Wolfram bewirkt eine hauptsächlich auf Kriechen basierende, druckinduzierte Verdichtung des Materials [GER 96-2]. Zur Übertragung des Drucks muss die Probe bis zu

einer Dichte von circa 92 % theoretischer Dichte vorgesintert werden, da für eine Verdichtung mittels HIP eine geschlossene Porosität notwendig ist [GER 94].

3.6.3 Flüssigphasensintern von Wolfram-Schwermetall-Legierungen

Beim Flüssigphasensintern von WHA werden zunächst die niederschmelzenden Bestandteile der Legierung aufgeschmolzen und benetzen die Oberfläche der festen Wolfram-Partikel. Dies führt aufgrund von Kapillarkräften zu einer Umordnung und teilweisen Auflösung der Wolfram-Partikel in der flüssigen Matrix. Dieser Prozess hat eine Herabsetzung der Porosität sowie eine Verrundung der Kornform zur Folge, wobei mit zunehmender Verrundung eine Umordnung der Wolframpartikel erleichtert wird. Bei fortschreitender Sinterdauer tritt eine zunehmende Kornvergrößerung der Wolframpartikel in der Matrix auf, bis sich ein von Flüssigphase umgebenes Festphasengerüst bildet [BEL 91]. Abbildung 3.16 verdeutlicht den Prozess des Flüssigphasensinterns von WHA und zeigt ein typisches Sintergefüge.

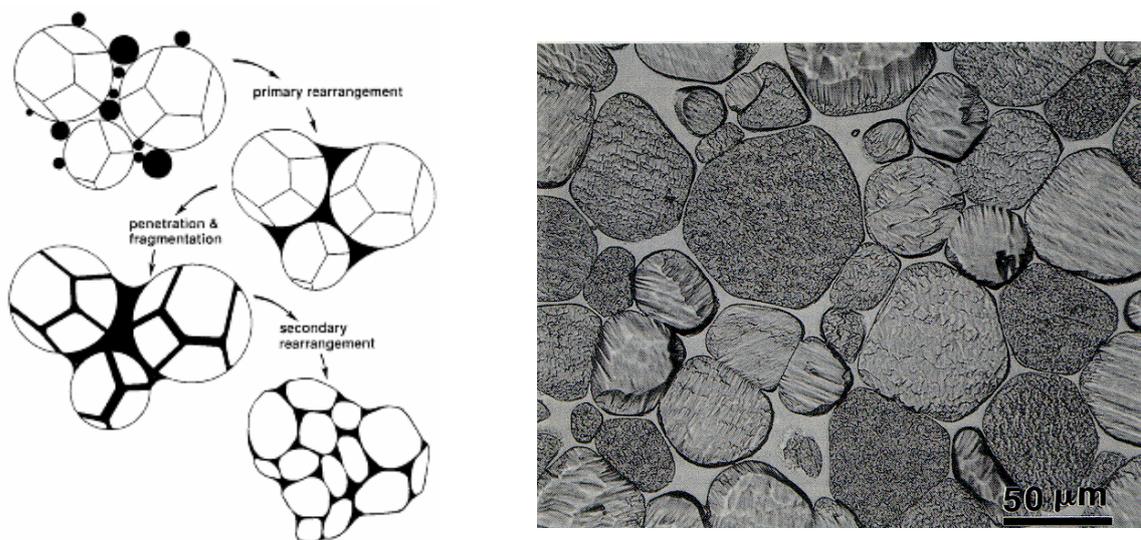


Abbildung 3.16 Der Prozess des Flüssigphasensinterns von WHA [BEL 91] (links) sowie ein typisches Sintergefüge einer bei 1470°C für 2 h gesinterten Wolfram-Schwermetall-Legierung der Zusammensetzung 95% W-3,5% Ni-1,5% Fe [GER 96-3] (rechts).

Grundsätzlich besteht beim Sintern von WHA ein Problem der Formerhaltung. Durch die extreme Dichtedifferenz der Flüssigmatrix und der festen Wolframpartikel kann es zu einer Beeinträchtigung der Probengeometrie kommen. Untersuchungen in Abhängigkeit von der Heizrate [BOL 04] und der Gründichte [XU 99] zeigen kaum Einfluss auf die Formerhaltung beim Flüssigphasensintern von WHA. Entscheidenden Einfluss haben jedoch das Verhältnis von fester zu flüssiger Phase in der Legierungszusammensetzung sowie die Löslichkeit der festen in der flüssigen Phase [UPA 98]. Im Fall einer W-Ni-Fe-Legierung mit einem Ni-zu-Fe-

Verhältnis von 7:3 ist bei einem Wolfram-Anteil von 78 Gew.% mangelnde Formerhaltung zu beobachten, während sich bei 93 Gew.% Wolfram keine signifikante Verformung des Bauteils mehr einstellt [XU 99]. Weiterhin hat die Temperaturhomogenität im Ofen einen entscheidenden Einfluss auf die Formerhaltung des gesinterten Bauteils [GER 96-4].

4 Materialien und experimentelle Methoden

4.1 Materialien

Eine Aufstellung der verwendeten Pulver mit Angaben zu Hersteller, Pulverbezeichnung und Partikelgrößen ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Sonstige Herstellerangaben wie z.B. chemische Analysen und Klopfdichten sind in Anhang A aufgeführt.

Tabelle 4.1 Eingesetzte Pulver

Fabrikant	Material	Pulverbezeichnung	Partikelgröße [µm FSSS] (oder d50 [µm], falls angegeben)
H.C.Starck	W	HC70s	0,63
H.C.Starck	W	HC120s	1,1
H.C.Starck	W	HC250s	2,0
H.C.Starck	W	GG -60 +325 (Pulverbett)	-----
Metal Tech	W	MT WMP 0,7	0,68
Metal Tech	W	MT WMP 1,0	0,98
Metal Tech	W	MT WMP 1,5	1,34
Metal Tech	W	MT WMP 2,0	1,88
Metal Tech	W	MT WMP2,5	2,12
Metal Tech	W	MT WMP3,0	2,62
Rowland Williams	W	tungsten metal powder	1,04
Xiam Golden	W	GW08	0,72
Zigong Cemented Carbide	W	-----	0,96
ZhuZhou Cemented Carbide	W	FW0,8	-----
Chongyi Zhangyuan Tungsten	W	ZW02	1,04
Plansee	W / La ₂ O ₃	W + 1Gew.% La ₂ O ₃	1,8
BASF	Fe	Carbonyleisen OM	4 (d50)
Novamet Speciality Products	Ni	Novamet 4sp-10	6,6 (d50)
GfE-MIR	Ni	INCO 110	1,4

Die in der Arbeit eingesetzten Organika sind in Tabelle 4.2 angegeben. Herstellerangaben der Polymere sind in Anhang A aufgeführt.

Tabelle 4.2 Verwendete Organika.

Hersteller	Bezeichnung	Werkstoff
Clariant	Licomont EK583	Polyethylen Wachs
Clariant	Licomont EK583G	Polyethylen Wachs
Basell	Lupolen PE 1800H	Polyethylen
Sasol	Sasolwax 6403	Wachs
Roth	Stearinsäure $\geq 98\%$	Stearinsäure
BASF	Lucryl G77 Q11	PMMA (Polymethyl-Methacrylat)

Die in Tabelle 4.2 genannten Organika wurden zu den in Tabelle 4.3 genannten Bindern kombiniert.

Tabelle 4.3 Zusammensetzung der eingesetzten Bindersysteme.

Bezeichnung	Binderbestandteile
L/ P = 1/ 0	50 Gew.% Licomont EK583 + 50 Gew.% Licomont EK 583 G
L/ P = 9/ 1	45 Gew.% Licomont EK583 + 45 Gew.% Licomont EK 583 G + 10 Gew.% PE 1800H
L/ P = 8/ 2	40 Gew.% Licomont EK583 + 40 Gew.% Licomont EK 583 G + 20 Gew.% PE 1800H
L/ P = 7/ 3	35 Gew.% Licomont EK583 + 35 Gew.% Licomont EK 583 G + 30 Gew.% PE 1800H
PPS	50 Gew.% PE 1800H + 45 Gew.% Paraffin-Wachs + 5 Gew.% Stearinsäure

4.2 Experimentelles Vorgehen und eingesetzte Methoden

Die Prozessentwicklung zur Fertigung von mikrostrukturierten Bauteilen aus Wolfram durch Spritzgießen wurde in mehreren Schritten mit einer Variation diverser Parameter (z.B. Pulverpartikelgröße, Pulveraufbereitung, Binderzusammensetzung, Formmassenaufbereitung, Spritzgießmaschine, Kavität) vorgenommen. Zur Verdeutlichung des experimentellen Vorgehens zeigt Abbildung 4.1 ein Flussdiagramm der einzelnen Entwicklungsschritte.

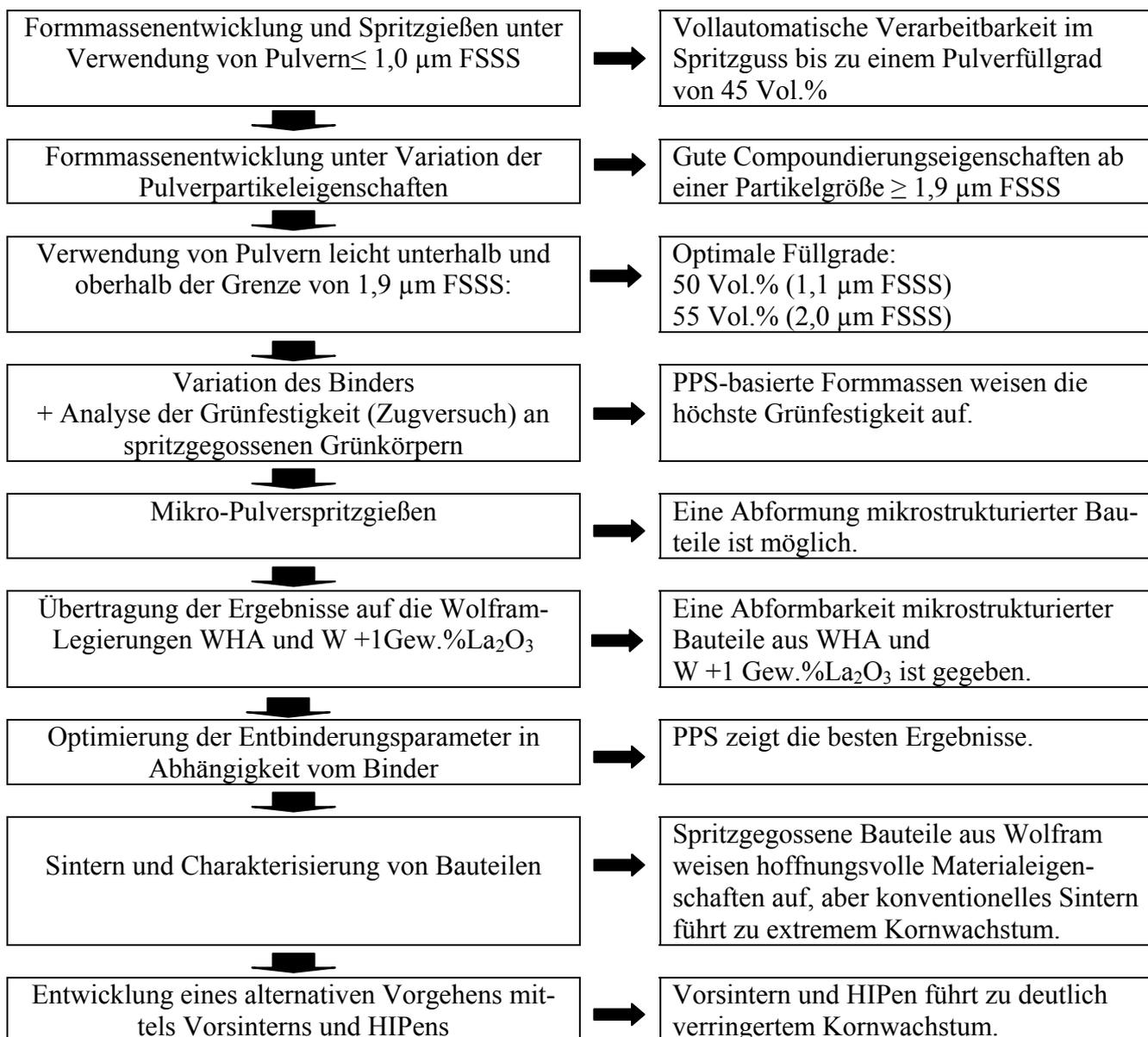


Abbildung 4.1 Flussdiagramm zur Verdeutlichung des experimentellen Vorgehens in der Dissertation. Die einzelnen Schritte des experimentellen Vorgehens sind links dargestellt. Die gewonnenen Ergebnisse werden rechts angegeben.

Im Rahmen der Entwicklung kamen die im Folgenden genannten Methoden zum Einsatz:

4.2.1 Formmassenentwicklung

4.2.1.1 Pulver- und Binderanalytik sowie Pulveraufbereitung

Ein erster Schritt der Formmassenentwicklung bestand in einer Untersuchung des Schmelz- und Oxidationsverhaltens der verwendeten Binderkomponenten sowie des Oxidationsverhaltens der Wolfram-Pulver. Des Weiteren wurden die Pulverpartikeleigenschaften der Pulver sowie der Einfluss diverser Aufbereitungsmethoden zur Deagglomeration der Pulver auf den Agglomerationsgrad, die Compoundierbarkeit und die resultierende Viskosität der Formmasse analysiert.

Thermische Analyse von Pulver- und Binderkomponenten

Eine Begrenzung der Verarbeitbarkeit von Formmassen während der Compoundierung sowie im nachfolgenden Spritzgießexperiment besteht hinsichtlich der Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur der Binderkomponenten im unteren Temperaturbereich. Eine obere Verarbeitungsgrenze ergibt sich aufgrund der thermischen Degradation von Polymeren bei erhöhten Temperaturen und wegen des partikelgrößenabhängigen Oxidationsverhaltens von Wolfram-Pulvern. Zur Bestimmung der thermischen Grenzen des Verarbeitungsbereichs von Binderkomponenten und Wolfram-Pulvern wurden DTA-Analysen (DTA-Differentielle Thermoanalyse) durchgeführt.

Bei der DTA-Messung wird eine zu analysierende Probe und eine Referenzprobe einem zu definierenden Temperatur-Zeit-Profil unterworfen. Das DTA-Signal wird aus der Temperaturdifferenz der Probe und einer Referenz in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt.

Die Analysen wurden in einer Messzelle vom Typ FP 85, unter Einsatz einer FP 90 Steuereinheit der Firma Mettler Toledo, mit einer Heizrate von 10 K/ min in gelochten Aluminiumtiegel an Luft durchgeführt. Zur Messwerterfassung und Auswertung wurde die Messsoftware FP99A, Version 4.01, herangezogen.

Pulveraufbereitung

Zur Optimierung der Pulverpartikeleigenschaften für eine Verarbeitung durch Spritzgießen wurden diverse Mahl-Methoden untersucht. Entsprechende Experimente wurden unter Einsatz der im Folgenden genannten Mahlapparaturen durchgeführt:

- Kryomühle vom Typ Freezer Mill 6800 der Firma SPEX CertiPrep.
Die Mühle wurde 10 Minuten mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt. Anschließend erfolgte der Mahlvorgang in 3 Zyklen zu je 2 Minuten.

- Rotormühle ZM200 der Firma Retsch unter Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 1 mm und einer Rotationsgeschwindigkeit von 18000 UPM (UPM-Umdrehungen pro Minute)
- Eine mit zehn 10 cm langen Wolframstäben versehene Kunststoffflasche mit einem Volumen von 500 ml, welche in einem Hohlradmischer der Firma J. Engelsmann A.-G. für ca. 24 Stunden gedreht wird (im Weiteren als Roll-Mühle bezeichnet).
- Attritor-Mühle der Firma Attritor Ltd.
Experimente zur Deagglomeration in einer Attritor-Mühle wurden von Attritor Ltd. in einer Auftragsarbeit durchgeführt. Nähere Details bezüglich der Mahlparameter sind nicht bekannt.
- Gegenstrahlmühle der Firma Schüttgutveredelung Noll
Experimente zur Deagglomeration in einer Gegenstrahl-Mühle wurden in einer Auftragsarbeit bei der Firma Schüttgutveredelung Noll durchgeführt. Nähere Details bezüglich der Mahlparameter liegen nicht vor.

Pulverpartikelgrößenanalyse

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden zunächst die verwendeten Pulver in 2-Propanol dispergiert. Um eine Aufbrechung weicher Agglomerate zu gewährleisten, wurde die Suspension einer Ultraschallbehandlung ausgesetzt. Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels Laserbeugung an einem Granulometer X-100 der Firma Microtrac analysiert.

BET-Analyse

Eine Ermittlung der spezifischen Oberfläche (BET-Oberfläche) wurde nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller [BRU 38] gemäß DIN 66131 in einer Einpunktbestimmung durchgeführt. Hierbei wird die Oberfläche eines Festkörpers aus der N_2 -Adsorptions-Isotherme, die bei dem Siedepunkt von flüssigem Stickstoff beobachtet wird, berechnet. Durch die Auswertung der Adsorptionskurven in relativen Druckbereichen $p/p_0 \sim 0,2$ ergibt sich das Volumen, das der Menge Stickstoff entspricht, die für eine monomolekulare Beschichtung des Pulvers notwendig ist. Die auf die Probenmasse bezogene spezifische Oberfläche berechnet sich aus der Monoschichtkapazität, einem Mittelwert der Fläche, die ein adsorbiertes Molekül einnimmt, und der Avogadro-Konstante [DIN 66131]:

$$S_m = n_m * a_m * N_A \quad (\text{Formel 4-1})$$

S_m : spezifische Oberfläche

n_m : Monoschichtkapazität

a_m : Mittelwert der Fläche, die ein adsorbiertes Molekül einnimmt

N_A : Avogadrokonstante

Vor der eigentlichen Messung wurden die Proben in einem Flow Sorb II 2003 von Micromeritics unter He/ N₂ ausgeheizt. Die BET-Oberfläche wurde mit einem Desorb 2300A der Firma Micromeritics bestimmt.

Mikroskopische Pulveranalytik

In Ergänzung zu einer lasergranulometrischen Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde eine mikroskopische Beurteilung der realen Partikelgröße und der Agglomeration verwendeter Pulver vorgenommen. Für mikroskopische Analysen wurde ein REM 6100 der Firma Jeol (REM-Rasterelektronenmikroskop) sowie ein TEM (TEM-Transmissionselektronenmikroskop) vom Typ EM 109 der Firma Zeiss herangezogen. Zur Probenvorbereitung von REM-Analysen wurden die Pulver auf leitfähige Klebepads der Firma Plano mit einem Durchmesser von 25 mm aufgebracht und in einer Sputteranlage E5400 Sputter Coata der Firma Bio-Rad mit Gold bedampft. Für TEM-Untersuchungen wurden die Pulver auf geeignete Gold-Trägernetzchen vom Typ S-162A3 der Firma Plano GmbH aufgestäubt.

4.2.1.2 Compoundierung und Analytik von Formmassen

Rheologische Untersuchungen

Formmassen wurden mit einem Drehmoment-Rheometer und einem HKV rheologisch charakterisiert.

Eine erste rheologische Untersuchung von Formmassen sowie eine Füllgradoptimierung ausgewählter Pulver-Binder-Kombinationen wurden während der Herstellung experimenteller Batches in einem Drehmoment-Rheometer vorgenommen. German & Bose schlagen für eine Füllgradoptimierung eine sukzessive Füllgradanpassung in einem einzigen Ansatz vor [GER 97-3] (Abbildung 3.9). Hierbei verändert sich jedoch das Füllvolumen der Knetkammer, was nach Rath et al. [RAT 01-1] eine Veränderung der Verhältnisse im Drehmoment-Rheometer zur Folge hat und somit das Ergebnis beeinflusst. Entsprechend wurde, entgegen dem Vorgehen von German & Bose [GER 97-3], für jeden Füllgrad ein eigener Ansatz verar-

beitet. Die Einwaagen für Experimente in einem Drehmoment-Rheometer wurden folgendermaßen berechnet:

$$E_P = \frac{V_{P+B} \cdot \Phi}{100} \cdot \rho_P \quad (\text{Formel 4-2})$$

E_P : Pulvereinwaage [g]

V_{P+B} : Gesamtvolumen von Pulver und Binder

Φ : Pulverfüllgrad [Vol. %]

ρ_P : Dichte des Pulvers [g/ cm³]

$$E_B = \frac{V_{P+B} \cdot (100 - \Phi)}{100} \cdot \rho_B \quad (\text{Formel 4-3})$$

E_B : Bindereinwaage [g]

ρ_B : Dichte des Binders [g/ cm³]

Die Messungen wurden in einem Messknetzer W50 EHT mit einem Antrieb vom Typ Plast-Corder Labstation der Firma Brabender GmbH bei einer Drehzahl von 60 UPM und einer Werkzeugtemperatur von 125°C vorgenommen. Hierbei wurden das Drehmoment und die Massetemperatur in Abhängigkeit von der Knetdauer und der Pulver-Binder-Kombination ermittelt. Zur Datenauswertung wurde die Software Brabender® Datenkorrelation, Version 2.0.10, herangezogen. Die Knetenergie wurde aus dem Drehmomentverlauf wie folgt berechnet:

$$E = \sum_{i=i_s}^{i_e} M d_i \cdot 2\pi \cdot f_i \cdot I_A \quad (\text{Formel 4-4})$$

E: Energie

$M d_i$: Drehmoment [Nm]

f_i : Geschwindigkeit [1/s]

I_A : Scan Interval (=2s)

i_s : Startindex

i_e : Endindex

Die Formmassenviskosität η wurde mit einem HKV in Abhängigkeit von der Scherrate ermittelt. Die Kapillarviskosimetrie basiert auf einem durch externen Überdruck erzwungenen, viskosen Fließen der Formmasse durch eine Kapillare.

Die zu vermessende Formmasse wird in einem beheizbaren Kanal temperiert und mit einem geeigneten Kolben mit der Kolbengeschwindigkeit V_K durch eine Düse gezwungen. Der Widerstand der Formmasse gegen das erzwungene Fließen verursacht ein Druckgefälle ΔP über der Kapillare. Für eine Bestimmung der Viskosität wird die Druckdifferenz ΔP und der sich aus der Kolbengeschwindigkeit V_K ergebende Volumenstrom Q herangezogen. Die Viskosität berechnet sich wie folgt [SCH]:

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Formel 4-5})$$

- η : Viskosität der Formmasse
- R : Radius der Kapillare [cm]
- τ_R : Schubspannung am Radius R [Pa]
- $\dot{\gamma}$: Scherrate [1/s]

Die Schubspannung τ_R ergibt sich nach:

$$\tau_R = \frac{R}{2 * L} * \Delta P = C_1 * \Delta P \quad (\text{Formel 4-6})$$

- L : Länge der Kapillare [cm]
- ΔP : Druckdifferenz über die Kapillarlänge L [Pa]
- C_1 : Instrumentenkonstante, abhängig von der Kapillardimension

Die Scherrate berechnet sich wie folgt:

$$\dot{\gamma} = \frac{4}{\pi * R^3} * Q = C_2 * Q \quad (\text{Formel 4-7})$$

- Q = Volumenstrom [cm³/s]
- C_2 = Instrumentenkonstante, abhängig vom Kapillarradius

Entsprechend gilt für die scheinbare Viskosität:

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}} = \frac{C_1 * \Delta P}{C_2 * Q} = C_3 * \frac{\Delta P}{Q} \quad (\text{Formel 4-8})$$

- C_3 : Instrumentenkonstante, abhängig von der Dimension der Kapillare

In der vorliegenden Arbeit wurde die scheinbare Viskosität von Formmassen kraftgesteuert in einem HKV vom Typ Rheograph 2003 von Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH ermittelt. Die Viskosität wurde unter Verwendung einer geeigneten Düse mit einem Einlaufwinkel $\alpha = 90^\circ$ bei einer Temperatur von 120°C gemessen. Hierbei wurde die Kolbenvorschubgeschwindigkeit und somit die Scherrate schrittweise erhöht. Die Geschwindigkeit der Stempelbewegung wurde so lange konstant gehalten, bis sich ein konstanter Druck vor der Düse einstellte und ein Messwert erzielt wurde.

Formmassenherstellung mittels Extrusion

Für Spritzgießversuche an einer Schnecken-Spritzgießmaschine werden Formmassenmengen von einigen Litern benötigt. Entsprechend wurden ausgehend von den im Drehmoment-Rheometer gewonnenen Erkenntnissen größere Mengen der entwickelten Formmasse in einem Doppelschneckenextruder hergestellt.

Für Voruntersuchungen zur füllgradabhängigen Extrudierbarkeit optimierter Formmassen wurde zunächst ein Messextruder DSE 20/ 40 (Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 20 mm und einer Länge des Verfahrensteils vom 40fachen des Schneckendurchmessers) der Firma Brabender GmbH eingesetzt.

Für die eigentliche Formmassenproduktion wurde ein ZSE 27 (Zweischneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 27 mm) der Firma Leistritz Extrusionstechnik GmbH verwendet. Die Schneckengeometrie der beiden Doppelschneckenextruder sind in Anhang C dargestellt.

Zur Dosierung von Pulver und Binder wurden gravimetrische Dosierungen der Firma Brabender OHG eingesetzt.

Bei einem Extrusionsversuch zur Erzeugung einer WHA-Formmasse auf einem ZSE27 wurde zunächst eine geeignete Pulvermischung von Ni und Fe in einem Pulvermischer vom Typ T2C der Firma Willy A. Bachofen AG hergestellt. Die Dosierung des Ni-Fe-Gemisches und des Wolfram-Pulvers wurde in getrennten Dosiereinrichtungen vorgenommen, um eine dichtebasierte Trennung der Bestandteile im Reservoir der Dosiereinrichtung zu verhindern.

Zur Ermittlung des Füllgrads extrudierter Formmassen wurden thermogravimetrische Analysen der Proben durchgeführt. Die Thermoanalysen (TGA-Thermogravimetrische Analyse) wurden am Institut für Mikrosystemtechnik der Universität Freiburg in einer Thermowaage vom Typ STA 409 der Firma Netzsch mit einer Heizrate von 10 K/min in N_2 erstellt.

4.2.2 Spritzgießen

Für Spritzgießexperimente zur Abformung von Bauteilen aus Wolfram und Wolfram-Legierungen standen sowohl Kolben-Schnecken-Spritzgießmaschinen als auch klassische Schnecken-Spritzgießmaschinen zur Verfügung.

Kolben-Schnecken-Spritzgießmaschine

Erste Spritzgießexperimente zur Untersuchung der grundsätzlichen Verarbeitbarkeit von Formmassen wurden auf einer Kolben-Schnecken-Spritzgießmaschine vom Typ Microsystem 50 (MS50) der Firma Battenfeld durchgeführt, da für derartige Experimente die im Rahmen von Knetexperimenten in einem Drehmoment-Rheometer anfallende Menge an Formmasse ausreicht. Abbildung 4.2 verdeutlicht den Aufbau einer Kolben-Schnecken-Maschine.

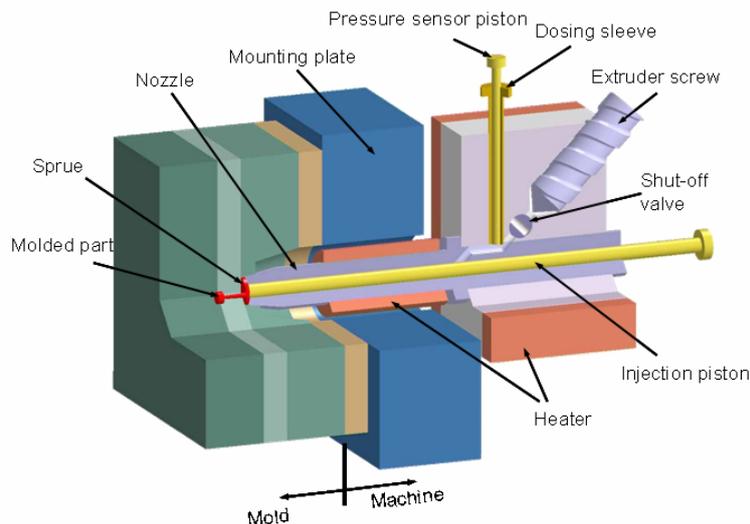


Abbildung 4.2 Schematische Darstellung einer Kolben-Schnecken-Spritzgießmaschine (Quelle: Battenfeld).

Im Spritzgießprozess erfolgt bei diesem Maschinentyp zunächst eine Masseaufbereitung mit der Extruderschnecke. Anschließend wird die Formmasse in die Dosierhülse gefördert. Schließlich wird die Formmasse durch Herunterfahren des Dosierkolbens vor den Einspritzkolben gebracht und mit diesem in die Kavität eingespritzt. Durch die Trennung von Masseaufbereitung, Dosierung und Einspritzung einer Kolben-Schnecken-Maschine wird eine sehr genaue Dosierung sowie eine umfassende Prozesskontrolle ermöglicht. Somit ist dieser Maschinentyp im besonderen Maße zur Abformung mikrostrukturierter Formteile mit geringen Schussgewichten geeignet. Entsprechend wurde die MS50 neben den bereits genannten Experimenten zur Formmassenevaluierung auch zur Fertigung von mikrostrukturierten Demonstrarteilen aus Wolfram und Wolfram-Legierungen herangezogen.

Schnecken-Spritzgießmaschine

Spritzgießexperimente zur Fertigung makroskopischer Formteile wurden auf klassischen Schnecken-Spritzguss-Maschinen der Typen Elektra 50S und K50 S2F von Ferromatik Milacron in PIM-Ausführung vorgenommen.

Verwendete Spritzgieß-Werkzeuge

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diverse Spritzgießwerkzeuge zur Abformung verschiedener Formteile genutzt. Hierbei wurden entweder Zwei- oder Dreiplattenwerkzeuge eingesetzt. Abbildung 4.3 zeigt das grundsätzliche Prinzip beider Werkzeugtypen.

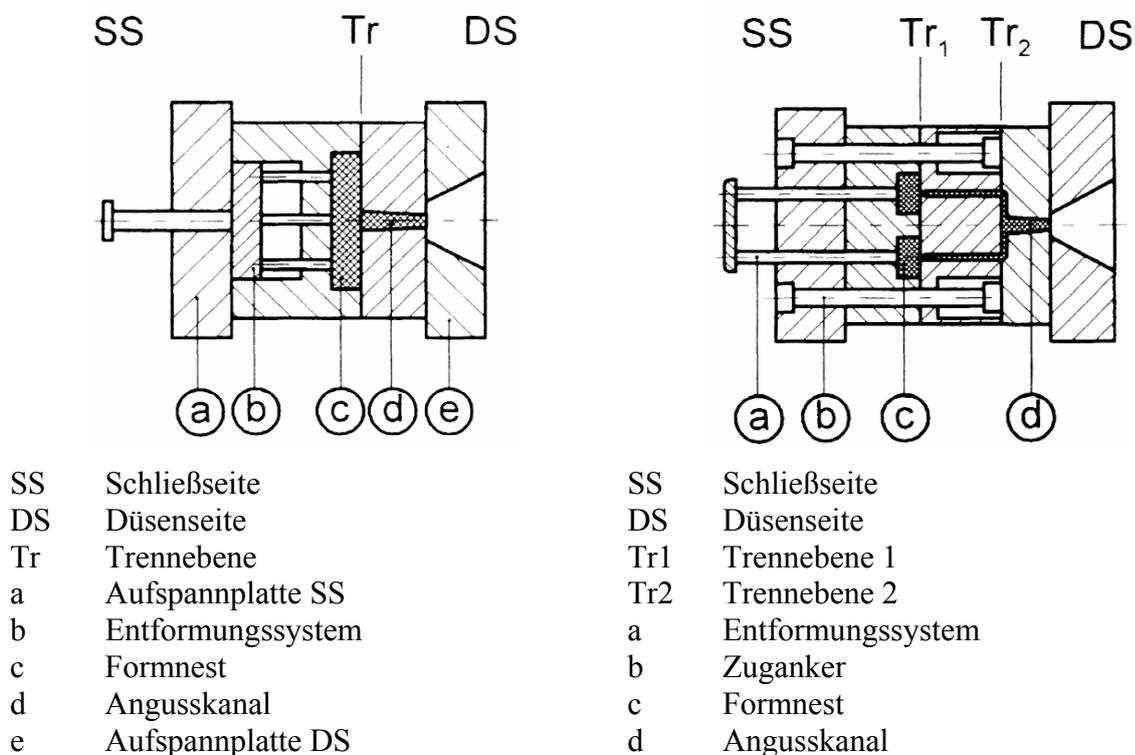


Abbildung 4.3 Schematische Darstellung eines Zweiplattenwerkzeugs (links) und eines Dreiplattenwerkzeugs (rechts) nach Johannaber & Michaeli [JOH 01].

Das Zweiplattenwerkzeug stellt das Grundmodell eines Spritzgießwerkzeugs dar. Bei diesem Werkzeugtyp erfolgt nach der Öffnungsbewegung eine von Auswerferstiften unterstützte, gemeinsame Entformung von Bauteil und Anguss. Ein Dreiplattenwerkzeug ermöglicht hingegen durch eine zweigeteilte Öffnungsbewegung eine automatische Trennung von Anguss und Bauteil. Erst nach der Angusstrennung wird das Bauteil durch Vorfahren der Auswerfer entformt.

Für Spritzgießexperimente wurden die folgenden Spritzgießwerkzeuge eingesetzt:

- **Spritzgießwerkzeug zur Herstellung **scheibenförmiger Proben****
Die Kavität hat einen maximalen Durchmesser von 10 mm und eine maximale Bauteildicke von 1 mm. Bei dem Werkzeug von der Firma Z-Werkzeugbau (ehemals Zumtobel) handelt es sich um ein Dreiplattenwerkzeug. Die Abformung der Kavität auf einer Kolben-Schnecken-Spritzgießmaschine wird, soweit formmassenbedingt möglich, in einem vollautomatischen Prozess durchgeführt.
- **Spritzgießwerkzeug zur Urformung von **Mikro-Zugproben****
Die Kavität hat eine Dicke von 130 µm, eine gesamte Länge von 4,7 mm und eine schmalste Breite von 0,26 mm. Bei dem Werkzeug handelt es sich um ein Zweiplattenwerkzeug der Firma Z-Werkzeugbau. Die Kavität wird in einem halbautomatischen Prozess auf einer Schnecken-Kolben-Spritzgießmaschine abgeformt. Zur Entformung der Bauteile wird zunächst das Bauteil durch Vor- und Zurückfahren eines Formauswerfers von der Kavitätswand gelöst und anschließend mit einer Pinzette entnommen. Abbildung 4.4 zeigt den verwendeten Formeinsatz sowie den Formauswerfer der Kavität.



Abbildung 4.4 Zur Abformung von Mikrozugproben verwendeter Formeinsatz auf Millimeterpapier (links) und zugehöriger Formauswerfer (rechts).

- **Spritzgießwerkzeug zur Urformung von **Getriebegehäusen****
Die Kavität hat einen Außendurchmesser von 8,8 mm, einen innen liegenden Zahnkranz mit 37 Zähnen und einen Bauteilboden mit einer Dicke von 0,39 mm. Dieses auf Dreiplattentechnik basierende Werkzeug der Firma Rodinger Werkstofftechnik (RKT) wird in einem vollautomatischen Prozess auf einer Schnecken-Kolben-Spritzgießmaschine abgeformt. Abbildung 4.5 zeigt die Getriebegehäuse-Kavität.

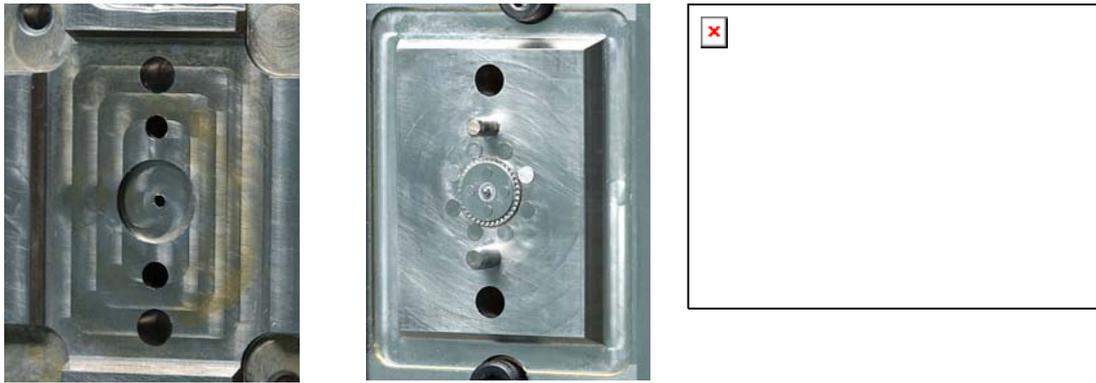


Abbildung 4.5 Düsenseite (links) und Auswerferseite (Mitte) sowie eine Detailaufnahme der strukturierten Auswerferseite mit Millimetermaßstab (rechts) der Getriebegehäuse-Kavität.

- Spritzgießwerkzeug zur Abformung von vereinzelt angespritzten **Mikro-Zahnradern**
Die in einer Vierfachkavität abgeformten Zahnräder haben einen Außendurchmesser von 850 μm und zehn Zähne. Die Abformung des Dreiplattenwerkzeugs der Firma Z-Werkzeugbau wird in einem halbautomatischen Prozess durchgeführt. Nach der Angusstrennung werden die Zahnräder durch ein Vorfahren der Auswerferstifte aus der Kavität entformt. Eine endgültige Entnahme der Bauteile wird durch Abschieben der Grünteile von den Auswerfern mit einem kammähnlichen Instrument realisiert. Abbildung 4.6 zeigt einen Formeinsatz sowie die Detailaufnahme einer Kavität des Vierfachwerkzeugs.

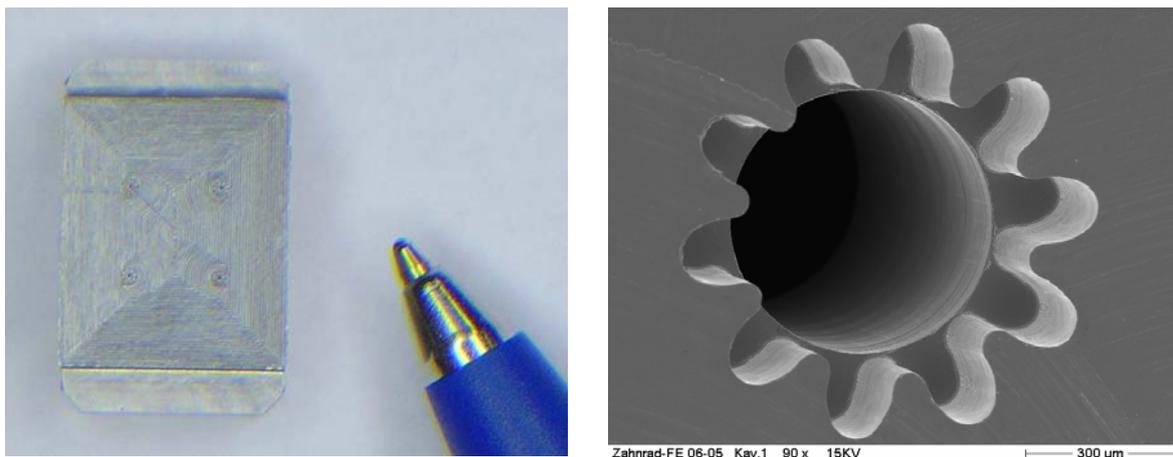


Abbildung 4.6 Formeinsatz mit Vierfachkavität (links) und Detailaufnahme einer Zahnradkavität (rechts) des Spritzgießwerkzeugs zur Abformung von Mikro-Zahnradern.

- Spritzgießwerkzeug zur Urformung makroskopischer **Rundkopf-Zugproben**

Eine bemaßte Zeichnung der Kavität zum Spritzgießen von Zugproben mit zylindrischem Querschnitt ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Das von der Firma Braunform gefertigte Zweiplattenwerkzeug wurde auf einer Schnecken-Spritzgießmaschine abgeformt.

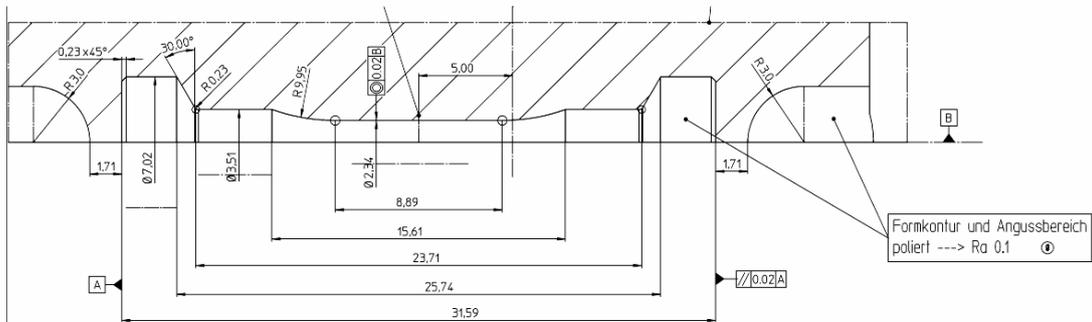


Abbildung 4.7 Schnittdarstellung der Kavität zur Abformung von Zugproben mit Angussbereich.

- Zweiplattenwerkzeug der Firma Junghans mit der Option zum Formeinsatzwechsel

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Formeinsatz zur Fertigung von **Kerbschlagbiegeproben** in Anlehnung an DIN 50115 mit einer Länge von 33,59 mm, einer Dicke von 3,73 mm und einer Höhe von 4,98 mm in das Werkzeug integriert. Abbildung 4.8 zeigt die Kavität zur Abformung von Kerbschlagbiegeproben.

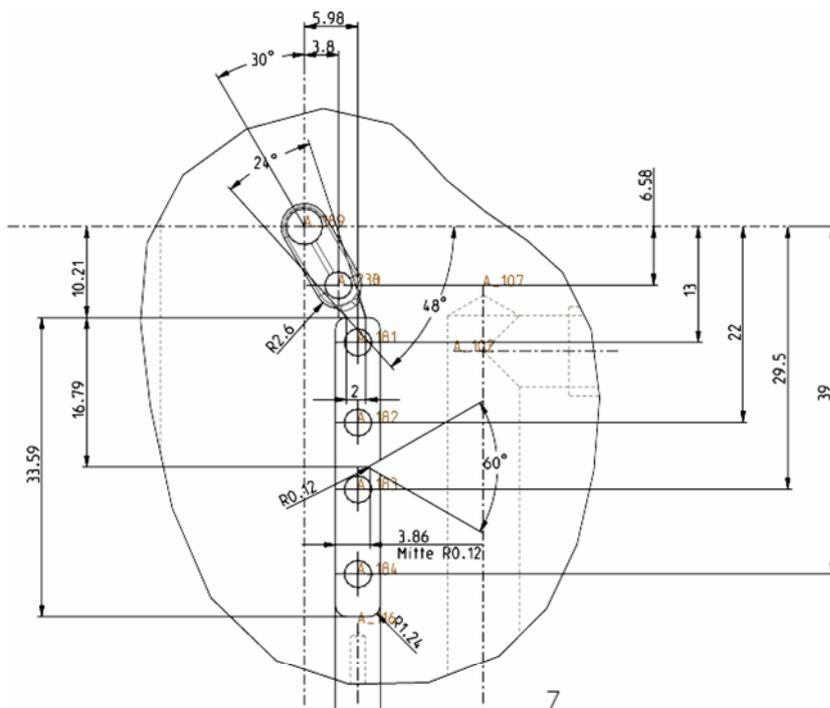


Abbildung 4.8 Technische Zeichnung mit Angaben in mm (links) und photographische Abbildung (rechts) der Kavität zur Abformung von Kerbschlagbiegeproben.

Die Abformung der Kerbschlagbiegeproben wurde in einem halbautomatischen Betrieb an einer Schnecken-Spritzgießmaschine vorgenommen.

- Zweiplattenwerkzeug mit der Option zum Formeinsatzwechsel

Das von der Firma Männer gefertigte Spritzgießwerkzeug verfügt über eine Formeinsatzhalteplatte für zwei Formeinsätze mit einer Größe von 66 mm*26 mm auf der Düsenseite des Werkzeugs. Abbildung 4.9 zeigt ein CAD-Modell (CAD-Computer Aided Design) der Formeinsatzhalteplatte und des Angussystems des Werkzeugs.

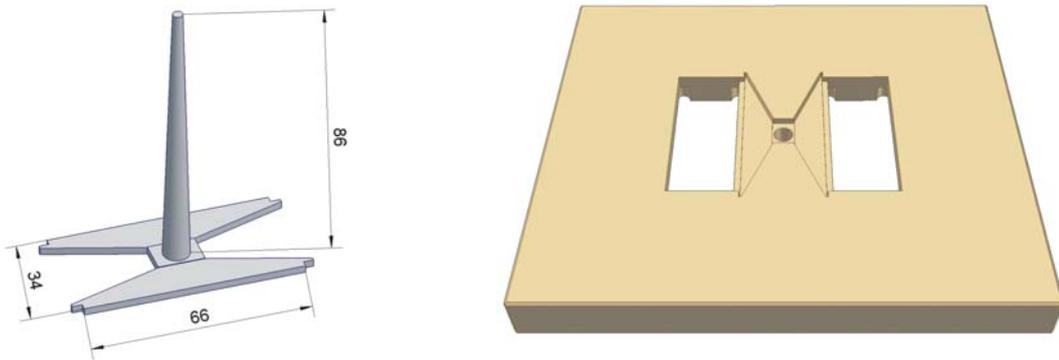
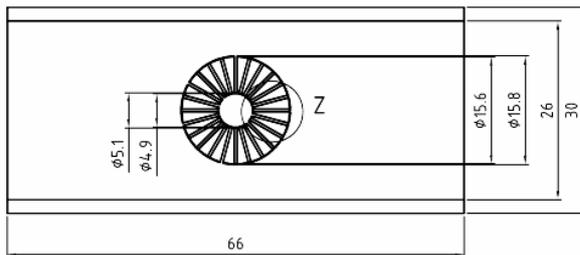


Abbildung 4.9 Angusssystem (links) und Formeinsatzhalteplatte (rechts) des verwendeten Stammwerkzeugs.

Die Bauteile werden im Zuge der Werkzeugöffnungsbewegung aus der Kavität entformt. Im Anschluss wird die Entformung der mit Auswerferstegen versehenen Rückseite der Kavität vorgenommen. Eine letztendliche Entnahme der Bauteile wird nach dem Vorfahren der Auswerfer per Hand durchgeführt.

Für die vorliegende Arbeit wurden vom Institut für Mikroverfahrenstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe zwei Formeinsätze zur Abformung der fusionsrelevanten Struktur des „Slot Arrays“ mit 24 und 32 Slots mittels Fräsens gefertigt und in das bestehende Werkzeug integriert. Zur Abformung der Kavitäten wurde jeweils nur ein Formeinsatz verwendet, um die Entformungskräfte möglichst gering zu halten. Die zweite Formeinsatzhalterung wurde mit einem überstehenden und somit den Anguss verschließenden Formeinsatz versehen. In Abbildung 4.10 sind technische Zeichnungen sowie photographische Aufnahmen und REM-Bilder der Formeinsätze dargestellt.

Formeinsatz „Slot Array 24“



Formeinsatz „Slot Array 32“

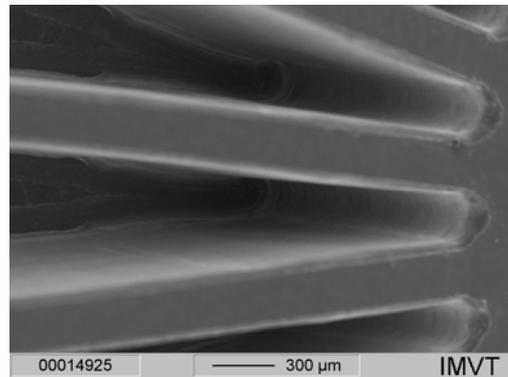
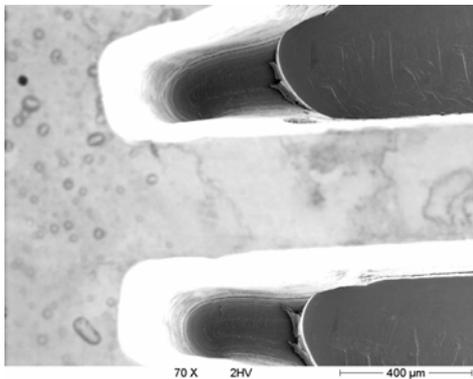
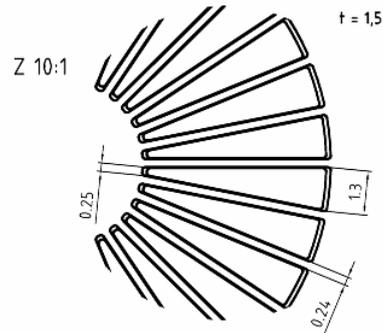
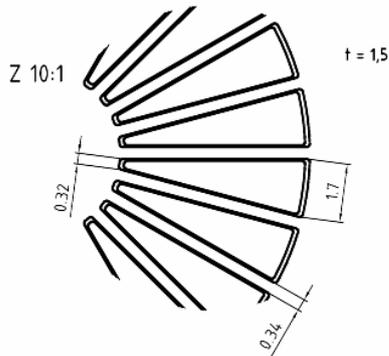
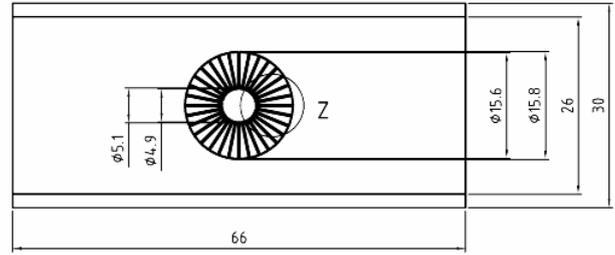


Abbildung 4.10 Technische Zeichnungen (oben), photographische Aufnahmen (Mitte) und REM-Bilder (unten) der beiden in Messing mikro-gefrästen Formeinsätze mit den Kavitäten „Slot Array 24“ (links) und „Slot Array 32“ (rechts).

4.2.3 Zugversuche an spritzgegossenen Grünteilen

Zur Beurteilung der Grünfestigkeit von Wolfram-Formmassen wurde im Hinblick auf eine defektfreie Entformung ein bruchmechanischer Vergleich diverser Formmassen durchgeführt. Die Zugprüfung wurde entsprechend der Entformungsgeschwindigkeit beim Spritzgießen mit einer Zuggeschwindigkeit von 0,4 mm/min vorgenommen. Die Experimente wurden bei

Raumtemperatur durchgeführt, da gerätebedingt keine der Entformungstemperatur beim Spritzgießen entsprechende Temperierung der Proben realisiert werden konnte. Die Bruchfestigkeit wurde in Abhängigkeit von der Partikelgröße, dem Füllgrad und der Binderzusammensetzung im Zugversuch an einer UTS-Universalprüfmaschine (übernommen von Zwick-Roell) ermittelt. Zur Steuerung des Prüfstands wurde die Messsoftware Phönix verwendet. Die Prüfmaschine misst während des Versuchs die Kraft und die Dehnung. Das Ergebnis des Zugversuchs ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm, worin die angegebene Spannung auf den kleinsten Querschnitt der Probe und die Dehnung auf die Messlänge im unbelasteten Zustand bezogen werden. Die Spannung und die Dehnung werden wie folgt berechnet:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Formel 4-9})$$

$\sigma =$ Spannung [N/ mm²]

$F =$ Kraft [N]

$A =$ Probenquerschnitt [mm²]

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{Formel 4-10})$$

$\varepsilon =$ Dehnung [%]

$\Delta l =$ Längenänderung [mm]

$l_0 =$ Prüflänge im Ausgangszustand [mm]

4.2.4 Entbindern

Die Entbinderung wurde in einem zweistufigen Prozess durchgeführt. Zunächst wurden spritzgegossene Proben flüssig vorentbindert, um anschließend thermisch entbindert zu werden.

Lösungsmittelentbinderung

Zur Lösungsmittelentbinderung wurden Proben in ein geeignetes Lösungsmittel eingelegt. Die Entbinderung von Proben mit polarem Binder wurde in dem polaren Lösungsmittel Ethanol durchgeführt. Auf eine Verwendung des deutlich polareren Lösungsmittels Wasser wurde

im Hinblick auf das Oxidationsverhalten von Wolfram (siehe 3.1.3) verzichtet. Proben mit unpolarem Binderanteil wurden in dem unpolaren Lösungsmittel Hexan entbindert.

Zur Temperierung und stetigen Durchmischung des Lösungsmittels während der Lösungsmittelentbinderung wurde ein beheizbarer Magnetrührer eingesetzt. Die Flüssigphasenentbinderung wurde leicht unterhalb des Schmelzpunktes der niederschmelzenden Binderkomponente bei 45°C durchgeführt, um die Diffusionsrate des Binders im Vergleich zu einer Lösungsmittelentbinderung bei Raumtemperatur anzuregen, ohne die Formerhaltung der Bauteile zu gefährden.

Thermische Entbinderung

Das thermische Entbinderungsverhalten spritzgegossener Wolfram-Proben wurde in einem Kammerofen vom Typ CWF 11/23/E/201 der Firma Carbolite untersucht. Der Kammerofen wurde auf 60 % Leistung gedrosselt, um eine möglichst exakte Temperaturführung in einem Temperaturbereich bis 500°C gewährleisten zu können.

Da eine thermische Entbinderung aufgrund des Oxidationsverhaltens von Wolfram (siehe 3.1.3) nicht unter Luft durchgeführt werden kann, wurden die Experimente unter Formiergas ($N_2/H_2 = 95/5$) vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde ein mit Gas durchspülbarer Edelstahl-Einsatz vom Typ A105 der Firma Carbolite in den Kammerofen integriert. Abbildung 4.11 zeigt den Ofen mit Einsatz.



Abbildung 4.11 Zur thermischen Entbinderung herangezogener Kammerofen der Firma Carbolite mit gasdurchströmbarer Einsatz.

4.2.5 Sintern

Konventionelles Festphasensintern

Sinterexperimente mit Wolfram und $W + 1 \text{ Gew.}\% \text{ La}_2\text{O}_3$ wurden in einem industrieüblichen Prozess bei der Firma Plansee Metall GmbH unter H_2 -Atmosphäre durchgeführt. Nähere Details zu Ofentyp, Ofenhersteller oder Zeit-Temperatur-Profil wurden von der Firma als „Proprietary Know-How“ nicht mitgeteilt.

Heißisostatisches Pressen

HIP-Experimente zur Nachverdichtung wurden in einer heißisostatischen Presse vom Typ HIP-3000 der Firma Dieffenbacher mit maximalen Betriebsparametern von 2200°C und 3000 bar in einem Graphit-Heizer vorgenommen. Zur Vermeidung einer Karbonatisierung der Proben durch den Heizer wurden die Proben in ein ca. 1 cm dickes Pulverbett aus Wolfram eingesetzt. Hierfür wurde ein Wolfram-Pulver vom Typ GG -60 +325 Mesh der Firma H. C. Starck verwendet, um eine möglichst geringe Sinteraktivität des Pulverbettes gewährleisten zu können.

Entsprechende Proben wurden in einem keramischen Rohofen der Firma Gero bei der Maximaltemperatur des Ofens von ca. 1650°C thermisch vorbehandelt.

Flüssigphasensintern einer Wolfram-Schwermetalllegierung

Sinterexperimente zu WHA wurden in einem industrieüblichen Prozess bei der Firma Plansee Metal GmbH ausgeführt.

Nähere Details zu Ofentyp, Ofenfabrikant oder Zeit-Temperatur-Profil wurden von der Firma als „Proprietary Know-How“ nicht mitgeteilt.

4.2.6 Charakterisierung gesinterter Bauteile

He-Pyknometrie

Zur Analyse der Dichte diverser Proben wurde das Verfahren der He-Pyknometrie herangezogen. Pyknometrische Methoden basieren auf einer exakten Bestimmung des Probenvolumens bei bekannter Probenmasse. Nach Ermittlung der Probenmasse werden im Rahmen der Pyknometrie das Volumen der leeren Messzelle sowie das Volumen der Messzelle mit Probe durch Einströmen von Helium gemessen. Das eigentlich interessierende Volumen der Probe ergibt sich aus der Differenz der eingeströmten Gasvolumina einer leeren Messzelle und der Messzelle mit Probe:

$$V_{Pr} = V_Z - V_{Z+Pr} \quad (\text{Formel 4-11})$$

V_{Pr} : Volumen der Probe

V_Z : Volumen der leeren Messzelle

V_{Z+Pr} : Volumen der leeren Messzelle + Probe

Für eine Analyse kleinvolumiger Proben (z. B. Scheiben) wurde ein He-Pyknometer vom Typ AccuPyc der Firma Micromeritics mit einem Zellvolumen von 1,27 cm³ verwendet. Hierbei werden 10 Spülzyklen durchgeführt. Die Dichte wurde aus 10 Messungen bestimmt.

Großvolumige Proben (z. B. Kerbschlagbiegeproben) wurden an einem Pycnomatic-ATC-He-Pyknometer (ATC-Automatic Temperature Control) der Firma ThermoFinnigan mit einem Zellvolumen von 26,71 cm³ analysiert. Die Messung wurde so lange wiederholt, bis vier Messungen in Folge eine maximale Standardabweichung von 0,10 % aufwiesen. Die Dichte wurde aus diesen vier Messungen berechnet.

Härte

Die Härte (HV10) gesinterter Proben aus W und W + 1 Gew.% La₂O₃ wurde mit einem Indenter Z 2.5 der Firma Zwick bestimmt. Als Indenter wurde ein Rockwell-Eindringkörper mit verrundeter Spitze verwendet.

Nano-Indenter

Der E-Modul und die Fließspannung für 3 % Dehnung von gesinterten Proben wurden mit einem Nano-Indenter WP der Firma MTS Systems Corporation sowie einer vom Institut für Materialforschung II des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten Auswertungsroutine [CAO 06] bestimmt.

Rauheit

Die Rauheit gesinterter Proben wurde unter Verwendung eines Microgliders mit einem chromatischen Sensor CWL der Firma FRT ermittelt. Die Messung beruht auf dem Prinzip der chromatischen Abstandsmessung. Weißes Licht wird mit einem Messkopf mit stark wellenlängenabhängiger Brennweite auf die Oberfläche fokussiert. Das Spektrum des an der Oberfläche gestreuten Lichtes zeigt einen Peak, aus dessen Wellenlänge die Höhe auf der Probe bestimmt wird [FRI 06]. Zur Gerätesteuerung wurde die Messsoftware FRT Acquire verwendet. Die ermittelten Daten wurden mit der Software FRT Mark III ausgewertet.

Kerbschlagbiegeprüfung

Kerbschlagbiege-Experimente gesinterter Proben aus Wolfram wurden an einer vom Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe konstruierten Apparatur zur Hochtemperaturwerkstoffprüfung vorgenommen. Die Anlage ist unter dem Titel „Prüfmaschine für Kerbschlagbiegeversuche bei hohen Temperaturen“ zum Patent angemeldet worden (Patentanmeldung 102007008083.4). Die Kerbschlagbiegeprüfung wurde unter Vakuum bei 880°C durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt den Aufbau der Anlage.

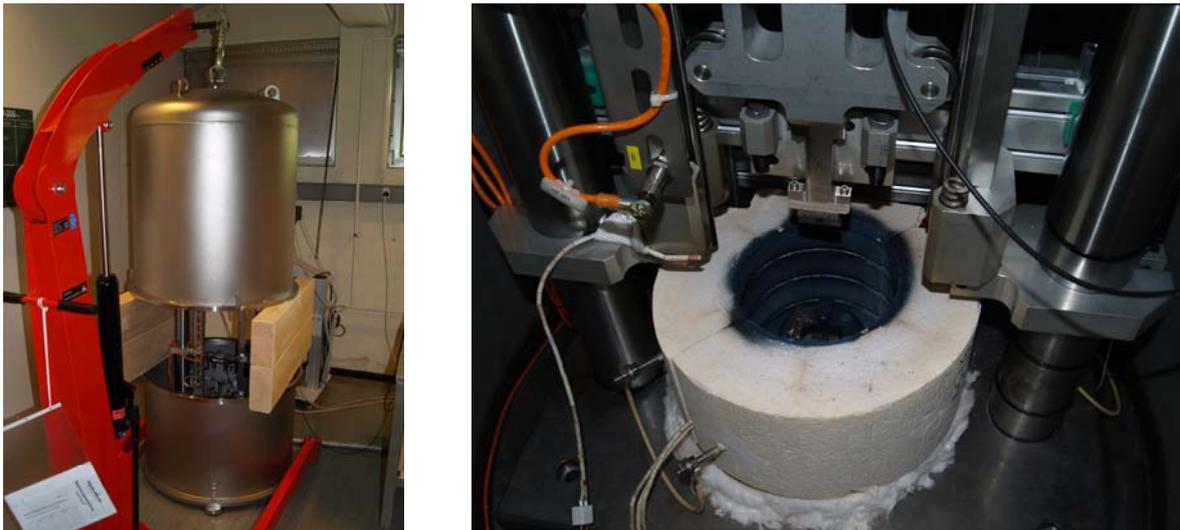


Abbildung 4.12 Zur Kerbschlagbiegeprüfung eingesetzte Apparatur mit Vakuummotte (links) und Detailansicht der Prüfapparatur (rechts) (Quelle: Rieth, Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Karlsruhe).

Zugprüfung

Für Hochtemperaturzugversuche wurden durch Spritzgießen gefertigte Zugproben bei der Firma Plansee Metall GmbH gesintert. Dabei ergab sich jedoch ein erheblicher Sinterverzug (Abbildung 4.13), dessen Ursache nicht bekannt ist. In diesem Zustand sind die Proben nicht prüfbar. Daher wurden verzogene Zugproben in einer Diffusionsschweißanlage am Institut für Materialforschung II des Forschungszentrums Karlsruhe geradegerichtet. Zu diesem Zweck wurden zuerst die Rundköpfe der Proben auf zwei gegenüberliegenden Seiten auf das Maß der Zugprobenenden aberodiert, um eine Auflagefläche zu schaffen. Abbildung 4.13 zeigt eine Probe im Ausgangszustand sowie mit aberodierten Köpfen vor und nach dem Richtversuch.

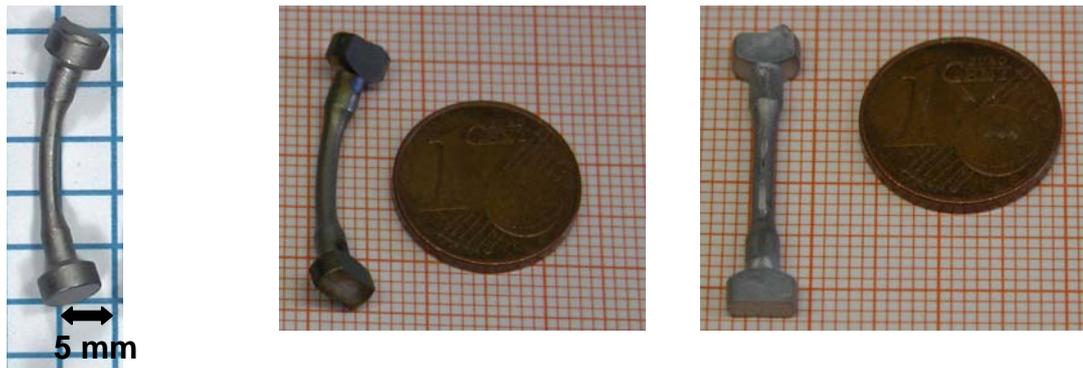


Abbildung 4.13 Gesinterte Zugprobe aus W + 1 Gew.% La_2O_3 im Ausgangszustand (links) und mit erodierten Köpfen vor (Mitte) sowie nach dem Richten (rechts).

Für die Begradigung wurden die Proben auf eine mit Bornitrid-Spray eingesprühte ZrO_2 -Keramik gelegt und in die Diffusionsschweißanlage eingebaut. Hierbei wurde eine zweigeteilte Keramik verwendet, um ein eventuelles Auseinandergleiten der Auflageflächen beim Richten zu ermöglichen. Der Druck wurde von oben über ein Al_2O_3 -Reststück auf die Probe aufgebracht. Zur besseren Formtreue der Prüflänge gerichteter Zugproben wurde jeweils ein 0,6 mm dickes Molybdän-Blech unter und oberhalb der Zugprobe platziert. Abbildung 4.14 verdeutlicht den Aufbau zum Richten der Zugproben.

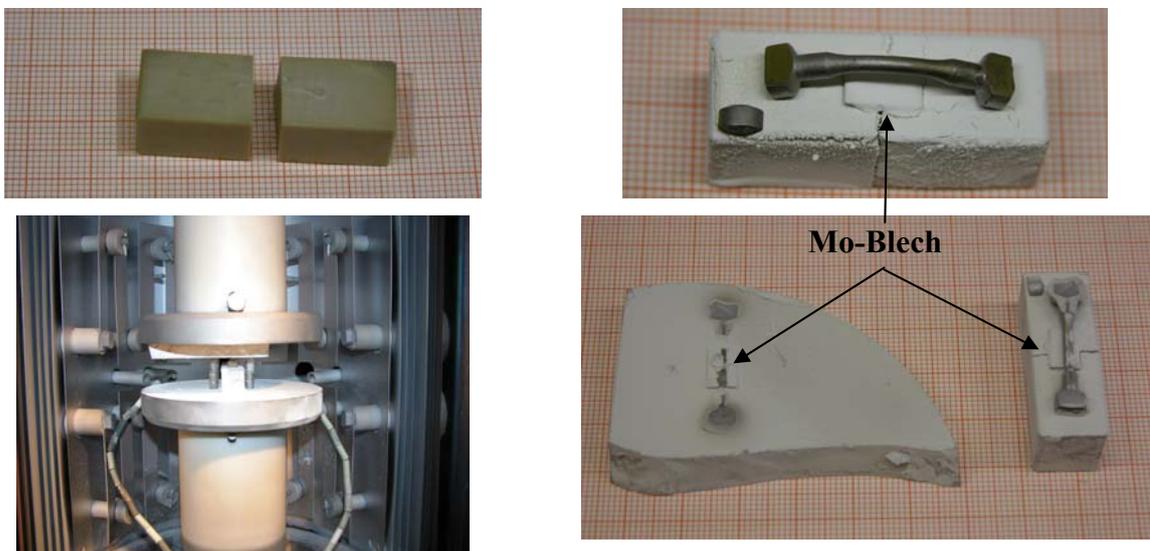


Abbildung 4.14 Versuchsaufbau zum Richten gesinterner Zugproben Die Proben wurden auf eine zweigeteilte ZrO_2 -Keramik (oben links), die mit BN eingesprüht wurde, aufgebracht (oben rechts) und in eine Diffusionsschweißanlage eingebaut (unten links). Die Druckübertragung erfolgte von oben über eine Al_2O_3 -Keramik, die ebenfalls mit BN eingesprüht wurde. Beide Keramiken sowie eine gerichtete Zugprobe sind unten rechts dargestellt.

Nach dem Richtversuch konnten entsprechende Proben in einer geeigneten Hochtemperaturzugprüfanlage des Instituts für Materialforschung II analysiert werden. Allerdings waren die

Köpfe der gerichteten Proben nicht absolut parallel. Dies löste in den Probenhalterungen des Gestänges Linienlasten und eine asymmetrische Lastverteilung aus. Um die daraus resultierende Gefahr eines Bruchs des Gestänges oder der Probenlagerschalen zu verringern, wurden die gerichteten Proben mit einer möglichst geringen Geschwindigkeit von $1 \mu\text{m/s}$ gezogen. Mit diesem Verfahren wurde ermöglicht, dass sich die Probenköpfe in die Lagerschalen einpassten. Trotzdem brach bei der ersten Prüfung die Probe im Bereich des Kopfes, was eine Beeinträchtigung des Ergebnisses dieses einen Experiments bedeutete. Das Problem konnte durch Lösen der Ausrichtkalotte des Gestänges behoben werden.

Die Öfen der Diffusionsschweißanlage und der Zugprüfanlage wurden von der Firma Maytech gefertigt. Die Prüfmaschinen beider Anlagen stammen von der Firma Instron.

Chemische Analytik

Eine chemische Analyse gesinterter Proben aus W und W + 1 Gew.% La_2O_3 wurde am Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe vorgenommen. Zur Ermittlung metallischer Verunreinigungen wurden die Proben zunächst einem sauren Aufschluss unterzogen und anschließend mittels ICP-OES (ICP-OES= Inductively coupled plasma optical emission spectrometry) analysiert. Der O_2 - und N_2 - Gehalt wurde mittels Trägergasheißextraktion gemessen. Der Restkohlenstoffgehalt der Proben wurde durch Verbrennung im O_2 -Strom und anschließende IR-Detektion des gebildeten CO_2 ermittelt.

Metallographie

Metallographische Anschliffe wurden in mehreren Schritten unter Verwendung zunehmend feiner werdender Schleif- und Poliermedien präpariert.

Zur Visualisierung von Korngrenzen im gesinterten Werkstoff ist im Fall von W, W + 1 Gew.% La_2O_3 und WHA ein metallographisches Ätzen notwendig. Für erste Versuche wurde das in der Literatur genannte Rezept [JED 06; PET 94] nach Murakami zugrunde gelegt. Allerdings ergab sich bei Verwendung des Ätzrezeptes aus 10 g Kaliumhydroxid + 100 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ und 10 g Kaliumferricyanid + 100 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ häufig eine Überätzung der Proben. Entsprechend wurden weitere Ätzungen in einem deutlich schwächeren Ätzmedium der Zusammensetzung 13 ml 25 %-ige Ammoniaklösung + 20 ml 30 %-ige Wasserstoffperoxidlösung + 67 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ vorgenommen.

Bilder der Anschliffe wurden entweder an einem lichtoptischen Mikroskop AX70 der Firma Olympus unter Einsatz von Objektiven mit großem Arbeitsabstand oder an einem REM 6100 der Firma Jeol aufgenommen.

Die mittlere Korngröße wurde in einer der ASTM-Norm E112 (ASTM–American Society for Testing and Materials Standards) für metallische Proben entsprechenden Schnittlinienmessung mit einem Kreuz und konzentrischen Kreisen unter Verwendung der Software Analysis 5.0 bestimmt. Abbildung 4.15 zeigt die verwendete Schnittlinienanordnung.

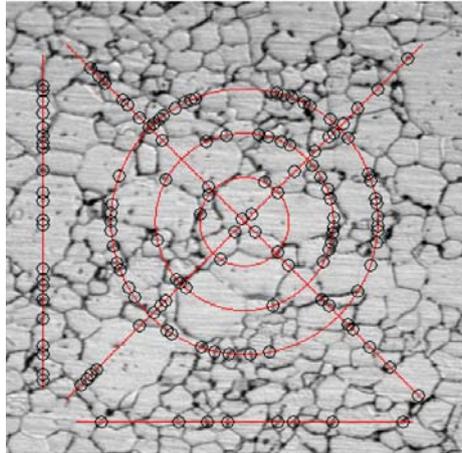


Abbildung 4.15 Verwendetes Schnittlinienmodell zur Bestimmung der Korngröße gesinterter Proben nach ASTM-Norm E112 [SOF].

Weiterhin wurden neben Anschliffen auch Bruchflächen von gesinterten Proben, die mit einer Schlagschere bei Raumtemperatur gebrochen wurden, untersucht, um eine Beurteilung der Porosität ohne den Einfluss des Ätzmediums zu ermöglichen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Prozesskette zum Mikro-Pulverspritzgießen von Wolfram-Bauteilen entwickelt. Zu diesem Zweck wurden zunächst geeignete **Formmassen** zum **Mikro-Pulverspritzgießen** entwickelt. Anschließend wurde die Verarbeitbarkeit der Formmassen durch Mikro-Pulverspritzgießen nachgewiesen. Im Anschluss wurde ein geeignetes Verfahren zur defektfreien **Entbinderung** der Bauteile erarbeitet. Schließlich wurden ausgewählte Bauteile **gesintert** und hinsichtlich ihrer Eigenschaften **charakterisiert**.

5.1 Formmassenentwicklung

Zur Entwicklung von Formmassen für das Mikro-Pulverspritzgießen von Wolfram wurden zunächst die eingesetzten Pulver charakterisiert. Hierbei standen die Morphologie, die Partikelgrößenverteilung und die spezifische Oberfläche im Vordergrund, weil sie für die erreichbaren Pulverfüllgrade sowie für die rheologischen Eigenschaften und damit für die Verarbeitbarkeit der Formmassen im Spritzgießprozess entscheidende Bedeutung haben. In einem Folgeschritt wurde untersucht, ob sich die teilweise stark agglomerierten Pulver durch Mahl- und Dispergiervorgänge so aufbereiten lassen, dass die rheologischen Eigenschaften der Formmassen sowie die Eigenschaften (Dichte und Rauheit) der gesinterten Teile verbessert werden können. Hierbei wurden zunächst Pulver einer Partikelgröße $\leq 1\mu\text{m}$ eingesetzt, um der Anforderung des Mikrospritzgießens gerecht zu werden, möglichst feinskalige Pulver zu verwenden. Entsprechende Experimente zeigten nur eine eingeschränkte Tauglichkeit für eine Compoundierung von hochgefüllten Formmassen für das Pulverspritzgießen. Deshalb wurde eine Variation der Pulverpartikelgröße zwischen $1,0\ \mu\text{m}$ FSSS und $2,6\ \mu\text{m}$ FSSS vorgenommen, um die optimalerweise zu verwendende Pulverpartikelgröße zu definieren.

Da neben den Pulvern auch die organischen Bestandteile der Feedstocks erheblichen Einfluss auf deren Viskosität und Verarbeitbarkeit haben, wurden Formmassen mit unterschiedlichen Binderkomponenten hergestellt und charakterisiert. Ein weiteres Ziel der Feedstock-Entwicklung war die Einstellung maximaler Pulverfüllgrade zur Steigerung der Gründichte von spritzgegossenen W-Bauteilen, da eine möglichst hohe Packungsdichte des Pulvers im Grünling eine Verringerung der Sinterschwindung zur Folge hat.

Aus praktischen Erwägungen ist es vorteilhaft, die Verwendbarkeit der Formmassen für den Spritzgießprozess bereits bei der Herstellung der Formmassen im Compoundierungsprozess zu beurteilen. Hierfür wurde in der vorliegenden Arbeit ein Drehmoment-Rheometer einge-

setzt, das die kontinuierliche Verfolgung des Drehmoments als Funktion der Knetdauer erlaubt. Neben der Verwendung von in der Literatur beschriebenen Typen von Knetkurven zur Beurteilung der Spritzgießfähigkeit (Abbildung 3.10) werden eigene Beurteilungskriterien vorgeschlagen, die auf der Ermittlung des Drehmomentverlaufs, des Enddrehmoments und der insgesamt eingebrachten Knetenergie beruhen. Daneben wurden die rheologischen Eigenschaften der Formmassen charakterisiert, um Aussagen zum Rheologietyp (angestrebt wird ein ausgeprägt strukturviskoses Verhalten) und zur Abhängigkeit der Viskosität vom Pulverfüllgrad, der Partikelgröße und der spezifischen Partikeloberfläche zu erhalten. Die Ergebnisse wurden mit Modellen von Zhang & Evans [ZHA 89], Quemada [QUE 77] und Krieger & Dougherty [KRI 59] modelliert. und mit einem eigenen Modell zur Berechnung des kritischen Füllgrads verglichen sowie bezüglich der Relevanz der Modelle diskutiert.

5.1.1 Bestimmung des thermischen Verarbeitungsbereichs von Formmassen

Um den thermischen Verarbeitungsbereich der Formmassenbestandteile zu ermitteln, wurden im Vorfeld der Formmassenentwicklung DTA-Analysen der Komponenten durchgeführt (Tabelle 5.1) (Abbildung 5.1). Dieser wird nach unten durch die Schmelztemperaturen der Binderkomponenten begrenzt. Eine maximale Verarbeitungstemperatur ergibt sich aufgrund der thermischen Degradation des polymeren Binders sowie des Oxidationsverhaltens von Wolfram bei erhöhten Temperaturen.

Tabelle 5.1 Schmelz- und Zersetzungstemperatur der verwendeten Binderkomponenten.

Material	Schmelztemperatur [°C]	Zersetzungstemperatur [°C]
PE1800H	126	214
Sasolwax 6403	89	217
Stearinsäure	93	202
Licomont EK 583	122	196
Licomont EK 583 G	120	185

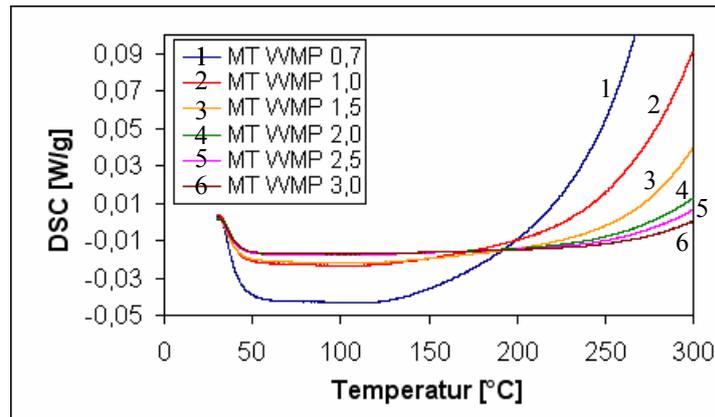


Abbildung 5.1 Partikelgrößenabhängiges Oxidationsverhalten von Wolfram-Pulvern mit einer Partikelgröße zwischen 0,7 µm FSSS (MT WMP 0,7) und 2,6 µm FSSS (MT WMP 3,0), ermittelt an Luft.

Wolfram-Pulver weist mit abnehmender Partikelgröße eine auf die erhöhte Oberfläche des Pulvers zurückzuführende Zunahme der Oxidationsrate auf. Während Wolfram-Pulver mit einer Partikelgröße $\geq 1,9$ µm FSSS erst bei Temperaturen $> 200^\circ\text{C}$ eine deutliche Oxidation zeigt, ist für Pulver $< 1,9$ µm FSSS eine zunehmende Oxidation bereits bei ca. 130°C zu registrieren. Entsprechend muss besonders im Hinblick auf eine Formmassenentwicklung unter Verwendung von Pulvern mit Partikelgrößen $< 1,9$ µm FSSS eine möglichst geringe Verarbeitungstemperatur gewählt werden. Um eine Oxidation von Wolfram so weit wie möglich zu vermeiden, aber in jedem Fall ein Aufschmelzen der Binderkomponenten gewährleisten zu können, wurden Knetexperimente bei 125°C durchgeführt.

5.1.2 Formmassenentwicklung unter Verwendung von Pulvern $\leq 1\mu\text{m}$ FSSS

Nach Hartwig et al. müssen zur Abformung struktureller Details geringer Größe möglichst feinskalige Pulver verwendet werden [HAR 98]. Entsprechend wurden im Hinblick auf eine Fertigung mikrostrukturierter Bauteile und die partikelgrößenabhängige Sinteraktivität von Wolfram (Abbildung 3.15) zunächst diverse Pulver mit einer Fischer-Partikelgröße ≤ 1 µm FSSS untersucht. Die d -Werte der Partikelgrößenverteilungen und die BET-Oberflächen der verwendeten Pulver sind in Tabelle 5.2 angegeben. Die Partikelgrößen der einzelnen Pulver nach Fischer sind den Herstellerangaben in Anhang A zu entnehmen.

Tabelle 5.2 Partikelgrößenverteilung und BET-Oberfläche von Wolfram-Pulvern unterschiedlicher Hersteller mit einer Partikelgröße $\leq 1 \mu\text{m}$ FSSS.

Pulverhersteller	d20 [μm]	d50 [μm]	d90 [μm]	d _{max.} [μm]	BET [m^2/g]
H.C.Starck	0,26	0,93	3,59	37,00	1,47
Xiam Golden	0,79	1,35	3,59	13,08	1,43
Metal-Tech	0,80	1,48	5,11	37,00	1,60
ZCC	0,73	1,36	6,24	37,00	1,53
William Rowland	1,11	1,63	3,77	9,25	1,36
CZT	1,16	2,09	5,98	37,00	7,65
ZCC-Diamond	0,34	1,065	3,94	37,00	2,30

Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die Morphologie der Wolfram-Pulver MT WMP 0,7; ZCC-Diamond und Xiam Golden mit einer Partikelgröße $\leq 1,0 \mu\text{m}$ FSSS.

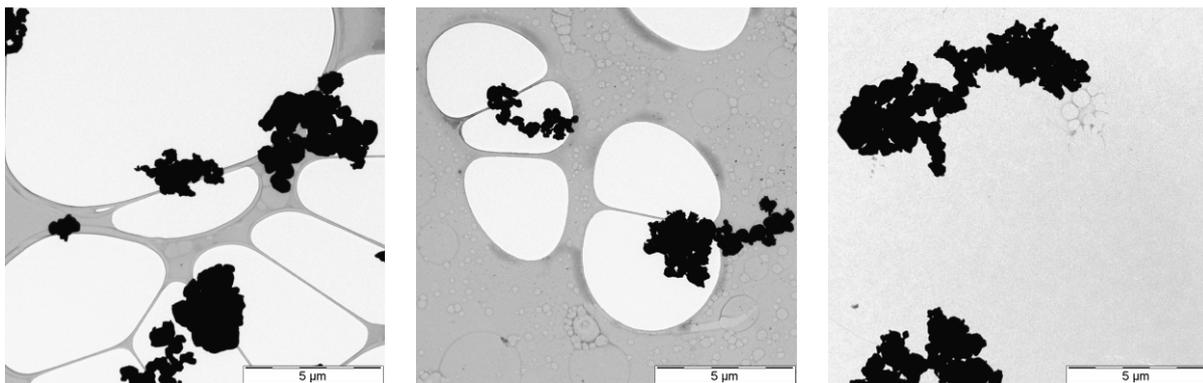


Abbildung 5.2 TEM-Bilder der Pulver MT WMP 0,7 (links), ZCC-Diamond (Mitte) und Xiam Golden (rechts) auf geeigneten TEM-Netzchen der Firma Plano. Die weißen Gebilde sind auf gerissene TEM-Netzchen zurückzuführen.

Wie in Abbildung 5.2 ersichtlich ist, sind die analysierten Pulver stark agglomeriert. Weiterhin ist im TEM-Bild erkennbar, dass die reale Partikelgröße der Pulver ca. $0,3 \mu\text{m}$ beträgt. Lassner & Schubert klassifizieren solche Agglomerate als schwammartig [LAS 99-5]. Knetexperimente unter Verwendung des Binders L/ P = 1/ 0 zeigen, dass derartige Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% nicht oder nur unter Einsatz hoher Scherenergie und langer Knetdauer verarbeitbar sind (Abbildung 5.3).

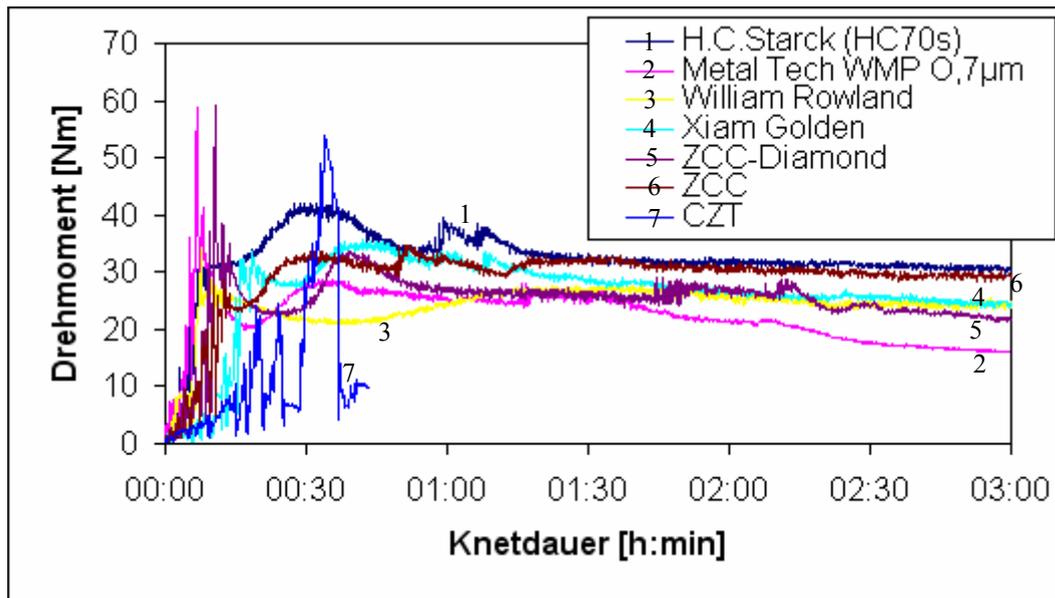


Abbildung 5.3 Vergleich des Drehmomentverlaufs von Formmassen, bestehend aus jeweils 50 Vol.% Wolfram-Pulver mit einer Partikelgröße $\leq 1 \mu\text{m}$ FSSS und 50 Vol.% des Binders L/ P = 1/ 0.

Alle Formmassen weisen ein Knetverhalten mit einem sehr unruhigen Drehmomentverlauf und teilweise sprunghaften Anstiegen des Drehmoments auf. Nach German [GER 97-3] entspricht ein derartiges Knetverhalten einer Überschreitung des kritischen Füllgrads (Abbildung 3.9). Bei Verwendung des Pulvers der Firma Chongyi Zhangyuan Tungsten (CZT) kommt es aufgrund von hohen Scherkräften nach 37 Minuten sogar zu einer vollständigen Pyrolyse des Binders, was ein spontanes Absinken des Drehmoments zur Folge hat.

Weitere Knetexperimente wurden unter Verwendung des Pulvers MT WMP 0,7 durchgeführt. Dieses Pulver ist am ehesten geeignet, weil die Formmasse mit einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% nach zwei Stunden und zehn Minuten eine deutliche Beruhigung des Drehmomentverlaufs sowie eine Drehmomentabnahme von 8 Nm innerhalb der verbleibenden Knetdauer von 50 Minuten zeigt.

Zur Reduzierung der notwendigen Knetenergie, der Knetdauer und der hiermit einhergehenden thermo-mechanischen Schädigung des Binders wurde der Füllgrad unter Verwendung des Pulvers MT WMP 0,7 und des Bindersystems L/ P= 1/ 0 variiert (Abbildung 5.4).

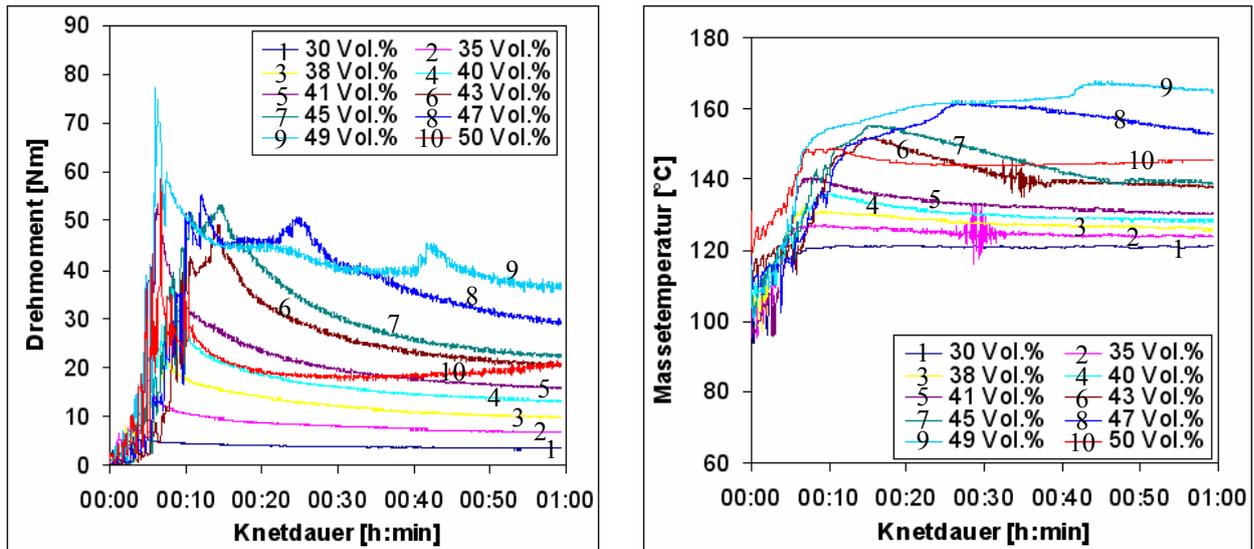


Abbildung 5.4 Drehmoment- (links) und Temperatur- (rechts) Verlauf einer Füllgradstudie des Pulvers MT WMP 0,7 in dem Binder L/ P = 1/ 0.

Im Rahmen der Pulverfüllgradstudie konnte demonstriert werden, dass mit dem Pulver MT WMP 0,7 Füllgrade bis 41 Vol.% ohne weiteres innerhalb einer Stunde compoundierbar sind. Die Knetkurven zeigen ein dem von Takahashi et al. [TAK 88] für Standardformmassen beschriebenen Typ II (siehe Abbildung 3.10) entsprechendes Verhalten. Höhere Füllgrade führen zu einem zunehmend unruhigen Knetverhalten sowie zu einer Zunahme des Enddrehmoments. Dieses Verhalten spricht nach German [GER 97-3] für eine Annäherung an den kritischen Füllgrad der Formmasse. Ab 43 Vol.% ist, entsprechend dem von Takahashi et al. [TAK 88] für Formmassen mit einem Füllgrad nahe bzw. über dem kritischen Füllgrad beschriebenen Typ IV, zu Beginn der Compoundierung eine Abnahme des Drehmoments zu beobachten. Erst nach Einstellung einer homogenen Ausgangsverteilung der Suspension vollzieht sich eine ausreichende Benetzung der Pulverpartikeloberfläche mit Binder und der eigentliche Compoundierungsprozess setzt, einhergehend mit einer sprunghaften Zunahme des Drehmoments, ein. Bei einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% reicht eine Stunde nicht aus, um den Zustand niedriger Scherung zu überwinden (Abbildung 5.4). Nach Einsetzen des eigentlichen Compoundierungsprozesses ergibt sich mit einer zunehmend homogenen Oberflächenbenetzung des Pulvers mit Binder eine sukzessive Abnahme des Drehmoments.

Wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, nimmt zu Beginn der Compoundierung entsprechend dem Drehmoment ebenfalls die Temperatur der Formmasse zu. Bei einem Pulverfüllgrad ≥ 41 Vol.% steigt die Temperatur mit dem Einfüllen von Pulver und Binder in die Knetkammer zunächst schnell auf ein Ausgangsniveau an. Aufgrund der mangelnden Benetzung des Pulvers zu Beginn der Compoundierung erhöht sich die Temperatur anschließend bis zur Überwindung des Zustands niedriger Scherung zuerst nur langsam. Nach Erreichen einer ge-

eigneten Ausgangsverteilung von Pulver und Binder in der Knetkammer steigt die Temperatur jedoch erheblich an und sinkt anschließend im Verlauf der voranschreitenden Homogenisierung sukzessive auf ein stabiles Niveau ab. Hierbei besteht eine Füllgradabhängigkeit der notwendigen Zeit zur Einstellung eines stabilen Temperaturniveaus sowie von Maximal- und Endtemperatur des Experiments. Dem Verhalten des Drehmoments entsprechend ergibt sich ab einem Pulverfüllgrad von 43 Vol.% ein deutlicher Anstieg der Formmassenendtemperaturen. Ab einem Füllgrad ≥ 47 Vol.% ist die Einstellung eines stabilen Gleichgewichtszustandes innerhalb einer Stunde nicht mehr gewährleistet.

Die durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass neben der eingebrachten Knetenergie und dem Drehmomentverlauf auch die resultierende Massetemperatur und deren zeitlicher Verlauf wichtige Parameter zur Ermittlung des kritischen Füllgrads und der Homogenität der Formmasse darstellen.

Da bei Verwendung des Binders L/P = 1/0 bereits bei einem Pulverfüllgrad von 43 Vol.% ein unruhiges Knetverhalten vorliegt, wurde untersucht, ob sich bei Verwendung des Binders PPS (Tabelle 4.3) eine Verbesserung der Compoundierbarkeit ergibt.

Ein Vergleich des Drehmomentverlaufs von PPS- und L/P = 1/0-basierten Formmassen zeigt bei gleichem Füllgrad des Pulvers MT WMP 0,7 ein deutlich abweichendes Knetverhalten (Abbildung 5.5).

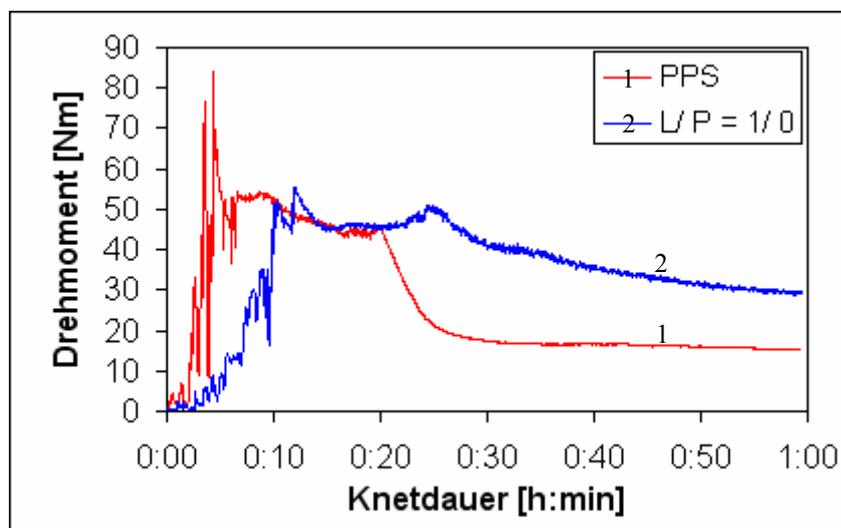


Abbildung 5.5 Vergleich des Drehmomentverlaufs von zwei Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 47 Vol.% unter Verwendung des Pulvers MT WMP 0,7 und der Binder L/P = 1/0 und PPS.

Entgegen dem bereits diskutierten Knetverhalten L/P = 1/0-basierter Formmassen unterscheidet sich der Drehmomentverlauf bei Verwendung des Binders PPS signifikant. Nach Beendigung des Einfüllvorgangs zeigt sich bei einem Pulverfüllgrad von 47 Vol.% zunächst

ein, wie von German [GER 97-3] und Rath et al. [RAT 01-2] für überkritische Füllgrade diskutierter, unruhiger Drehmomentverlauf. Nach 60 Minuten Knetdauer stellen sich ein Enddrehmoment von 15 Nm und eine deutliche Beruhigung des Drehmoments ein.

Bei Verwendung des Binders L/P = 1/0 ist hingegen ein höheres Enddrehmoment von 29 Nm zu beobachten. Dieses Verhalten ist auf das abweichende Benetzungsverhalten der Binder L/P = 1/0 und PPS zurückzuführen. Während im Fall von L/P = 1/0-basierten Formmassen mit Pulverfüllgraden ≥ 43 Vol.% zunächst eine homogene Ausgangsverteilung des Binders eingestellt werden muss, setzt bei Verwendung des Binders PPS nach Beendigung des Einfüllens eine direkte Binderbenetzung des Pulvers ein. Eine Füllgradstudie des Pulvers MT WMP 0,7 in dem Bindersystem PPS ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

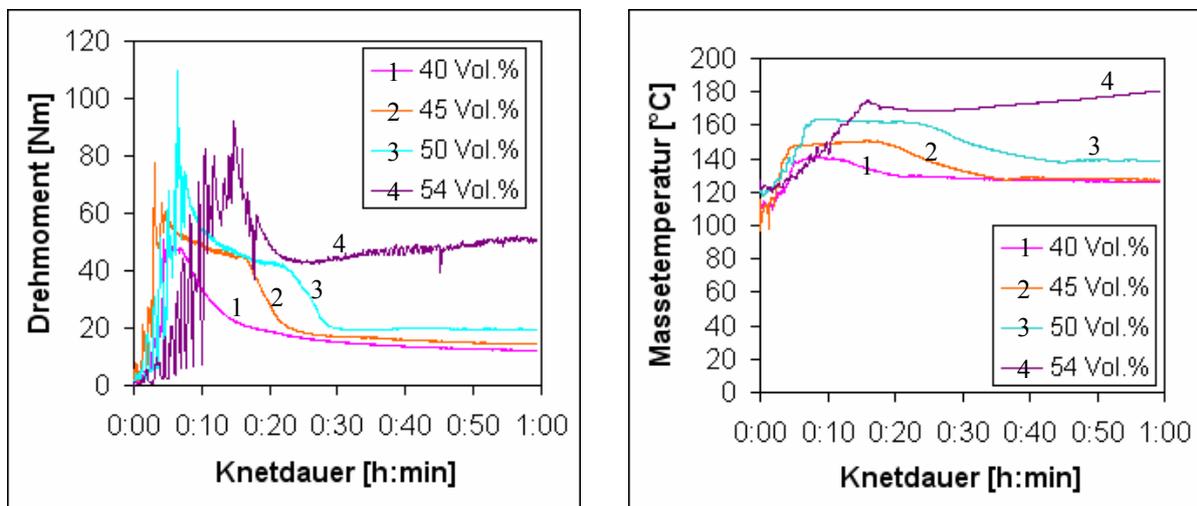


Abbildung 5.6 Drehmoment- (links) und Temperatur- (rechts) Verlauf einer Füllgradstudie unter Verwendung des Pulvers MT WMP 0,7 und des Binders PPS.

Bei einem Füllgrad von 40 Vol.% ist ein wie bei Verwendung des Binders L/P = 1/0 auftretendes Typ II-Knetverhalten nach Takahashi et al. [TAK 88] zu beobachten. Eine Compoundierung von Formmassen mit höheren Füllgraden zwischen 42 Vol.% und 50 Vol.% führt zu einem mit zunehmendem Füllgrad signifikant ansteigenden Knetenergiebedarf für eine Compoundierung der jeweiligen Formmasse. Bei einem Pulverfüllgrad von 54 Vol.% ist innerhalb einer Stunde keine Einstellung eines stabilen Enddrehmoments mehr erreichbar.

Eine Betrachtung der Massetemperatur lässt zu Beginn der Compoundierung ein Hochtemperaturplateau erkennen. Einhergehend mit einer Drehmomentabsenkung nimmt auch die Massetemperatur infolge der reduzierten Scherung des Materials sukzessive ab. Hierbei sind Maximal- und Endtemperatur des Experiments abhängig vom Pulverfüllgrad der Formmasse. Ab einem Pulverfüllgrad ≥ 47 Vol.% sind wegen der erhöhten Einbringung von Knetenergie erheblich höhere Endtemperaturen zu beobachten. Dieses Verhalten stellt einen Hinweis auf

eine Annäherung an den kritischen Füllgrad dar. Bei einem Füllgrad von 54 Vol.% ist eine Einstellung eines thermischen Gleichgewichtszustands nicht mehr gewährleistet.

Ein Vergleich des Enddrehmoments und der eingebrachten Knetenergie in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad ist in Abbildung 5.7 für die beiden Bindersysteme L/ P = 1/ 0 und PPS dargestellt.

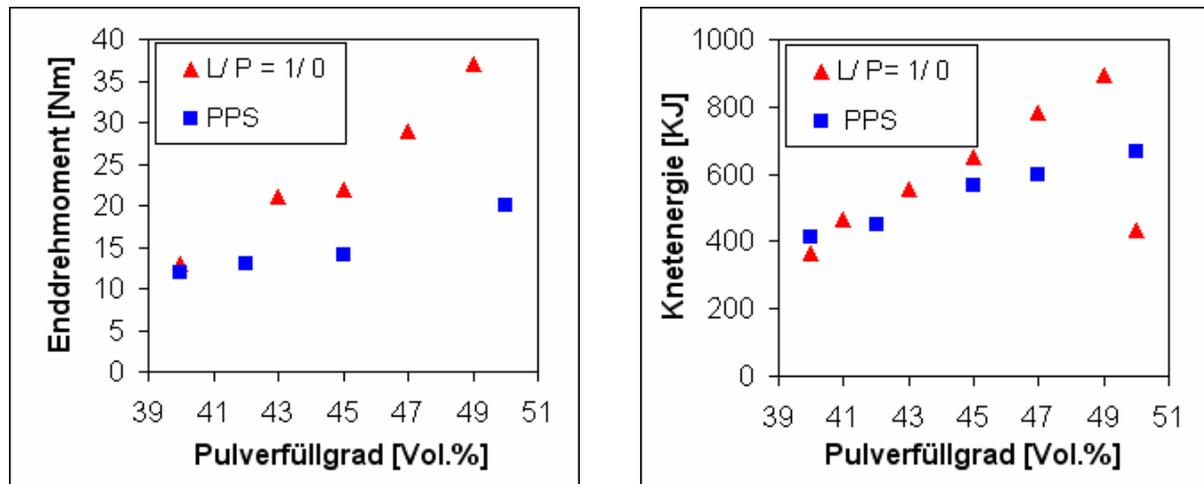


Abbildung 5.7 Enddrehmoment (links) und Knetenergie (rechts) von je einer Füllgradstufe mit den Bindern L/ P = 1/ 0 und PPS. In beiden Fällen wurde das Pulver MT WMP 0,7 eingesetzt.

Bei Verwendung des Bindersystems PPS ist für niedrig gefüllte Formmassen (z.B. 40 Vol.%) aufgrund der durch den PE-Anteil erhöhten Viskosität dieses Binders ein leicht höherer Energieeintrag zur Homogenisierung notwendig, als es für Formmassen mit dem Binder L/ P = 1/ 0 der Fall ist. Werden jedoch Pulverfüllgrade nahe dem kritischen Pulverfüllgrad verwendet, so ist für den Binder PPS gegenüber dem Binder L/ P = 1/ 0 eine deutliche Reduzierung der Knetenergie zu beobachten, da der höher viskose Binder PPS vermutlich die Agglomerate teilweise nur oberflächlich benetzt und nicht die Hohlräume des Agglomerats füllt. Somit steht mehr freier Binder zur Benetzung der Pulveroberfläche zur Verfügung, was die einzubringende Knetenergie herabsetzt. Bei einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% und dem Binder L/ P = 1/ 0 ist eine geeignete Aufbereitung der Formmasse innerhalb einer Stunde nicht mehr gegeben (siehe Abbildung 5.4). Dies wird bei Betrachtung der eingebrachten Knetenergie deutlich. Aufgrund der durch mangelnde Benetzung der Pulver-Oberfläche hervorgerufenen Reduzierung des Scherwiderstands der Formmasse beim Kneten wurde die innerhalb einer Stunde eingebrachte Knetenergie durch eine Erhöhung des Pulverfüllgrads von 49 Vol.% auf 50 Vol.% deutlich reduziert.

Demnach ist der Binder PPS bei Verwendung des Pulvers MT WMP 0,7 zur Verarbeitung hochgefüllter Formmassen besser geeignet als der Binder L/ P = 1/ 0.

Um die Pulverpartikeleigenschaften des Pulvers MT WMP 0,7 für eine Verarbeitung durch das Mikro-Pulverspritzgießen zu optimieren, wurde dieses entsprechend aufbereitet. Ziel der Aufbereitung ist eine Deagglomeration der Partikel. Zu diesem Zweck wurden diverse Mahlmethode evaluiert. Verwendet wurden eine mit Wolframstäben versehene Kunststoffflasche in einem Hohlradmischer (im Folgenden als Roll-Mühle bezeichnet), eine Kryomühle, eine Rotormühle, eine Attritormühle und eine Gegenstrahlmühle. Die resultierenden Partikelgrößenverteilungen nach der Aufbereitung sowie die Partikelgrößenverteilung des Pulvers im Ausgangszustand sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

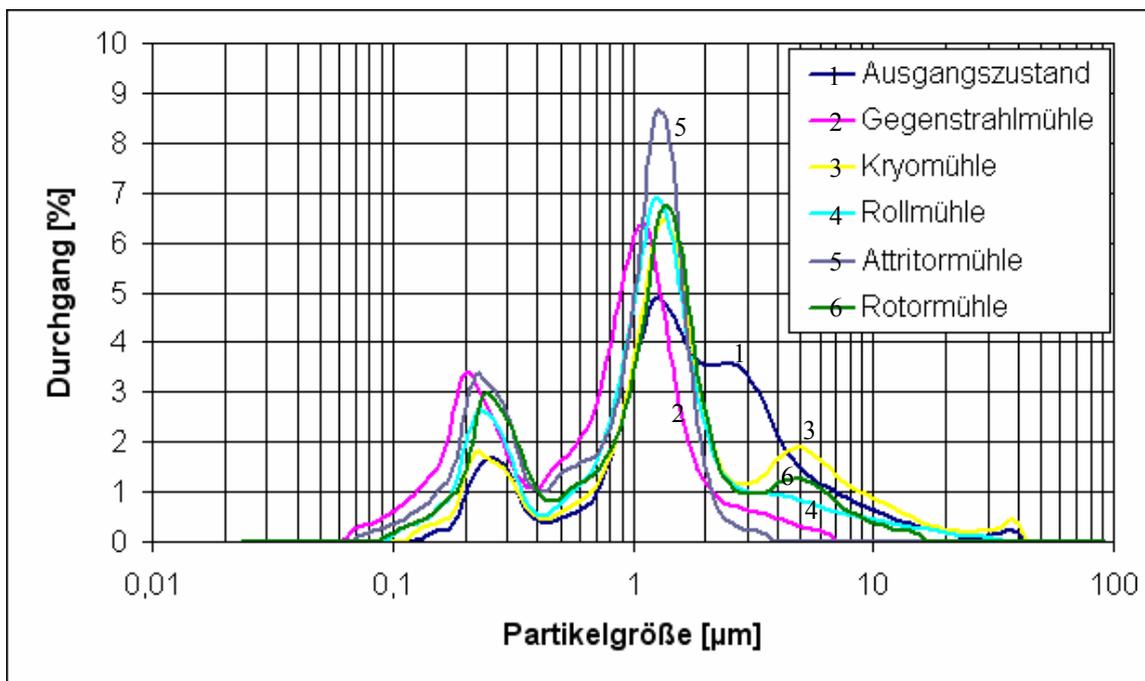


Abbildung 5.8 Durch Laserbeugung ermittelte Partikelgrößenverteilung unterschiedlich aufbereiteter Wolfram-Pulver vom Typ MT WMP 0,7.

Die d-Werte der Partikelgrößenverteilungen, die BET-Oberflächen und die mit Formel 3-1 berechneten Agglomerationsgrade AN der Pulver sind in Tabelle 5.3 in Abhängigkeit von der Aufbereitungsmethode angegeben.

Tabelle 5.3 Partikelgrößenverteilung, BET-Oberfläche und resultierender Agglomerationsgrad des Pulvers MT WMP 0,7 vor und nach einer Deagglomeration unter Verwendung verschiedener Mahlmethoden.

Aufbereitung	d20 [μm]	d50 [μm]	d90 [μm]	dmax. [μm]	BET [m^2/g]	AN
Ausgangszustand	0,8	1,5	5,1	37,0	1,6	460
Gegenstrahlmühle	0,2	0,8	1,7	6,5	1,6	70
Kryo-Mühle	0,7	1,2	6,6	37,0	1,4	158
Hohlradmischer	0,3	1,1	3,7	31,1	1,4	122
Attritormühle	0,2	0,9	1,4	3,3	1,6	99
Rotormühle	0,3	1,0	3,5	13,1	1,6	136

Alle angewendeten Deagglomerationsmethoden führen zu einer Reduzierung der Pulverpartikelverteilung und der Agglomerationszahl ohne nennenswerte Veränderung der BET-Oberfläche. Dieses Verhalten weist auf eine reine Deagglomeration der Pulver hin. Mahlen im eigentlichen Sinne, einhergehend mit intergranularen Brüchen, hätte eine Erhöhung der BET-Oberfläche zur Folge und findet somit nicht bzw. nur untergeordnet statt.

Im Vergleich lässt sich mittels Attritormühle und Gegenstrahlmühle die deutlichste Reduktion der Partikelgrößenverteilung und der Agglomerationszahl erzielen. Im Fall der Attritormühle wird eine weitgehende Auflösung der groben Agglomerat-Strukturen zugunsten einer Anreicherung von Agglomeraten im Bereich von einem Mikrometer erreicht. Die maximale Partikelgröße der Pulverpartikelverteilung beträgt 3,3 μm . Eine Erhöhung des Feinanteils mit einer Pulverpartikelgröße von 0,2 μm findet ebenfalls statt, ist aber weniger stark ausgeprägt. Bei Verwendung einer Gegenstrahlmühle beträgt die maximale Partikelgröße der Pulverpartikelverteilung 6,5 μm , was gegenüber einer Aufbereitung mit einer Attritormühle zu einem verringerten Pulver-Anteil im Bereich von 1 μm führt. Eine Anreicherung im Bereich der Feinpartikel mit einer Partikelgröße von ca. 0,2 μm ist vergleichbar mit einer Aufbereitung mittels Attritormühle.

Um den Einfluss des Deagglomerationsgrades auf das Knetverhalten des Pulvers zu untersuchen, wurden entsprechende Knetexperimente vorgenommen. Hierbei wurde das Knetverhalten des Pulvers MT WMP 0,7 im Lieferzustand sowie nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle und einer Attritormühle verglichen (Abbildung 5.9). Für die Experimente wurde der Binder PPS sowie ein Pulverfüllgrad von 45 Vol.% verwendet.

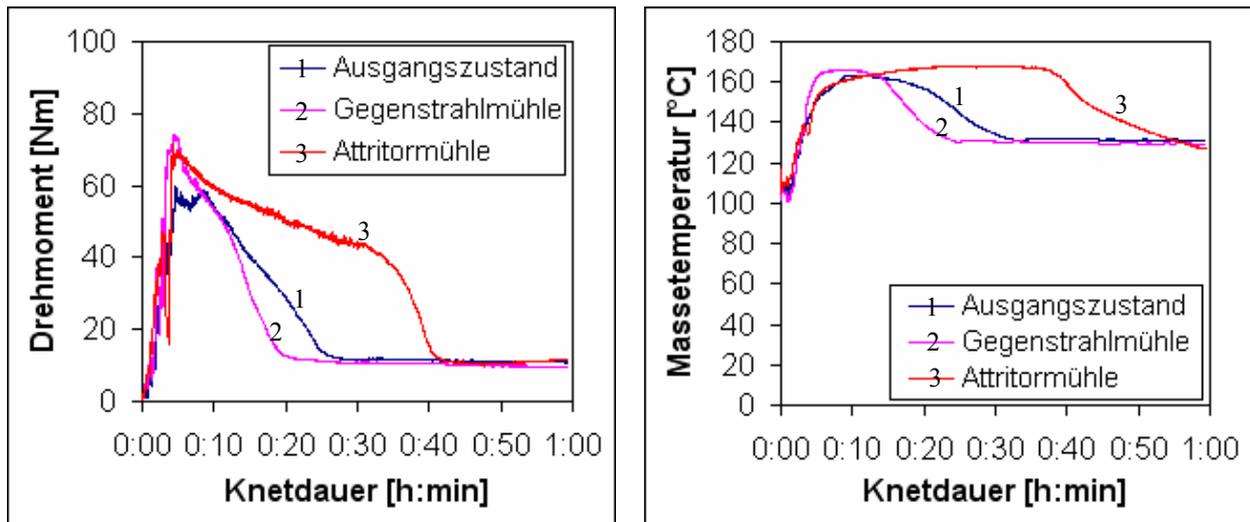


Abbildung 5.9 Drehmoment (links)- und Temperatur (rechts)-Verlauf bei Verwendung des Binders PPS und des Pulvers MT WMP 0,7 bei einem Pulverfüllgrad von 45 Vol.%. Eingesetzt wurde das Pulver im Ausgangszustand sowie nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle und einer Attritormühle.

Das Knetexperiment zeigt, dass eine Aufbereitung des Pulvers mittels Attritormühle einen negativen Einfluss auf die Compoundierbarkeit der Formmasse hat. Wie bereits diskutiert, wird durch die Deagglomeration der Anteil an großen Agglomeratklustern zugunsten kleinerer Agglomerate mit einer Größe von ca. $1 \mu\text{m}$ verringert. Ein Aufbrechen der Agglomerate zu den Primärpartikeln findet nur untergeordnet statt. Entsprechend wird im Zuge der Aufbereitung die Agglomeratoberfläche bei gleicher BET-Oberfläche vergrößert. Dies führt bei der Formmassenherstellung in einem Drehmoment-Rheometer zu einer Erhöhung der notwendigen Knetenergie von 503,6 kJ bei einer Verwendung des Pulvers im Lieferzustand auf 782,6 kJ nach einer Deagglomeration des Pulvers in einer Attritormühle.

Eine Aufbereitung mittels Gegenstrahlmühle hat hingegen eine weniger ausgeprägte Anreicherung von Agglomeraten mit einer Größe von einem Mikrometer zur Folge, weist aber einen vergleichbaren Anteil an Feinpartikeln mit einer Pulverpartikelgröße von $0,2 \mu\text{m}$ auf. Somit resultiert die Pulveraufbereitung in einer Reduzierung der notwendigen Knetenergie auf 462,9 kJ. Der Temperaturverlauf bildet bei Verwendung des Pulvers im Ausgangszustand nach 35 Minuten ein stabiles Niveau aus. Bei einer Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle verringert sich die Knetdauer auf 25 Minuten, wohingegen bei einer Pulver-Aufbereitung mittels Attritormühle kein stabiles Temperaturniveau erreicht werden konnte. Entsprechend verbessert eine Aufbereitung mittels Gegenstrahlmühle die Verarbeitbarkeit der Formmasse, während eine Deagglomeration in einer Attritormühle die Masseaufbereitung zusätzlich erschwert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei Verwendung von Wolfram-Pulvern mit einer Partikelgröße $\leq 1 \mu\text{m}$ für eine Formmassenaufbereitung in einem Drehmoment-Rheometer ein hoher Energieeintrag notwendig ist. Unter den getesteten Pulvern weist das Pulver MT WMP 0,7 die besten Compoundierungseigenschaften auf. Im Rahmen einer Füllgradstudie der Pulver-Binder-Kombination MT WMP 0,7-L/P = 1/0 wurde bis zu einem Füllgrad von 41 Vol.% eine gute Verarbeitbarkeit mit einem von Takahashi et al. [TAK 88] beschriebenen Typ II-Drehmoment-Zeit-Verlauf beobachtet (siehe Abbildung 3.10). Durch die Verwendung des Binders PPS konnte das füllgradabhängige Enddrehmoment sowie die einzubringende Knetenergie deutlich reduziert werden. Zur Optimierung der Pulverpartikeleigenschaften wurde das Pulver MT WMP 0,7 mit diversen Mahlmethoden deagglomert. Zur Bewertung der Aufbereitungsergebnisse wurden sowohl die resultierende Agglomeration als auch das Knetverhalten entsprechender Formmassen verglichen. Die besten Ergebnisse wurden hierbei mit einer Gegenstrahlmühle erzielt.

5.1.3 Formmassenentwicklung unter Verwendung von Pulvern $\geq 1 \mu\text{m}$ FSSS

Bei Verwendung von Wolfram-Pulvern mit einer Partikelgröße $\leq 1,0 \mu\text{m}$ FSSS konnte in verarbeitbaren Formmassen maximal nur ein Pulverfüllgrad $< 50 \text{ Vol.}\%$ erzielt werden. Im Hinblick auf eine Fertigung von Bauteilen im Spritzguss sollte ein höherer Pulverfüllgrad von mindestens $50 \text{ Vol.}\%$ angestrebt werden, um das Schrumpfmaß einzuschränken und somit eine ausreichende Bauteiltoleranz gewährleisten zu können. Dies ist nur durch Einsatz eines Pulvers mit einer größeren Partikelgröße zu bewerkstelligen. Allerdings darf die Pulverpartikelgröße nicht zu grob gewählt werden, um besonders im Hinblick auf eine Abformung mikrostrukturierter Bauteile eine geeignete Detailtreue des Bauteils sowie eine hohe Sinteraktivität und eine gute Oberflächenqualität des gesinterten Bauteils gewährleisten zu können. Deshalb wird im Folgenden eine Bestimmung der für das Mikro-Pulverspritzgießen von hoch gefüllten Wolfram-Formmassen optimalerweise zu verwendenden Pulverpartikelgröße durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Wolfram-Pulver MT WMP 1,0 ($1,0 \mu\text{m}$ FSSS); MT WMP 1,5 ($1,3 \mu\text{m}$ FSSS); MT WMP 2,0 ($1,9 \mu\text{m}$ FSSS); MT WMP 2,5 ($2,1 \mu\text{m}$ FSSS) und MT WMP 3,0 ($2,6 \mu\text{m}$ FSSS) eingesetzt.

5.1.3.1 Entwicklung eines Modells zur Berechnung des kritischen Füllgrads von Formmassen in Abhängigkeit von der Pulverpartikelgröße

Aus praktischen Beweggründen ist es vorteilhaft, vor der Compoundierung eine theoretische Beurteilung des kritischen Pulver-zu-Binder-Verhältnisses einer Formmasse vorzunehmen, um den verarbeitbaren Füllgradbereich eines Pulvers bereits im Vorfeld der Untersuchungen sinnvoll eingrenzen zu können. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine theoretische Betrachtung des kritischen Füllgrads von Pulvern mit ideal sphärischen und nicht agglomerierten Partikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße vorgenommen. Der kritische Pulverfüllgrad ist stark abhängig von der Mindestbinderschichtdicke, welcher nach German [GER 90-5] zwischen 1 nm und 1000 nm betragen kann. Rath et al. [RAT 01-2] haben für einen Wachs/ Polyolefin-Binder eine Binderschichtdicke von 14 nm ermittelt. Abbildung 5.10 zeigt den nach Formel 5-1 berechneten theoretischen kritischen Füllgrad von sphärischen Pulvern in Abhängigkeit von der Binderschichtdicke sowie den kritischen Füllgrad in Abhängigkeit von der Partikelgröße bei einer angenommenen Binderschichtdicke von 14 nm. Für die Berechnung wurde eine maximale Packungsdichte von 63,7 Vol.% zugrundegelegt, die nach German [GER 89-2] für ungeordnete Zufallspackungen sphärischer Partikel die maximale Packungsdichte darstellt.

$$\phi_k = \frac{V_w * \phi_{tk}}{V_{w+B}} \quad (\text{Formel 5-1})$$

ϕ_k : kritischer Füllgrad

ϕ_{tk} : theoretische, maximale Zufallspackung sphärischer Partikel

V_w : Volumen eines Wolframpartikels

V_{w+B} : Volumen eines mit Binder benetzten Wolframpartikels

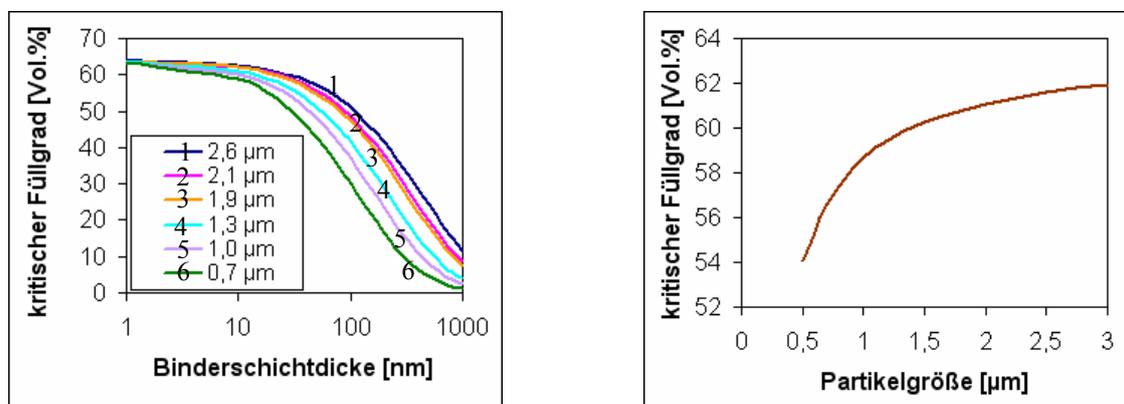


Abbildung 5.10 Der kritische Füllgrad von Pulver in Abhängigkeit von der Binderschichtdicke und der Partikelgröße, berechnet für ideal sphärische Partikel (links) sowie der kritische Füllgrad in Abhängigkeit von der Partikelgröße für eine Binderschichtdicke von 14 nm (rechts).

Die mit Binder zu benetzende Oberfläche eines Pulvers entspricht der BET-Oberfläche. Die Zufallspackung realer Pulver wird aber neben der Partikelgröße maßgeblich durch die Pulverpartikeleigenschaften wie Agglomerationsgrad und Partikelform beeinflusst. Das aus der Agglomeration resultierende freie Volumen, welches mit Binder gefüllt wird der somit nicht zur Fluidität der Suspension beitragen kann, wird bei einer auf der BET-Oberfläche basierenden Berechnung nicht berücksichtigt. Dieses Volumen kann näherungsweise aus der Differenz des mit Formel 5-1 aus der BET-Oberfläche berechneten kritischen Füllgrads und des mit Formel 5-1 aus dem d50 berechneten kritischen Füllgrads bestimmt werden. Abbildung 5.11 zeigt den Unterschied der auf der BET-Oberfläche und dem d50 basierenden mittleren Partikelgrößen, welche zur Berechnung des kritischen Füllgrads nach Formel 5-1 verwendet wurden.

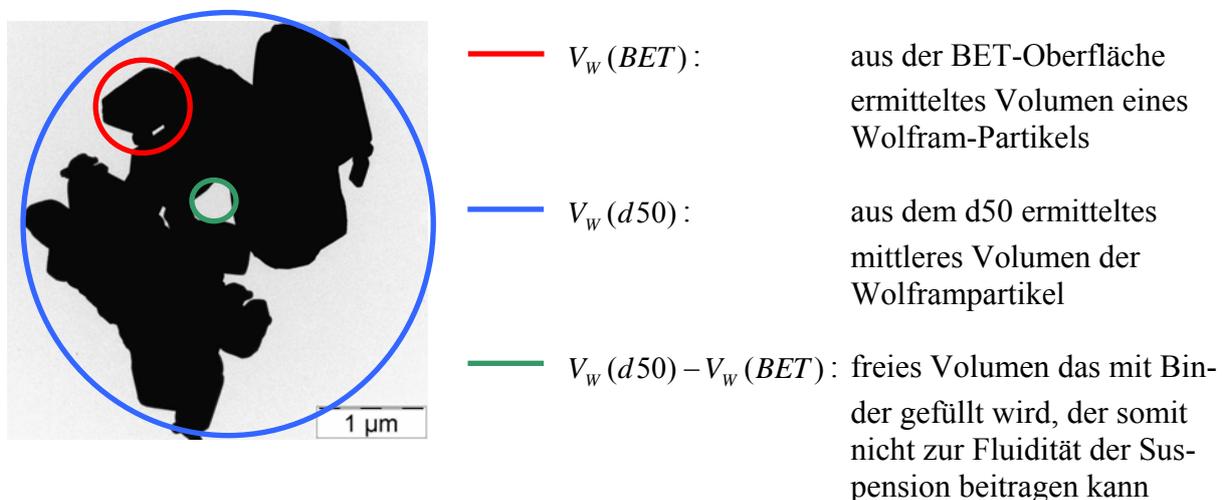


Abbildung 5.11 Unterschied des aus der BET-Oberfläche und dem d50 eines Wolfram-Pulvers berechneten Volumens eines Wolfram-Partikels sowie das aus der Agglomeration resultierende freie Volumen.

Entsprechend wurde das folgende Modell zur Berechnung des kritischen Füllgrads einer Formmasse entwickelt:

$$\phi_k = \frac{V_w(BET) * [\phi_{tk} - [\phi_k(d50) - \phi_k(BET)]]}{V_{w+B}(BET)} \quad (\text{Formel 5-2})$$

- ϕ_k : kritischer Füllgrad
- ϕ_{tk} : theoretische, maximale Zufallspackung sphärischer Partikel
- $\phi_k(BET)$: aus der BET eines Wolfram-Pulvers ermittelter kritischer Füllgrad
- $\phi_k(d50)$: aus dem d50 eines Wolfram-Pulvers ermittelter kritischer Füllgrad
- $V_w(BET)$: aus der BET-Oberfläche ermitteltes Volumen eines Wolframpartikels
- $V_{w+B}(BET)$: aus der BET-Oberfläche ermitteltes Volumen eines mit Binder benetzten Wolframpartikels

5.1.3.2 Pulveranalytik und Knetexperimente unter Verwendung von Wolfram-Pulvern mit einer Partikelgröße $\geq 1\mu\text{m}$ FSSS

Zur Berechnung des kritischen Füllgrads der eingesetzten Pulver (MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0) nach Formel 5-2 wurde eine Analyse der BET-Oberflächen und Partikelgrößenverteilungen vorgenommen. Abbildung 5.12 zeigt eine Darstellung der durch Laserbeugung ermittelten Partikelgrößenverteilungen der Pulver.

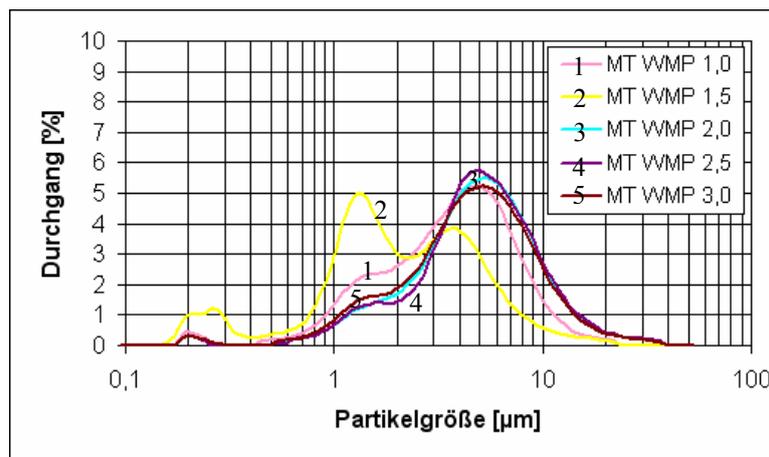


Abbildung 5.12 Durch Laserbeugung ermittelte Partikelgrößenverteilung der Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0.

Wie in Abbildung 5.12 zu erkennen ist, weisen die Pulver eine relativ breite Verteilung zwischen $0,1\mu\text{m}$ und $40\mu\text{m}$ mit primären Partikelgrößen zwischen $1\mu\text{m}$ und $2\mu\text{m}$ sowie zwischen $4\mu\text{m}$ und $5\mu\text{m}$ auf. Alle Pulver haben weiterhin einen Feinanteil zwischen $0,2\mu\text{m}$ und $0,3\mu\text{m}$. Die d-Werte der Partikelgrößenverteilungen und die BET-Oberflächen sowie die Fischer-Partikelgrößen der Pulver sind Tabelle 5.4 zu entnehmen.

Tabelle 5.4 Partikelgrößenverteilung und BET-Oberfläche der Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0.

Pulver	FSSS [μm]	d20 [μm]	d50 [μm]	d90 [μm]	dmax [μm]	BET [m^2/g]
MT WMP 1,0	1,0	1,7	3,6	7,8	37,0	1,11
MT WMP 1,5	1,3	1,0	1,9	5,6	22,0	1,02
MT WMP 2,0	1,9	2,5	4,7	10,2	37,0	0,31
MT WMP 2,5	2,1	2,7	4,7	10,4	37,0	0,27
MT WMP 3,0	2,6	2,3	4,5	10,0	37,0	0,17

Die Pulver mit einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m FSSS}$ weisen eine deutlich größere spezifische Oberfläche auf, als es bei Pulvern mit einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m FSSS}$ der Fall ist. Dieser Sachverhalt lässt sich anhand der Pulverpartikelverteilungen nachvollziehen, welche sich ab einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m FSSS}$ kaum voneinander unterscheiden. Erst bei einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m FSSS}$ ist eine signifikante Abnahme der d-Werte zu beobachten. Allerdings hat das Pulver MT WMP 1,5 geringere d-Werte als das Pulver MT WMP 1,0. Dieses Verhalten ist auf eine unterschiedliche Agglomeratgröße beider Pulver zurückzuführen.

Abbildung 5.13 zeigt eine Auftragung der mittleren Agglomerationszahl (Formel 3-1) sowie des unter Zugrundelegung einer Binderschichtdicke von 14 nm mit den Formeln 5-1 (theoretisch) und 5-2 (ermittelt aus BET und d50) berechneten kritischen Füllgrads.

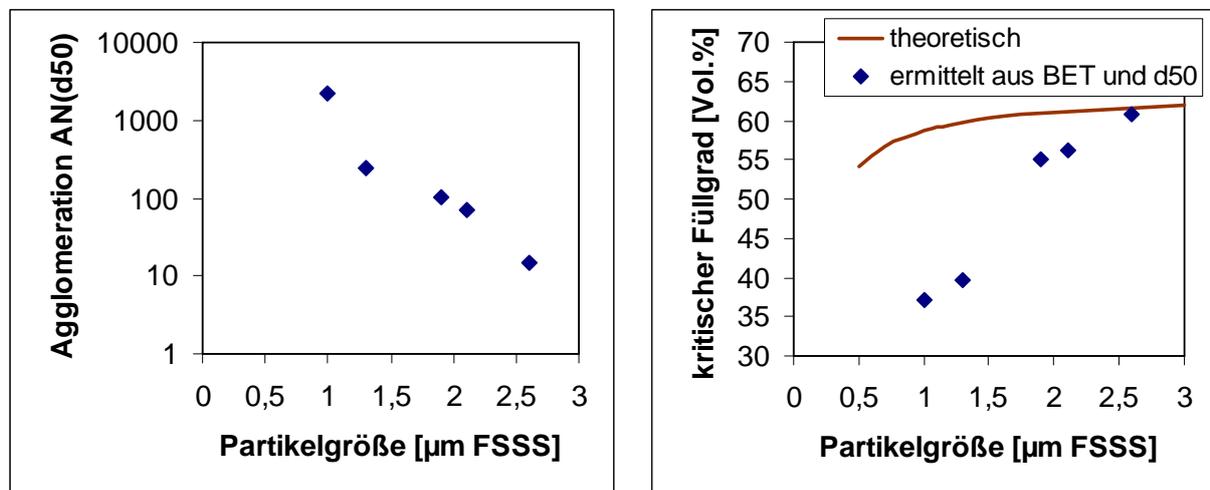
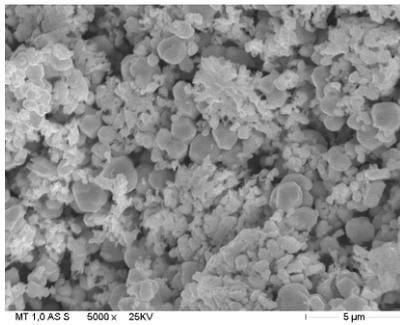
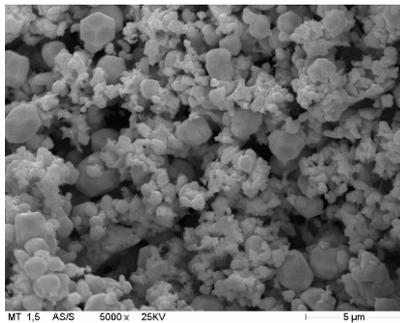
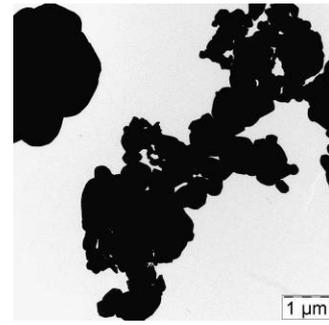


Abbildung 5.13 Mittlerer Agglomerationsgrad (links) und kritischer Füllgrad (rechts) in Abhängigkeit von der Fischer-Partikelgröße. Für die Berechnung des kritischen Füllgrads wurde entsprechend Rath et al. [RAT 01-2] eine Binderschichtdicke von 14 nm angenommen.

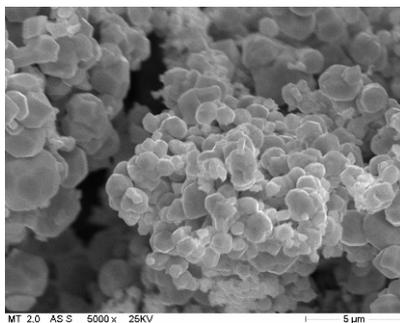
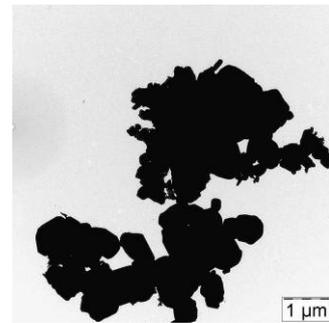
Grundsätzlich weisen alle Pulver wegen der vorherrschenden Agglomeration gegenüber der auf sphärischen Kugeln basierenden Berechnung einen reduzierten kritischen Füllgrad auf. Dieser Effekt nimmt mit abnehmender Partikelgröße und zunehmendem Agglomerationsgrad zu. Die Unterschreitung einer Partikelgröße von $1,9 \mu\text{m FSSS}$ hat eine sprunghafte Abnahme des kritischen Füllgrads von 55 Vol.-% ($1,9 \mu\text{m FSSS}$) auf 40 Vol.-% ($1,3 \mu\text{m FSSS}$) zur Folge. Eine Beurteilung der Pulverpartikeleigenschaften wurde ferner mittels mikroskopischer Analysen durchgeführt. Übersichtsaufnahmen der Pulver wurden mit einem REM erstellt. Zur Darstellung vereinzelter Agglomeratkluster wurden TEM-Bilder der Pulver aufgenommen. Abbildung 5.14 zeigt eine repräsentative Darstellung von REM- und TEM-Bildern der Pulver.



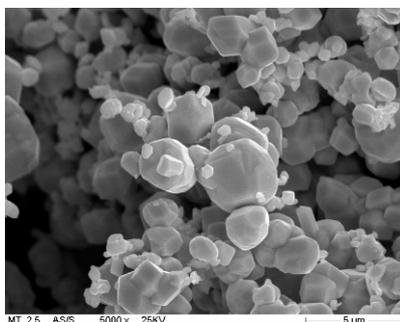
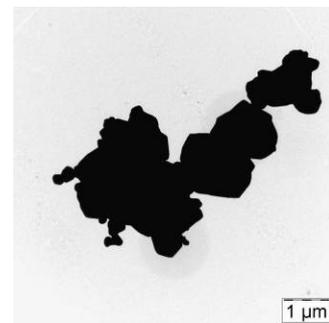
MT WMP 1,0
(1,0 µm FSSS)



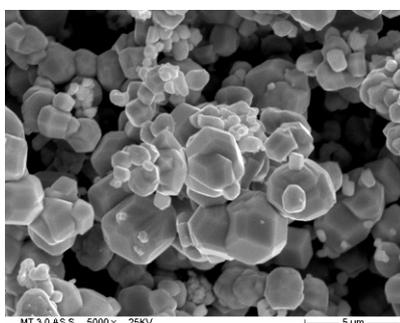
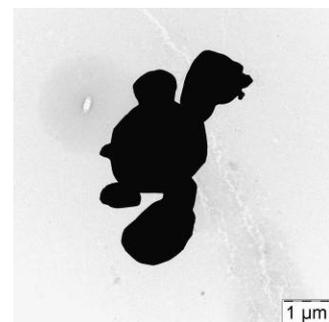
MT WMP 1,5
(1,3 µm FSSS)



MT WMP 2,0
(1,9 µm FSSS)



MT WMP 2,5
(2,1 µm FSSS)



MT WMP 3,0
(2,6 µm FSSS)

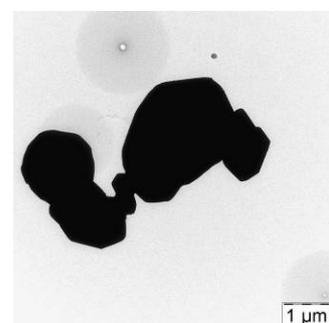


Abbildung 5.14 REM- (links) und TEM- (rechts) Bilder der Wolfram-Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0.

Alle Pulver weisen eine deutlich ausgeprägte Agglomeration auf. Das Pulver MT WMP 1,0 mit einer Partikelgröße von 1,0 µm FSSS besteht hauptsächlich aus Submikrometer-Partikeln

mit einer Partikelgröße $\leq 0,3 \mu\text{m}$, die von Lassner & Schubert [LAS 99-5] als Schwammstrukturen beschrieben werden. Eine dem Kristallsystem entsprechende Ausbildung von Tracht und Habitus der Primärpartikel ist bei diesem Pulver nicht feststellbar. Neben den genannten Schwammstrukturen hat das Pulver einen geringen Anteil ebenfalls agglomerierter, größerer Partikel mit einer Partikelgröße von ca. $1,5 \mu\text{m}$. Mit zunehmender Fischer-Partikelgröße ist eine Abnahme der Schwammstrukturen zugunsten einer Zunahme der größeren Partikel zu erkennen. Ab einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m}$ FSSS treten die Schwammstrukturen deutlich in den Hintergrund. Das Pulver MT WMP 2,0 mit der Partikelgröße $1,9 \mu\text{m}$ FSSS besteht hauptsächlich aus agglomerierten Partikeln mit einer Größe von ein bis zwei Mikrometern. Einzelne Partikel weisen bereits dem Kristallsystem entsprechende Flächen und Kanten auf. Bei Pulverpartikelgrößen $\geq 2,1 \mu\text{m}$ FSSS (MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0) ist eine deutliche Zunahme idiomorph ausgebildeter Polyeder mit einer Partikelgröße von ca. $1,5 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$, welche ebenfalls agglomeriert sind, zu beobachten.

Entsprechend vollzieht sich der von Lassner & Schubert diskutierte Übergang schwammartig agglomerierter Partikel zu Agglomeraten mit idiomorph ausgebildeten Partikeln [LAS 99-2] (Abbildung 3.1) in einem engen Partikelgrößenbereich zwischen $1,3 \mu\text{m}$ FSSS und $2,1 \mu\text{m}$ FSSS. Eine Variation der Fischer-Partikelgröße hat somit bei Pulvern in diesem Bereich nicht ausschließlich eine graduelle Änderung der Partikelgrößenverteilung zur Folge. Die Anreicherung schwammartig agglomerierter Feinstpartikel führt zu einer sprunghaften Abnahme des nach Formel 5-2 berechneten, kritischen Pulverfüllgrads.

Der Einfluss der Fischer-Partikelgröße von Wolfram-Pulvern auf die Compoundierbarkeit der Formmasse wurde anhand von Knetexperimenten unter Verwendung des Bindersystems PPS untersucht. Das Enddrehmoment nach 1 h Kneten und die eingebrachte Knetenergie (Formel 4-4) ist in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad und der Partikelgröße in Abbildung 5.15 dargestellt.

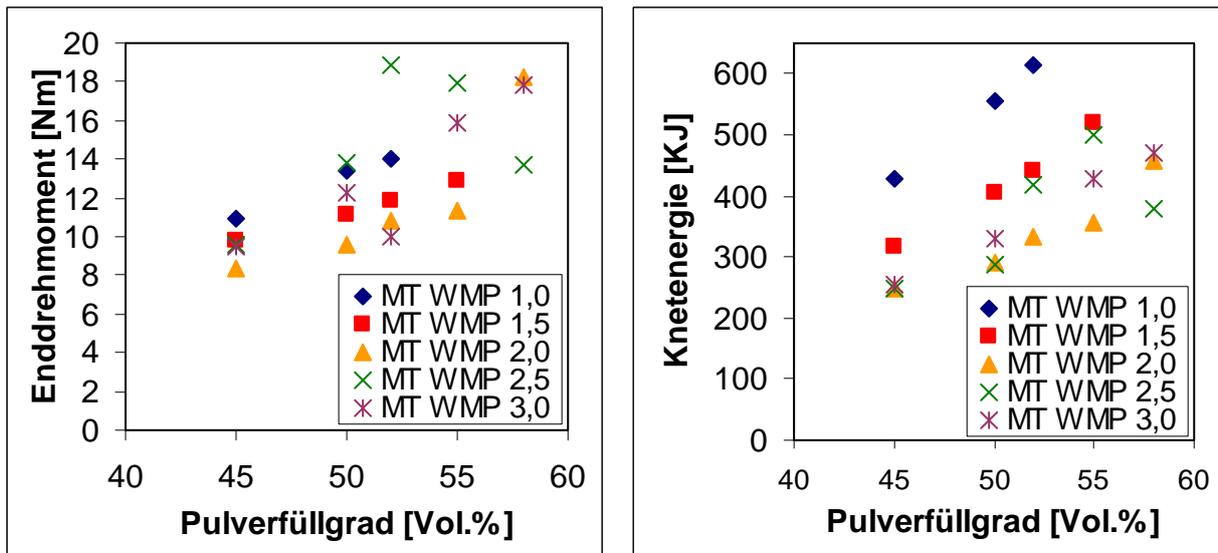


Abbildung 5.15 Enddrehmoment und Knetenergie von Knetexperimenten in Abhängigkeit von der Pulverpartikelgröße und dem Füllgrad. Hierzu wurden die Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 sowie der Binder PPS eingesetzt.

Abbildung 5.16 zeigt exemplarisch die Drehmoment-Zeit-Verläufe der Füllgrade 50 Vol.% und 55 Vol.%.

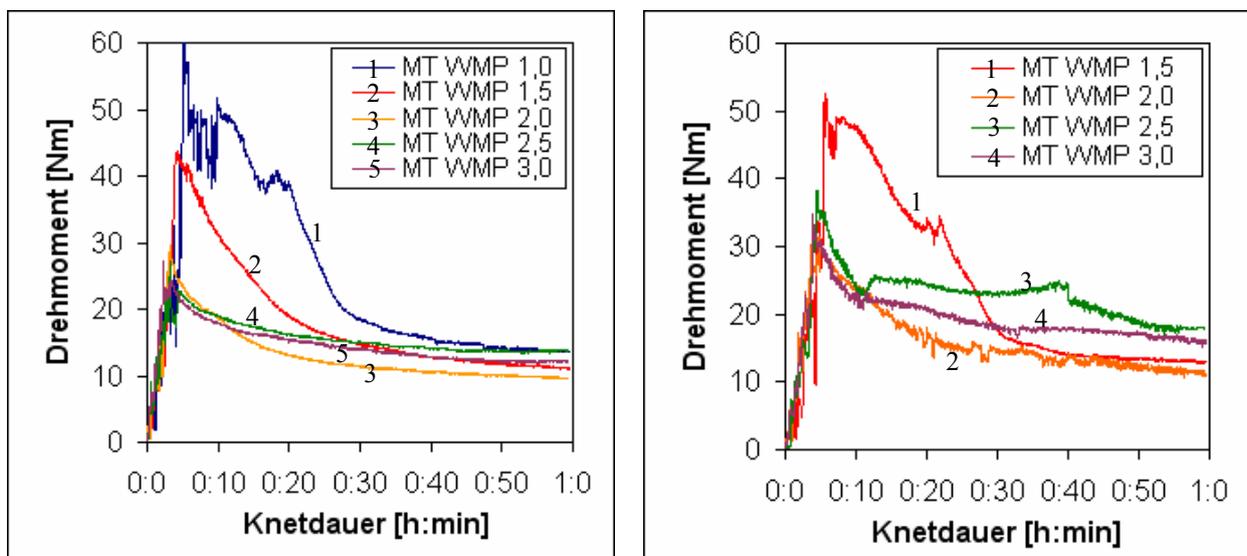


Abbildung 5.16 Partikelgrößenabhängiger Drehmoment-Zeit-Verlauf bei der Compounding von Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% (links) und einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% (rechts) in einem Messknetzer bei Verwendung des Binders PPS.

Die Knetexperimente zeigen größtenteils kein partikelgrößenabhängiges Enddrehmoment. Ein derartiges Verhalten des Enddrehmoments deutet darauf hin, dass die im Wolfram-Pulver vorliegenden Agglomerate im Rahmen der Compounding in einem Messknetzer nicht oder nur zu einem geringen Teil aufgebrochen werden. Suri et al. beschreiben im Fall von WHA-

Formmassen für Pulver mit einer Partikelgröße (d_{50}) von $16,5 \mu\text{m}$ ein vergleichbares Verhalten hinsichtlich einer Deagglomeration in einem Drehmoment-Rheometer [SUR 03].

Im Knetexperiment zeigt sich, dass bei einer Verwendung von Pulvern mit einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m}$ FSSS zur Formmassenherstellung in einem Drehmoment-Rheometer aufgrund der Pulverpartikeleigenschaften (Tabelle 5.4; Abbildung 5.14) deutlich mehr Knetenergie zur Compoundierung notwendig ist, als es für Pulver mit einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m}$ FSSS der Fall ist (Abbildung 5.15). Bei einem Pulverfüllgrad von 52 Vol.% ist im Rahmen der Compoundierung z.B. für das Pulver MT WMP 1,0 eine Knetenergie von 615 kJ einzubringen, während für das Pulver MT WMP 2,0 eine Knetenergie von 335 kJ ausreicht. Für Pulver mit einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m}$ FSSS ist allerdings aufgrund von Agglomeration keine eindeutige Zunahme der Knetenergie in Abhängigkeit von der Fischer-Partikelgröße zu beobachten.

Somit ist für geringe Pulverpartikelgrößen $< 1,9 \mu\text{m}$ FSSS, unter Aufbringung hoher Knetenergie, eine leichte Überschreitung des aus BET-Oberfläche und d_{50} berechneten kritischen Füllgrads (Formel 5-2) möglich. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass die Zwischenräume im Agglomerat bei feinskaligen, schwammartig agglomerierten Pulvern nicht vollständig mit Binder aufgefüllt sind, sondern die Agglomerate teilweise nur oberflächlich benetzt werden. Daher steht trotz Agglomeration mehr freier Binder zur Verfügung als aus der Berechnung nach Formel 5-2 hervorgeht. Bei Verwendung von Pulvern mit einer Partikelgröße $> 1,9 \mu\text{m}$ FSSS ist hingegen in Übereinstimmung mit der Berechnung des kritischen Pulverfüllgrads nach Formel 5-2 (Abbildung 5.13) bereits bei einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% ein für kritisch gefüllte Formmassen typischer chaotischer Drehmomentverlauf zu beobachten (Abbildung 5.16).

Somit ermöglicht eine auf der BET-Oberfläche und der mittleren Pulverpartikelgröße basierende Berechnung trotz der agglomeratbedingten Einschränkungen für Pulver mit einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m}$ FSSS eine sinnvolle erste Beurteilung der Verarbeitbarkeit von Wolfram-Pulvern.

Zur Reduzierung des Agglomerationsgrads wurden die Pulver entsprechend den Ergebnissen zur Deagglomeration des Wolfram-Pulvers MT WMP 0,7 (Tabelle 5.3; Abbildung 5.9) in einer Gegenstrahlmühle aufbereitet. Abbildung 5.17 zeigt die mittels Laserbeugung ermittelte Partikelgrößenverteilung der deagglomerierten Pulver.

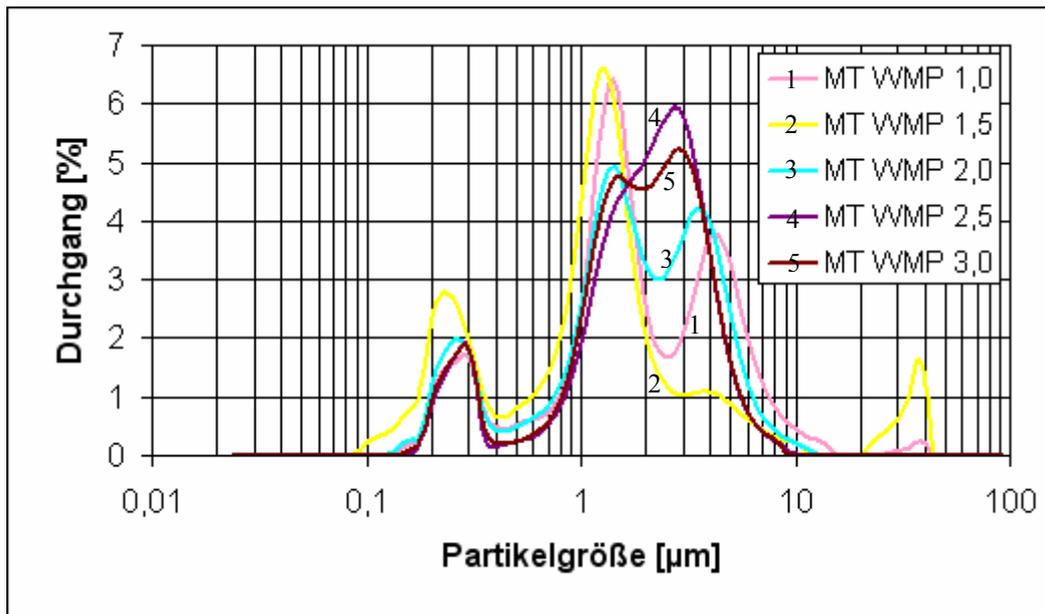


Abbildung 5.17 Partikelgrößenverteilung der Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.

Zur Beurteilung des pulverpartikelgrößenabhängigen Deagglomerationsverhaltens werden die BET-Oberflächen und die Partikelgrößenverteilungen der Pulver in Abhängigkeit von der Fischer-Partikelgröße vor und nach der Aufbereitung in Tabelle 5.5 verglichen.

Tabelle 5.5 Vergleich der Pulverpartikelverteilungen und der BET-Oberflächen der Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 vor und nach der Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle.

Pulver	Zustand des Pulvers	d20 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	BET [m ² / g]
MT WMP 1,0	Ausgangszustand	1,7	3,6	7,8	1,1
	Deagglomeriert	0,9	1,4	4,9	1,1
MT WMP 1,5	Ausgangszustand	1,0	1,9	5,6	1,0
	Deagglomeriert	0,3	1,1	4,4	0,9
MT WMP 2,0	Ausgangszustand	2,5	4,7	10,2	0,3
	Deagglomeriert	0,8	1,5	4,0	0,45
MT WMP 2,5	Ausgangszustand	2,7	4,7	10,4	0,27
	Deagglomeriert	1,0	1,8	3,5	0,40
MT WMP 3,0	Ausgangszustand	2,3	4,5	10,0	0,17
	Deagglomeriert	0,9	1,7	3,5	0,32

Nach der Deagglomeration ist bei allen Pulvern ein Anstieg des Pulverpartikelanteils mit einer Partikelgröße von $0,2 \mu\text{m}$ zu beobachten. Dieses Verhalten weist auf ein teilweises Aufbrechen der auf Submikrometer-Partikeln aufgebauten Agglomerate hin. Darüber hinaus ist bei allen Pulvern eine deutliche Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu geringeren Partikelgrößen zu beobachten. Allerdings zeigen alle Pulver nach wie vor einen zumindest teilweise auf Agglomerate zurückzuführenden Grobanteil bis zu einer Partikelgröße von ca. $10 \mu\text{m}$. Ferner haben Pulver mit einer Partikelgröße $\leq 1,3 \mu\text{m}$ FSSS einen Grobpartikelanteil mit einer Größe von ca. $13 \mu\text{m}$, welcher vor der Aufbereitung im Pulver nicht vorhanden war (Abbildung 5.12). Das heißt, diese Pulver neigen nach der Aufbereitung zur Bildung weicher Agglomerate, welche auch mittels Ultraschallbehandlung nicht aufgelöst werden konnten.

Abbildung 5.18 zeigt einen Vergleich der mittleren Agglomerationszahl (berechnet mit Formel 3-1) sowie des aus der BET-Oberfläche und dem d50 berechneten, kritischen Füllgrads (berechnet mit Formel 5-2) der Pulver vor und nach der Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle und den theoretischen Pulverüllgrad (berechnet mit Formel 5-1) bei einer Binder-schichtdicke von 14 nm .

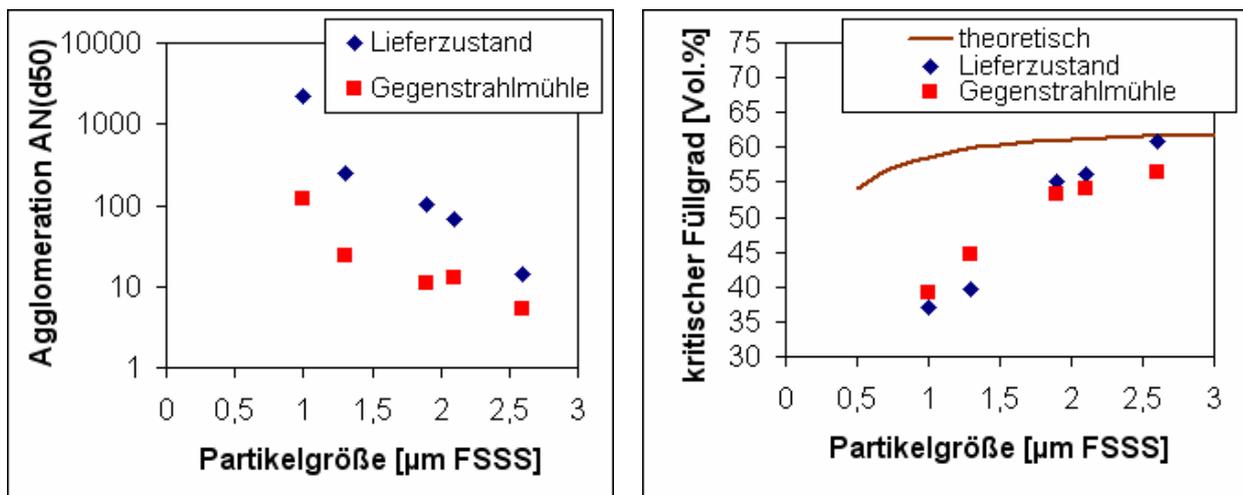


Abbildung 5.18 Aus dem d50 der Pulverpartikelverteilung und der BET-Oberfläche berechneter mittlerer Agglomerationsgrad (links) und kritischer Füllgrad (rechts) der Wolfram Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 vor und nach der Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.

Ein Vergleich des Agglomerationsgrads vor und nach der Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle zeigt für alle eingesetzten Wolfram-Pulver eine deutliche Reduzierung der Agglomeration in Folge der Aufbereitung.

Ein mikroskopischer Vergleich der Pulver vor und nach der Deagglomeration mittels TEM untermauert diese Aussage. In Abbildung 5.19 wird das partikelgrößenabhängige Deagglomer-

rationsverhalten anhand eines Vergleichs der Pulver MT WMP 0,7 und MT WMP 2,5 vor und nach der Aufbereitung verdeutlicht.

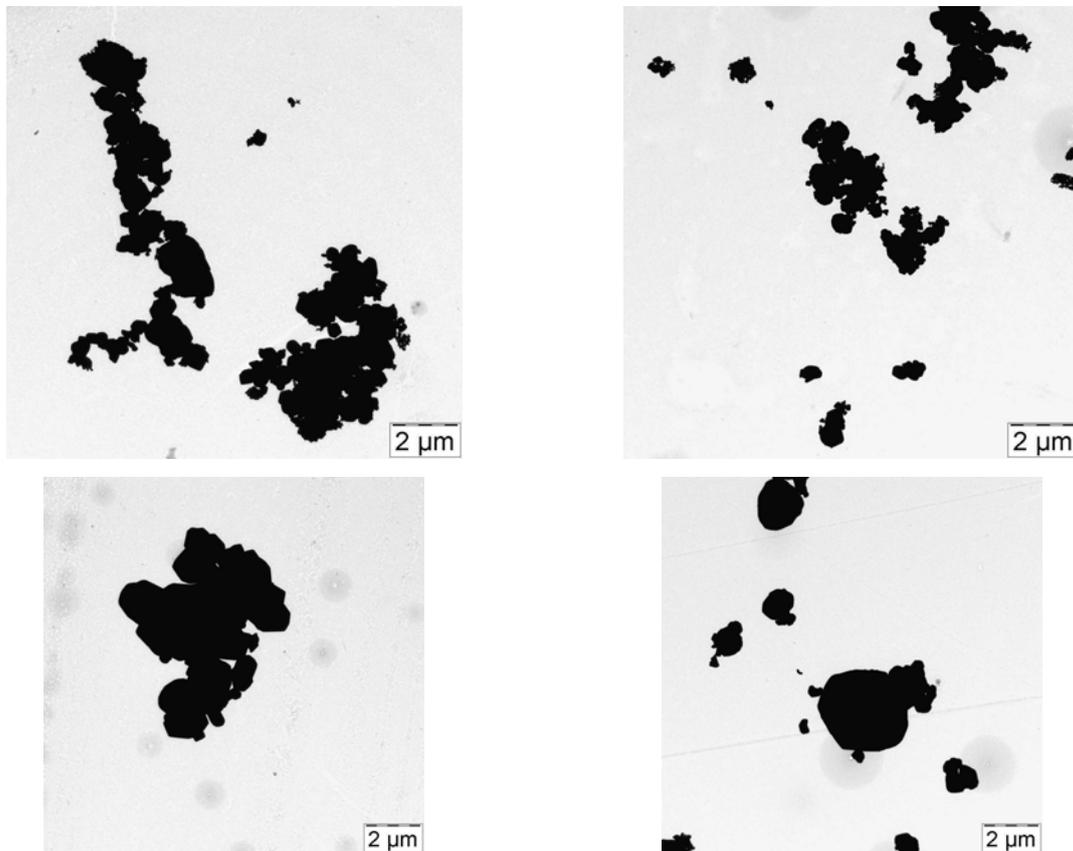


Abbildung 5.19 Vergleichende TEM - Bilder der Pulver MT WMP 0,7 (oben) und MT WMP 2,5 (unten) vor (links) und nach (rechts) einer Deagglomeration in einer Gegenstrahl-Mühle.

Während die auf Partikeln mit einer Größe $> 1 \mu\text{m}$ aufgebauten Agglomerate größtenteils aufgebrochen wurden, fand ein Aufbrechen der schwammartigen Agglomeratstrukturen mit einer Primärpartikelgröße von ca. $0,2 \mu\text{m}$ in geringerem Maße statt. In den meisten Fällen werden die Submikrometer-Agglomerate im Rahmen der Aufbereitung in kleinere Agglomeratkluster, nicht aber in die Primärpartikel, zerschlagen.

Trotz der eindeutigen Reduzierung der Agglomeration konnte nach Formel 5-2 für Pulver $\geq 1,9 \mu\text{m}$ FSSS keine Erhöhung des kritischen Füllgrads berechnet werden (Abbildung 5.18), da neben einer reinen Deagglomeration der Pulver auch Mahlen im eigentlichen Sinne stattgefunden hat. Entsprechend zeigen die BET-Oberflächen der Pulver einen Anstieg gegenüber dem Lieferzustand (Tabelle 5.5). Für Pulver mit einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m}$ war hingegen keine Erhöhung der BET-Oberfläche festzustellen, da die schwammartigen, aus Submikrometer-Partikeln aufgebauten Agglomerate nur zerkleinert wurden, ohne die einzelnen Partikel zu zerbrechen. Für diese Pulver war nach der Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle ein

Anstieg des aus den Pulverpartikeleigenschaften berechneten kritischen Füllgrads zu erkennen. Zur Untersuchung des partikelgrößenabhängigen Einflusses der Deagglomeration auf das Compoundierverhalten wurden Knetversuche zu den deagglomierten Pulvern MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 vorgenommen.

Das Enddrehmoment und die eingebrachte Knetenergie ist in Abbildung 5.20 in Abhängigkeit vom Füllgrad und dem verwendeten Pulver dargestellt.

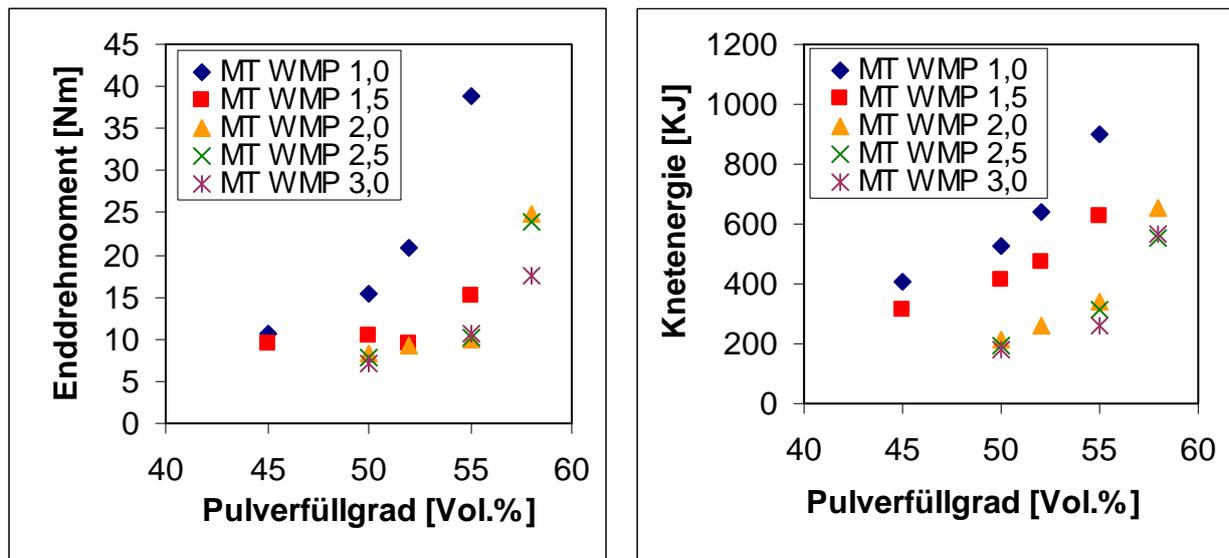


Abbildung 5.20 Enddrehmoment und Knetenergie von Knetexperimenten in Abhängigkeit vom Pulver und dem Pulverfüllgrad. Hierzu wurden die in einer Gegenstrahlmühle deagglomierten Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 sowie der Binder PPS eingesetzt.

Die Formmassen zeigen eine partikelgrößenabhängige Zunahme des Enddrehmoments mit abnehmender Fischer-Partikelgröße, was für eine geeignete Aufbereitung der Pulver spricht. Gleiches gilt für eine partikelgrößenabhängige Betrachtung der Knetenergie. Allerdings zeigt ein Vergleich der Knetenergie für Wolfram-Pulver vor und nach der Aufbereitung eine partikelgrößenabhängige Grenze des Einflusses der Deagglomeration auf das Compoundierverhalten. Abbildung 5.21 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

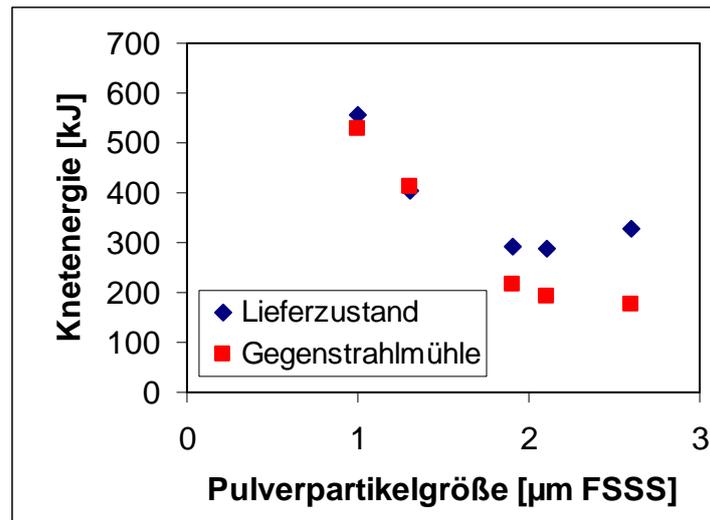


Abbildung 5.21 Vergleich der Knetenergie von Knetexperimenten in Abhängigkeit von der Pulverpartikelgröße bei einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.%. Hierzu wurde je ein Pulver der Partikelgrößen 1,0 µm FSSS; 1,3 µm FSSS; 1,9 µm FSSS; 2,1 µm FSSS und 2,6 µm FSSS vor und nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle sowie der Binder PPS eingesetzt.

Bei Pulvern mit einer Partikelgröße < 1,9 µm FSSS ergibt sich aufgrund des erhöhten Anteils an schwammartig agglomerierten Partikeln nur ein sehr geringer Einfluss der Aufbereitung auf den resultierenden Drehmomentverlauf und die resultierende Knetenergie. Ab einer Partikelgröße von 1,9 µm FSSS ist hingegen nach der Aufbereitung eine deutliche Reduzierung der notwendigen Knetenergie zu beobachten. Folglich besteht, wie bereits im Vorfeld aus den Pulverpartikeleigenschaften berechnet, im gegebenen Fall eine von der Fischer-Partikelgröße abhängige Grenze zur Herstellung hochgefüllter und niedrigviskoser Formmassen bei 1,9 µm FSSS. Kleinere Partikelgrößen weisen mit Abnahme der Fischer-Zahl eine graduelle Zunahme des Anteils an Schwammstrukturen auf und erschweren somit eine Aufbereitung der Pulver und dementsprechend auch die Compoundierung der Formmasse.

Um den Viskositäts-Typ der Formmassen zu bestimmen sowie einen quantitativen Vergleich des rheologischen Verhaltens der Formmassen vor und nach der Aufbereitung zu ermöglichen, wurden Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% in einem HKV rheologisch charakterisiert (Abbildung 5.22).

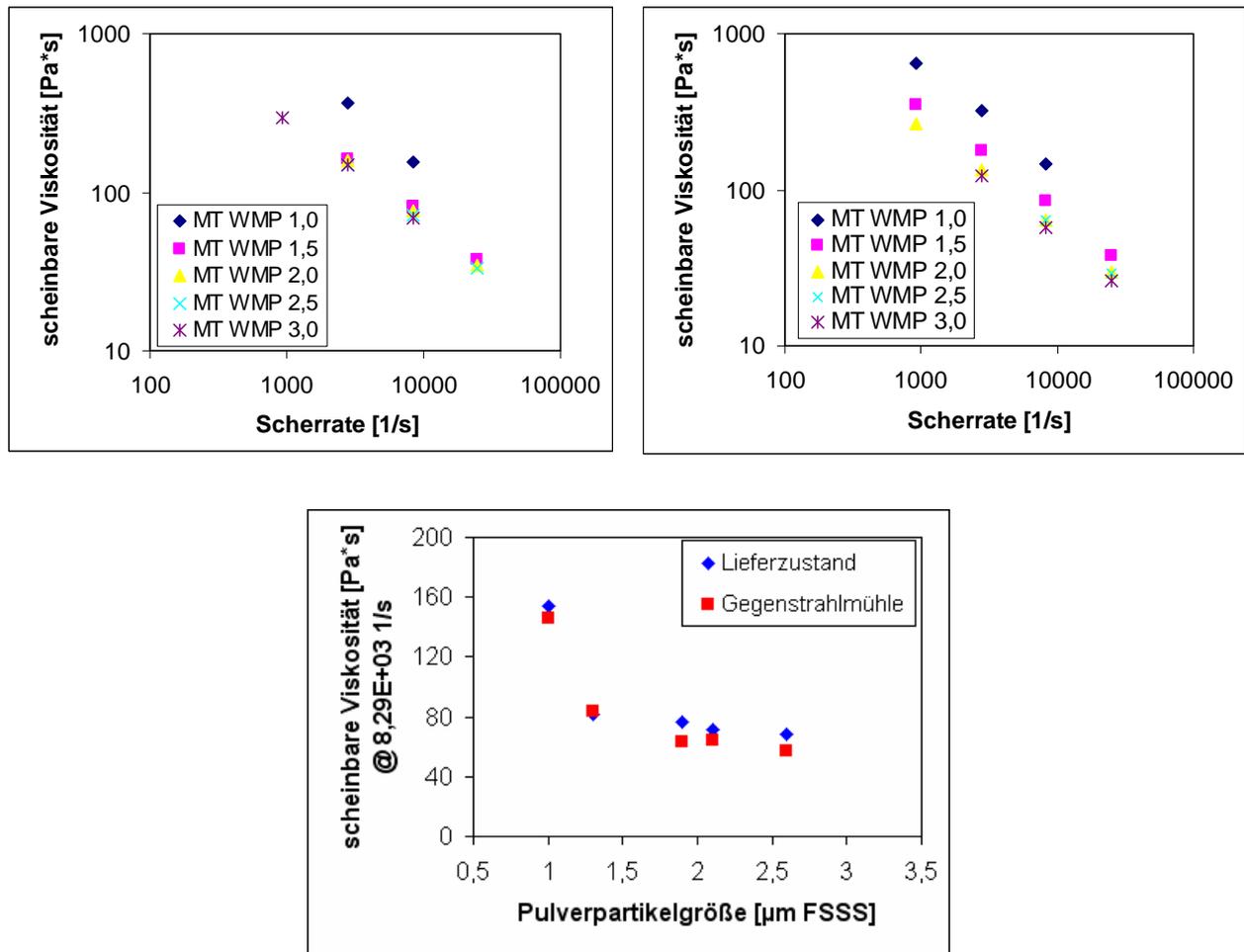


Abbildung 5.22 Formmassen-Viskosität von Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% in Abhängigkeit von der Pulverpartikelgröße unter Verwendung der Pulver im Lieferzustand (oben links) und nach der Deagglomeration (oben rechts). Ein Vergleich der scheinbaren Viskosität bei einer Scherrate von $8,29E+03$ 1/s ist unten dargestellt.

Alle Formmassen zeigen ein strukturviskoses Verhalten. Bei einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% besteht eine erhebliche Abhängigkeit der Viskosität von der Fischer-Pulverpartikelgröße, wobei eine Verwendung von Wolfram-Pulvern $< 1,9$ µm FSSS mit abnehmender Partikelgröße einen zunehmenden Anstieg der Viskosität zur Folge hat. Ein Vergleich des rheologischen Verhaltens der Formmassen vor und nach einer Deagglomeration des Pulvers in einer Gegenstrahlmühle zeigt, dass sich die Viskosität durch eine Pulveraufbereitung verringert. Die Herabsetzung der Viskosität fällt allerdings relativ gering aus, da bei der Aufbereitung der Pulver neben einer Deagglomeration auch ein mit einer Erhöhung der BET-Oberfläche (Tabelle 5.5) einhergehendes Mahlen im eigentlichen Sinne stattfand. Entsprechend kommt es zu einer Überlagerung des viskositätserniedrigenden Effektes der Deagglomeration und des viskositätserhöhenden Effektes des Mahlens von Pulvern zu feineren Fraktionen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Agglomeration von Wolfram-Pulvern durch eine Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle deutlich vermindert wurde. Allerdings zeigt ein Vergleich der für die Compoundierung der Formmassen einzubringenden Knetenergie vor und nach der Aufbereitung eine merkliche Abhängigkeit von der Partikelgröße. Während für Pulver mit einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m}$ FSSS nach der Aufbereitung für die Compoundierung einer entsprechenden Formmasse ein deutlich verringerter Knetenergiebedarf besteht, hat die Aufbereitung eines Pulvers mit einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m}$ FSSS keinen signifikanten Einfluss auf die Compoundierbarkeit bzw. auf die einzubringende Knetenergie. Diese partikelgrößenabhängige Grenze der Verarbeitbarkeit steht in guter Übereinstimmung mit einer Berechnung des kritischen Füllgrads nach Formel 5-2. Allerdings ergibt sich für Pulver mit einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m}$ FSSS bei der Berechnung des kritischen Füllgrads nach der Deagglomeration ein gegenüber der Berechnung für das Pulver im Lieferzustand leicht reduzierter kritischer Pulverfüllgrad. Dieses Verhalten ist auf ein teilweise auftretendes Mahlen der größeren Partikel zurückzuführen. Daher wird im Rahmen der Aufbereitung neben einer Reduktion der Agglomeration auch die Partikelgröße der Primärpartikel verringert und somit die zu benetzende Oberfläche des Pulvers erhöht. Dieser Sachverhalt lässt sich durch einen Vergleich der rheologischen Formmasseneigenschaften vor und nach der Pulveraufbereitung nachvollziehen, da aufgrund der erhöhten BET-Oberfläche der Pulver trotz Deagglomeration nur eine geringe Reduzierung der Viskosität um ca. $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ zu beobachten ist. Deshalb wäre eine weiterführende Untersuchung des partikelgrößenabhängigen Deagglomerationsverhaltens von Wolfram-Pulver in einer Gegenstrahlmühle unter Variation der Mahlparameter notwendig. Da im Rahmen der Arbeit kein uneingeschränkter Zugang zu einer entsprechenden Mühle bestand, wurden im Weiteren kommerziell erhältliche Wolfram-Pulver mit einem geringen Agglomerationsgrad verwendet.

5.1.4 Füllgradoptimierung für Wolfram-Pulver der Partikelgrößen 2,0 μm FSSS und 1,1 μm FSSS

Die bisher dargestellten Ergebnisse zeigen, dass Pulver mit einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m}$ FSSS einen wesentlich höheren Anteil an schwammartig agglomerierten Submikrometer-Partikeln aufweisen, als dies bei Pulvern mit einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m}$ der Fall ist. Dieser Übergang der Pulverpartikeleigenschaften hat einen erheblichen Anstieg der Viskosität zur Folge, wenn ein Pulver mit einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m}$ FSSS verwendet wird. Davon ausgehend wurde für weiterführende Experimente je ein Pulver leicht oberhalb ($2,0 \mu\text{m}$ FSSS) und leicht unterhalb ($1,1 \mu\text{m}$ FSSS) der im Vorfeld definierten Partikelgrö-

5 Ergebnisse und Diskussion

ßengrenze von 1,9 µm FSSS gewählt, um den Einfluss der Partikelgröße des verwendeten Pulvers auf den kritischen Pulverfüllgrad, auf die resultierende Viskosität der Formmasse bei Einstellung des optimalen Füllgrads und auf die Sinteraktivität zu untersuchen. Die Partikelverteilungen beider Pulver sind in Abbildung 5.23 dargestellt.

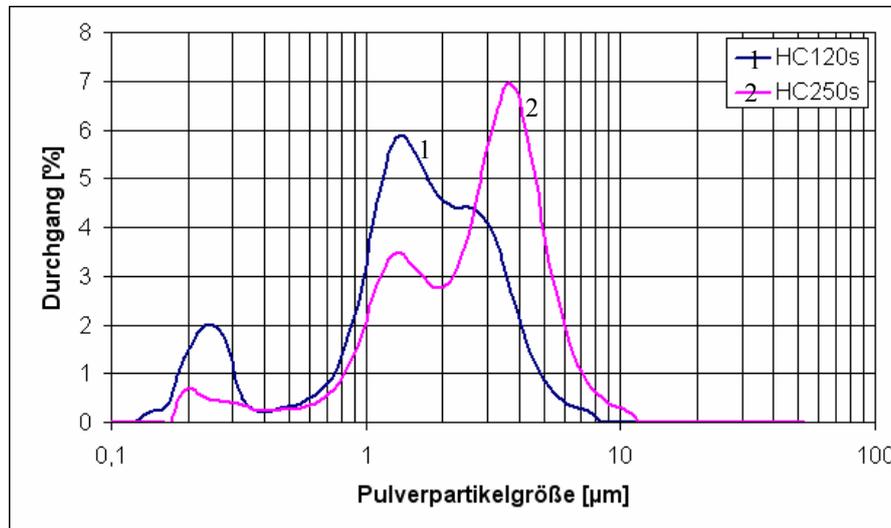


Abbildung 5.23 Partikelgrößenverteilung der Pulver HC120s (1,1µm FSSS) und HC250s (2,0 µm FSSS).

Die d-Werte und BET-Oberflächen der Pulver sind Tabelle 5.6 zu entnehmen.

Tabelle 5.6 Partikelgrößenverteilung und BET-Oberfläche der Pulver HC120s und HC250s

Pulver	d20 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	dmax. [µm]	BET [m ² / g]
HC120s	0,9	1,5	3,4	7,8	0,48
HC250s	1,3	2,7	4,9	11,0	0,25

Die mittlere Partikelgröße (d50) beider Pulver entspricht nahezu der angegebenen Fischer-Partikelgröße. Die Pulver haben eine Partikelverteilung zwischen 0,1 µm und 10 µm. Primäre Partikelgrößen der Pulver liegen bei 1,4 µm und 2,5 µm im Fall von HC120s und bei 1,4 µm und 3,6 µm im Fall von HC250s. Des Weiteren weisen beide Pulver einen Feinanteil mit einer Pulverpartikelgröße von 0,2 µm bis 0,3 µm auf, wobei der Feinanteil im Fall von HC250s deutlich geringer ausfällt, als es bei HC120s der Fall ist.

Basierend auf den in Tabelle 5.6 angegebenen mittleren Partikelgrößen (d50) sowie den BET-Oberflächen beider Pulver wurde der Agglomerationsgrad nach Formel 3-1 und der kritische Pulverfüllgrad nach Formel 5-2 ermittelt. Für die Berechnung wurde die von Rath et al. für einen Wachs/ Polyolefin-Binder bestimmte Binderschichtdicke von 14 nm [RAT 01-2]

zugrunde gelegt. Aus dem kritischen Füllgrad wurde mit Formel 3-2 nach German [GER 90-7] ferner der optimale Füllgrad berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 5.7 gegenübergestellt.

Tabelle 5.7 Agglomerationsgrad sowie berechneter, kritischer und optimaler Füllgrad der Pulver HC120s und HC250s.

Pulver	Agglomerationsgrad AN (d50)	kritischer Pulverfüllgrad [Vol.%]	optimaler Füllgrad [Vol.%]
HC120s	13	52	50
HC250s	11	58	56

Zur Beurteilung der realen Pulverpartikelgrößen und der Pulvermorphologie wurden beide Pulver mittels REM und TEM mikroskopisch analysiert (Abbildung 5.24).

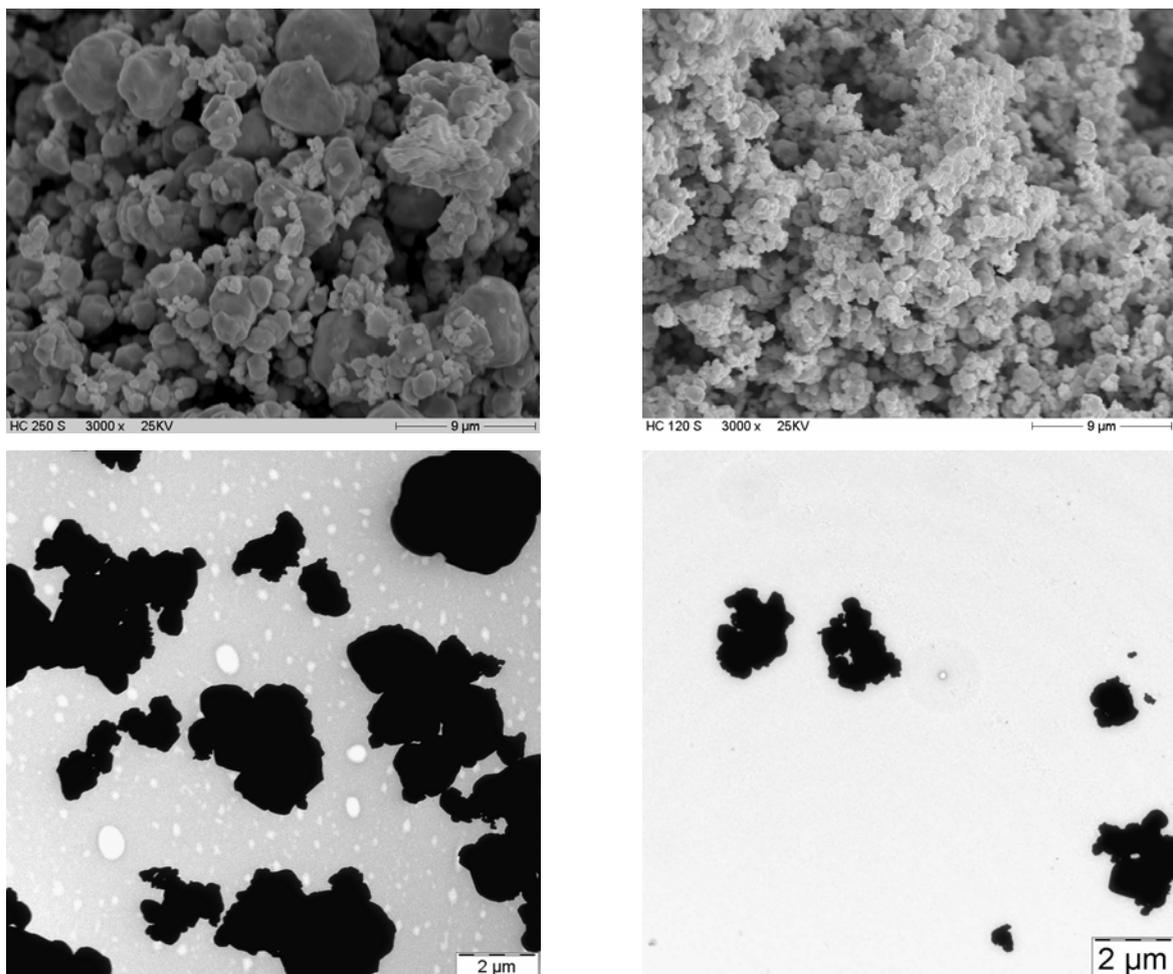


Abbildung 5.24 REM (oben)- und TEM (unten)-Bilder der Pulver HC250s (links) und HC120s (rechts).

Beide Pulver zeigen eine deutliche Kantenverrundung und eine geringere Agglomeration als die zuvor untersuchten Pulver.

Zur Verifikation des berechneten kritischen Füllgrads wurde eine experimentelle Füllgradoptimierung der Pulver HC120s und HC250s mit dem Binder PPS vorgenommen.

Füllgradoptimierung unter Verwendung eines Pulvers der Partikelgröße 2,0 μm FSSS

Im Fall des Pulvers HC250s wurde der Pulverfüllgrad in einem Bereich zwischen 50 Vol.% und 65 Vol.% variiert. Für diese Füllgradstudie wurde der Binder PPS verwendet. Die Drehmoment- und Temperaturverläufe ausgewählter Knetkurven sind in Abbildung 5.25 dargestellt.

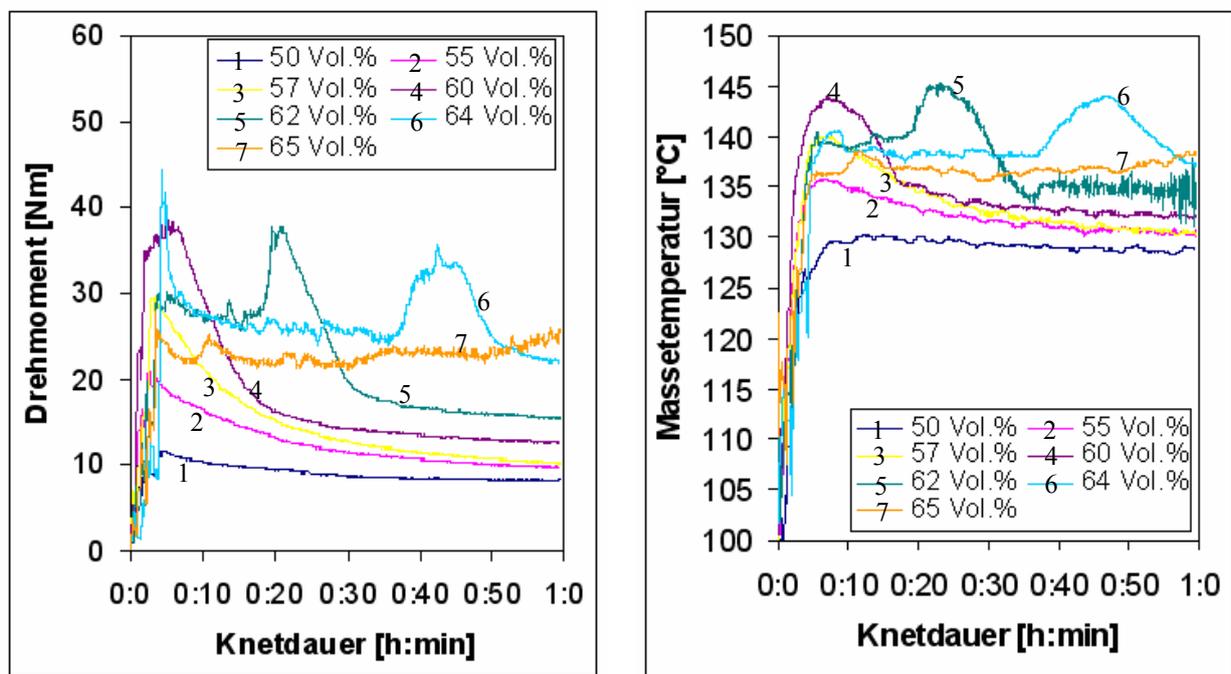


Abbildung 5.25 Drehmoment (links) - und Temperatur (rechts) - Verläufe von Formmassen mit Füllgraden zwischen 50 Vol.% und 65 Vol.% des Pulvers HC250s in dem Binder PPS bei einer Masseaufbereitung in einem Drehmoment-Rheometer.

Formmassen bis zu einem Pulverfüllgrad von 57 Vol. % zeigen ein Verhalten, das dem von Takahashi et al. [TAK 88] für Standardformmassen beschriebenen Knettyp II entspricht. Somit lassen sich diese Formmassen ohne Probleme in einem Drehmoment-Rheometer herstellen. Eine Erhöhung des Füllgrads auf 62 Vol. % führt zu Beginn der Compoundierung zu einer Abnahme des Drehmoments. Dieses Verhalten entspricht dem von Takahashi et al. [TAK 88] für Formmassen mit einem Pulverfüllgrad nahe bzw. über dem kritischen Füllgrad beschriebenen Knettyp IV. Nach Einstellung einer homogenen Ausgangsverteilung der Suspension vollzieht sich eine ausreichende Benetzung der Pulverpartikeloberfläche mit Binder und der eigentliche Compoundierungsprozess setzt, einhergehend mit einer sprunghaften Zu-

nahme des Drehmoments ein. Ein weiterer Anstieg des Pulverfüllgrads hat eine zeitliche Verlängerung dieses Anfangszustands reduzierter Scherung sowie eine deutliche Steigerung der Knetenergie zur Folge. Dies führt zu einer Verlängerung des Zeitrahmens bis zur Einstellung eines stabilen Temperaturniveaus. Ab einem Pulverfüllgrad von 65 Vol.% ist innerhalb einer Stunde Knetdauer keine Überwindung des Zustands reduzierter Scherung mehr zu beobachten. Abbildung 5.26 zeigt die Enddrehmomente und die Knetenergien der Experimente in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad.

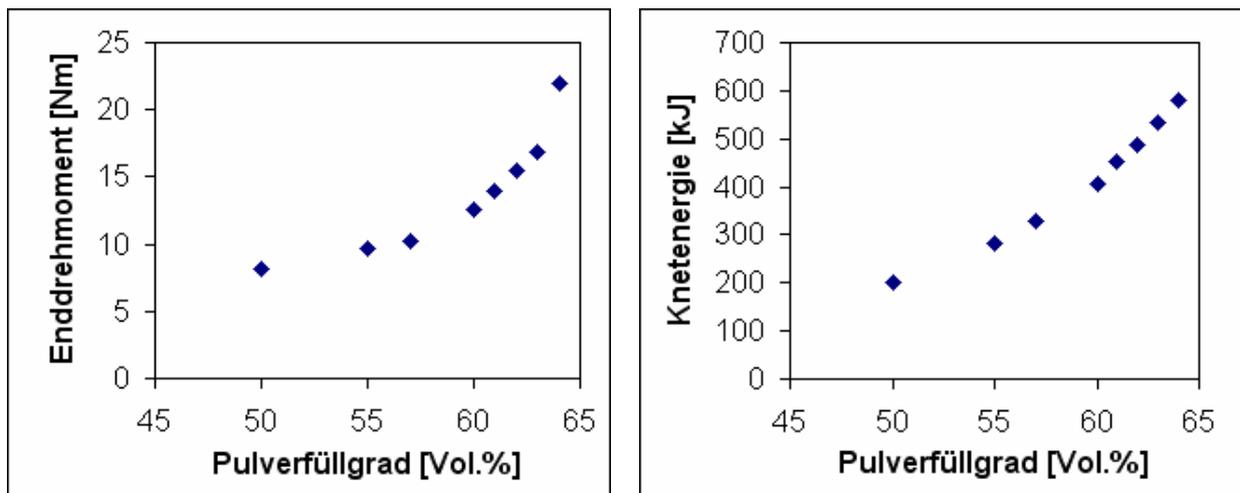


Abbildung 5.26 Enddrehmoment (links) und Knetenergie (rechts) einer Pulverfüllgradstudie unter Verwendung des Pulvers HC250s und des Binders PPS.

Eine Abweichung von dem von Takahashi et al. [TAK 88] für Standardformmassen beschriebenen Typ II-Knetverhalten hat eine deutliche Anhebung des Enddrehmoments zur Folge. Weiterhin ist eine Steigerung der Knetenergie zu beobachten.

Der Übergang von einem Typ II-Knetverhalten zu einem hiervon abweichenden, mit einem erhöhten Energieaufwand verbundenen Knetverhalten steht in guter Übereinstimmung mit dem aus BET-Oberfläche und d_{50} berechneten kritischen Pulverfüllgrad von 58 Vol.% (Formel 5-2). Somit kann bestätigt werden, dass die von Rath et al. [RAT 06] ermittelte Binderschichtdicke von 14 nm näherungsweise mit dem verwendeten Bindersystem übereinstimmt. Ferner beweist die vorliegende Füllstudie, dass das entwickelte Modell zur Abschätzung des kritischen Füllgrads (Formel 5-2) eine geeignete Methode zur Eingrenzung des akzeptablen Füllgradfensters darstellt.

Zum Vergleich des auf Pulverpartikelgröße und BET-Oberfläche basierenden Modells (Formel 5-2) mit der klassischen Vorgehensweise einer auf der füllgradabhängigen Viskosität basierenden Berechnung des kritischen Füllgrads (Formeln 3-3 bis 3-5), wurden die Formmassen in einem HKV rheologisch charakterisiert (Abbildung 5.27).

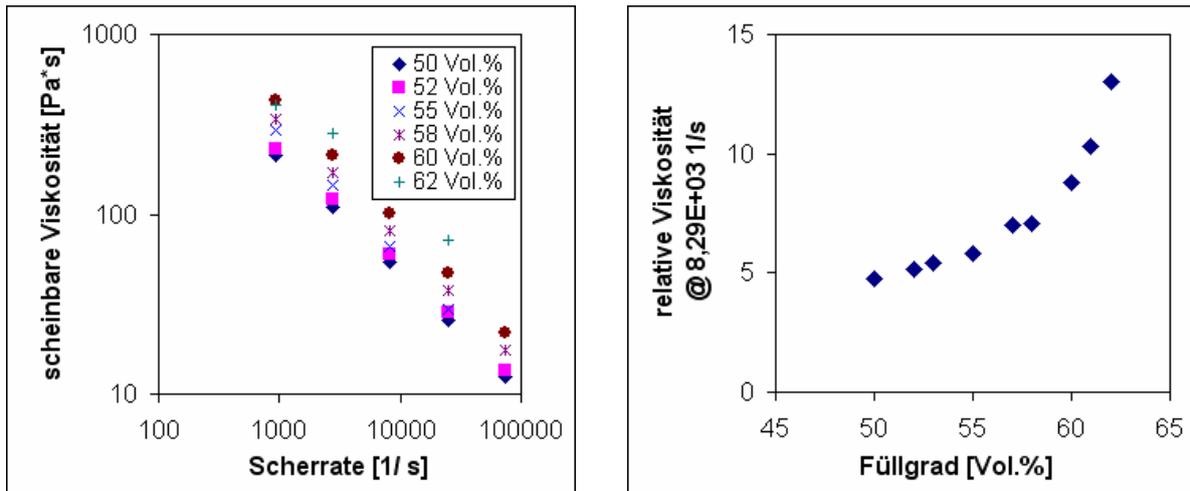


Abbildung 5.27 Füllgradabhängige Betrachtung der in einem HKV gemessenen scheinbaren Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate (links) und der relativen Viskosität bei einer Scherrate von $8,29E+03$ 1/s (rechts) von Formmassen aus dem Wolfram-Pulver HC250s und dem Binder PPS.

Basierend auf der relativen Viskosität (Abbildung 5.27) wurde der kritische Füllgrad des Systems berechnet. Hierzu wurden die Modelle nach Zhang & Evans [ZHA 89] (Formel 3-3), Quemada [QUE 77] (Formel 3-4) und Krieger & Dougherty [KRI 59] (Formel 3-5) verwendet. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 5.8 gegenübergestellt. Die Fit-Kurven sind Anhang B zu entnehmen.

Tabelle 5.8 Nach Zhang & Evans [ZHA 89], Quemada [QUE 77] und Krieger & Dougherty [KRI 59] berechneter kritischer Füllgrad der Füllstudie HC250s + PPS.

Modell	kritischer Füllgrad [Vol.%]	Residualwert R^2
Zhang & Evans	70,6	0,98
Quemada	100	0,36
Krieger- Dougherty	64,7	0,99

Die beste Anpassung ermöglicht das Modell von Krieger & Dougherty. Der hierbei ermittelte kritische Füllgrad liegt leicht über der von German für dichteste Zufallspackungen sphärischer Partikeln angegebenen Packungsdichte von 63,7 % [GER 89-2].

Zur experimentellen Bestimmung des optimalen und des kritischen Füllgrads wurde weiterhin nach dem Ansatz von German (siehe Abbildung 3.8) [GER 90-6] pyknometrisch die Formmassendichte bestimmt. Abbildung 5.28 zeigt eine vergleichende Darstellung der theoretischen und der gemessenen Dichte der Formmassen.

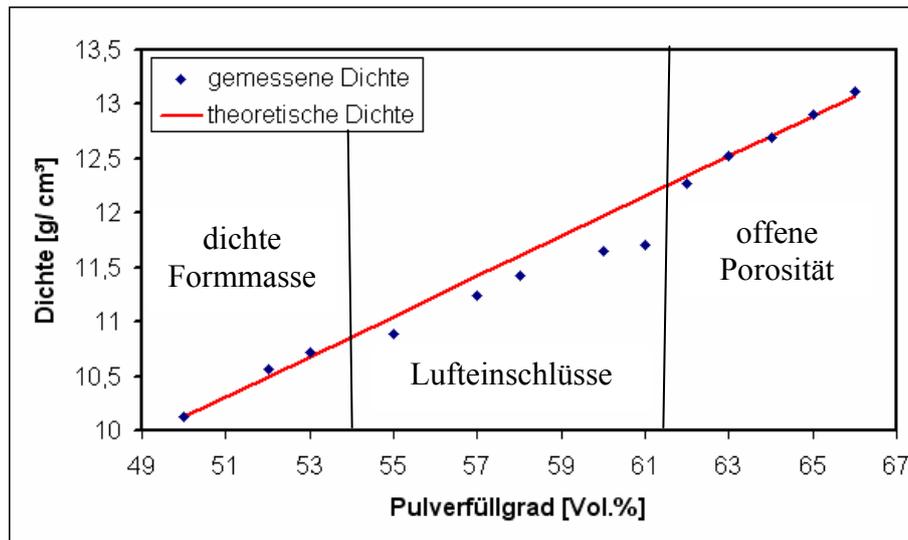


Abbildung 5.28 Mittels He-Pyknometrie ermittelte Dichte sowie theoretische Dichte von Formmassen mit variierendem Füllgrad.

Während bei Füllgraden bis 53 Vol.% die theoretische und die gemessene Formmassendichte übereinstimmen, ist ab einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% eine Abweichung von der theoretischen Formmassendichte zu niedrigeren Dichten zu beobachten. Nach German [GER 90-6] weist ein derartiges Verhalten auf eine Annäherung an den kritischen Füllgrad hin. Entsprechend ergibt sich ein optimaler Füllgrad zwischen 53 Vol.% und 55 Vol.%.

Aufgrund einer mit einem zunehmenden Pulverfüllgrad einhergehenden Zunahme von Luft einschließen nimmt die reale Formmassendichte bis zu einem Füllgrad von 61 Vol.% ab. Eine weitere Erhöhung des Pulverfüllgrads hat eine erneute Angleichung von theoretischer und realer Dichte zur Folge, da sich bei einer drastischen Überfüllung weit über dem kritischen Füllgrad teilweise nur noch eine Oberflächenbenetzung einzelner Pulverpartikel und keine geschlossene Suspension mehr einstellt. Die hieraus resultierende offene Porosität der Formmasse ist mit einer He-pyknometrischen Analyse nicht nachweisbar.

Zur Bestätigung der Verarbeitbarkeit größerer Mengen von Formmasse in einem Doppelschneckenextruder wurde eine Füllgradvariation des Pulvers HC250s und des Binders PPS unter Verwendung des Doppelschneckenmessextruders DSE 20/40 vorgenommen (Abbildung 5.29).

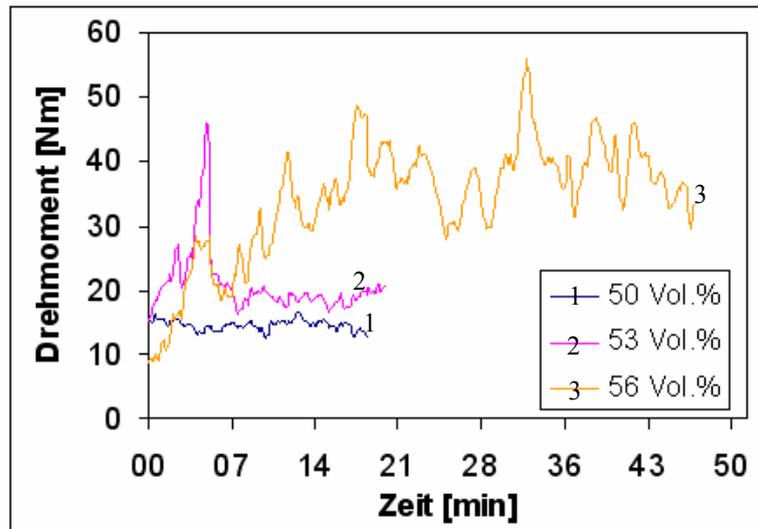


Abbildung 5.29 Füllgradvariation des Pulvers HC250s und des Binders PPS unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders DSE 20/ 40.

Der maximal verarbeitbare Füllgrad liegt bei gegebener Schneckengeometrie (Anhang C) bei 56 Vol.%. Eine weitere Erhöhung des Füllgrads führt zu einer Auslösung der Rutschkupplung des Extruders. Dieses Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit dem berechneten kritischen Füllgrad von 58 Vol.%.

Ein Vergleich des maximal in einem DSE 20/ 40 extrudierbaren Füllgrads mit dem Knetverhalten zeigt, dass Formmassen bei einer leichten Abweichung von Typ II und der hiermit einhergehenden Erhöhung des Scherenergiebedarfs eine deutlich reduzierte Verarbeitbarkeit aufweisen. Somit kann erneut bestätigt werden, dass eine Abweichung von einem Typ II-Knetverhalten (Abbildung 3.10) ein signifikantes Symptom für eine mangelnde Verarbeitbarkeit der Formmasse darstellt. Bei Einbeziehung der Formmassendichte ergibt sich ebenfalls eine Korrelation des im Knetexperiment als optimal ermittelten Pulverfüllgrads und des maximal in einem DSE 20/ 40 verarbeitbaren Füllgrads. Folglich wurde ein optimierter Füllgrad des Pulvers HC250s im Rahmen der Formmassenentwicklung auf 55 Vol.% festgelegt. Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem im Vorfeld der Analysen berechneten optimalen Füllgrad von 56 Vol.% (Tabelle 5.7).

Füllgradoptimierung unter Verwendung eines Pulvers der Partikelgröße 1,1 μm FSSS

Im Fall des Pulvers HC120s wurde der Pulverfüllgrad in einem Bereich zwischen 49 Vol.% und 55 Vol.% variiert. Die Drehmoment- und Temperaturverläufe der Knetkurven sind in Abbildung 5.30 dargestellt.

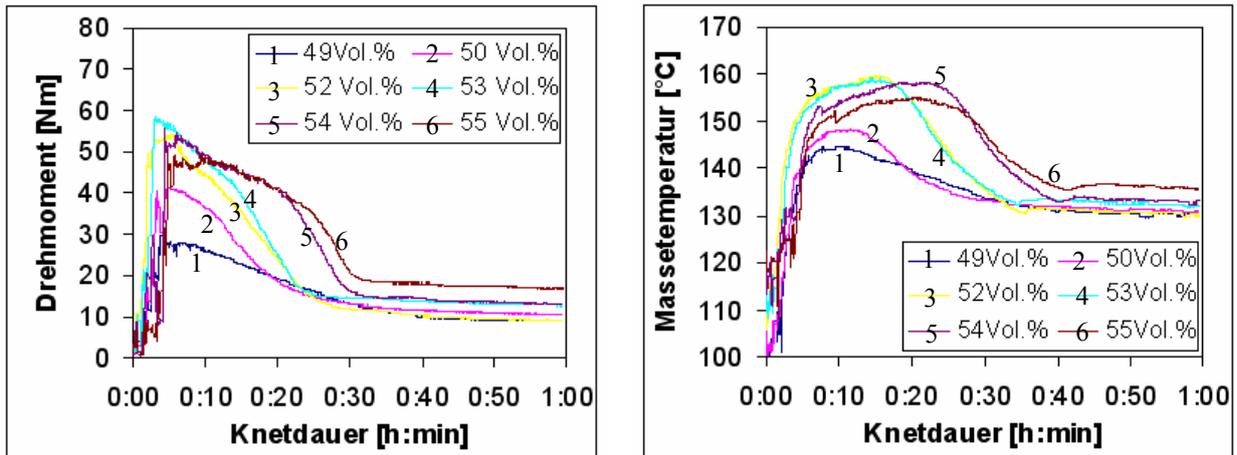


Abbildung 5.30 Drehmoment (links)- und Temperatur (rechts)- Verläufe von Formmassen bei Füllgraden zwischen 49 Vol.% und 55 Vol.% des Pulvers HC120s mit dem Binder PPS in einem Drehmoment-Rheometer.

Abbildung 5.31 zeigt das Enddrehmoment und die Knetenergie der Knetexperimente in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad.

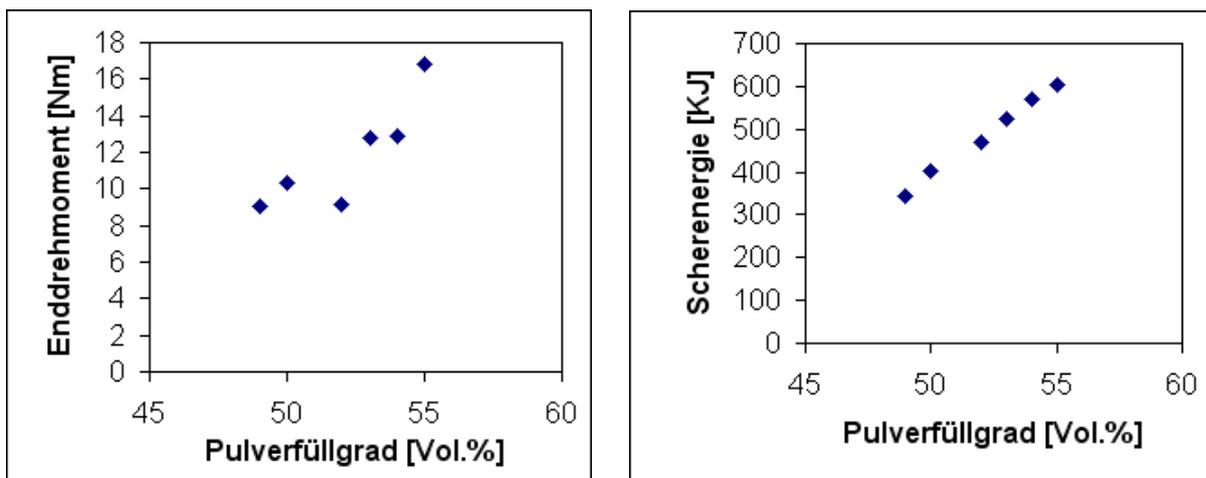


Abbildung 5.31 Drehmomentverlauf (links) und Knetenergie (rechts) von Formmassen bei Füllgraden zwischen 49 Vol.% und 55 Vol.% des Pulvers HC120s mit dem Binder PPS.

Bei den Knetexperimenten ergibt sich für die Pulverfüllgrade von 49 Vol.% und 50 Vol.% ein Typ II-Knetverhalten nach Takahashi et al. [TAK 88]. Eine Erhöhung des Pulverfüllgrads auf ≥ 52 Vol.% führt zu einem bereits für die Pulver-Binder-Kombination MT WMP 0,7-PPS beobachteten Drehmomentverlauf (Abbildung 5.6), bei dem zunächst ein hohes Drehmoment von ca. 50 bis 60 Nm auftritt. Erst nachdem sich eine homogene Ausgangsmischung mit einer ausreichend dicken Binderschicht eingestellt hat, kommt es innerhalb von wenigen Minuten zu einer rapiden Reduzierung des Drehmoments. Dieser Übergang des Knetverhaltens von einem Typ-II-Verhalten nach Takahashi zu einem Verhalten mit einem höheren Knetenergie-

bedarf korreliert mit dem aus BET-Oberfläche und d50 berechneten kritischen Füllgrad von 52 Vol.%.

Ab einem Füllgrad von 54 Vol.% wird eine wesentlich längere Knetdauer zur Ausbildung eines stabilen Drehmoments und somit eine erhöhte Knetenergie zur Homogenisierung der Formmasse benötigt. Eine Betrachtung der maximalen Massetemperatur im Verlauf der Compoundierung zeigt einen deutlichen Anstieg bei Füllgraden ≥ 50 Vol.%.

Die rheologische Charakterisierung der Formmassen wurde in einem HKV durchgeführt. Abbildung 5.32 stellt die füllgradabhängige Viskosität der Formmassen dar.

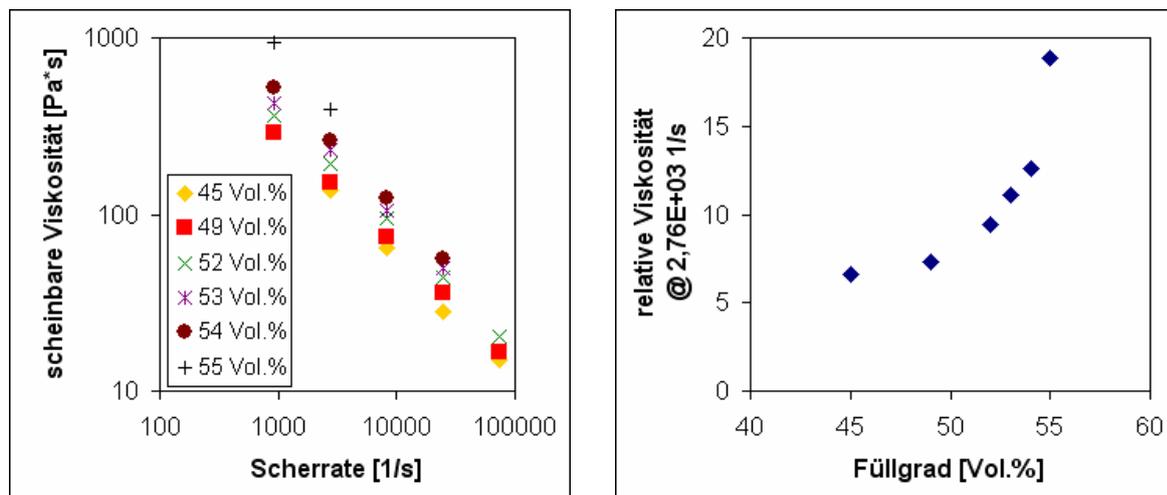


Abbildung 5.32 In einem HKV bestimmte, scheinbare Viskosität (links) und relative Viskosität bei einer Scherrate von 2,76E+03 1/s (rechts) von Formmassen mit einem variierenden Füllgrad des Pulvers HC120s mit dem Binder PPS.

Basierend auf der relativen Viskosität in Abhängigkeit vom Füllgrad der Formmassen wurde eine Berechnung des kritischen Füllgrads durchgeführt. Für die Berechnung wurden die Modelle von Zhang & Evans [ZHA 89] (Formel 3-3), Quemada [QUE 77] (Formel 3-4) und Krieger & Dougherty [KRI 59] (Formel 3-5) verwendet. Die kritischen Füllgrade und Residualwerte der Berechnung sind in Tabelle 5.9 angegeben. Die berechneten Fit-Kurven werden in Anhang B dargestellt.

Tabelle 5.9 Nach Zhang & Evans [ZHA 89], Quemada [QUE 77] und Krieger & Dougherty [KRI 59] berechneter kritischer Füllgrad der Füllstudie HC120s + PPS.

Modell	Kritischer Füllgrad [Vol.%]	Residualwert R ²
Zhang & Evans	63	0,95
Quemada	74	0,88
Krieger & Dougherty	59	0,96

Eine Beschreibung des rheologischen Verhaltens der Formmassen ist wie bei dem Pulver HC250s mit den Modellen nach Zhang & Evans und nach Krieger & Dougherty möglich, wohingegen mit dem Modell nach Quemada keine geeignete Berechnung des rheologischen Verhaltens der Füllgradstudie erreicht werden konnte. Die geeignetste Anpassung ist mit dem Modell nach Krieger & Dougherty gegeben. Wie bereits im Fall der Füllgradstudie unter Verwendung des Pulvers HC250s diskutiert, führt die Berechnung zu einem sehr hohen kritischen Füllgrad. Allerdings liegt der nach Krieger & Dougherty berechnete kritische Pulverfüllgrad der Pulver-Binder-Kombination HC120s-PPS mit 59 Vol.% deutlich niedriger als es bei der Pulver-Binder-Kombination HC250s-PPS mit 65 Vol.% der Fall ist. Dieses Verhalten ist auf die abweichenden Pulverpartikeleigenschaften beider Pulver zurückzuführen.

Zur experimentellen Ermittlung des kritischen Füllgrads der Pulver-Binder-Kombination HC120s-PPS wurde weiterhin die Dichte der Formmassen in einem He-Pyknometer bestimmt (Abbildung 5.33).

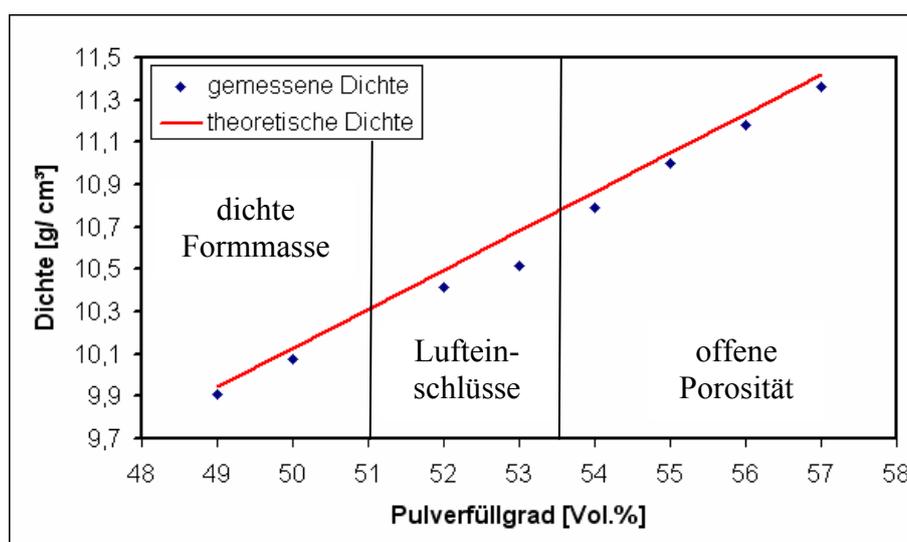


Abbildung 5.33 Mittels He-Pyknometrie ermittelte Dichte sowie theoretische Dichte von Formmassen mit variierendem Füllgrad.

Mit zunehmendem Pulverfüllgrad ist zunächst eine Abweichung der theoretischen Formmassendichte zu niedrigeren Dichten zu beobachten, was nach German [GER 90-6] ein Indiz für das Erreichen des kritischen Füllgrads darstellt. Allerdings fällt der Effekt der Dichteabweichung von der theoretischen Dichte wesentlich geringer aus, als dies bei HC250s der Fall ist. Das Pulver HC120s verfügt über einen gewissen Anteil an schwammartigen Agglomeraten. Die einzelnen Partikel der Agglomerate werden teilweise nicht vollständig benetzt. Stattdessen werden die Agglomerate nur äußerlich mit Binder umgeben. Entsprechend weist eine Formmasse mit einem vergleichsweise geringen Pulverfüllgrad von 49 Vol.% bereits eine gewisse Abweichung von der theoretischen Dichte auf. Eine merkliche Zunahme der Abweichung ist ab einem Pulverfüllgrad von 52 Vol.% zu registrieren. Die maximale Diskrepanz zwischen theoretischer und realer Formmassendichte wurde bei einem Pulverfüllgrad von 53 Vol.% beobachtet. Eine weitere Erhöhung des Pulverfüllgrads hat eine teilweise offene Porosität der Pulver-Binder-Mischung zur Folge. Da eine offene Porosität pyknometrisch nicht detektierbar ist, nähert sich die gemessene Dichte der Formmassen ab einem Pulverfüllgrad > 53 Vol.% der theoretischen Dichte wieder an. Somit wurde im Rahmen der Messungen ein kritischer Pulverfüllgrad von 53 Vol.% ermittelt. Ferner wurde anhand der genannten Untersuchungen für die Pulver-Binder-Kombination HC120s-PPS ein optimaler Pulverfüllgrad von 50 Vol.% bestimmt.

Zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit größerer Mengen von Formmasse in einem Doppelschneckenextruder wurde eine Füllgradvariation des Pulvers HC120s mit dem Binder PPS unter Verwendung eines DSE 20/ 40 vorgenommen (Abbildung 5.34).

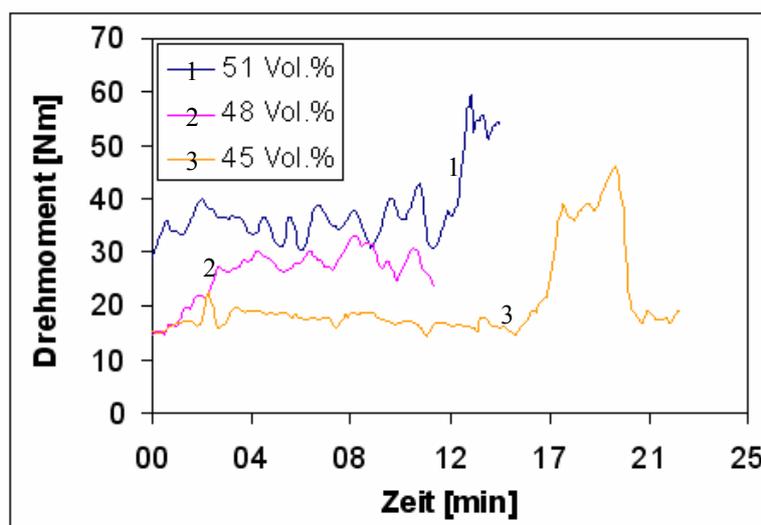


Abbildung 5.34 Füllgradvariation des Pulvers HC120s mit dem Binder PPS unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders DSE 20/ 40.

Bei einem Pulverfüllgrad von 45 Vol.% ist ein ruhiger Drehmomentverlauf zu beobachten, was für eine geeignete Aufbereitung der Masse spricht. Allerdings zeigt sich bereits bei einem derart geringen Pulverfüllgrad ein sensibel auf lokale Dosierungsschwankungen reagierender Anstieg des Drehmoments. Eine Steigerung des Pulverfüllgrads auf 48 Vol.% bewirkt ein wesentlich instabileres Extrusionsverhalten mit einem schwankenden Drehmoment. Ein bei gegebener Schneckengeometrie in einem DSE 20/ 40 maximal verarbeitbarer Pulverfüllgrad ist bei 51 Vol.% erreicht. Eine weitere Erhöhung des Pulverfüllgrads hat eine Überschreitung des maximalen Drehmoments sowie eine hieraus resultierende Auslösung der Rutschkupplung zur Folge.

Entsprechend bestätigen auch die Hochskalierungsuntersuchungen unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders das vorher gewonnene Ergebnis, dass ein Pulverfüllgrad von 50 Vol.% die optimale Konzentration darstellt.

Zusammenfassung der Ergebnisse von Kapitel 5.1.4

Im Kapitel 5.1.4 wurde eine Füllgradoptimierung für die Pulver-Binder-Kombinationen HC250s (2,0 μm FSSS) und HC120s (1,1 μm FSSS) jeweils mit dem Binder PPS vorgenommen.

Eine experimentelle Pulverfüllgrad-Optimierung wurde basierend auf Knet- und Extrusionsexperimenten sowie basierend auf einer Bestimmung der Formmassendichte durchgeführt. Hierbei ergab sich für das Pulver HC250s ein optimaler Füllgrad von 55 Vol.%. Bei der Pulver-Binder-Kombination HC120s-PPS wurde ein optimaler Pulverfüllgrad von 50 Vol.% erreicht. Diese Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung zu den mit Formel 5-2 berechneten kritischen Pulverfüllgraden von 58 Vol.% für das Pulver HC250s und von 52 Vol.% für das Pulver HC120s. Eine Berechnung des kritischen Füllgrads mit dem Modell nach Krieger & Dougherty (Formel 3-5) ergab für beide Pulver-Binder-Kombinationen deutlich höhere kritische Füllgrade von 65 Vol.% für das Pulver HC250s und 59 Vol.% für das Pulver HC120s. Entsprechend stellt eine Berechnung des kritischen Füllgrads nach Formel 5-2 eine Möglichkeit für eine realistische Vorhersage des optimal verarbeitbaren Pulverfüllgrads dar. Eine Berechnung des kritischen Füllgrads nach Krieger & Dougherty (Formel 3-5) liefert hingegen einen sehr viel höheren, der theoretisch möglichen Packungsdichte sphärischer Partikel nahe kommenden, kritischen Füllgrad. In Tabelle 5.10 ist eine tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse zur Füllgradoptimierung der Pulver-Binder-Kombinationen HC250s-PPS und HC120s-PPS in Abhängigkeit von den Untersuchungsmethoden dargestellt.

Tabelle 5.10 Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse zur Füllgradoptimierung der Pulver-Binder-Kombinationen HC250s-PPS und HC120s-PPS in Abhängigkeit von der Untersuchungsmethode.

Methode	HC250s		HC120s	
	Optimaler Pulverfüllgrad [Vol. %]	Kritischer Pulverfüllgrad [Vol. %]	Optimaler Pulverfüllgrad [Vol. %]	Kritischer Pulverfüllgrad [Vol. %]
Drehmoment-Rheometer	55	60	50	52
HE-Pyknometrie	55	61	50	53
Berechnet nach Formel 5-2 und Formel 3-2	56	58	50	52
Berechnet nach Krieger & Dougherty (Formel 3-5)	-----	65	-----	59

5.1.5 Herstellung von Wolfram-Formmassen mittels Extrusion

Für Spritzgießversuche an einer Schnecken-Spritzgießmaschine werden Formmassenvolumina von einigen Litern benötigt. Entsprechend wurden ausgewählte Formmassen auf einem Doppelschneckenextruder ZSE 27 der Firma Leistritz produziert. Hierbei wurden unter Berücksichtigung der im Vorfeld ermittelten optimalen Pulverfüllgrade Formmassen der angestrebten Zusammensetzung 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS und 50 Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS extrudiert. Ferner wurden Formmassen mit einem Füllgrad > 55 Vol.% hergestellt, um das Formfüllverhalten und die Grünfestigkeit entsprechender Formmassen zu untersuchen. Außerdem wurden die in Tabelle 4.3 genannten Binder zur Formmassenherstellung verwendet. Da der Binder L/P = 1/0 bei der Formmassenherstellung unkritisch gefüllter Formmassen einen geringeren Knetenergiebedarf hat (Abbildung 5.7), als es bei dem Binder PPS der Fall ist, sollte bei optimalem Pulverfüllgrad der Einfluss verschiedener Bindersysteme auf das Urform- und Entbinderungsverhalten untersucht werden. Die extrudierten Wolfram-Formmassen sind in Tabelle 5.11 aufgeführt.

Tabelle 5.11 Zusammensetzung extrudierter Formmassen für Spritzgießversuche. Die realen Füllgrade der Formmassen wurden mit TG-Analysen unter N₂-Atmosphäre ermittelt.

Pulver	Binder	Angestrebter Füllgrad [Vol.%]	Realer Füllgrad [Vol.%]
HC120s	PPS	50	50
HC250s	PPS	55	56
HC250s	PPS	58	60
HC250s	L / P = 1 / 0	55	55
HC250s	L / P = 1 / 0	57	59
HC250s	L / P = 9 / 1	55	56
HC250s	L / P = 8 / 2	55	56
HC250s	L / P = 7 / 3	55	57

Abbildung 5.35 zeigt die in einem HKV in Abhängigkeit von der Scherrate ermittelte Viskosität der extrudierten Formmassen.

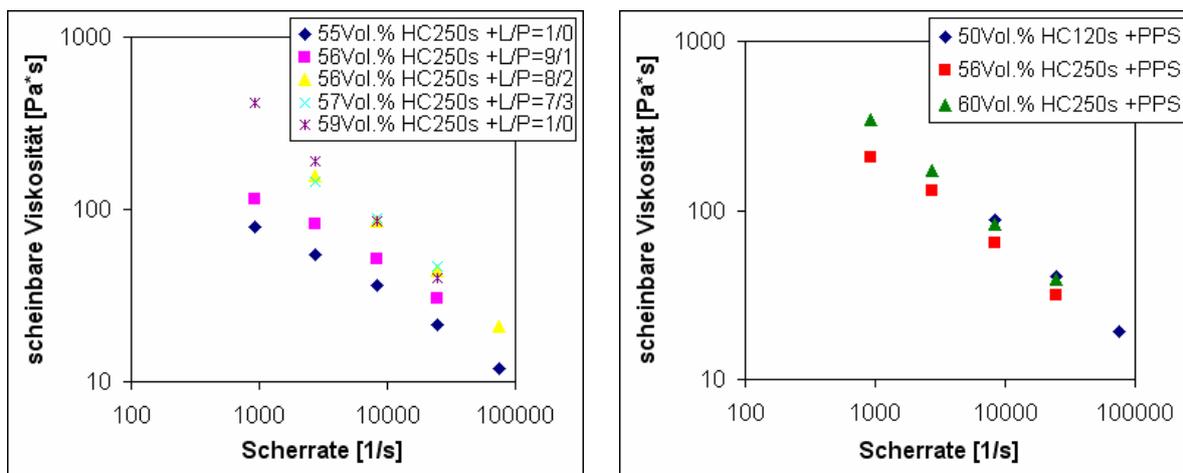


Abbildung 5.35 Scheinbare Viskosität extrudierter Wolfram-Formmassen basierend auf Licomont (links) und PPS (rechts).

Alle Formmassen weisen ein ausgeprägt strukturviskoses Verhalten auf. Licomont-basierte Formmassen zeigen mit wachsendem PE-Gehalt eine erhebliche Zunahme der Viskosität bis zu einem Licomont-zu-PE-Verhältnis von 80 zu 20. Eine weitere Steigerung des PE-Gehalts auf ein Verhältnis von 70 zu 30 hat, trotz eines leicht erhöhten Pulverfüllgrads, keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Viskosität.

Ein von 55 Vol.% auf 59 Vol.% erhöhter Füllgrad bewirkt bei Verwendung des Binders L / P = 1 / 0 eine Anhebung der Viskosität.

Bei einem Füllgrad von 56 Vol.% und Verwendung des Binders PPS liegt die Viskosität zwischen den Licomont-basierten Formmassen mit der Binderzusammensetzung L/ P= 9/ 1 und L/ P = 8/ 2. Eine Erhöhung des Füllgrads auf 60 Vol.% hat z.B. bei einer Scherrate von $8,29E+03$ 1/s eine leichte Steigerung der Viskosität um ca. 20 Pa*s zur Folge. Die Viskosität einer Formmasse der Zusammensetzung 50 Vol.% HC120s und 50 Vol.% PPS ist vergleichbar mit der Viskosität einer Formmasse mit einem Pulverfüllgrad von 60 Vol.% des Pulvers HC250s.

5.1.6 Formmassenentwicklung für das Mikro-Pulverspritzgießen von W + 1 Gew.% La_2O_3

Basierend auf den diskutierten Ergebnissen zur Entwicklung von Wolfram-Formmassen wurde erstmalig eine Formmasse der Wolfram-ODS-Legierung W + 1 Gew.% La_2O_3 entwickelt. Hierzu wurden von der Firma Plansee Metall GmbH 20 kg eines entsprechenden Pulvers bereitgestellt. Das Pulver wurde gemäß den Erfahrungen mit Wolfram-Formmassen in einer Gegenstrahlmühle aufbereitet. In Abbildung 5.36 und in Tabelle 5.12 ist ein Vergleich der Partikelgrößenverteilung vor und nach der Aufbereitung des Pulvers dargestellt.

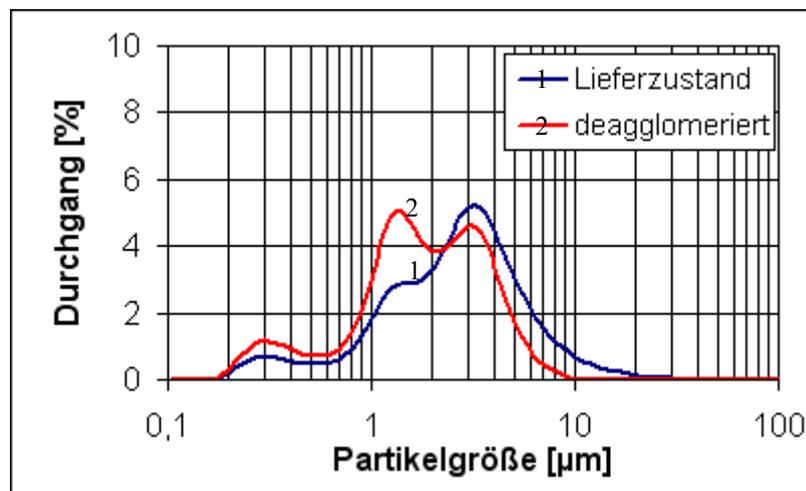


Abbildung 5.36 Mittels Laserbeugung gemessene Pulverpartikelgrößenverteilung des verwendeten W + 1 Gew. % La_2O_3 -Pulvers vor und nach einer Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle.

Tabelle 5.12 Partikelgrößenverteilung und BET-Oberfläche des Pulvers der Zusammensetzung W + 1 Gew.% La₂O₃ im Lieferzustand sowie nach einer Aufbereitung in einer Gegenstrahl-Mühle.

	d20 [μm]	d50 [μm]	d90 [μm]	dmax [μm]	BET [m ² / g]
Lieferzustand	1,3	2,8	6,4	31,1	0,48
Deagglomeriert	1,0	1,7	4,0	9,3	0,50

Der Agglomerationsgrad (Formel 3-1) sowie die aus BET-Oberfläche und d50 berechneten kritischen (Formel 5-2) und optimalen (Formel 3-2) Füllgrade des Pulvers vor und nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle sind Tabelle 5.13 zu entnehmen.

Tabelle 5.13 Agglomerationsgrad und unter Annahme einer Binderschichtdicke von 14 nm berechneter, kritischer sowie optimaler Füllgrad des W + 1 Gew.% La₂O₃-Pulvers im Lieferzustand und nach der Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.

	Agglomerationsgrad AN (d50)	kritischer Pulverfüllgrad [Vol.%]	optimaler Pulverfüllgrad [Vol.%]
Lieferzustand	77	51	49
Gegenstrahlmühle	21	52	50

Zur Beurteilung der realen Pulverpartikelgrößen, der Pulvermorphologie und der Agglomeration vor und nach einer Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle wurden ferner mikroskopische Analysen der Pulver mittels REM und TEM durchgeführt (Abbildung 5.37).

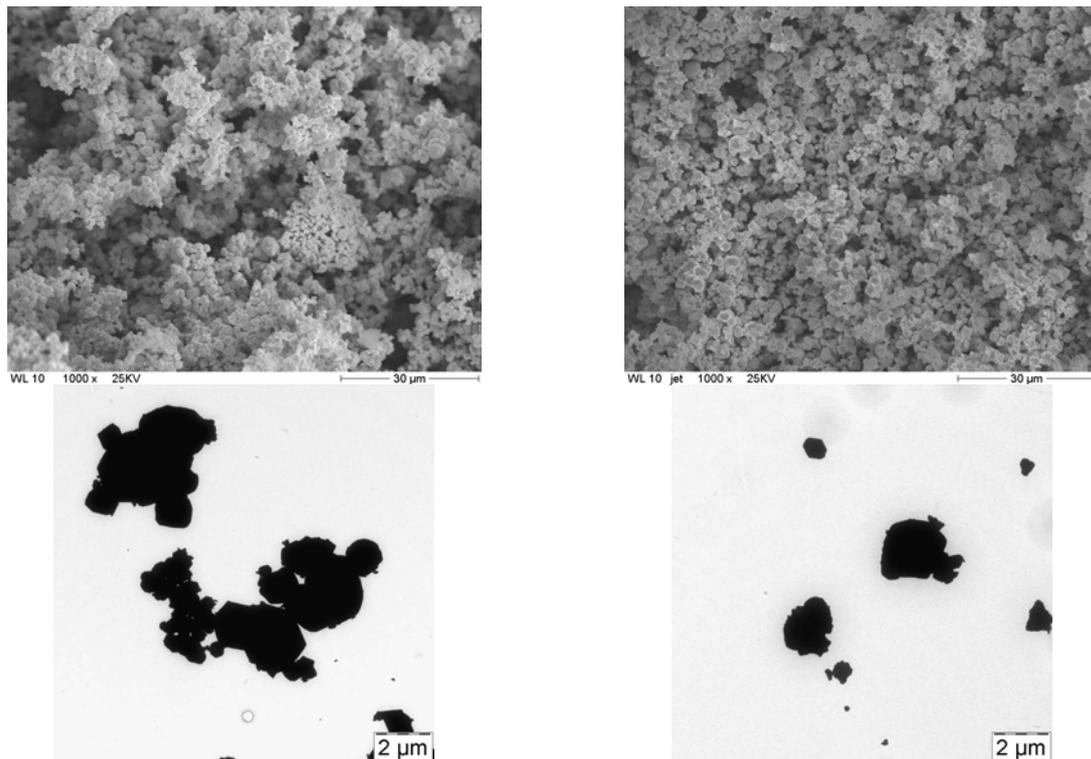


Abbildung 5.37 REM (oben)- und TEM (unten)- Bilder eines Pulvers der Zusammensetzung W + 1 Gew.% La_2O_3 vor (links) und nach (rechts) einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.

Vor der Deagglomeration weist das Pulver eine ausgeprägte Agglomeration der Partikel auf. Nach der Aufbereitung ist eine deutliche Reduktion der Agglomeratgröße zu beobachten.

Unter Berücksichtigung des für das in einer Gegenstrahlmühle deagglomerierten W + 1 Gew.% La_2O_3 -Pulvers berechneten kritischen und optimalen Füllgrads (Tabelle 5.13) wurde zur Formmassenentwicklung ein Knetexperiment zur Compoundierung einer Formmasse aus 52 Vol.% Pulver und 48 Vol.% des Binders PPS vorgenommen (Abbildung 5.38).

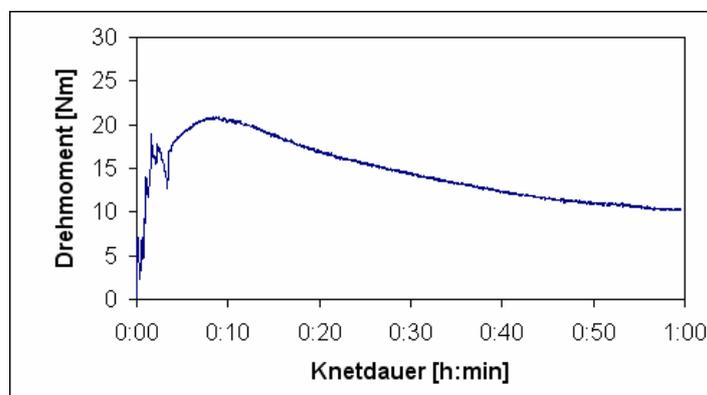


Abbildung 5.38 Drehmoment-Zeit-Verlauf eines Knetexperiments zur Compoundierung einer Formmasse aus 52 Vol.% des in einer Gegenstrahlmühle aufbereiteten W + 1 Gew.% La_2O_3 -Pulvers und 48 Vol.% des Binders PPS.

Der Compoundiervorgang zeigt einen ruhigen Drehmomentverlauf und ein niedriges Enddrehmoment von ca. 10 Nm. Allerdings ist zu Beginn der Compoundierung eine leichte Zunahme des Drehmoments zu beobachten. Dieses Verhalten stellt eine Abweichung von dem von Takahashi et al. für Standardformmassen definierten Typ II dar [TAK 88]. Um in jedem Fall eine spritzgießfähige Formmasse zu erhalten, wurde daher entsprechend dem berechneten optimalen Füllgrad (Tabelle 5.13) mittels Extrusion eine größere Menge Feedstock mit einem angestrebten Pulverfüllgrad von 50 Vol.% des aufbereiteten Pulvers hergestellt. Bei Bestimmung des Glühverlusts in einer TGA ergab sich ein realer Füllgrad dieser Formmasse von ca. 49 Vol.%. Die Formmasse wurde in einem HKV rheologisch charakterisiert (Abbildung 5.39).

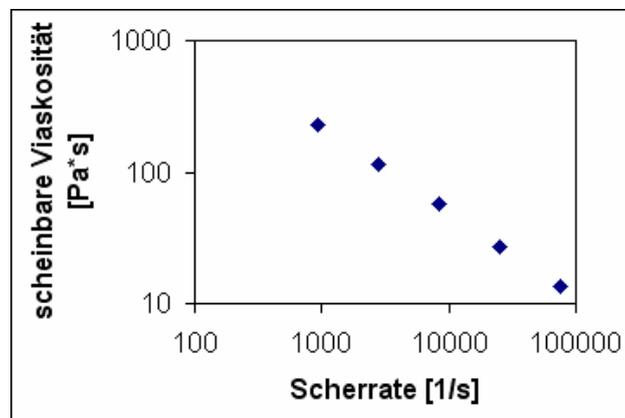


Abbildung 5.39 Scheinbare Viskosität einer extrudierten Formmasse der Zusammensetzung 49 Vol.% (W + 1 Gew.% La_2O_3) und 51 Vol.% PPS.

5.1.7 Formmassenentwicklung für das Mikro-Pulverspritzgießen einer Wolfram-Schwermetall-Legierung

Die Entwicklung einer WHA-Formmasse wurde, aufbauend auf den unter 5.1.4 beschriebenen Ergebnissen, mit dem Pulver HC250s durchgeführt. Als Legierungszusammensetzung wurde eine klassische W-Ni-Fe Legierung mit einem Verhältnis von W : Ni : Fe = 95,5 Gew.% : 5 Gew.% : 2,5 Gew.% gewählt. Aufgrund des hohen Wolfram-Anteils wurde der im Vorfeld für das Pulver HC250s ermittelte optimale Füllgrad von 55 Vol.% beibehalten.

Als Fe-Pulver wurde ein gasverdüstes Carbonyleisen-Pulver mit sphärischen Pulverpartikeln verwendet. Ni-Pulver sind üblicherweise büschelige Aggregate. Sphärische Pulver sind zwar kommerziell erhältlich, weisen jedoch eine relativ große Partikelgröße auf. Im Rahmen der Entwicklung wurde je ein sphärisches und ein büscheliges Ni-Pulver hinsichtlich der Verarbeitbarkeit in einem Drehmoment-Rheometer verglichen. Abbildung 5.40 zeigt die Morpho-

5 Ergebnisse und Diskussion

logie der untersuchten Pulver. Die Partikelgrößenverteilungen der Pulver sind in Abbildung 5.41 dargestellt.

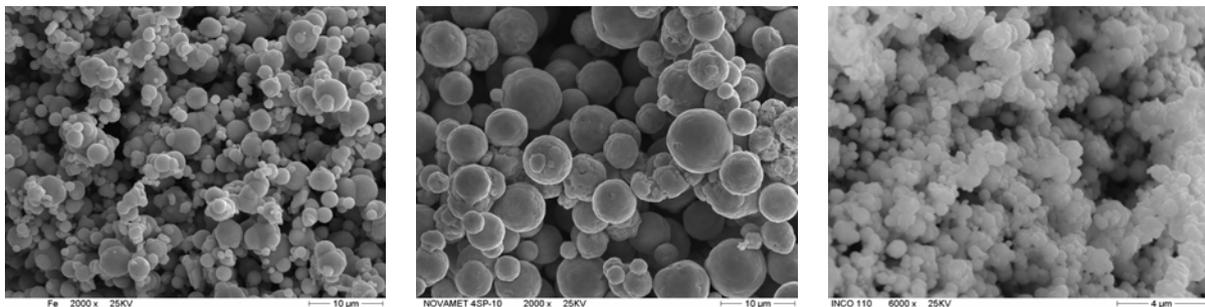


Abbildung 5.40 Mikroskopische Aufnahmen der für die Entwicklung einer WHA-Formmasse verwendeten Eisen- und Nickel-Pulver (links: Carbonyl-Fe; Mitte: Ni-Novamet 4SP 10; rechts: Ni-INCO T110).

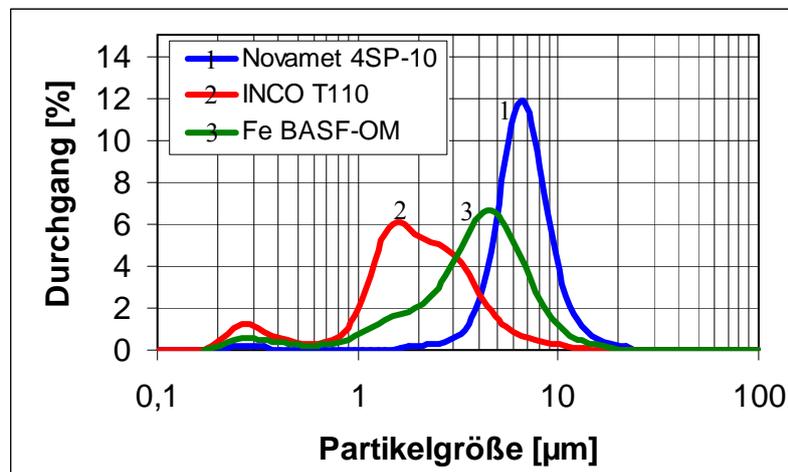


Abbildung 5.41 Lasergranulometrisch ermittelte Partikelgrößenverteilung der für die Formmassenentwicklung verwendeten Eisen- und Nickel-Pulver.

Die d-Werte der Pulverpartikelverteilungen und die BET-Oberflächen der drei Pulver sind in Tabelle 5.14 aufgeführt.

Tabelle 5.14 Partikelverteilungen und BET-Oberflächen der verwendeten Pulver.

Pulver	d20 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	dmax. [µm]	BET [m ² /g]
Carbonyleisen	2,017	3,829	7,202	18,50	0,40
INCO T 110	1,158	1,840	3,993	13,08	1,04
Novamet 4SP-10	4,935	6,353	9,549	22,00	0,22

Vergleichende Knetexperimente der W-Ni-Fe-Formmassen mit dem Binder PPS und mit variierenden Nickel-Pulvern sind in Abbildung 5.42 dargestellt.

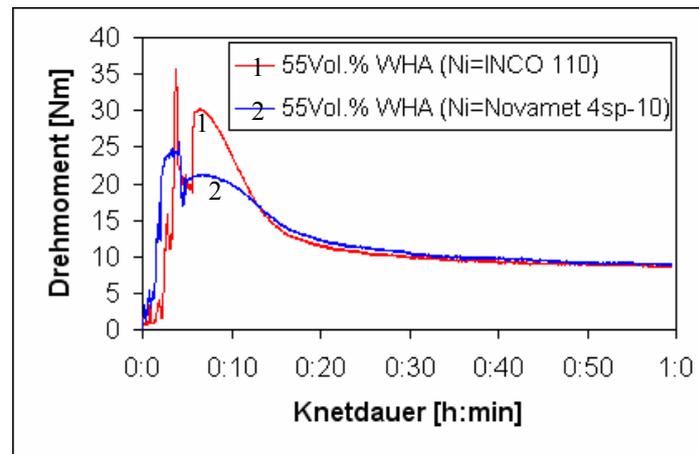


Abbildung 5.42 Drehmomentverlauf bei der Verarbeitung einer W-Ni-Fe-Legierung der Zusammensetzung W:Ni:Fe = 92,5:5:2,5 bei Variation des Nickel-Pulvers.

Ein Einfluss des verwendeten Ni-Pulvers auf das Enddrehmoment und das Knetverhalten konnte wegen des geringen Anteils von 5 Gew.% Ni nur eingeschränkt nachgewiesen werden. Für weitere Experimente wurde das Pulver INCO T 110 verwendet, da dieses eine geringere Partikelgröße aufweist.

Zur Bereitstellung einiger Liter Formmasse wurde eine Compoundierung mittels Extrusion vorgenommen. Für die Formmasse wurde in einer Veraschungsanalyse unter Verwendung einer TGA ein Pulverfüllgrad von 56 Vol.% ermittelt.

5.2 Pulverspritzgießen

Zur Entwicklung eines Pulverspritzgießprozesses waren zunächst Experimente unter Verwendung einer einfach strukturierten Kavität durchzuführen, um eine grundsätzliche Spritzgießfähigkeit der entwickelten Formmassen zu demonstrieren. Weiterhin sollte in Ergänzung zur Formmassenentwicklung hinsichtlich des Entformungsverhaltens von Bauteilen mit strukturellen Details in Mikrometerdimension eine Analyse der Grünfestigkeit verschiedener Formmassen durchgeführt werden.

Ferner war nachzuweisen, dass eine Beurteilung der Spritzgießfähigkeit von Formmassen anhand des Knetverhaltens in einem Drehmoment-Rheometer möglich ist. Zu diesem Zweck wurden füllgrad- und pulverpartikelgrößenabhängige Spritzgießexperimente zur Abformung von Mikro-Zugproben vorgenommen, um die Ergebnisse mit dem Knetverhalten der Formmassen in Beziehung zu setzen.

Das Hauptziel der Experimente bestand jedoch in einem Nachweis der Abformbarkeit von mikrostrukturierten Bauteilen aus Wolfram und Wolfram-Legierungen.

5.2.1 Thermische Analyse von Formmassen

Im Vorfeld der Spritzgießversuche wurden erneut DTA-Analysen von Formmassen der in Tabelle 5.15 genannten Zusammensetzungen unter oxidierender Atmosphäre durchgeführt, da jede thermo-mechanische Belastung des Materials eine Veränderung der Werkstoffeigenschaften zur Folge hat. Somit war der formmassenabhängige thermische Verarbeitungsbereich nach der Compoundierung in einem Extruder erneut festzulegen. Die DTA-Analysen sind in Anhang B dargestellt. Der thermische Verarbeitungsbereich der Formmassen ist Tabelle 5.15 zu entnehmen.

Tabelle 5.15 Thermischer Verarbeitungsbereich der Formmassen.

Formmasse	Minimaltemperatur [°C]	Maximaltemperatur [°C]
55Vol.% HC250s in PPS	114	225
50Vol.% HC120s in PPS	122	223
55Vol.% HC250s in L/P =1/0	120	166
55Vol.% HC250s in L/P =9/1	118	159
55Vol.% HC250s in L/P =7/3	118	146

Die Untersuchungen ergaben ein Verarbeitungsfenster zwischen ca. 120°C und 200°C für PPS-basierte Formmassen und zwischen ca. 120°C und 140°C für Licomont-basierte Formmassen. Entsprechend ermöglicht eine Verwendung des Binders PPS ein deutlich größeres Verarbeitungsfenster als es bei Licomont-basierten Formmassen der Fall ist.

5.2.2 Orientierende Untersuchung der Spritzgießbarkeit von Formmassen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Pulverfüllgrad

Erste Spritzgießexperimente wurden, unter Berücksichtigung des mittels thermischer Analyse definierten Verarbeitungsbereichs (Tabelle 5.15) der Formmassen, auf einer Microsystem 50 der Firma Battenfeld durchgeführt. Orientierende Experimente wurden unter Verwendung eines Spritzgießwerkzeugs zur Abformung scheibenförmiger Proben (siehe 4.2.2) vorgenommen. Da sich das Pulver MT WMP 0,7 im Vergleich zu den übrigen getesteten Pulvern mit einer Partikelgröße $\leq 1 \mu\text{m}$ im Rahmen der Compoundierung am besten verarbeiten ließ (Abbildung 5.3), wurde dieses Pulver für erste Spritzgießexperimente eingesetzt. Für Abformversuche unter Verwendung der Pulver-Binder-Kombination MT WMP 0,7 und PPS wurden Formmassen mit Pulverfüllgraden von 40 Vol.%, 42 Vol.%, 45 Vol.%, 47 Vol.% und 50 Vol.% herangezogen. Eine Abformung der Scheibenkavität ist problemlos bis zu einem Pulverfüllgrad von 45 Vol.% möglich. Eine weitere Erhöhung des Pulverfüllgrads führt zu einem leicht schwankenden Dosierverhalten. Ab einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% ist eine sinnvolle Verarbeitung in einem anhaltend stabilen Spritzgießprozess nicht mehr realisierbar. In einem Vergleich der Verarbeitbarkeit der genannten Formmassen durch Spritzgießen mit dem füllgradabhängigen Knetverhalten wurde untersucht, ob eine Beurteilung der Spritzgießfähigkeit anhand des Knetverhaltens grundsätzlich möglich ist. In Abbildung 5.43 wird die im Rahmen der Compoundierung eingebrachte Knetenergie als Kriterium für die Spritzgießfähigkeit einer Formmasse dargestellt. Für die Ermittlung der Knetenergie wurde jeweils eine Knetdauer von 1 h interpretiert, da im Rahmen der Compoundierung in einem Drehmoment-Rheometer üblicherweise nach 1 h ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

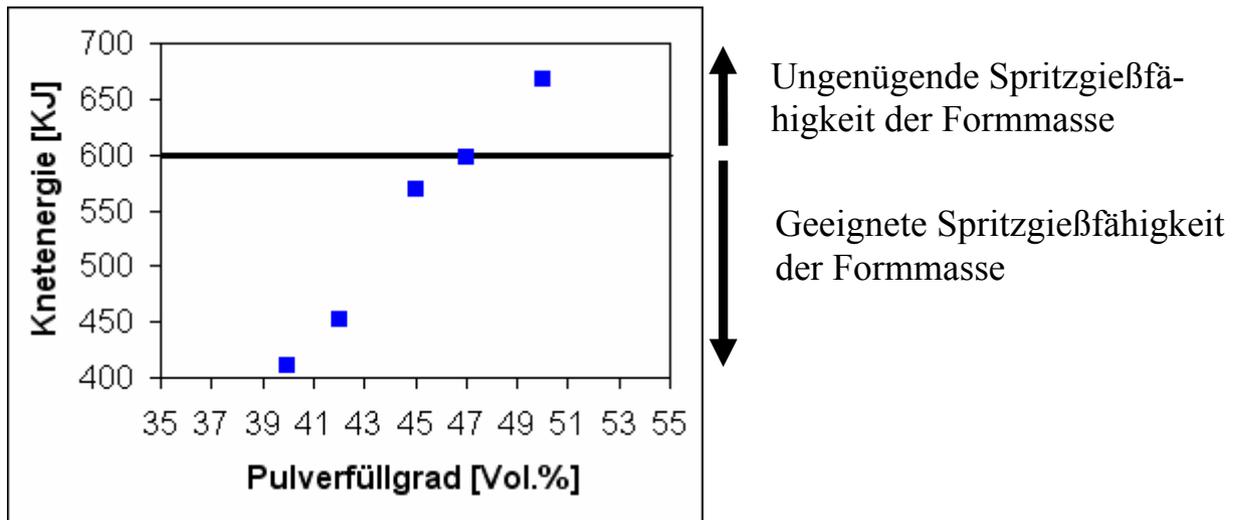


Abbildung 5.43 Spritzgießfähigkeit der Formmassen einer Füllstudie des Pulvers MT WMP 0,7 und des Binders PPS in Abhängigkeit von der während der Compoundierdauer von einer Stunde eingebrachten, füllgradabhängigen Knetenergie.

Eine Herstellung von Formteilen in einem vollautomatischen Betrieb ist in jedem Fall realisierbar, wenn im Zuge der Compoundierung einer Formmasse in einem Drehmoment-Rheometer ein Typ II-Knetverhalten nach Takahashi et al. [TAK 88] und somit ein vergleichsweise niedriger Knetenergiebedarf besteht. Infolge des guten Formfüllverhaltens der Scheiben-Kavität lassen sich Bauteile auch bei einer leichten, durch eine Annäherung an den kritischen Füllgrad hervorgerufenen Abweichung des Knetverhaltens von Typ-II (Abbildung 5.6) abformen. Im gegebenen Fall liegt die Grenze der Spritzgießfähigkeit einer aus dem Binder PPS und dem Pulver MT WMP 0,7 bestehenden Formmasse bei ca. 600 kJ. Somit stellt eine Pulverfüllgradvariation von 45 Vol.% über 47 Vol.% bis zu 50 Vol.% bezüglich einer Verarbeitung durch Spritzgießen den Übergang des optimalen zu einem kritischen Pulverfüllgrad dar.

Im Hinblick auf eine Untersuchung des Einflusses der Fischer-Partikelgröße und der Agglomeration auf das Sinterverhalten wurden weiterhin Formmassen der Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 im Lieferzustand sowie nach einer Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle abgeformt. Da bei einer Formmasse der Zusammensetzung 50 Vol% MT WMP 0,7 + 50 Vol% PPS der kritische Füllgrad bereits erreicht ist, wurde für diese Experimente nur ein Pulverfüllgrad von 50 Vol.% verwendet, um auch eine Abformung von Pulvern mit einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m}$ FSSS realisieren zu können. Die Abformung der Formmassen ist aufgrund der Einfachheit der Scheiben-Kavität sowohl im Lieferzustand als auch nach einer Deagglomeration der Pulver für alle Formmassen möglich, da die Knetenergien aller Formmassen unter 600 kJ liegen (Abbildung 5.21).

Zusätzlich erfolgten Abformversuche von Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% und 60 Vol.% unter Verwendung des in einer Gegenstrahlmühle deagglomerierten Pulvers MT WMP 2,5 mit dem Binder PPS, um Proben zur Untersuchung des füllgradabhängigen Sinterverhaltens bereitzustellen. Abbildung 5.44 zeigt das Spritzgießverhalten der Pulver-Binder-Kombination MT WMP 2,5 (in einer Gegenstrahlmühle aufbereitet)-PPS in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad und der im Rahmen der Compoundierung einzubringenden Knetenergie.

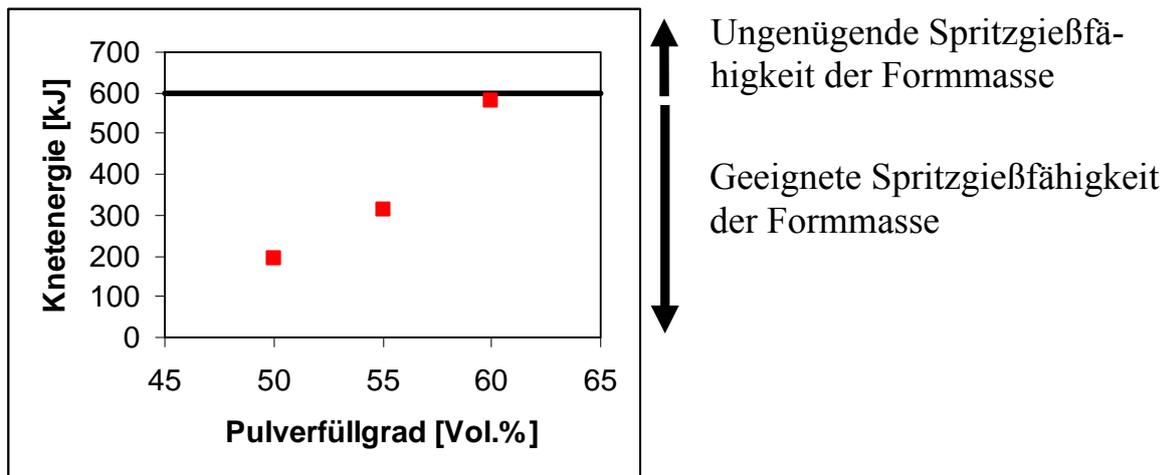


Abbildung 5.44 Spritzgießfähigkeit der Formmassen einer Füllstudie des Pulvers MT WMP 2,5 und des Binders PPS in Abhängigkeit von der während der Compoundierung einzubringenden füllgradabhängigen Knetenergie.

Die Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% und von 55 Vol.% sind ohne Probleme abformbar. Bei einem Pulverfüllgrad von 60 Vol.% (580 kJ Knetenergie) wurde hingegen ein schwankendes Dosierverhalten registriert. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der unter Verwendung des Pulvers MT WMP 0,7 ermittelten Grenze der Verarbeitbarkeit von ca. 600 kJ. Tabelle 5.16 fasst die Ergebnisse der Abformexperimente zusammen.

Tabelle 5.16 Spritzgießfähigkeit verschiedener Formmassen unter Verwendung einer Kolben-Schnecken-Spritzgießmaschine sowie eines Spritzgießwerkzeugs zur Abformung von scheibenförmigen Proben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer maximalen Dicke von 1 mm (+: gute Spritzgießbarkeit; 0: bedingte Spritzgießbarkeit; - ungenügende Spritzgießbarkeit).

Formmasse	Zustand des Pulvers	Spritzgießbarkeit
40 Vol.% MT WMP 0,7 + 60 Vol.% PPS	Lieferzustand	+
42 Vol.% MT WMP 0,7 + 58 Vol.% PPS	Lieferzustand	+
45 Vol.% MT WMP 0,7 + 55 Vol.% PPS	Lieferzustand	+
47 Vol.% MT WMP 0,7 + 53 Vol.% PPS	Lieferzustand	0
50 Vol.% MT WMP 0,7 + 50 Vol.% PPS	Lieferzustand	-
50 Vol.% MT WMP 1,0 + 50 Vol.% PPS	Lieferzustand	+
50 Vol.% MT WMP 1,5 + 50 Vol.% PPS	Lieferzustand	+
50 Vol.% MT WMP 2,0 + 50 Vol.% PPS	Lieferzustand	+
50 Vol.% MT WMP 2,5 + 50 Vol.% PPS	Lieferzustand	+
50 Vol.% MT WMP 3,0 + 50 Vol.% PPS	Lieferzustand	+
50 Vol.% MT WMP 1,0 + 50 Vol.% PPS	Gegenstrahlmühle	+
50 Vol.% MT WMP 1,5 + 50 Vol.% PPS	Gegenstrahlmühle	+
50 Vol.% MT WMP 2,0 + 50 Vol.% PPS	Gegenstrahlmühle	+
50 Vol.% MT WMP 2,5 + 50 Vol.% PPS	Gegenstrahlmühle	+
55 Vol.% MT WMP 2,5 + 45 Vol.% PPS	Gegenstrahlmühle	+
60 Vol.% MT WMP 2,5 + 40 Vol.% PPS	Gegenstrahlmühle	0
50 Vol.% MT WMP 3,0 + 45 Vol.% PPS	Gegenstrahlmühle	+

Zusammenfassend läßt sich feststellen, dass eine Vorhersage der Spritzgießfähigkeit von Formmassen für eine einfache Bauteilgeometrie wie z.B. die Scheibe anhand des Knetverhaltens in einem Drehmoment-Rheometer möglich ist. Bei Verwendung des Binders PPS wurde für die Scheiben-Kavität eine Obergrenze der Spritzgießbarkeit für Formmassen detektiert, die mit einer Knetenergie <600 kJ compounding wurde. Entsprechend ist für das Pulver MT WMP 0,7 der maximal verarbeitbare Pulverfüllgrad bei 45 Vol.% erreicht. Bei dem in einer Gegenstrahlmühle deagglomerierten Pulver MT WMP 2,5 (2,1 µm FSSS im Lieferzustand) ist hingegen eine Formmasse mit einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% problemlos abformbar.

5.2.3 Analyse der Grünfestigkeit und Fertigung entsprechender Zugproben

Zur Optimierung der Pulver-Binder-Kombination im Hinblick auf eine Fertigung mikrostrukturierter Bauteile durch Pulverspritzgießen sollte die Grünstabilität in Abhängigkeit von den

Pulverpartikeleigenschaften, dem Pulverfüllgrad und dem Binder untersucht werden. Besonders im Fall von Wolfram mit einer Dichte von $19,3 \text{ g/cm}^3$ ist die Grünfestigkeit ein entscheidender Parameter zur defektfreien Entformung von komplex strukturierten Bauteilen aus der Kavität des Spritzgießwerkzeugs. Entsprechend wurden Zugproben aus PPS- und Licomont-basierten Formmassen mit variierendem PE-Gehalt vorgenommen, um die Grünstabilität der Wolfram-Formmassen zu vergleichen. Ferner sollte eine Materialprüfung gesinterter Wolfram- und $W + 1 \text{ Gew.} \% \text{ La}_2\text{O}_3$ -Proben vorgenommen werden. Entsprechend wurden folgende Formmassen zur Abformung der Zugproben-Kavität herangezogen:

- 50 Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS
- 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS
- 60 Vol.% HC250s + 40 Vol.% PPS
- 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% L/ P = 1/ 0
- 59 Vol.% HC250s + 41 Vol.% L/ P = 1/ 0
- 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% L/ P = 9/ 1
- 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% L/ P = 8/ 2
- 57 Vol.% HC250s + 43 Vol.% L/ P = 7/ 3
- 49 Vol.% (W + 1 Gew.% La_2O_3) + 51 Vol.% PPS

Abbildung 5.45 zeigt eine entsprechende Zugprobe mit Angussystem. Die für eine Abformung von Zugproben verwendeten formmassenabhängigen Spritzgießparameter sind in Anhang C dargestellt.

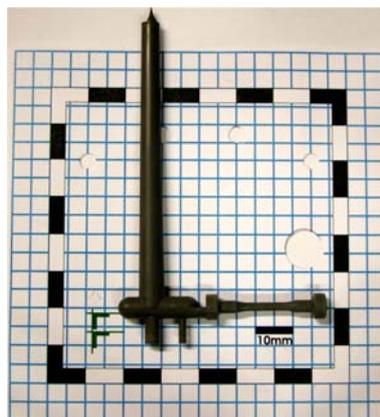


Abbildung 5.45 Zugprüfprobe mit Anguss der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s mit dem Binder PPS.

Die Abformung war für alle PPS-basierten Formmassen erfolgreich. Bei einer Verwendung des Binders L/ P = 1/ 0 und einem Pulverfüllgrad von 59 Vol.% HC250s war eine komplette

Formfüllung gegeben. Allerdings reichte die Grünfestigkeit für eine Entformung der Bauteile nicht aus, da wegen der füllgradbedingt erhöhten Pulveroberfläche zu wenig stabilisierender Binder zwischen den einzelnen Pulverpartikeln zur Verfügung stand. Bei einer Reduzierung des Pulverfüllgrads auf 55 Vol.% war eine Entformung der Bauteile möglich.

Die Zugproben wurden im Grünzustand geprüft, um die Grünfestigkeit der verschiedenen Formmassen zu vergleichen. Abbildung 5.46 zeigt ein repräsentatives Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Zugprobe der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS.

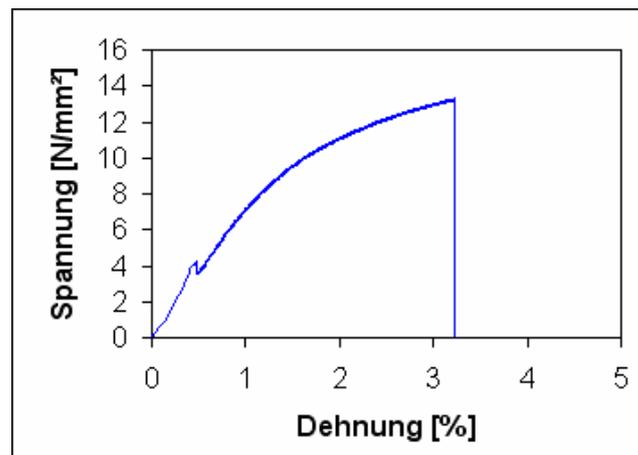


Abbildung 5.46 Repräsentatives Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Zugprobe der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s und 44 Vol.% PPS.

Die mittleren Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen der Formmassen sind Tabelle 5.17 zu entnehmen.

Tabelle 5.17 Mittlere Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Formmassen in Abhängigkeit vom Pulver, dem Binder und dem Pulverfüllgrad.

Formmasse	Zugfestigkeit [N/ mm ²]	Bruchdehnung [%]
Zugversuche von Liu et al. (Abbildung 3.7)	4	1
56 Vol.% HC250s in PPS	12,9	3,8
60 Vol.% HC250s in PPS	13,4	3,1
50 Vol.% HC120s in PPS	12,5	2,6
55 Vol.% HC250s in L/ P = 1/ 0	9,0	1,3
59 Vol.% HC250s in L/ P = 1/ 0	nicht entformbar	
56 Vol.% HC250s in L/ P = 9/ 1	10,3	1,3
56 Vol.% HC250s in L/ P = 8/ 2	11,3	1,5
57 Vol.% HC250s in L/ P = 7/ 3	12,4	1,8

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme sowie die jeweiligen Bruchdehnungen und Zugfestigkeiten der einzelnen Zugversuche sind in Anhang B angegeben. Alle Proben weisen einen elastisch-plastischen Übergang sowie eine Streckgrenze auf (Anhang B). Eine Betrachtung der Zugfestigkeit zeigt bei PPS-basierten Proben, unabhängig von der Pulverpartikelgröße und dem Pulverfüllgrad, ein ähnliches Verhalten. Bei Verwendung von Licomont-basierten Formmassen ist aufgrund des geringeren bzw. nicht vorhandenen PE-Anteils gegenüber PPS eine deutlich verringerte Zugfestigkeit zu beobachten. Erst ab einem PE-Gehalt von 30 Gew.% Binderanteil weist die Formmasse eine vergleichbar hohe Zugfestigkeit von 12,4 N/mm² auf. Neben der Zugfestigkeit zeigt auch die Bruchdehnung eine deutliche Abhängigkeit von der Formmasse. Eine Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s und 44 Vol.% PPS hat eine mittlere Bruchdehnung von 3,8 %. Eine Erhöhung des Pulverfüllgrads auf 60 Vol.% hat eine Versprödung und eine entsprechende Reduzierung der mittleren Bruchdehnung auf 3,1 % zur Folge. Gleiches ist trotz eines wesentlich reduzierten Füllgrads von 50 Vol.% bei einer Verwendung des Pulvers HC120s (FSSS = 1,1 µm) zu beobachten, da dieses Pulver eine deutlich höhere Oberfläche aufweist (Tabelle 5.6). Das wachsbasierte Bindersystem L/P = 1/0 führt bei einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% des Pulvers HC250s zu einer reduzierten Bruchdehnung von 1,3 %. Eine PE-Verstärkung des Binders ermöglicht trotz leicht erhöhtem Pulverfüllgrad eine Optimierung der Bruchdehnung. Aufgrund des gegenüber dem Bindersystem PPS reduzierten Anteils an PE lässt sich jedoch z.B. bei einem Pulverfüllgrad von 56 Vol.% und einem PE-Gehalt des Binders von 20 Gew.% nur eine Bruchdehnung von 1,5 % erreichen. Ein Vergleich mit den von Liu et al. [LIU 03] durchgeführten Zugversuchen (Abbildung 3.7) zeigt eine deutlich höhere Zugfestigkeit und Bruchzähigkeit der analysierten Wolfram-Formmassen (Tabelle 5.17). Ferner hat die von Liu et al. [LIU 03] analysierte Formmasse keine Streckgrenze (Abbildung 3.7). Dieses Verhalten ist vermutlich auf eine abweichende Zuggeschwindigkeit der Versuche von Liu et al. zurückzuführen. Eine Variation der Zuggeschwindigkeit verdeutlicht den Effekt. Eine Darstellung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens einer Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS in Abhängigkeit von der Zuggeschwindigkeit ist Anhang B zu entnehmen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Binder PPS dem Binder L/P = 1/0 bzw. einer PE-verstärkten Version dieses Binders hinsichtlich der Grünfestigkeit der Bauteile deutlich vorzuziehen ist. Ferner wurde gezeigt, dass eine Formmasse bei Verwendung des Pulvers HC250s und einem Pulverfüllgrad von 56 Vol.% eine höhere Grünfestigkeit aufweist, als es bei dem Pulver HC120s und einem Füllgrad von 50 Vol.% der Fall ist. Entsprechend stellt die Pulver-Binder-Kombination HC250s-PPS im Hinblick auf eine mit hohen Entfor-

mungskräften einhergehende Fertigung komplex strukturierter Bauteile durch das Mikro-Pulverspritzgießen die optimale Wahl dar.

5.2.4 Fertigung von Kerbschlagbiegeproben

Zur Bestimmung bruchmechanischer Materialeigenschaften gesinterter Proben aus Wolfram und Wolfram + 1 Gew.% La_2O_3 wurden neben Zugproben auch Kerbschlagbiegeproben hergestellt. Ferner wurden Kerbschlagbiegeproben mit variierender Binderzusammensetzung produziert, um Proben für eine Untersuchung des binderabhängigen Entbinderungsverhaltens bereitzustellen. Zu diesem Zweck wurden Kerbschlagbiegeproben eingesetzt, weil diese die größte Dicke aller im Rahmen der Arbeit hergestellten Proben haben und somit den höchsten Anspruch an die Entbinderungsdauer stellen.

Die folgenden extrudierten Formmassen wurden zur Herstellung von Kerbschlagbiegeproben verwendet:

- 50 Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS
- 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS
- 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% L/ P = 1/ 0
- 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% L/ P = 9/ 1
- 57 Vol.% HC250s + 43 Vol.% L/ P = 7/ 3
- 49 Vol.% (W + 1 Gew.% La_2O_3) + 51 Vol.% PPS

Alle Formmassen lassen sich mit den in Anhang C genannten Parametern in der Kavität (Abbildung 4.8) abformen. Abbildung 5.47 zeigt exemplarisch ein Grünteil einer Kerbschlagbiegeprobe der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS mit Anguss.

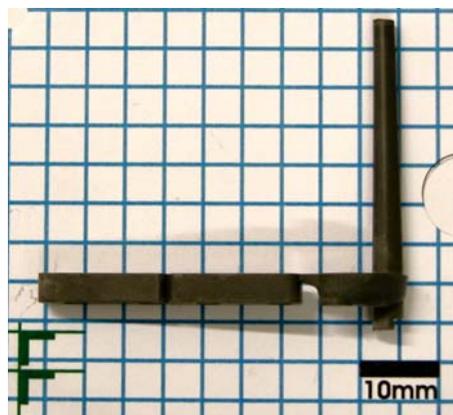


Abbildung 5.47 Grünteil einer Kerbschlagbiegeprobe mit Anguss der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s und 44 Vol.% PPS.

5.2.5 Qualitative Beurteilung der Spritzgießfähigkeit von Formmassen bei Verwendung von Pulvern der Partikelgrößen 2,0 µm FSSS und 1,1 µm FSSS

Zur qualitativen Beurteilung der Verarbeitbarkeit der entwickelten Formmassen aus HC250s und PPS wurden füllgradabhängige Spritzgieß-Experimente zur Abformung von Mikrozugproben durchgeführt. Hierbei wurden die unter 5.1.4 beschriebenen Formmassen einer Füllgradvariation der Pulver-Binder-Kombination HC250s-PPS zwischen 50 Vol.% und 64 Vol.% herangezogen. Abbildung 5.48 zeigt exemplarische Mikro-Zugproben der Zusammensetzung 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS.

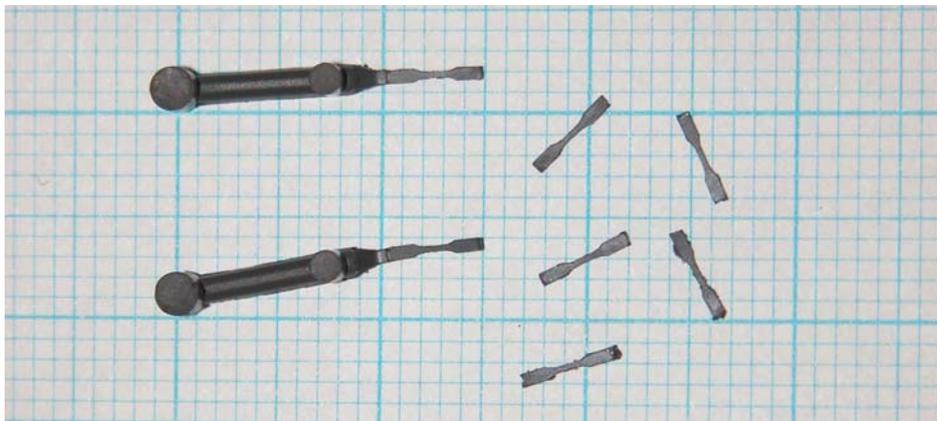


Abbildung 5.48 Mikro-Zugproben der Zusammensetzung 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS mit und ohne Anguss auf Millimeterpapier.

Ferner wurde der Einfluss des Binders auf die Entformbarkeit der Grünteile untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Formmasse der Zusammensetzung 55 Vol.% HC250s und 45 Vol.% des Binders L/P = 8/2 eingesetzt. Zur Untersuchung des Abformverhaltens von Formmassen unter Verwendung eines Pulvers mit einer Partikelgröße < 1,9 µm FSSS wurden außerdem zwei Formmassen der Pulver-Binder-Kombination HC120s-PPS mit 52 Vol.% und 55 Vol.% abgeformt. Die formmassenabhängigen Spritzgieß-Parameter der Experimente sind in Anhang C angegeben.

Bei Verwendung des Pulvers HC250s ließ sich die Mikrozugproben-Kavität mit PPS-basierten Formmassen bis zu einem Pulverfüllgrad von 57 Vol.% problemlos abformen. Bei einer weiteren Erhöhung des Füllgrads ergaben sich zunehmend Probleme bezüglich Dosierbarkeit und Grünfestigkeit der Formmassen, einhergehend mit einer gesteigerten Zahl von zu verwerfenden Grünteilen.

Ein Vergleich der Spritzgießfähigkeit von Mikrozugproben mit dem Knetverhalten der Formmassen (Abbildung 5.25) bestätigt erneut die Tauglichkeit von Formmassen zur Verar-

beitung durch Spritzgießen, wenn diese bei der Herstellung in einem Drehmoment-Rheometer ein von Takahashi et al. [TAK 88] für Standardformmassen beschriebenes Typ II-Knetverhalten aufweisen. Wegen des komplexen Formfüllverhaltens der Mikrozugproben-Kavität und der hieraus resultierenden Ansprüche bezüglich Viskosität und Grünfestigkeit hat ein von Typ II abweichendes Verhalten einen deutlich größeren Einfluss auf die formmassenbedingte Abformbarkeit von Grünteilen, als dies bei der Scheiben-Kavität (siehe 5.2.2) der Fall ist. Eine Verwendung solcher Formmassen führt daher zu einem instabilen Prozess und hat aufgrund von Füllproblemen und mangelnder Grünfestigkeit eine erhöhte Zahl von zu verwerfenden Bauteilen zur Folge. Somit wurde der im Rahmen der Formmassenentwicklung ermittelte optimale Pulverfüllgrad von 55 Vol.% HC250s im Spritzgießexperiment bestätigt.

Bei Verwendung einer extrudierten Formmasse aus 56 Vol.% HC250s und 44 Vol.% L/P = 8/2 ist infolge der vergleichbaren Viskosität zu einer Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s in PPS (Abbildung 5.35) eine komplette Formfüllung erreichbar. Eine defektfreie Entformung der Bauteile ist hingegen wegen der geringeren Grünfestigkeit (Tabelle 5.17) nicht möglich. Somit konnte die im Zugversuch gewonnene Erkenntnis, dass der Binder PPS deutlich besser zur Abformung mikrostrukturierter Kavitäten geeignet ist als Licomont-basierter Binder im Spritzgießexperiment untermauert werden.

Eine Untersuchung des füllgradabhängigen Spritzgießverhaltens der Pulver-Binder-Kombination HC120s-PPS ergab bei einem Füllgrad von 52 Vol.% eine bedingte Abformbarkeit von Mikrozugproben. Eine Abformung von Mikrozugproben mit einem höheren Füllgrad von 55 Vol.% hat Prozessschwankungen und einen stark erhöhten Ausschuss zur Folge, was auf ein Erreichen des kritischen Füllgrads der Formmasse zurückzuführen ist. Ein Vergleich der Abformergebnisse mit der Knetenergie zeigt eine eingeschränkte Abformbarkeit bis ca. 600 kJ. Gute Abformergebnisse konnten bis zu einer Knetenergie von ca. 450 kJ erreicht werden. Abbildung 5.49 zeigt die füllgradabhängige Knetenergie von Knetexperimenten der Pulver HC120s und HC250s unter Verwendung des Binders PPS.

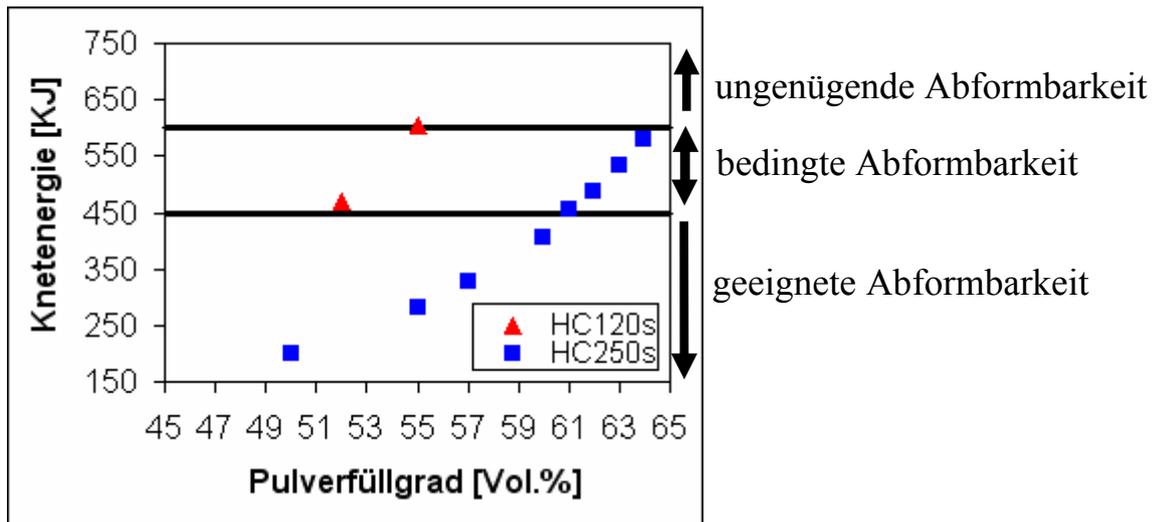


Abbildung 5.49 Tauglichkeit von PIM-Formmassen zur Abformung von Mikrobauteilen am Beispiel der Mikro-Zugprobe in Abhängigkeit von der Knetenergie und dem Pulverfüllgrad bei Verwendung der Pulver HC120s und HC250s sowie des Binders PPS.

Ein Vergleich des berechneten kritischen Füllgrads beider Pulver mit dem Ergebnis der Abformversuche zeigt eine gute Übereinstimmung mit der ermittelten Grenze von gut zu bedingt abformbaren Formmassen. Entsprechend ermöglicht eine auf der BET-Oberfläche und dem d_{50} basierende Berechnung des kritischen Füllgrads (Formel 5-2) eine sinnvolle Eingrenzung des durch Pulverspritzgießen verarbeitbaren Füllgrads einer Formmasse.

Zusammenfassend kann erneut festgestellt werden, dass die Pulver-Binder-Kombination HC250s-PPS mit einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% für eine Abformung mikrostrukturierter Kavitäten unter den untersuchten Systemen die optimale Materialkombination darstellt. Im Hinblick auf eine erhöhte Sinteraktivität kann unter Akzeptanz eines geringen Pulverfüllgrads ebenfalls die Pulver-Binder-Kombination HC120s-PPS eingesetzt werden. Im Rahmen der Spritzgießexperimente konnte ferner demonstriert werden, dass eine auf dem in einem Drehmoment-Rheometer ermittelten Knetverhalten basierende Vorhersage der Spritzgießfähigkeit möglich ist. In diesem Zusammenhang wurde unter Beibehaltung des Binders eine Abhängigkeit der Spritzgießfähigkeit einer Formmasse von der im Verlauf der Compoundierung einzubringenden Knetenergie nachgewiesen.

5.2.6 Spritzgießen mikrostrukturierter Demonstrator-Bauteile

Ziel der im Folgenden dargestellten Spritzgießexperimente war der Nachweis der Abformbarkeit von mikrostrukturierten Bauteilen und Mikrobauteilen mit den entwickelten Formmassen. Zu diesem Zweck wurden mikrostrukturierte Kavitäten zur Abformung von Mikro-Zahnrädern und Getriebegehäusen eingesetzt.

Spritzgießen von Mikro-Zahnrädern

Mikro-Zahnräder aus Wolfram-Feedstock wurden in einer Vierfachkavität (Abbildung 4.6) abgeformt. Hierzu wurde eine Formmasse der optimierten Zusammensetzung 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS gewählt. Die Zahnräder weisen bei Verwendung der in Anhang C angegebenen Spritzgießparameter eine komplette Formfüllung auf (Abbildung 5.50).

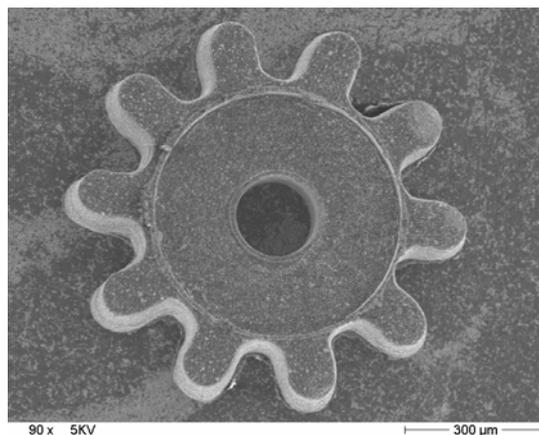


Abbildung 5.50 Durch Mikropulverspritzgießen einzeln angespritztes Mikrozahnrad aus Wolfram-Feedstock der Zusammensetzung 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS im Grünzustand.

Spritzgießen von Getriebegehäusen

Als Demonstrator zur Herstellung mikrostrukturierter Bauteile aus Wolfram und Wolfram-Legierungen wurde eine Kavität für ein Getriebegehäuse (Abbildung 4.5) verwendet. Ein automatischer Prozess konnte für alle in Tabelle 5.18 genannten Formmassen etabliert werden.

Tabelle 5.18 Zusammensetzung von Formmassen zur Urformung von Getriebegehäusen.

Pulver	Binder	Pulverfüllgrad
HC250s	PPS	55 Vol.%
W + 1 Gew.% La ₂ O ₃	PPS	52 Vol.%
W-Ni-Fe=92,5-5-2,5	PPS	55 Vol.%

Eine Formfüllung und Entformung des Zahnkranzes ist hierbei unter Verwendung der in Anhang C angegebenen Spritzgießparameter für alle verwendeten Formmassen gegeben (Abbildung 5.51).



Abbildung 5.51 Aus den in Tabelle 5.18 genannten Formmassen gefertigte Getriebegehäuse: W (links), W + 1 Gew.% La_2O_3 (Mitte), W-Ni-Fe (rechts) [ZEE 06].

Zusammenfassung der Ergebnisse zum Pulverspritzgießen mikrostrukturierter

Demonstratoren

Die für das Mikro-Pulverspritzgießen entwickelte Wolfram-Formmasse aus 55 Vol.% des Pulvers HC250s und 45 Vol.% des Binders PPS ist zur Abformung von mikrostrukturierten Bauteilen geeignet. Ferner konnten unter Verwendung des Binders PPS die Verarbeitbarkeit der W-Legierungen W + 1 Gew.% La_2O_3 und WHA im Mikro-Pulverspritzgießprozess nachgewiesen werden.

5.2.7 Spritzgießen fusionsrelevanter Bauteile

Als ersten Demonstrator für das Mikro-Pulverspritzgießen fusionsrelevanter Bauteile aus Wolfram wurde die im HEMS-Design [NOR 05-3] vorgesehene passive Kühlstruktur „Slot Array“ (Abbildung 2.2) ausgewählt.

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei Formeinsätze (Abbildung 4.10) zum Spritzgießen von „Slot Arrays“ mit je 24 bzw. 32 Slots (im Weiteren als „Slot Array 24“ und „Slot Array 32“ bezeichnet) in einem Spritzgießwerkzeug mit der Option zum Formeinsatzwechsel (siehe 4.2.2) verwendet.

Erste Abformversuche der Formeinsätze wurden mit PMMA durchgeführt. Bereits diese mit PMMA vorgenommenen Experimente haben demonstriert, dass bei Einstellung der in Anhang

C angegebenen Parameter eine komplette Formfüllung der Kavität an den „Slotspitzen“ werkzeugbedingt nicht realisierbar ist. Abbildung 5.52 zeigt das Abformergebnis der Experimente.

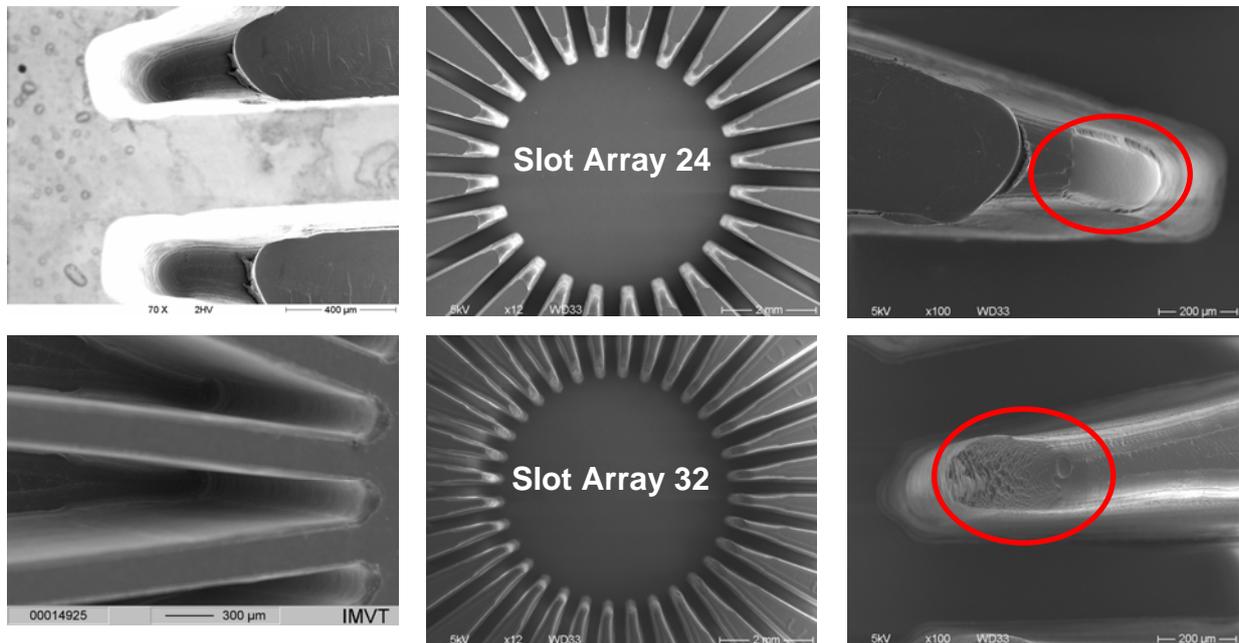


Abbildung 5.52 Strukturelle Details der Slot-Spitzen der Kavitäten in den Formeinsätzen (links) „Slot Array 24“ (oben) und „Slot Array 32“ (unten) sowie das Füllverhalten der Formeinsätze bei einer Abformung mit PMMA (Mitte + rechts). Die nicht vollständig gefüllten Bereiche der Bauteile sind mit roten Kreisen markiert.

Trotz der unvollständigen Formfüllung der Kavitäten mit PMMA wurden die Formeinsätze mit der optimierten Wolfram-Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS abgeformt, um erste fusionsrelevante Demonstratoren herzustellen. Hierbei wurde das Formfüllverhalten von PMMA als maximal realisierbare Struktur festgelegt.

Im Rahmen von ersten Spritzgießexperimenten wurde zunächst das Formfüllverhalten beider Formeinsätze anhand von Füllstudien mittels Variation des Umschaltpunktes (Umschaltung von Spritzdruck auf Nachdruck) untersucht (Abbildung 5.53).

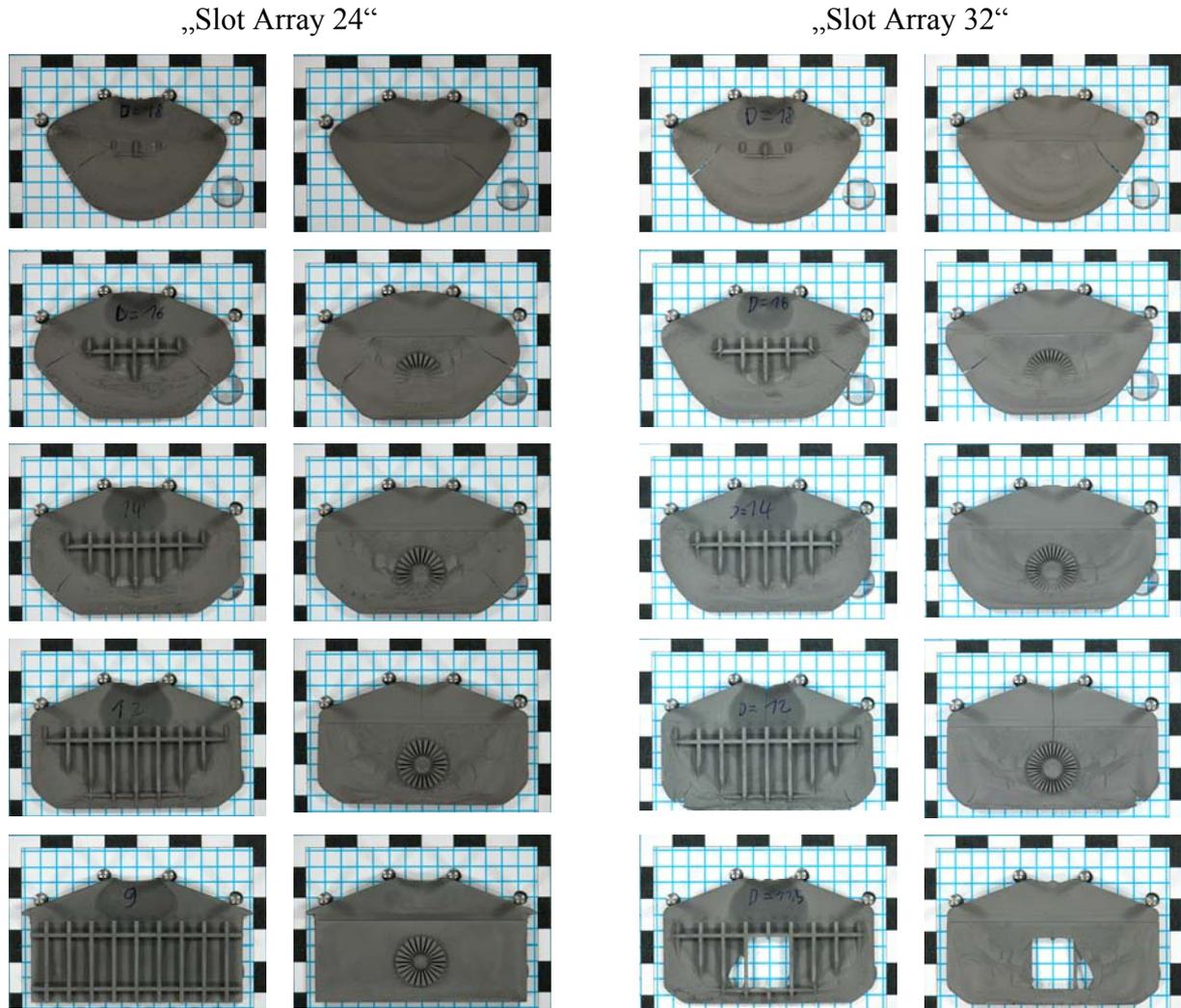


Abbildung 5.53 Füllstudie der Formeinsätze „Slot Array 24“ (links) und „Slot Array 32“ (rechts). Für die Spritzgießversuche wurde eine Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS verwendet.

Wie in Abbildung 5.53 zu erkennen ist, findet im Zuge der Formfüllung zunächst eine Ausformung der Basisplatte und der Auswerferstege statt. Eine Ausbildung der eigentlichen „Slot Array“-Struktur eilt, ausgehend von der Angussseite, der Formfüllung der Basisplatte hinterher.

Bei dem bestehenden Werkzeugkonzept (siehe 4.2.2) werden die Formteile beim Öffnen des Werkzeugs aus der auswerferfreien Kavität gezogen. Bei Abformversuchen des Formeinsatzes „Slot Array 32“ kam es aufgrund dieses ungeführten Entformungsprozesses trotz optimierter Grünfestigkeit der Formmasse nach dem Füllen der Kavität im Rahmen der Entformung zu einem Abriss der Struktur (Abbildung 5.53).

Neben von Merz et al. und Tay et al. [MER 02; TAY 05] diskutierten, rein formmassenbezogenen Gründen für eine mangelnde Entformbarkeit, führen Fu et al. [FU 06] Entformungsprobleme auf einen durch einen zu hohen Nachdruck hervorgerufenen Druck des Bauteils auf

die Kavitätswand zurück. Übersteigt die durch den Nachdruck gesteigerte Wandreibung die Grünfestigkeit des Materials, können Entformungsdefekte auftreten. Dies gilt besonders für die im vorliegenden Fall verwendete Kavität, da der Kavitätsgrund keine Auswerfer aufweist und somit die Grünteile nicht ausgedrückt werden, sondern im Rahmen der Öffnungsbewegung des Werkzeugs mit Hilfe der mitgespritzten Substratplatte aus der Kavität gezogen werden. Weiterhin wird die Wandreibung durch ein materialbedingtes Aufschumpfen des Formteils auf die Kavität verstärkt.

Für die Kavität „Slot Array 24“ wurde hingegen aufgrund der reduzierten Kavitätsoberfläche eine defektfreie Entformung realisiert. Die Grünteile weisen eine dem Spritzgießverhalten von PMMA entsprechende Formfüllung auf. Abbildung 5.54 zeigt einen Vergleich von je einer Slot Spitze von „Slot Arrays“ aus PMMA und aus einer Wolfram-Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS. Die Spritzgießparameter zur Abformung des „Slot Arrays 24“ aus der genannten Wolfram-Formmasse sind in Anhang C angegeben.

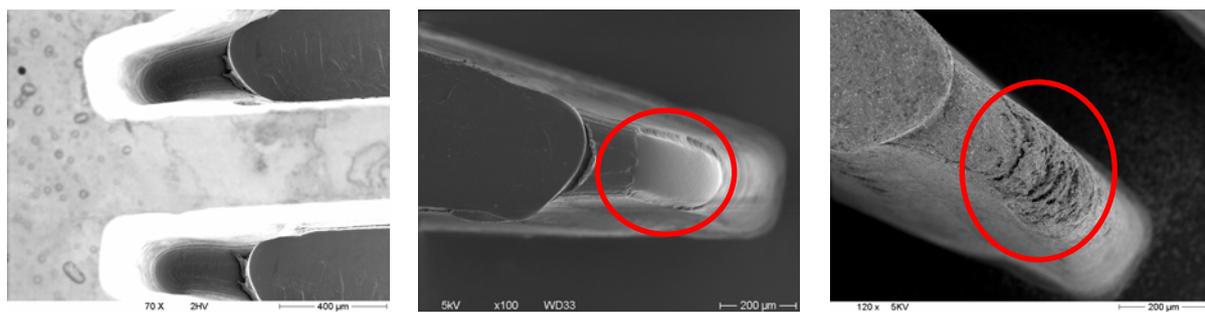


Abbildung 5.54 Vergleich des Formfüllverhaltens der Kavität „Slot Array 24“ (links) unter Verwendung von PMMA (Mitte) und einer Wolfram-Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s und 44 Vol.% PPS (rechts).

Neben einer Urformung von „Slot Arrays“ aus reinem Wolfram erfolgten Urformversuche des „Slot Arrays 24“ unter Verwendung einer Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% WHA + 44 Vol.% PPS (siehe 5.1.7). Zur Beschränkung der Bauteilgröße wurde für diese Versuche eine Einlegeplatte verwendet. Abbildung 5.55 zeigt ein mit Einlegeplatte abgeformtes „Slot Array 24“.

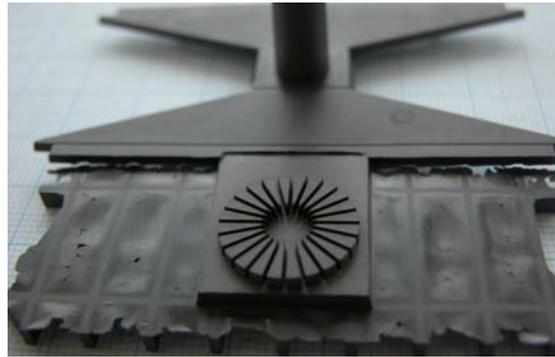


Abbildung 5.55 Mit Einlegeplatte abgeformtes „Slot Array 24“ aus einer Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% WHA (W:Ni:Fe=92,5:5:2,5) mit PPS auf Millimeterpapier.

Auch bei diesen Abformexperimenten wurde eine dem Verhalten von PMMA entsprechende Formfüllung beobachtet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Struktur „Slot Array 24“ mit dem im Rahmen der Formmassenentwicklung optimierten Feedstock der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS erfolgreich abgeformt wurde. Bei der Abformung der Kavität „Slot Array 32“ reichte die Grünfestigkeit der genannten Formmasse hingegen nicht aus, um eine defektfreie Entformung der Grünteile realisieren zu können. Somit kam es beim Öffnen des verwendeten Spritzgießwerkzeugs zum Abriss der Struktur.

5.3 Entbindern

Bei mangelnder Entbinderung kann es nach German [GER 90-9] zu einer Ausbildung von Blasen, Rissen, Abplatzungen und ähnlichen Defekten (Abbildung 3.14) kommen. Entsprechend bestand das Ziel der Experimente in der Entwicklung eines geeigneten Entbinderungsprozesses zur Vermeidung derartiger Defekte. In diesem Zusammenhang wurde sowohl der Einfluss der Prozessparameter der Entbinderung als auch der Einfluss des verwendeten Binders auf das Entbinderungsverhalten untersucht. Sowohl bei dem Binder PPS als auch bei dem Binder L/ P = 1/ 0 handelt es sich um ein zweistufig entbinderbares System, bei dem zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel (PPS: Hexan; L/ P = 1/ 0-basiert: Ethanol) teilentbindert und anschließend thermisch vollständig entbindert wurde.

Zur Ermittlung des notwendigen Zeitrahmens der Flüssigphasenentbinderung wurde die Entbinderungsdauer variiert. Eine Probenentnahme aus dem Lösungsmittel wurde jeweils nach 1 h, 5 h, 10 h, 24 h, 48 h und 72 h vorgenommen.

Für diese Untersuchung wurden Kerbschlagbiegeproben verwendet, da diese Bauteile mit einer minimalen Dicke von 3,7 mm die dickwandigsten Bauteile darstellen, die in der Arbeit hergestellt wurden und somit den höchsten Anspruch an die Entbinderungszeit stellen. Bei der Untersuchung wurde das Entbinderungsverhalten von Formmassen aus den Bindern PPS, L/ P = 1/ 0, L/ P = 9/ 1 und L/ P = 7/ 3 in Verbindung mit dem Pulver HC250s betrachtet. Die Pulverfüllgrade der extrudierten Formmassen sind Tabelle 5.11 zu entnehmen.

Zur Beurteilung des thermischen Entbinderungsverhaltens der Formmassen wurden TG-Analysen herangezogen. Die Messungen sind in Anhang B dargestellt.

Die Analysen zeigen, dass die thermische Entbinderung der Formmassen in einem zweistufigen Prozess abläuft und bei ca. 480°C abgeschlossen ist. Um eine ausreichende Stabilität für eine anschließende Handhabung der Bauteile zu ermöglichen, wurde der thermische Entbinderungsprozess bei 450°C beendet. Zur Entwicklung eines geeigneten Temperaturprofils für eine thermische Entbinderung unter Formiergas-Atmosphäre (N₂:H₂=95:5) wurde die Heizrate der thermischen Entbinderung variiert. Bei allen Entbinderungsversuchen wurden Haltezeiten bei 80°C und 140°C für 1h sowie bei der Maximaltemperatur von 450°C für 2h gewählt. Für die Experimente wurden die für 1 h, 5 h, 10 h, 24 h, 48 h und 72 h flüssig vorentbinderten Bauteile sowie unentbinderte Bauteile verwendet. Die Qualität der flüssig und thermisch entbinderten Bauteile wurde anhand des äußeren Erscheinungsbildes beurteilt. Die Ergebnisse der Entbinderungsexperimente sind Tabelle 5.19 zu entnehmen. Die entbinderten Proben sind in Anhang B abgebildet.

Tabelle 5.19 Beurteilung des thermischen Entbinderungsverhaltens in Abhängigkeit von der Entbinderungsdauer in einem geeigneten Lösungsmittel sowie von der Heizrate des in Formiergas der Zusammensetzung $N_2:H_2=95:5$ vorgenommenen thermischen Entbinderungsprozesses (+: defektfrei; -: Defekte wie Abplatzungen, Risse oder Blasen).

Heizrate [K/ min]	Binder	Verweilzeit im Lösungsmittel						
		0 h	1 h	5 h	10 h	24 h	48 h	72 h
0,1	L/P=1/0	-	-	-	-	-	-	-
	L/P=9/1	+	-	-	-	+	-	-
	L/P=7/3	+	+	+	+	+	-	-
0,5	PPS	+	+	+	+	+	+	+
	L/P=1/0	-	-	-	-	-	-	-
	L/P=9/1	-	+	-	-	+	+	+
	L/P=7/3	-	-	-	-	+	+	+
2	PPS	-	+	+	+	+	+	+
	L/P=1/0	-	-	-	-	-	-	-
	L/P=9/1	-	-	-	-	+	+	+
	L/P=7/3	-	-	+	-	-	-	+
5	PPS	-	+	-	-	+	+	+

Der Binder L/ P = 1/ 0 ist für eine defektfreie Entbinderung von spritzgegossenen Grünteilen aus Wolfram-Formmasse gänzlich ungeeignet. Selbst eine maximale Dauer der Lösungsmittelentbinderung von 72 h sowie eine minimale Heizrate von 0,1 K/ min führen bei der thermischen Entbinderung zu Rissen und Abplatzungen. Eine PE-Verstärkung des Binders hat grundsätzlich eine Verbesserung der Entbinderungseigenschaften zur Folge. Allerdings treten trotz langer Lösungsmittelentbinderungszeiten und geringer Heizraten teilweise Risse oder Abplatzungen auf.

Das Bindersystem PPS zeigt hingegen sehr gute Entbinderungseigenschaften. Selbst bei einer Heizrate von 2 K/ min erfolgt eine defektfreie Entbinderung schon nach 1 h Verweildauer im Lösungsmittel. Eine Reduzierung der Heizrate auf 0,5 K/ min ermöglicht bereits eine rein thermische Entbinderung ohne sichtbare Defekte des Bauteils. Im Hinblick auf einen deutlich schnelleren Entbinderungsprozess sowie auf eine höhere Flexibilität der Ofentechnik konnten unter Verwendung des Bindersystems PPS selbst bei einer Heizrate von 5 K/ min nach einer Lösungsmittelentbinderung von 24 h defektfreie Graulinge hergestellt werden. Entsprechend wurden für Sinterexperimente ausschließlich auf dem Binder PPS basierende Proben herangezogen. Um im Hinblick auf die nur eingeschränkt zur Verfügung stehenden Sinterkapazitäten

eine einwandfreie Entbinderung der Proben garantieren zu können, wurden diese für 24h flüssig vorentbindert. Im Anschluss erfolgte bei der Firma Plansee Metall GmbH eine thermische Entbinderung mit einer Heizrate von 2 K/ min bis 80°C und einer Heizrate von 1,5 K/ min bis zu einer Temperatur von 450°C.

5.4 Sintern und Bauteilcharakterisierung

Ein Ziel der Experimente zum Sintern von durch Spritzgießen gefertigten Bauteilen aus Wolfram war eine Untersuchung der resultierenden Bauteileigenschaften in Abhängigkeit von den Pulverpartikeleigenschaften. Ferner sollten die Materialeigenschaften von spritzgegossenen Bauteilen aus Wolfram und einer ODS-Wolfram-Legierung der Zusammensetzung W +1 Gew.% La₂O₃ mit den Eigenschaften von stranggepresstem Material gleicher Zusammensetzung verglichen werden, um die Tauglichkeit spritzgegossener Bauteile für eventuelle Anwendungen in der thermisch wie mechanisch hochbelasteten Umgebung des Divertors zu beurteilen. Außerdem sollte das Sinterverhalten von spritzgegossenen Bauteilen aus WHA analysiert werden.

5.4.1 Sintern und Charakterisierung von Bauteilen aus Wolfram

Die entbinderten Grauteile aus spritzgegossenen Formmassen wurden in einem Hochtemperatursinterofen bei der Firma Plansee Metall GmbH gesintert. Zur Untersuchung des Einflusses der Pulverpartikeleigenschaften und des Füllgrads wurden vergleichende Sinterversuche von spritzgegossenen Wolfram-Graulingen durchgeführt. Hierbei wurde der Einfluss der Pulverpartikelgröße und der Agglomeration auf das Sinterverhalten analysiert. Zu diesem Zweck wurden scheibenförmige Proben der Formmassen aus 50 Vol.% des Binders PPS und jeweils 50 Vol. % der Wolfram-Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 im Lieferzustand sowie nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle entbindert und bei 2250°C unter H₂-Atmosphäre gesintert.

Abbildung 5.56 zeigt die Dichte und die Rauheit der gesinterten Proben in Abhängigkeit vom Pulver und dem Zustand des Pulvers. In Anhang B sind die Rauheiten und Dichten der Proben tabellarisch aufgelistet.

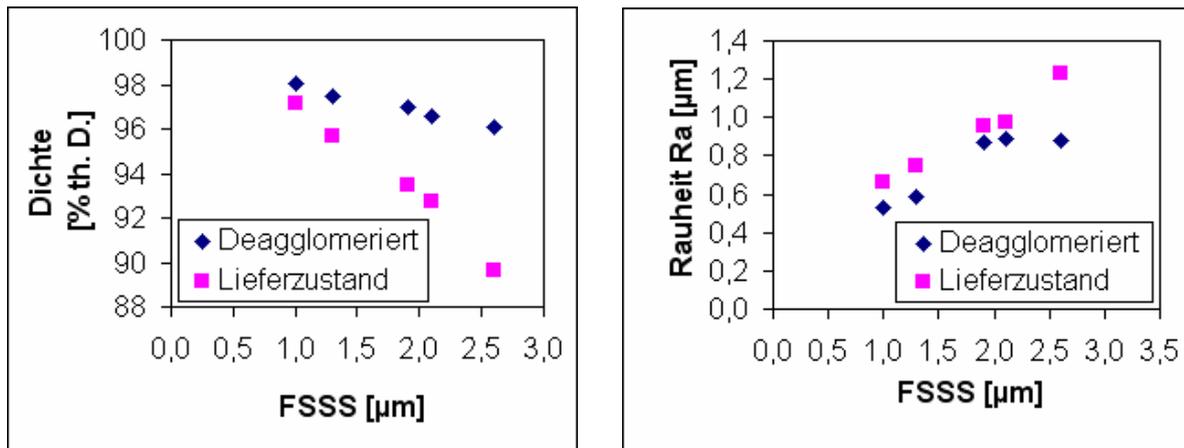


Abbildung 5.56 Partikelgrößenabhängige Dichte (links) und Rauheit (rechts) gesinterter Scheiben bei Verwendung von Pulvern der Typen MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 im Lieferzustand und nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.

Weiterhin wurden füllgradabhängige Sinterexperimente (50 Vol.%, 55 Vol.% und 60 Vol.%) bei 2250°C in H_2 -Atmosphäre unter Verwendung des in einer Gegenstrahlmühle deagglomerierten Pulvers MT WMP 2,5 vorgenommen (Abbildung 5.57).

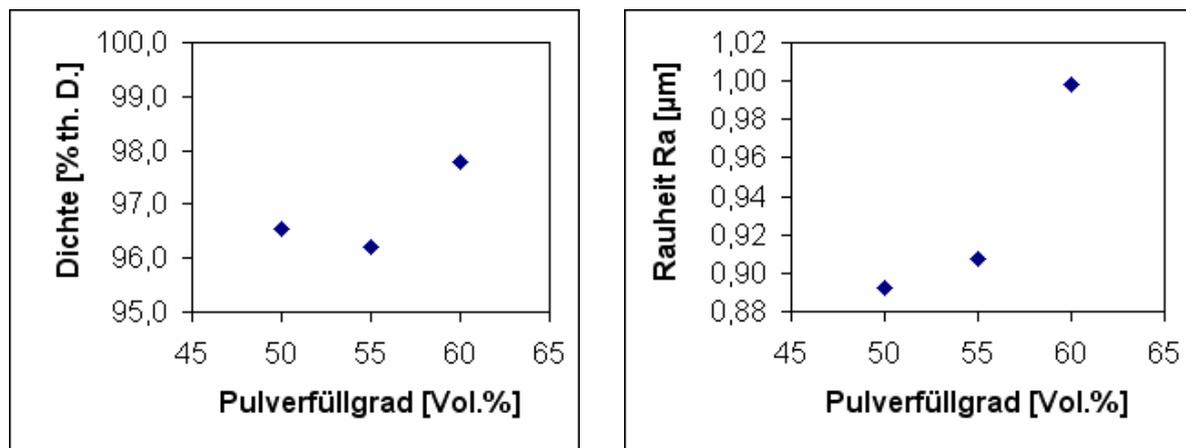


Abbildung 5.57 Füllgradabhängige Dichte (links) und Rauheit (rechts) gesinterter Scheiben bei Verwendung des Pulvers MT WMP 2,5 nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.

In Übereinstimmung mit Blaschko et al. [BLA 96] (Abbildung 3.15) konnte eine Abhängigkeit der Sinterdichte von der Pulverpartikelgröße nachgewiesen werden. Die partikelgrößenabhängige Dichte- und Rauheits-Änderung ist auf die Pulverpartikeleigenschaften zurückzuführen. Eine abnehmende Fischer-Partikelgröße hat einen zunehmenden Anteil schwammartiger Agglomeratstrukturen im Pulver zur Folge (Abbildung 5.14). Diese Schwammstrukturen weisen wegen der geringen Primärpartikelgröße von ca. $0,3 \mu\text{m}$ eine höhere Sinteraktivität auf, als dies bei idiomorphen Partikeln mit einer Pulverpartikelgröße $> 1 \mu\text{m}$ der Fall ist.

Hinsichtlich einer Deagglomeration der Pulver konnte in Übereinstimmung mit Zhao & Harmer [ZHA 88] weiterhin ein Einfluss des Agglomerationsgrads (Abbildung 5.18) auf die Porosität des gesinterten Bauteils nachgewiesen werden. Nach German [GER 96-1] ist die resultierende Sinterdichte eine Funktion der Partikelanordnung im Grünling. Entsprechend ist der Einfluss der Deagglomeration von Wolfram auf die Sinterdichte ebenfalls stark abhängig von der Fischer-Partikelgröße. Ein erhöhter Anteil an Schwammstrukturen führt zu einem geringeren Einfluss der Aufbereitung auf die Sinterdichte. Eine Deagglomeration schwammartig ausgebildeter Agglomerate verursacht eine Reduzierung der Agglomeratgröße und reduziert somit den Agglomerationsgrad des Pulvers (Abbildung 5.18). Allerdings führt die Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle nicht zu einer Auflösung der Agglomerate zu den Primärpartikeln (Abbildung 5.19). Somit konnte die Partikelanordnung im Grünling nur eingeschränkt optimiert werden, was einen geringen Einfluss der Deagglomeration auf die Sinterdichte zur Folge hatte. Bei größeren Partikeln konnte hingegen ein stärkerer Einfluss der Aufbereitung auf die Sinterdichte und die Rauheit ermittelt werden (Abbildung 5.56). Ferner konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Gründichte in Form einer Pulverfüllgraderhöhung auf 60 Vol.% eine Anhebung der Sinterdichte bewirkt. Allerdings verursacht ein extremer Füllgrad von 60 Vol.% auch eine Erhöhung der Rauheit (Abbildung 5.57).

Weiterhin wurden Kerbschlagbiegeproben der Zusammensetzung 50 Vol.% HC120s in PPS und 56 Vol.% HC250s in PPS bei 2250°C unter H₂-Atmosphäre gesintert. Abbildung 5.58 zeigt die gesinterten Proben sowie die entsprechenden metallographischen Gefüge.

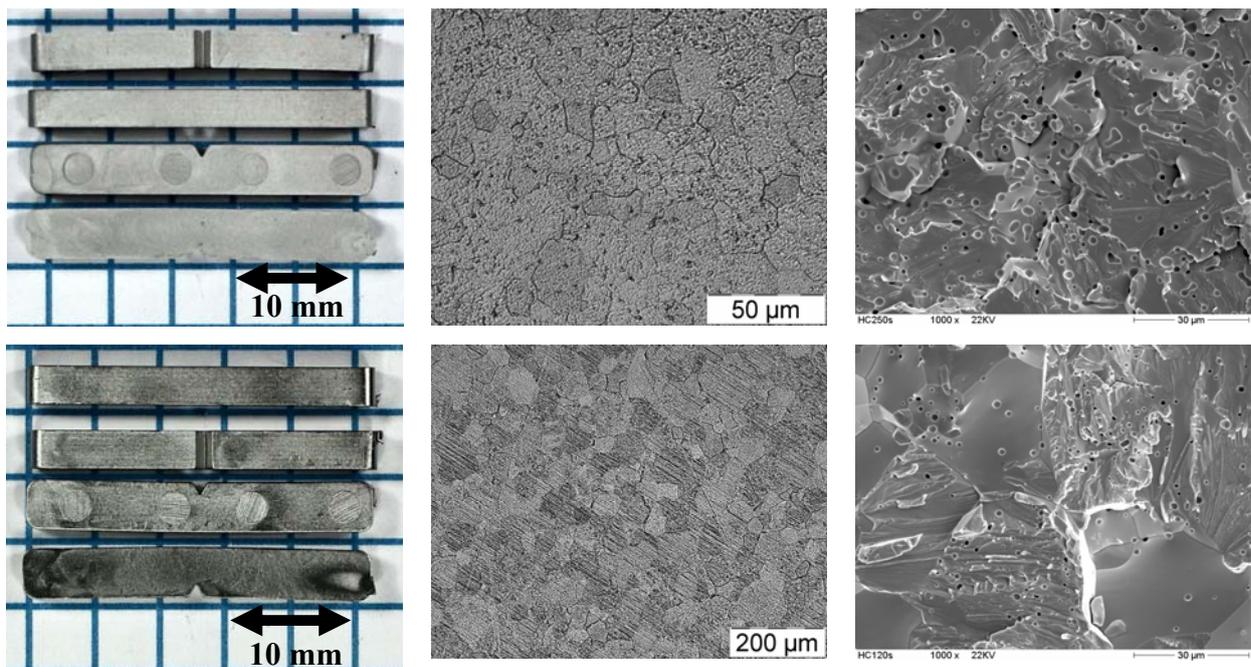


Abbildung 5.58 Gesinterte Kerbschlagbiegeproben (links) sowie geätzte Anschliffe (Mitte) und Bruchflächen (rechts) der Proben aus HC250s (oben) und HC120s (unten).

Beide Probentypen weisen sowohl intergranulare Poren als auch Poren an den Korngrenzen auf, wobei die Proben aus HC120s ein deutlich dichteres Gefüge haben. Allerdings ist bei Verwendung des feineren Pulvers HC120s, infolge der hohen Dichte > 97 % in Übereinstimmung mit Lassner & Schubert [LAS 99-13], ein stark erhöhtes Kornwachstum zu beobachten. Die Dichten, die Korngrößen und die Härten der Kerbschlagbiegeproben sind in Tabelle 5.20 angegeben. Die zur Bestimmung der Korngrößen durchgeführten Schnittlinienmessungen werden in Anhang B dargestellt.

Tabelle 5.20 Dichte (mittels He-Pyknometrie bestimmt), Korngröße und Härte von bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiegeproben aus 50 Vol.% HC120s bzw. 56 Vol.% HC250s mit dem Binder PPS.

Probe	Dichte [g/ cm ³]	Dichte [%]	Korngröße (mittlere Schnittlänge) [µm]	Härte [HV10]
50 Vol.% HC120s	19,14	98,94	68	357
56 Vol.% HC250s	18,37	94,96	18	325

Im Vorfeld einer bruchmechanischen Prüfung der Proben wurde eine chemische Analyse zur Beurteilung der Probenreinheit vorgenommen. Ein Auszug relevanter Elemente der Analyse ist in Tabelle 5.21 dargestellt. Die Ergebnisse der gesamten Analysen sind in Anhang B angegeben.

Tabelle 5.21 Chemische Verunreinigungen der bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiegeproben aus 50 Vol.% HC120s und 56 Vol.% HC250s sowie des Binders PPS.

	HC120s	HC250s
C [Gew.%]	0,0027±0,0008	0,0020±0,0003
N [Gew.%]	<0,0002	<0,0002
O [Gew.%]	<0,005	0,009±0,001
Fe [Gew.%]	0,0082±0,0015	0,0049±0,0002

Kerbschlagbiege-Proben beider Chargen wurden bei der maximal möglichen Temperatur von 880°C geprüft. In beiden Fällen wurde eine Kerbschlagbiege Zähigkeit von ~0 J festgestellt. Außerdem wurde eine Prüfung der Proben mit einem Nanoindenter bei Raumtemperatur durchgeführt. Der E-Modul und die für 3 % Dehnung ermittelte Fließspannung der Proben sind in Tabelle 5.22 angegeben.

Tabelle 5.22 Mittels Nanoindenter bei Raumtemperatur bestimmter E-Modul sowie die für 3 % Dehnung ermittelte Fließspannung von bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiege-Proben aus 50 Vol.% HC120s und aus 56 Vol.% HC250s sowie des Binders PPS.

Probe	E-Modul [GPa]	Fließspannung (für 3% Dehnung) [MPa]
50 Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS	380-390	1200
56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS	380-390	1060

Als Referenz wurde zusätzlich zu den in Tabelle 5.22 genannten Proben eine von der Firma Plansee durch Pulverpressen, Sintern und Umformen hergestellte Probe der Zusammensetzung W + 1 Gew.% La₂O₃ mittels Nanoindenter geprüft. Hierbei wurde ein vergleichbarer E-Modul von 380-390 GPa sowie eine Fließspannung für 3 % Dehnung von 1320 MPa ermittelt. Somit weisen die durch Spritzgießen gefertigten und gesinterten Proben eine gegenüber einer umgeformten Probe aus W + 1 Gew.% La₂O₃ um 9 % (HC120s) bzw. 10 % (HC250s) reduzierte Fließspannung auf. Dieses Verhalten ist neben dem abweichenden Produktionsprozess auf eine höhere Kriechbeständigkeit von W + 1 Gew.% La₂O₃ [PLA 06] zurückzuführen. Eine Bestimmung der Härte beider Wolfram-Proben zeigt vergleichsweise hohe Werte von 357 HV10 im Fall von HC120s und 325 HV10 im Fall von HC250s, was trotz der Restporosität in etwa der Härte von umgeformtem und rekristallisiertem Wolfram von ~360 HV30 nach Plansee [PLA 06] bzw. 300 HV30 nach Lassner & Schubert [LAS 99-3] entspricht.

Da mittels Kerbschlagbiegeprüfung keine bruchmechanischen Materialkennwerte ermittelt werden konnten, wurden weiterhin Zugprüfkörper der Zusammensetzung 50 Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS gesintert. Im Rahmen des Sinterexperiments ergab sich jedoch ein erheblicher Sinterverzug (Abbildung 4.13), dessen Ursache nicht bekannt ist. Um trotzdem eine Zugprüfung zu ermöglichen, wurde eine Probe in einer Diffusionsschweißanlage begradigt (siehe 4.2.6). Der Druck-, Temperatur-, und Wegverlauf des Richtexperiments ist in Anhang B dargestellt. Die Zugprüfung der Probe wurde bei 800°C mit einer Zuggeschwindigkeit von 1 µm/s vorgenommen. Ferner wurde eine stranggepresste Probe aus Wolfram unter den gleichen Bedingungen geprüft. Um die Vergleichbarkeit des Experiments zu einer üblicherweise mit deutlich höherer Geschwindigkeit vorgenommenen Zugprüfung zu untersuchen, wurde, neben einer vergleichenden Messung mit einer Zuggeschwindigkeit von 1 µm/s, außerdem in Anlehnung an DIN 50145 eine Messung einer stranggepressten Probe mit einer Geschwindigkeit von 50 µm/s durchgeführt. Abbildung 5.59 zeigt einen Vergleich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms der drei Proben.

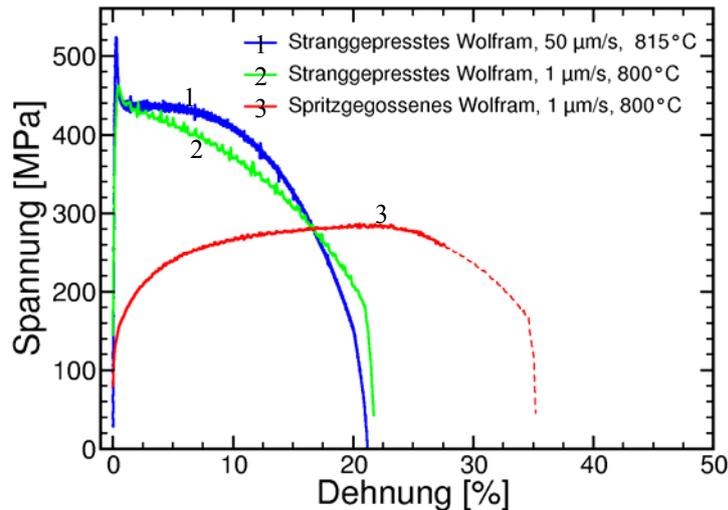


Abbildung 5.59 Vergleich des im Zugversuch ermittelten Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von stranggepressten und spritzgegossenen Zugproben aus Wolfram.

Im Zugversuch konnte gezeigt werden, dass spritzgegossenes Wolfram bei 800°C ein duktileres Materialverhalten aufweist. Die Probe zeigt eine Bruchdehnung von 35 %. Diese gegenüber stranggepresstem Wolfram erhöhte Bruchdehnung hat eine Herabsetzung der Zugfestigkeit auf 290 MPa zur Folge. Die Materialeigenschaften von Wolfram sind stark abhängig von der Prozessierung des Materials [LAS 92-2]. Entsprechend ist das abweichende Materialverhalten durch den Umformgrad und das stark anisotrop ausgeprägte metallographische Gefüge des stranggepressten Werkstoffs (Abbildung 5.60) zu erklären.

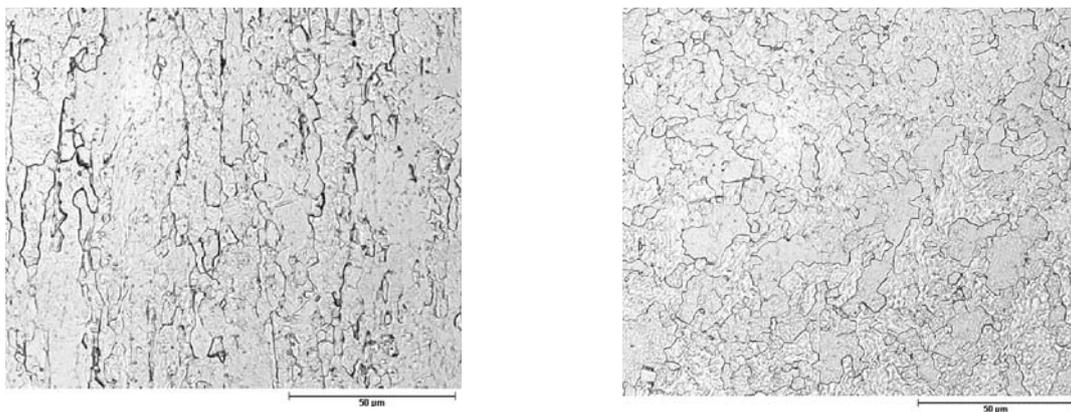


Abbildung 5.60 Metallographisches Gefüge einer stranggepressten Probe längs (links) und quer (rechts) zur Pressrichtung. Der Messbalken beider Aufnahmen hat eine Länge von 50 µm. (Quelle: Rieth, Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Karlsruhe).

Zur Bereitstellung eines fusionsrelevanten Demonstrators wurde abschließend ein Sinterversuch mit einem spritzgegossenen „Slot Array 24“ durchgeführt. Das „Slot Array“ sowie die Basisplatte des Bauteils mit Auswerferstegen zeigen keinen erkennbaren Verzug (Abbildung 5.61)

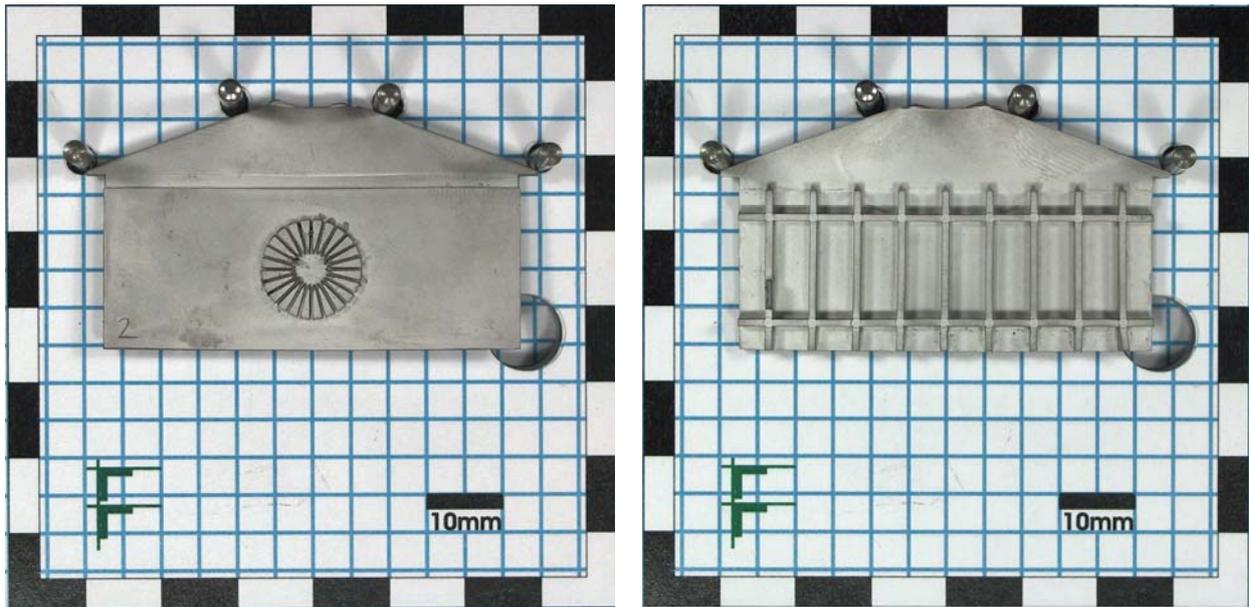


Abbildung 5.61 Vorderseite (links) und Rückseite (rechts) eines gesinterten „Slot Arrays 24“ auf einer Basisplatte mit Auswerferstegen. Das Bauteil wurde mit einer Formmasse der Zusammensetzung 56Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS abgeformt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Deagglomeration der Pulver vor der Formmassenherstellung nicht nur im Hinblick auf die Viskosität der Formmasse notwendig ist, sondern auch die Sinterdichte des endgültigen Bauteils entscheidend verbessert

In Analysen von bei 2250°C in H₂-Atmosphäre gesinterten Proben konnte eine hohe Dichte von 99 % theoretischer Dichte für das Pulver HC120s und von 95 % theoretischer Dichte für das Pulver HC250s sowie eine hohe Härte von 357 HV10 für das Pulver HC120s und von 325 HV10 für das Pulver HC250s bestimmt werden. Ferner konnte in einem Zugversuch einer spritzgegossenen und gesinterten Wolfram-Probe bereits bei 800°C ein ausgeprägt duktilen Materialverhalten mit einer Bruchdehnung von 35 % ermittelt werden. Somit wurde nachgewiesen, dass durch Spritzgießen gefertigte Bauteile aus Wolfram hoffnungsvolle Materialeigenschaften aufweisen. Allerdings wurde im Rahmen der Sinterexperimente ein ausgeprägtes Kornwachstum beobachtet, das in Übereinstimmung mit Lassner & Schubert [LAS 99-13] bei Erreichung einer Dichte > 97 % noch einmal deutlich zunimmt.

5.4.2 Heißisostatisches Pressen von Proben aus Wolfram

Aufgrund der in einem konventionellen Sinterprozess bei Erreichung einer hohen Dichte von ca. 97 % einsetzenden Kornvergrößerung von Wolfram wurde ein HIP-Zyklus für angesinterte Proben mit geschlossener Porosität entwickelt. Ziel der Experimente war eine Endverdich-

tung der Wolfram-Proben mit deutlich reduziertem Kornwachstum. Da im Rahmen der Arbeit kein eigener Zugang zu einem Ofen zum Vorsintern von Wolfram bestand, konnte eine Optimierung des Sintergefüges im Hinblick auf nachverdichtende HIP-Experimente nicht für die Pulver HC120s und HC250s durchgeführt werden. Deshalb wurden für HIP-Versuche scheibenförmige Spritzgießproben aus 50 Vol.% des Pulvers MT WMP 0,7 sowie 50 Vol.% des Binders PPS in einem Rohofen bei der maximal möglichen Temperatur von ca. 1650°C in Formiergasatmosphäre ($N_2:H_2=95:5$) vorgesintert. Wegen der auf die geringe Pulverpartikelgröße zurückzuführenden hohen Sinteraktivität des verwendeten Pulvers konnte hierbei eine zum HIPen geeignete, geschlossene Porosität erreicht werden. Die Gefüge der mit variierenden Parametern geHIPten Proben sind in Abbildung 5.62 gegenübergestellt.

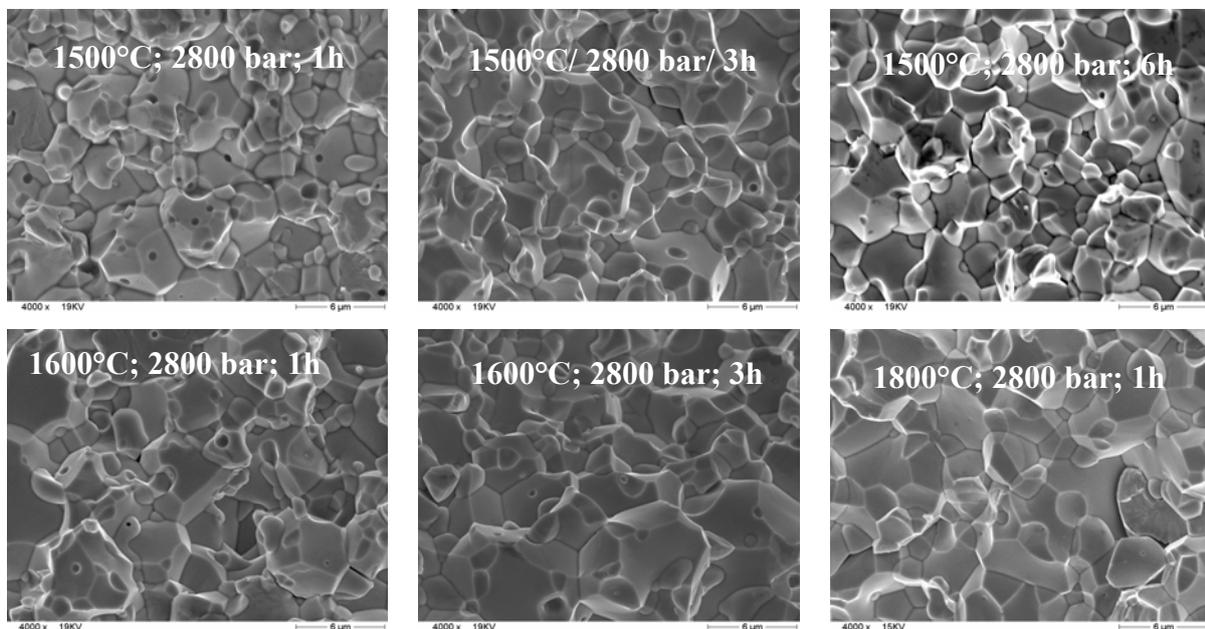


Abbildung 5.62 Resultierende Gefüge einer Verdichtung mittels HIP bei variierenden Prozess-Parametern.

Ein Vergleich der Sintergefüge von Proben, die bei 1500°C, 1600°C und 1800°C für eine Stunde geHIPt wurden, zeigt eine deutliche Abnahme der Porosität mit zunehmender Temperatur. Allerdings hat eine Anhebung der HIP-Temperatur auch ein Wachstum der Korngröße zur Folge. Eine Erhöhung der Verweilzeit von 1 h auf 3 h führt bei einer Temperatur von 1500°C zu einer Herabsetzung der Porosität ohne größeren Einfluss auf die Korngröße. Eine weitere Verlängerung der Haltezeit von 3 h auf 6 h bewirkt keinen signifikanten Unterschied im Korngefüge mehr. Bei 1600°C stellt sich hingegen bei einer Anhebung der Verweilzeit auf 3h eine Kornvergrößerung ein. Entsprechend ist eine Behandlung bei 1500°C und 2800 bar für 3 h optimal zur Verdichtung der spritzgegossenen und vorgesinterten Proben aus dem Pulver MT WMP 0,7 in einer HIP geeignet.

Eine Ermittlung der Dichten der geHiPten Proben mittels He-Pyknometrie führt zu stark variierenden Werten, welche sich nicht logisch mit den dargestellten HIP-Gefügen in Beziehung setzen lassen. Allerdings wurde für alle geHiPten Proben eine Dichte $>96\%$ festgestellt. Die Dichten der Proben sind Anhang B zu entnehmen. Eine mögliche Erklärung für eine derartige Diskrepanz ist eine - trotz eines Wolfram-Pulverbetts mit einer Mächtigkeit von ca. 1 cm (siehe 4.2.5) - vorliegende Kohlenstoff-Kontamination der Proben durch den Graphit-Heizer der HIP-Anlage (vergleiche 3.1.4).

Entsprechend wurden die Proben für einen erneuten HIP-Versuch in ein ca. 10 cm mächtiges Wolfram-Pulverbett eingefügt. Das Experiment wurde mit den als optimal definierten Parametern (1500°C; 2800 bar; 3 h) durchgeführt. Eine Analyse der Proben mittels He-Pyknometrie ergab eine Dichte von 18,8 g/cm³ bzw. von 98 % sowie eine in einer Schnittlinienmessung (Anhang B) ermittelte Korngröße von 5,5 µm.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei geeigneter Parameterwahl mittels HIP eine beachtliche Unterdrückung des Kornwachstums einhergehend mit einer hohen Dichte erreicht werden kann. Ein Vergleich mit dem Sintergefüge einer bei 2250°C gesinterten Probe identischer Zusammensetzung zeigt eine deutliche Gefügeoptimierung der geHiPten Probe (Abbildung 5.63).

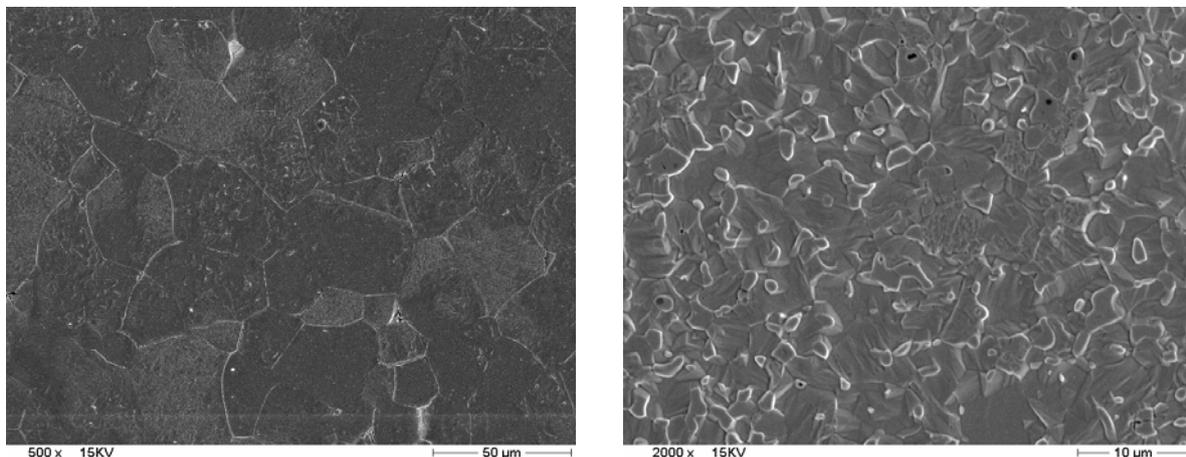


Abbildung 5.63 Gefügevergleich einer bei 2250°C gesinterten (links) sowie einer bei ca. 1650°C vorgesinterten und bei 1500°C und 2800 bar für 3 h in einer HIP nachverdichteten (rechts) Probe der Zusammensetzung 50Vol.% MT WMP 0,7 (deagglomeriert) in PPS.

5.4.3 Sintern und Charakterisierung von Bauteilen aus W + 1 Gew.% La₂O₃

Das Sintern von spritzgegossenen Proben aus W + 1 Gew.% La₂O₃ und dem Binder PPS wurde, ebenso wie im Fall von Wolfram, in einem industriell üblichen Prozess bei der Firma

Plansee Metall GmbH durchgeführt. Für die Sinterversuche wurden Kerbschlagbiege-Proben aus 49 Vol.% des in einer Gegenstrahlmühle aufbereiteten Pulvers W + 1 Gew.% La_2O_3 und 51 Vol.% des Binders PPS verwendet. Die bei 2250°C in H_2 -Atmosphäre gesinterten Proben sowie das entsprechende Sintergefüge vor und nach einer Ätzung der Probe sind in Abbildung 5.64 dargestellt.

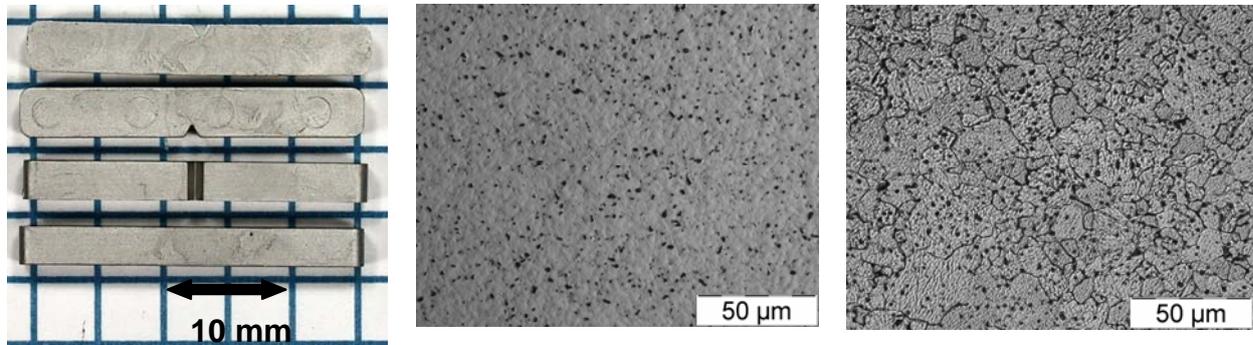


Abbildung 5.64 Bei 2250°C gesinterte Kerbschlagbiegeproben aus W + 1 Gew.% La_2O_3 (links) sowie das entsprechende Sintergefüge vor (Mitte) und nach (rechts) dem Ätzen. An dem ungeätzten Anschliff (Mitte) ist eine homogene Verteilung der La_2O_3 -Partikel im Gefüge zu erkennen.

Die Kerbschlagbiege-Proben haben eine homogene La_2O_3 -Verteilung sowie eine Dichte von 19,0 g/cm³ bzw. 99 % theoretischer Dichte. Neben der hohen Dichte weisen die Körner durch die korngrenzenstabilisierende Wirkung der ODS-Partikel [YIH 79-5] eine im Vergleich zu der Korngröße gesintertter Wolfram-Proben ähnlicher Dichte (68 µm) geringe mittlere Schnittlinienlänge von 15 µm auf. Die entsprechende Schnittlinienmessung einer gesinterten Probe aus W + 1 Gew.% La_2O_3 ist in Anhang B dargestellt.

Im Vorfeld weiterer Untersuchungen der Proben wurde eine chemische Analyse zur Beurteilung der Probenreinheit durchgeführt. Ein Auszug relevanter Elemente der Analyse ist in Tabelle 5.23 dargestellt. Die Ergebnisse der gesamten Analyse sind Anhang B zu entnehmen.

Tabelle 5.23 Chemische Verunreinigungen der bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiegeproben aus 49 Vol.% (W + 1 Gew.% La₂O₃) und 51 Vol.% PPS.

C [Gew.%]	0,0036±0,0010
N [Gew.%]	<0,0002
O [Gew.%]	0,0097±0,001
Fe [Gew.%]	0,0033±0,0003

Auf eine Durchführung von Kerbschlagbiegeprüfungen der Proben wurde aufgrund der Erfahrungen mit reinem Wolfram verzichtet. Stattdessen wurde eine Prüfung der Kerbschlagbiegeproben mittels Nanoindenter bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Referenz wurde eine von der Firma Plansee hergestellte, umgeformte Probe des gleichen Werkstoffs analysiert. Der E-Modul und die für 3 % Dehnung ermittelte Fließspannung beider Proben ist in Tabelle 5.24 angegeben.

Tabelle 5.24 Mittels Nanoindenter bei Raumtemperatur bestimmter E-Modul und die für 3 % Dehnung ermittelte Fließspannung einer bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiege-Probe aus 49 Vol.% (W + 1 Gew.% La₂O₃) und 51 Vol.% PPS sowie einer umgeformten Referenzprobe der Zusammensetzung W + 1 Gew.% La₂O₃.

Probe	E-Modul [GPa]	Fließspannung (für 3 % Dehnung) [MPa]
49 Vol.% (W+1Gew.% La ₂ O ₃)	380-390	1270
W+1Gew.% La ₂ O ₃ (umgeformt)	380-390	1320

Ein Vergleich der für 3 % Dehnung ermittelten Fließspannung der spritzgegossenen und gesinterten mit der umgeformten Probe ergibt eine Abweichung von ca. 4 %.

Eine Bestimmung der Härte von W + 1 Gew.% La₂O₃ führt zu einer gegenüber spritzgegossenem und gesintertem Wolfram (Tabelle 5.20) erhöhten Härte von 397HV10.

Gesinterte Zugprüfproben weisen, ähnlich wie im Fall von Wolfram, einen deutlichen Verzug auf und können somit ebenfalls nicht direkt für eine Bestimmung von Materialkennwerten herangezogen werden. Um trotzdem eine Zugprüfung zu ermöglichen, wurden drei Proben im Vorfeld der Zugversuche in einer Diffusionsschweißanlage gerade gerichtet. Die Proben zeigten bereits in der Aufwärmphase zwischen 500°C und 750°C unter der Vorlast des Experiments von 70 N eine zumindest teilweise Rückformung. Tabelle 5.25 fasst die Ergebnisse der

Richtversuche von Zugproben aus W + 1Gew.% La₂O₃ zusammen. Die Messprotokolle der Richtexperimente sind in Anhang B dargestellt.

Tabelle 5.25 Übersicht der Richtversuche von spritzgegossenen und gesinterten Zugproben aus W + 1 Gew.% La₂O₃ in einer Diffusionsschweißanlage.

Richtversuch	Maximale Temperatur	Temperatur des Einsetzens der Umformung	Bemerkung
1			Probe bricht infolge von Eigenspannungen beim Einbau in die Diffusionsschweißanlage.
2	1100°C	750°C	
3	900°C	500°C	
4	1150°C	500°C	Umformvorgang wird gestört durch fehlerhafte Bornitridschichten.

Eine Zugprüfung der Proben wurde bei 800°C (Richtversuch 3) und bei 1000°C (Richtversuch 2) mit einer Zuggeschwindigkeit von 1µm/ s vorgenommen. Beide Proben sind mittig gebrochen. Eine weitere Probe (Richtversuch 4) ist im Kopf gebrochen und wurde deshalb verworfen. Im Zugversuch konnte gezeigt werden, dass spritzgegossenes W+1 Gew.%La₂O₃ bereits bei 800°C ein duktileres Materialverhalten aufweist. Die Proben haben eine Bruchdehnung zwischen 34 % und 44 %. Die Zugfestigkeit der Proben liegt zwischen 240 MPa und 260 MPa.

Als Referenz wurde in Anlehnung an DIN 50145 je eine W + 1 Gew.% La₂O₃-Probe aus stranggepresstem Material bei ca. 800°C und bei ca. 1000°C mit 50 µm/ s Zuggeschwindigkeit geprüft. Weiterhin wurde eine W+1 Gew.% La₂O₃ aus stranggepresstem Material bei 1000°C mit einer Geschwindigkeit 1 µm/ s getestet. Bei dieser Variation der Zuggeschwindigkeit ergab sich eine leichte Reduzierung der Zugfestigkeit von 380 MPa bei 50 µm/ s auf 360 MPa bei 1 µm/ s. In der Bruchdehnung war ein vernachlässigbarer Unterschied von ca. 2 % beobachtbar. Daher sind die Ergebnisse trotz abweichender Abzuggeschwindigkeit annähernd vergleichbar.

Abbildung 5.65 und Abbildung 5.66 zeigen einen Vergleich des Spannungs-Dehnungsverhaltens von stranggepressten und spritzgegossenen Proben.

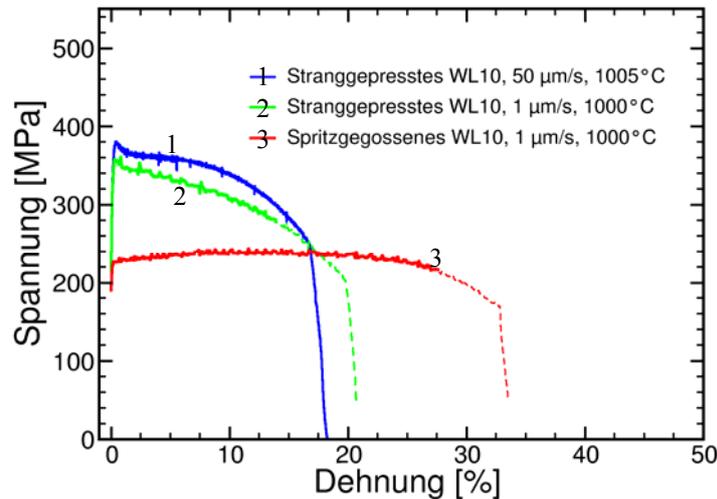


Abbildung 5.65 Spannungs-Dehnungs-Verlauf des Hochtemperaturzugversuchs von spritzgegossenem und stranggepresstem W + 1Gew.% La₂O₃ bei 1000°C.

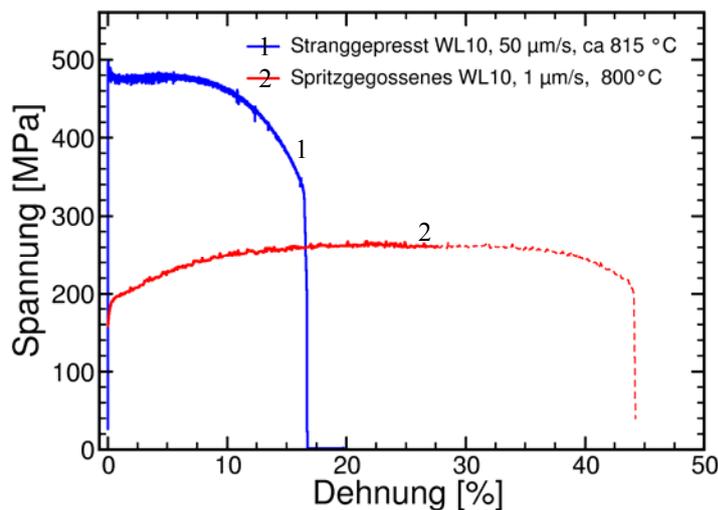


Abbildung 5.66 Spannungs-Dehnungs-Verlauf der Hochtemperaturzugversuche von spritzgegossenem und stranggepresstem W + 1Gew.% La₂O₃ bei ca. 800°C.

Ein Vergleich von Zugfestigkeit und Bruchdehnung der spritzgegossenen Proben mit dem Materialverhalten von stranggepressten Proben zeigt, genau wie im Fall von Wolfram, eine Erhöhung der Bruchdehnung sowie eine Reduzierung der Zugfestigkeit für spritzgegossenes W + 1 Gew.% La₂O₃. Dieses Verhalten ist, wie bereits für Wolfram diskutiert, auf den Umformgrad des Materials zurückzuführen, der sich im metallographischen Gefüge einer Probe widerspiegelt. Abbildung 5.67 zeigt das Korngefüge einer von der Firma Plansee gefertigten Probe aus W + 1 Gew.% La₂O₃.

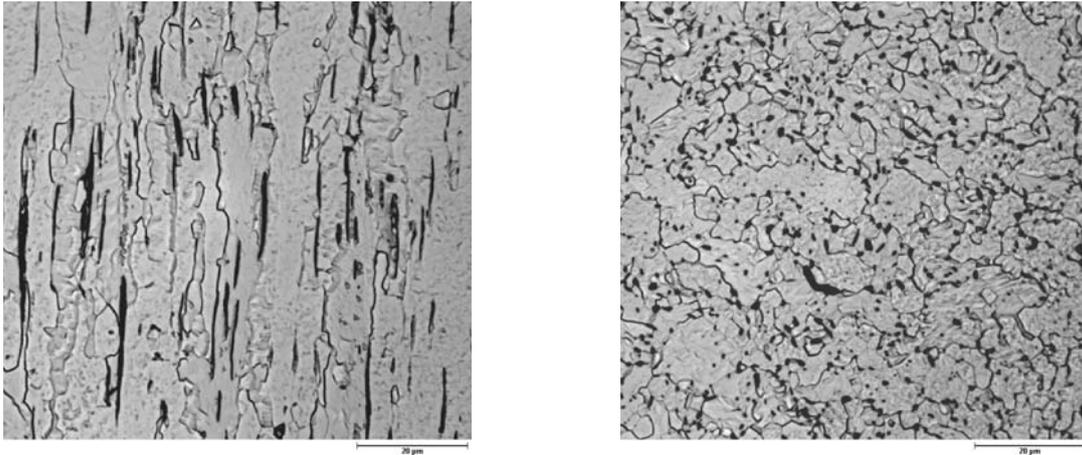


Abbildung 5.67 Metallographisches Gefüge einer stranggepressten Probe aus W + 1 Gew.% La_2O_3 längs (links) und quer (rechts) zur Pressrichtung. Der Messbalken beider Aufnahmen hat eine Länge von 20 μm . (Bild-Quelle: Rieth, Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Karlsruhe).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich durch Spritzgießen Bauteile aus W + 1 Gew.% La_2O_3 mit einer hohen Dichte von 99% theoretischer Dichte und einer hohen Härte von 397 HV10 sowie einer homogenen La_2O_3 -Verteilung herstellen lassen. Aufgrund der korngrenzenstabilisierenden Wirkung des La_2O_3 hat die analysierte Probe trotz hoher Dichte eine gegenüber Wolfram reduzierte Korngröße von 15 μm . Ferner wurde in einem Zugversuch bereits bei 800°C ein deutlich duktileres Materialverhalten mit einer Bruchdehnung von 44 % und einer Zugfestigkeit von 260 MPa detektiert.

5.4.4 Sintern von Bauteilen aus einer Wolfram-Schwermetalllegierung

Für Sinterversuche mit WHA wurden Proben der Zusammensetzung 56 Vol.% WHA (W:Ni:Fe=92,5:5:2,5) und 44 Vol.% PPS gewählt. Entsprechende Sinterexperimente wurden in einem Metallsinterofen bei der Firma Plansee vorgenommen. Als Demonstrator zum Sintern komplex geformter Bauteile wurde ein durch Spritzgießen gefertigtes „Slot Array 24“ herangezogen. Das Sinterexperiment wurde bei 1450°C durchgeführt. Das „Slot Array“ sowie das entsprechende Sintergefüge des Bauteils sind in Abbildung 5.68 dargestellt.



Abbildung 5.68 Bei 1450°C gesintertes Slot Array 24 aus WHA (W-Ni-Fe =92,5:5:2,5) (links) sowie das Sintergefüge der Probe (rechts).

Das Bauteil weist keinen erkennbaren Verzug auf. Die mittels He-Pyknometrie bestimmte Dichte des Bauteils beträgt 18,9 g/cm³. Dieser Wert liegt geringfügig (2 %) über der theoretischen Dichte der Sollzusammensetzung. Offensichtlich ist durch die Dosierung von Ni-Fe und W in zwei getrennten gravimetrischen Dosiereinrichtungen gerätebedingt eine geringfügige Überdosierung von W erfolgt.

Im Rahmen des Sinterprozesses wurde das Sinterendstadium der Kornverrundung noch nicht gänzlich erreicht. Ein erneuter Sinterversuch einer spritzgegossenen und entbinderten Probe aus 55 Vol.% WHA + 45 Vol.% PPS wurde bei 1500°C durchgeführt. Hieraus resultierte ein nach German typisches Sintergefüge (Abbildung 5.69.)

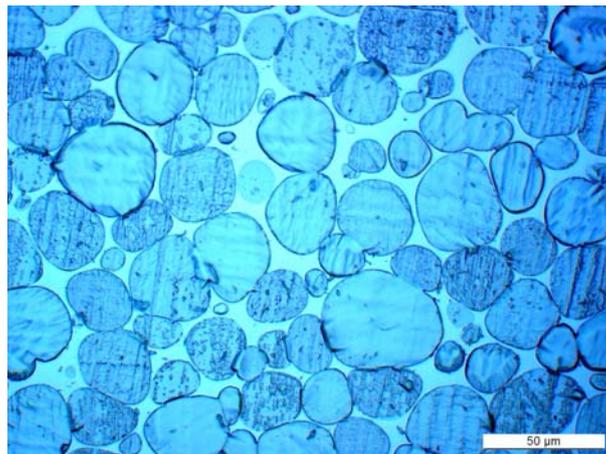


Abbildung 5.69 Sintergefüge einer bei 1500°C gesinterten Probe der Zusammensetzung W : Ni : Fe = 92,5 : 5 : 2,5 (Quelle: Plansee Metall GmbH).

6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Entwicklung einer Prozesskette zur Fertigung von komplex strukturierten Bauteilen aus Wolfram. Zu diesem Zweck wurde ein Mikro-Pulverspritzgießprozess für Wolfram entwickelt. Zur Entwicklung der Prozesskette wurden grundlegende Untersuchungen zu den Prozessschritten der **Formmassenentwicklung**, der Formgebung durch **Mikro-Pulverspritzgießen**, der **Entbinderung** und des **Sinterns** von spritzgegossenen Proben aus Wolfram durchgeführt. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen zum Mikro-Pulverspritzgießen von Wolfram wurde eine Prozessentwicklung zur Fertigung von Bauteilen aus den W-Legierungen W + 1 Gew.% La₂O₃ und WHA (W:Ni:Fe=92,5:5:2,5) durch Pulverspritzgießen vorgenommen. Dies bedeutet im Einzelnen:

Formmassenentwicklung

Das Ziel der Formmassenentwicklung, eine gut verarbeitbare Formmasse zur Fertigung von komplexen Bauteilen mit strukturellen Details bis in den Bereich von einigen zehn Mikrometern zu erhalten, wurde erreicht. Dabei wurde ein hoher Pulverfüllgrad, eine geringe Pulverpartikelgröße, eine niedrige Viskosität und eine hohe Grünfestigkeit erzielt.

Aus praktischen Erwägungen ist es vorteilhaft, die Tauglichkeit von Formmassen für den Prozess des Mikro-Pulverspritzgießens bereits bei der Herstellung der Formmassen zu beurteilen. Hierfür wurde in der vorliegenden Arbeit ein Drehmoment-Rheometer eingesetzt, das die kontinuierliche Verfolgung des Drehmoments als Funktion der Knetdauer erlaubt. Für eine realistische Prognose der Spritzgießfähigkeit wurde der gemessene Drehmoment-Zeit-Verlauf der Compoundierung interpretiert. In diesem Zusammenhang wurden in der Literatur beschriebene Drehmoment-Zeit-Verläufe zur Beurteilung der Spritzgießfähigkeit herangezogen. Ferner wurde die im Verlauf der Compoundierung eingebrachte Knetenergie mit Erfolg zur Beurteilung von Formmassen herangezogen.

Um dem Anspruch des Mikro-Pulverspritzgießens zu genügen, möglichst geringe Pulverpartikelgrößen bei möglichst geringer Formmassenviskosität zu realisieren, wurden im Rahmen der Prozessentwicklung Wolfram-Pulver mit Partikelgrößen zwischen 0,7 µm FSSS und 2,1 µm FSSS eingesetzt. Eine pulveranalytische Betrachtung der Wolfram-Pulver zeigte eine deutliche Agglomeration der analysierten Wolfram-Pulver. Um den Agglomerationsgrad zu reduzieren, wurde unter diversen Mahlmethode eine Gegenstrahlmühle als geeignetes Deagglomerationsverfahren von Wolfram-Pulver der Partikelgröße 0,7 µm FSSS identifiziert.

Ferner wurde der Einfluss der Partikelgröße und der Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle auf das Compoundierverhalten, auf die resultierende Viskosität und auf den kritischen Pulverfüllgrad der Formmassen untersucht. Pulver mit einer Partikelgröße $< 1,9 \mu\text{m}$ FSSS weisen einen deutlich geringeren Einfluss der Aufbereitung auf das Compoundierverhalten auf als Pulver mit einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m}$ FSSS. Um dieses partikelgrößenabhängige Verhalten zu beschreiben, wurde ein auf den Pulverpartikeleigenschaften basierendes Modell zur Berechnung des kritischen Pulverfüllgrads (Formel 5-2) entwickelt.

Entsprechend den Ergebnissen wurde nachfolgend eine Füllgradoptimierung von je einem Pulver mit einer Partikelgröße leicht oberhalb (HC250s: $2,0 \mu\text{m}$ FSSS) und unterhalb (HC120s: $1,1 \mu\text{m}$ FSSS) der definierten Grenze von $1,9 \mu\text{m}$ FSSS mit dem Binder PPS vorgenommen. Experimentell wurden für die Pulver-Binder-Kombinationen HC250s-PPS und HC120s-PPS optimale Pulverfüllgrade von 55 Vol.% (HC250s) bzw. 50 Vol.% (HC120s) ermittelt. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den unter Verwendung des entwickelten Modells (Formel 5-2) berechneten kritischen Pulverfüllgraden von 58 Vol.% (HC250s) und von 52 Vol.% (HC120s).

Ferner wurde, basierend auf der in einem HKV bestimmten relativen Viskosität von Formmassen beider Pulver-Binder-Kombinationen, der kritische Pulverfüllgrad mit den Modellen nach Zhang & Evans [ZHA 89], Quemada [QUE 77] und Krieger & Dougherty [KRI 59] berechnet. Die beste Anpassung wurde in beiden Fällen mit dem Modell nach Krieger & Dougherty erreicht und ergab kritische Pulverfüllgrade von 65 Vol.% (HC250s) und 59 Vol.% (HC120s). Entsprechend stellt eine Berechnung des kritischen Füllgrads nach Formel 5-2 eine Möglichkeit für eine realistische Vorhersage des verarbeitbaren Pulverfüllgrads dar. Eine auf der relativen Viskosität der Pulver-Binder-Kombinationen basierende Berechnung der kritischen Füllgrade nach Krieger & Dougherty (Formel 3-5) ergibt hingegen deutlich höhere, der theoretisch möglichen Packungsdichte sphärischer Partikel nahe kommende kritische Füllgrade.

Entsprechend den ermittelten optimalen Füllgraden wurden diverse Formmassen unter Verwendung beider Pulver in einem Doppelschneckenextruder hergestellt. Neben dem Binder PPS wurden weiterhin der kommerziell erhältliche Binder Licomont sowie PE-verstärkte Versionen dieses Binders verwendet, um einen binderabhängigen Vergleich hinsichtlich der Grünfestigkeit und des Entbinderungsverhaltens zu ermöglichen.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen zur Entwicklung einer Wolfram-Formmasse wurde ferner je eine Formmasse zum Mikro-Pulverspritzgießen von $W + 1 \text{ Gew.}\% \text{ La}_2\text{O}_3$ und WHA entwickelt und auf einem Doppelschneckenextruder hergestellt.

Pulverspritzgießen

Ziel der Pulverspritzgieß-Experimente war es, die Tauglichkeit der entwickelten Formmassen für eine Fertigung mikrostrukturierter Formteile durch Mikro-Pulverspritzgießen nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden zunächst grundlegende Untersuchungen zur Abformbarkeit von Formmassen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Pulverfüllgrad durchgeführt. Hierbei wurden PPS-basierte Formmassen in einer scheibenförmigen Kavität mit einem Durchmesser von 10 mm und einer maximalen Dicke von 1 mm abgeformt. Im Rahmen der Experimente wurde bei Verwendung eines Pulvers der Partikelgröße $0,7 \mu\text{m}$ FSSS eine gute Verarbeitbarkeit bis zu einem Pulverfüllgrad von 45 Vol.% realisiert, während ein Pulver der Partikelgröße $2,1 \mu\text{m}$ FSSS nach einer Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle eine gute Verarbeitbarkeit bis zu einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% zeigte.

Im Hinblick auf eine Abformung mikrostrukturierter Bauteile mit hoher Anforderung an die Grünfestigkeit der verwendeten Formmassen wurden nachfolgend Zugproben aus diversen Pulver-Binder-Kombinationen abgeformt und im Grünzustand bruchmechanisch charakterisiert. Ein Vergleich des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens der Formmassen ergab die besten Eigenschaften mit einer Zugfestigkeit von $12,9 \text{ N/mm}^2$ und einer Bruchdehnung von 3,8 % für eine extrudierte Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS.

Zur Untermauerung dieses Ergebnisses wurden vergleichende Spritzgießexperimente von Formmassen der Zusammensetzung 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS und 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% L/ P = 8/ 2 unter Verwendung einer Kavität zur Abformung von Mikro-Zugproben vorgenommen. Während sich die PPS-basierte Formmasse problemlos abformen ließ, konnte die auf dem Binder L/ P = 8/ 2 basierende Formmasse aufgrund einer zu geringen Grünfestigkeit nicht defektfrei entformt werden. Entsprechend wurde für weiterführende Experimente zur Abformung mikrostrukturierter Kavitäten der Binder PPS verwendet.

Zur experimentellen Bestätigung der im Rahmen der Formmassenentwicklung ermittelten optimalen und kritischen Pulverfüllgrade der Pulver-Binder-Kombinationen HC250s-PPS und HC120s-PPS wurde außerdem eine füllgradabhängige Beurteilung der Spritzgießbarkeit mit einer Kavität zur Abformung von Mikro-Zugproben durchgeführt. Hierbei wurden die im Rahmen der Füllgradoptimierung ermittelten optimalen Füllgrade von 55 Vol.% für das Pulver HC250s und von 50 Vol.% für das Pulver HC120s bestätigt. Ferner konnte eine Korrelation der im Rahmen der Compoundierung einzubringenden Knetenergie und der Verarbeitbarkeit der jeweiligen Formmasse durch Mikro-Pulverspritzgießen nachgewiesen werden. So lag

bei Verwendung des Binders PPS die Grenze der Spritzgießbarkeit für die Kavität der Mikro-Zugprobe bei einer Formmasse, bei deren Compoundierung eine Knetenergie von 450 kJ aufgewendet wurde.

Schließlich wurden die optimierten Formmassen erfolgreich zur Fertigung von mikrostrukturierten Demonstratoren aus Wolfram sowie aus den Wolfram-Legierungen W + 1 Gew.% La₂O₃ und WHA herangezogen.

Entbindern

Zur Entwicklung eines Entbinderungsprozesses wurden spritzgegossene Grünteile einer zweistufigen Prozess-Kombination aus Lösungsmittelentbinderung und thermischer Degradation des Restbindergehalts in reduzierender Atmosphäre unterzogen. Hierbei wurde der Einfluss der Verweildauer im Lösungsmittel und der Heizrate der thermischen Entbinderung in Abhängigkeit vom verwendeten Binder untersucht. Die besten Ergebnisse konnten erneut mit dem Binder PPS erreicht werden. Entsprechend wurden für Sinterversuche ausschließlich PPS-basierte Proben eingesetzt. Eine chemische Analyse gesinterter Proben ergab einen Restkohlenstoff von nur $0,0027 \pm 0,0008$ Gew.% für HC120s-basierte Proben und von $0,0020 \pm 0,0003$ Gew.% für HC250s-basierte Proben, was eine geeignete Entbinderung der Bauteile bestätigt.

Sintern und Charakterisierung

Da die instrumentellen Voraussetzungen für den technisch anspruchsvollen Prozess des Sinterns von Wolfram und Wolfram-Legierungen im Rahmen der Arbeit nicht zur Verfügung standen, wurden orientierende Untersuchungen des Sinterverhaltens spritzgegossener Proben bei der Firma Plansee Metall GmbH vorgenommen. Gegenstand der Untersuchung war das Sinterverhalten von Wolfram in Abhängigkeit von den Partikeleigenschaften des Pulvers. Unter Verwendung der Pulver HC250s und HC120s wurde bei einer Sintertemperatur von 2250°C eine Dichte von 95 % (HC250s) bzw. von 99 % (HC120s) sowie eine mittlere Korngröße von 18 µm (HC250s) bzw. von 68 µm (HC120s) erreicht. Die Proben weisen eine Härte von 325 HV10 (HC250s) bzw. von 357 HV10 (HC120s) auf, was etwa der Härte von rekristallisiertem Wolfram (Tabelle 3.1) entspricht. Eine Kerbschlagbiegeprüfung entsprechender Proben bei 880°C ergab eine Kerbschlagbiege Zähigkeit von ~0 J.

Neben Kerbschlagbiegeanalysen wurde ferner ein Zugversuch von Wolfram bei 800°C durchgeführt. Hierbei wurde ein deutlich duktileres Verhalten mit einer Bruchdehnung von 35 % ermittelt.

Aufgrund der in einem konventionellen Sinterprozess bei Erreichung einer hohen Dichte von ca. 97 % einsetzenden Kornvergrößerung von Wolfram [LAS 99-3] wurde weiterhin ein HIP-Zyklus für angesinterte Proben mit geschlossener Porosität entwickelt. Hierbei wurde für spritzgegossene Proben aus MT WMP 0,7 eine Dichte von 98 % sowie eine gegenüber einer konventionell gesinterten Probe gleicher Zusammensetzung deutlich reduzierte Korngröße von 5,5 μm erreicht.

Neben Sinterexperimenten mit reinen Wolfram-Proben wurden außerdem Versuche zum Sintern von spritzgegossenen Proben der Wolfram-Legierungen W + 1 Gew.% La_2O_3 und WHA (W:Ni:Fe= 92,5:5:2,5) durchgeführt. Sinterversuche bezüglich dieser ODS-Wolfram-Legierung ergaben eine Dichte von 99 %, eine homogene La_2O_3 -Verteilung im Werkstoff sowie eine gegenüber Wolfram reduzierte Korngröße von 15 μm . Ferner weist W + 1 Gew.% La_2O_3 eine gegenüber Wolfram erhöhte Härte von 397 HV10 auf. Im Hochtemperaturzugversuch konnte bei 800°C eine Bruchdehnung von 44 % ermittelt werden. Somit zeigt auch W + 1 Gew.% La_2O_3 bereits bei 800°C ein stark duktileres Verhalten. Demzufolge stellen sowohl durch Pulverspritzgießen gefertigte Bauteile aus Wolfram als auch aus W + 1 Gew.% La_2O_3 eine hoffnungsvolle Materialwahl für Anwendungen mit Anforderungen an die Härte und die Duktilität des Bauteils dar.

Bezüglich des Flüssigphasensinterns von WHA wurde für ein „Slot Array 24“ eine hohe Dichte von 18,9 g/cm^3 nachgewiesen. Bei dem Bauteil konnte kein sichtbarer Verzug festgestellt werden.

Damit wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass das Pulverspritzgießen von mikrostrukturierten Bauteilen aus Wolfram und W + 1 Gew.% La_2O_3 prinzipiell möglich ist und durch technische Weiterentwicklung als industrietaugliches Produktionsverfahren für höchst belastete Komponenten wie sie in Fusionskraftwerken erwartet werden etabliert werden kann.

7 Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurde der Einfluss der Pulverpartikeleigenschaften auf die Formmassenviskosität umfassend evaluiert. Die Untersuchungen zeigten, dass eine Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m}$ FSSS bei gleichem Füllgrad eine deutlich geringere Formmassenviskosität zur Folge hat, als es bei Pulvern $< 1,9 \mu\text{m}$ FSSS der Fall ist.

Andererseits steigt die Sinteraktivität mit sinkender Partikelgröße. Entsprechend kann eine weiterführende Optimierung der Pulverpartikeleigenschaften durch die Einstellung einer bimodalen Partikelgrößenverteilung vorgenommen werden. Zu diesem Zweck ist eine vertiefende Untersuchung des Deagglomerationsverfahrens in einer Gegenstrahlmühle im Hinblick auf eine Vereinzelnung von Submikrometer-Partikeln vorteilhaft. Ferner sollte eine Sichtung der Partikel im Vorfeld der Pulverkonditionierung vorgenommen werden. Eine Untersuchung der resultierenden Formmassenviskosität und der Sinteraktivität bei Verwendung eines Submikrometer-Mikrometer-Pulvergemisches wäre eine Erweiterung der bislang durchgeführten Formmassenentwicklung.

Außerdem sollte im Hinblick auf eine Massenfertigung fusionsrelevanter Bauteile zunächst das Design einer zu verwirklichenden Bauteilgeometrie festgelegt werden. Anschließend ist ein geeignetes Werkzeugkonzept zu entwickeln und umzusetzen. Für eine industrielle Fertigung ist ferner eine Qualitätskontrolle der Bauteile zu etablieren.

Weiterhin wurden in der vorliegenden Arbeit orientierende Experimente zum Sintern von spritzgegossenen Proben aus Wolfram durchgeführt. Eine vertiefende Evaluierung des Sinterprozesses hinsichtlich Dichte, Formerhaltung und Oberflächenqualität gesinterter Bauteile in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad, von den Pulverpartikeleigenschaften und dem Zeit-Temperatur-Profil ist ein notwendiger Schritt auf dem Weg zu einer industriellen Massenfertigung von Wolfram-Bauteilen durch Mikro-Pulverspritzgießen. Zunächst ist besonders eine Optimierung des Sinterprozesses hinsichtlich der Formerhaltung von Zugproben mit zylindrischem Querschnitt notwendig, um die in der Dissertation ergriffenen Maßnahmen zum Richten gesinterter Zugproben zu vermeiden. Insbesondere das abweichende Verhalten von Zug- und Kerbschlagbiegeexperimenten bezüglich der Duktilität sollte genauer analysiert und eine erhöhte Anzahl von Proben gesintert und charakterisiert werden. In bruchmechanischen Experimenten ist weiterhin eine Bestimmung der DBTT und der Rekristallisationstemperatur durchzuführen, um die Einsatztemperatur für Hochtemperaturanwendungen zu bestimmen.

Voraussetzung für diese Experimente ist ein uneingeschränkter Zugang zu einem Sinterofen. Diese technische Voraussetzung stand im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

Zur Optimierung des metallographischen Gefüges gesinterter Proben wurde in der vorliegenden Arbeit ferner ein HIP-Zyklus entwickelt. Hierbei wurde eine deutliche Gefügeoptimierung hin zu einem feineren Korngefüge erreicht. Somit stellt ein umfassender Vergleich der Zug- und Kerbschlagbiegeeigenschaften von gesinterten und geHIPten Proben einen weiteren wertvollen Schritt zur Optimierung der Materialeigenschaften für eine Applikation von durch Pulverspritzgießen hergestellten Bauteilen aus Wolfram dar. In diesem Zusammenhang ist eine Untersuchung des Verhaltens von für das Mikropulverspritzgießen interessanten Pulvern mit einer Partikelgröße $\geq 1,9 \mu\text{m}$ FSSS beim Vorsintern zu einer HIP-fähigen Probe mit geschlossener Porosität notwendig, um einen Vergleich der aus beiden Prozessrouten resultierenden Materialeigenschaften zu ermöglichen. Darauf folgend sind HIP-Experimente an bruchmechanischen Prüfkörpern sowie deren Prüfung vorzunehmen. In diesem Zusammenhang wäre auch eine Gefügeoptimierung von Wolfram-ODS-Legierungen wie zum Beispiel $\text{W} + 1 \text{ Gew.}\% \text{La}_2\text{O}_3$ mittels HIP von Interesse.

Nach der Etablierung eines kompletten Fertigungsprozesses relevanter Bauteile sind anschließend Performance-Tests in einer geeigneten Einrichtung für High Heat Flux-Experimente als Basis für eine experimentelle Simulation anwendungsrelevanter Einsatzbedingungen notwendig, um deren Tauglichkeit für die Anwendung in einem Fusionsreaktor zu bestätigen.

Weiterhin wäre eine Fortführung der Untersuchungen zur Formgebung von Wolfram-Legierungen mit Einsatzgebieten weit über den Bereich der Fusionsenergie hinaus von Interesse. In diesem Zusammenhang stellt auch das Zwei-Komponenten-Pulverspritzgießen zur Kombination verschiedener Wolfram-Werkstoffe eine interessante technische Herausforderung dar. Hierbei kann auch eine applikationsorientierte Anpassung der Legierungszusammensetzung und somit eine Erweiterung der Werkstoffpalette von Vorteil sein.

Literaturverzeichnis

- AND 04 R. Andreani, E. Diegele, R. Laesser, B. van der Schaaf: „The European integrated materials and technology programme in fusion“; *Journal of Nuclear Materials*; 329-333; 2004; S. 20-30.
- AND 91 S.P. Andrew, R.D. Caligiuri, L.E. Eiselstein: „A Review of Penetration Mechanisms and Dynamic Properties of Tungsten and Depleted Uranium Penetrators“; *Tungsten and Tungsten Alloys: Recent Advances*; New Orleans, Louisiana; USA; 17-22 Feb.; A. Crowson, E.S. Chen (Eds.), Warrendale, Pa.: TMS, S. 141-149.
- ARI 70 K. Arisawa, R.S. Porter: „The Degradation of Polystyrene During Extrusion“; *Journal of Applied Polymer Science*; 14; 1970; S. 879-896.
- BAS 98 P.I. Bastannik, A.I. Kabak, V.D. Zinuhov: „Regulation of the mechanical properties of thermoplastic carbon fiber-reinforced plastics by changing their production conditions and surface treatment of the fibers“; *Mechanics of Composite Materials*; Vol.34; No.5; 1998; S. 483-488.
- BEL 91 Belhadjhamida, R.M. German: „Tungsten and tungsten alloys by powder metallurgy – a status review“; *Proceedings of a symposium by the refractory metals committee, held at the 120th annual meeting of the minerals, metals & materials society*; New Orleans, USA; 17.02-22.02.1991; A. Crowson, E.S. Chen (Eds.), Warrendale, Pa.: TMS, S. 3-19.
- BRU 38 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller: „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“; *Journal of the American Chemical Society*; 1938; S. 309.
- BLA 96 O. Blaschko, M. Prem, G. Leichtfried: „Porosity evolution during sintering in tungsten powders of different grain size“; *Scripta Materialia*, 34-7; S. 1045-1049.
- BÖH 94-1 H. Böhm, S.Blackburn: „Agglomerate breakdown in fine alumina powder by multiple extrusion“; *Journal of Materials Science*; 29; 1994; S. 5779-5786.
- BÖH 94-2 H. Böhm, S.Blackburn: „Effect of mixing procedure on fine alumina paste extrusion“; *British Ceramic Transactions*; 93; 5; 1994; S. 169-177.
- BOL 04 R. Bollina, R.M. German: „Heating rate effects on microstructural properties of liquid phase sintered tungsten heavy alloys“; *International Journal of Refractory Metals Hard Materials*; 22; 2004; S. 117-127.
- BOS 89 A. Bose, G. Jerman, R.M. German: „Rhenium alloying of tungsten heavy alloys“; *Powder Metallurgy International*; Vol. 21, No. 3, 1989, S. 9-13.
- BOS 03 A. Bose: „Net shaping concepts for tungsten alloys and composites“; *Powder Metallurgy*; 46-2; 2003; S. 121-126.
- CAO 06 Y.Cao, N. Huber: „Further investigation on the definition of the representative

- strain in conical indentation“; Journal of Materials Research; 21-7; 2006; S. 1810-1821
- DAV 98 J.R. Davis & Associates: „Metals handbook-desk edition, second edition“; ASM International; Materials Park, USA; 1998; S. 632.
- DAV 04 J.W. Davis, V.R. Barabash, A. Makhankov, L. Plöchl, K.T. Slattery: „Assessment of tungsten for use in the ITER plasma facing components“; Journal of Nuclear Materials; 258-263; 1998; S. 308-312.
- DIN50115 Arbeitsausschuß NMP144 (Prüfverfahren mit schlagartiger Beanspruchung für Metalle): „Prüfung metallischer Werkstoffe – Kerbschlagbiegeversuch – Besondere Probenformen und Auswerteverfahren“; April 1991.
- DIN 66131 Normenausschuß Siebböden und Kornmessung (NASK) und Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN e.V.: „Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET); Juli 1993.
- DRA 90 W.O. Drake, J.R. Pauquet, R.V. Todesco, H. Zweifel: „Processing stabilisation of polyolefins“; Die Angewandte Makromolekulare Chemie 176/ 177; 1990; S. 215-230.
- EFD 04 European Fusion Development Agreement (EFDA): „EFDA-JET bulletin, special issue 20th May 2004“; 2004.
- EFD 07 European Fusion Development Agreement (EFDA): „The ITER-Project“; http://www.efda.org/the_iter_project/index.htm; abgerufen: 02.04.2007.
- EIN 06 A. Einstein: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimension“; Annalen der Physik; 19; 1906; S. 289-305
- EIN 11 A. Einstein: „Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimension“; Annalen der Physik; 34; 1911; S. 591
- FAN 03 J. Fan, B. Huang, X.L.J. Qu: „Rheology and sintering of MA-ed tungsten heavy alloy feedstock“; Journal of Advanced Materials; 35-3; 2003; S. 62-65.
- FRI 68 K. Friedrich: „Oxidation of molybdenum, tungsten and rhenium powders at room temperature in air of different humidity“; Journal of Less-Common Metals; 16 (1968) S. 147-156.
- FRI 06 Fries Research & Technology GmbH:
http://www.frt-gmbh.com/frt/upload/pdf_de/FRT_Sensor_CWL_300_micrometer_DE.pdf
abgerufen: 05.01.2007.
- FU 06 G. Fu, N.H. Loh, S.B. Tor, B.Y. Tay: „Analysis of demolding in micro metal injection molding“; Microsystem Technologies; 2006; 12; S. 554-564.
- FZK 06 Forschungszentrum Karlsruhe: „Das Programm Kernfusion auf einen Blick“; <http://www.fzk.de/fzk/idcplg?IdcService=FZK&node=0062>; abgerufen: 02.03.2007.

- GER 89-1 R.M. German: „Particle packing characteristics”; Metal Powder Industries Federation; Princeton, New Jersey, USA; 1989; ISBN 0-918404-83-5; S.135-137.
- GER 89-2 R.M. German: „Particle packing characteristics”; Metal Powder Industries Federation; Princeton, New Jersey, USA; 1989; ISBN 0-918404-83-5; S.110.
- GER 90-1 R.M. German: „Powder injection molding“; 1990; Metal Powder Industries Federation; ISBN 0-918404-95-9; S.5.
- GER 90-2 R.M. German: „Powder injection molding“; 1990; Metal Powder Industries Federation; ISBN 0-918404-95-9; S.7-8.
- GER 90-3 R.M. German: „Powder injection molding“; 1990; Metal Powder Industries Federation; ISBN 0-918404-95-9; S.8.
- GER 90-4 R.M. German: „Powder injection molding“; 1990; Metal Powder Industries Federation; ISBN 0-918404-95-9; S.99-120.
- GER 90-5 R.M. German: „Powder injection molding“; 1990; Metal Powder Industries Federation; ISBN 0-918404-95-9; S.139.
- GER 90-6 R.M. German: „Powder injection molding“; 1990; Metal Powder Industries Federation; ISBN 0-918404-95-9; S.128-129.
- GER 90-7 R.M. German: „Powder injection molding“; 1990; Metal Powder Industries Federation; ISBN 0-918404-95-9; S.143.
- GER 90-8 R.M. German: „Powder injection molding“; 1990; Metal Powder Industries Federation; ISBN 0-918404-95-9; S.281.
- GER 90-9 R.M. German: „Powder injection molding“; 1990; Metal Powder Industries Federation; ISBN 0-918404-95-9; S.334.
- GER 92 R.M. German, A. Bose, S.S. Mani: „Sintering time and atmosphere influences on the microstructure and mechanical properties of tungsten heavy alloys”; Metallurgical Transactions A; Vol. 23A, No. 1, 1992, S. 211-219.
- GER 94 R.M. German: „Powder Metallurgy Science-second edition”; Metal Powder Industries Federation; Princeton, USA; 1994; ISBN 1-878954-4243; S. 318-319.
- GER 96-1 R.M. German: „Sintering theory and practice“; John Wiley & Sons, Inc.; New York, USA; 1996; ISBN 0-471-05786; S.147-155.
- GER 96-2 R.M. German: „Sintering theory and practice“; John Wiley & Sons, Inc.; New York, USA; 1996; ISBN 0-471-05786; S.340.
- GER 96-3 R.M. German: „Sintering theory and practice“; John Wiley & Sons, Inc.; New York, USA; 1996; ISBN 0-471-05786; S.230.

- GER 96-4 R.M. German: „Sintering theory and practice“; John Wiley & Sons, Inc.; New York, USA; 1996; ISBN 0-471-05786; S.457.
- GER 97-1 R.M. German, A. Bose: „Injection molding of metals and ceramics“; Metal Powder Industries Federation; Princeton, USA; 1997; ISBN 1-878-954-61-X; S.13.
- GER 97-2 R.M. German, A. Bose: „Injection molding of metals and ceramics“; Metal Powder Industries Federation; Princeton, USA; 1997; ISBN 1-878-954-61-X; S.80.
- GER 97-3 R.M. German, A. Bose: „Injection molding of metals and ceramics“; Metal Powder Industries Federation; Princeton, USA; 1997; ISBN 1-878-954-61-X; S.31.
- GER 97-4 R.M. German, A. Bose: „Injection molding of metals and ceramics“; Metal Powder Industries Federation; Princeton, USA; 1997; ISBN 1-878-954-61-X; S.176.
- GOR 85 M. Goransson, S. Friberg: „HIP Combines with Injection Moulding for near net shapes“; Metal Powder Report;1985; S.162-163.
- GRÜ 99 A. Grüger: „Untersuchung zum Sinterverhalten von dotiertem Wolframpulver“; Berichte des Forschungszentrums Jülich; Jül-3708; 1999; ISSN 0944-2952; S.27.
- GUL 48 E.A. Gulbransen & W.S. Wysong: „Thin oxide films on tungsten“; AIME Transactions; 175; 1948; S. 611-627.
- GUT 06 L. Gutjahr: <http://www.gutjahr-mim.de/> ; abgerufen: 18.10.2006.
- HAA 98 A.A. Haasz, J.W. Davis, M. Poon, R.G. Macaulay-Newcombe: „Deuterium retention in tungsten for fusion use“; Journal of Nuclear Materials; 258-263; 1998; S. 889-895.
- HAR 98 T. Hartwig, G. Veltl, F. Petzoldt, H. Kunze, R. Scholl, B. Kieback: „Powders for Metal Injection Molding“; Journal of the European Ceramic Society; 18; 1998; S. 1211-1216.
- HEA 04 D.F. Heaney, R. Zauner, C. Binet, K. Cowan, J. Piemme: „Variability of powder characteristics and their effect on dimensional variability of powder injection moulded components“; Powder Metallurgy; Vol. 47, No.2; 2004.
- HEN 94 K.F. Hens, R.M. German: „Powder injection molding of tungsten heavy alloy penetrators“; Proceedings of the 1994 International Conference & Exhibition on Powder Metallurgy & Particulate Materials; Toronto, Canada; 08.05.-11.05.1994; Advances in powder metallurgy and particulate materials, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ. Comp. by Chaman Lall. Vol. 4. Metal and ceramic injection molding. - S. 249-260.

- HIC 01 R. Hickman, T. McKechnie, A. Agarwal: „Net shape fabrication of high temperature materials for rocket engine components“; 37th AIAA/ ASME/ SAE/ ASEE/ Joint Propulsion Conference; Salt Lake City, Utah, USA; 08.07.-11.07.2001.
- HUA 03 B. Huang, J. Fan, S. Liang, X. Qu: „The rheological and sintering behaviour of W-Ni-Fe nano structured crystalline powder“; Journal of Materials Processing Technology; 137; 2003; S. 177-182.
- IEA 07-1 International Energy Agency: „IEA Press Release: The World Energy Outlook 2006 Maps out a cleaner cleverer and more competitive energy future“; <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2006/key2006.pdf>; abgerufen: 30.03.2007.
- IEA 07-2 International Energy Agency: „IEA Press Release: The World Energy Outlook 2006 Maps out a cleaner cleverer and more competitive energy future“; http://www.iea.org/Textbase/press/pressdetail.asp?PRESS_REL_ID=187; abgerufen: 02.03.2007.
- ITE 07 ITER: „Fusion Energy“ http://www.iter.org/a/index_nav_2.htm; abgerufen: 05.03.2007.
- JAI 06-1 M. Jain, G. Skandan, K. Martin; K. Cho, B. Klotz, R. Dowding, D. Kapoor, D. Agrawal, J. Cheng: „Microwave Sintering A New Approach to fine-grain tungsten-I“; International Journal of Powder Metallurgy; 42-2; 2006; S. 45-52.
- JAI 06-2 M. Jain, G. Skandan, K. Martin; D. Kapoor, K. Cho, B. Klotz, R. Dowding, D. Agrawal, J. Cheng: „Microwave Sintering A New Approach to fine-grain tungsten-II“; International Journal of Powder Metallurgy; 42-2; 2006; S. 53-57.
- JED 06 C. Jedlicka, S. Pölzl, G. Hawranek, H. Leitner, H. Clemens, R. Stickler, A. Hoffmann, W. Knabl: „Metallographische Präparation von Wolfram und Wolframlegierungen zur Gefügeuntersuchung mittels licht- und rasterelektronenmikroskopischer Methoden“; Sonderbände der Praktischen Metallographie; 38; 2006; S. 371-378.
- JOH 01 F. Johannaber, W. Michaeli: „Handbuch Spritzgießen“; Carl Hanser Verlag; München, Wien; 2001; ISBN 3-446-15632-1; S. 1107.
- KIN 98 T.L. King, L. QingFa: „Injection molding of tungsten heavy alloys“ aus Processing and Fabrication of Advanced Materials VI (Editors: K.A.Khor, T.S. Srivatsan, J.J. Moore); 1998; London: IOM Communications, S. 1465-1476.
- KIP 91 C.M. Kipphut, R.M. German: „Powder selection for shape retention in powder injection molding“; International Journal of Powder Metallurgy; 27-2 ;1991; S. 117-124.
- KNA 03 W. Knabl, G. Leichtfried, W.Spielmann: „Pulvermetallurgisch hergestellte Molybdän- und Wolfram-Werkstoffe für die Lichttechnik“; Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis Band 19; Tagungsband: Hagener Symposium 27./28. 11.2003; Fachverband Pulvermetallurgie, Hagen; S.113-125.

- KRA 06 W. Krauss, N. Holstein, J. Konys, I. Mazul: „Investigation of the impact of fabrication methods on the microstructure features of W-components of a He-cooled divertor“; Fusion Engineering and Design; 81; 2006; S. 259-264.
- KUL 86 W.-M. Kulicke: „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“; Hütthig & Wepf Verlag; Basel, Heidelberg, New York; 1986; ISBN 3-85739-115-4; S.31.
- KRI 59 I.M. Krieger, T.J. Dougherty: „A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres“; Transactions of the society of rheology; III; 1959; S. 137-152.
- KRY 04 V.M. Kryachek: „Injection moulding (review)“; Powder Metallurgy and Metal Ceramics; 43; 7-8; 2004; S. 336-348.
- LAS 99-1 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds“; 1999; Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 283-297.
- LAS 99-2 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds“; 1999; Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 16.
- LAS 99-3 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds“; 1999; Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 1-40.
- LAS 99-4 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds“; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers; New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 216.
- LAS 99-5 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds“; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers; New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 218-219.
- LAS 99-6 E. Lassner & w.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds“; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 85.
- LAS 99-7 E. Lassner & w.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds“; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 115.
- LAS 99-8 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds“; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 268.
- LAS 99-9 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds“; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 243.

- LAS 99-10 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds”; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 233.
- LAS 99-11 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds”; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 235-239.
- LAS 99-12 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds”; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 234-235.
- LAS 99-13 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds”; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 234.
- LAS 99-14 E. Lassner & W.-D. Schubert: „Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds”; 1999; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York; ISBN 0-306-15053-4; S. 266.
- LEW 68 T.B. Lewis, L.E. Nielsen: „Viscosity of dispersed and aggregated suspensions of spheres“; Transactions of the Society of Rheology; 12-3; 1968; S. 421-443.
- LIN 03 K.-H. Lin, C.-S. Hsu, S.-T. Lin: „Precipitation mechanism of an MoNi type intermetallic phase in W-27.0at.%Mo-35.6at.%Ni-17.6at.%Fe“; International Journal of refractory metals and hard materials; 21; 2003; S. 125-133.
- LIU 01 Z.Y. Liu; N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor: „Production of micro components by micro powder injection molding“; Journal of Materials Science Letters; 20; 2001; S. 307-309.
- LIU 03 Z.Y. Liu, N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor: „Characterization of powder injection molding feedstock“; Materials Characterisation; 49; 2003; S. 313-320.
- LÖH 05 D. Löhe, J. Haußelt (Volume Editors): „Advanced Micro & Nanosystems - Volume 3 - Microengineering of Metals and Ceramics - Part I - Design, Tooling and Injection Molding“; 2005; Wiley-VCH Verlag GmbH & co. KGaA; Weinheim; ISBN: 3-527-31208; S. 254.
- MAB 96 M. Mabuchi, K. Okamoto, N. Saito, M. Nakanishi, Y. Yamada, T. Asahina, T. Igarashi: „Tensile Properties at elevated temperature of W-1%La₂O₃, Materials Science and Engineering; A214; 1996; S. 174-176.
- MAI 06 D. Aisonnier, I. Cook, P. Sardain, L. Boccaccini, L. DiPace, L. Giancarli, P. Norajitra, A. Pizzuto: „DEMO and fusion power plant conceptual studies in Europe“; Fusion Engineering and Design; 81; 2006; S. 1123-1130.
- MAK 01 A.Makhankov, V. Barabash, I. Mazul, D. Youchison: „Performance of different tungsten grades under fusion relevant power loads“; Journal of Nuclear Materials; 290-293; 2001; S. 1117-1122.

- MCL 35 J.C. McLennan, C.J. Smithells: „A new alloy specially suitable for use in radium beam therapy“; Journal of Scientific Instruments;12- 5;1935; S. 159-160.
- MER 02 L. Merz, S. Rath, V. Piötter, R. Ruprecht, J. Ritzhaupt-Kleissl, J. Hausselet: „Feedstock development for micro powder injection molding“; Microsystem Technologies; 8; 2002; S. 129-132.
- MIL 04 A.C. Miller, K. Brooks, J. Smith, N. Page: „Effect of the militarily-relevant heavy metals, depleted uranium and heavy metal tungsten-alloy on gene expression in human liver carcinomacells (HepG2)“; Molecular and Cellular Biochemistry; 255; 2004; S. 247-256.
- MUT 95-1 B.C. Mutsuddy, R.G. Ford: „Ceramic injection molding“; Chapman & Hall; 1995; ISBN 0 412 53810 5; S.41.
- MUT 95-2 B.C. Mutsuddy, R.G. Ford: „Ceramic injection molding“; Chapman & Hall; 1995; ISBN 0 412 53810 5; S.65-137.
- MUT 95-3 B.C. Mutsuddy, R.G. Ford: „Ceramic injection molding“; Chapman & Hall; 1995; ISBN 0 412 53810 5; S.57.
- NAG 91 S.V. Nagender Naidu (Editor), P. Rama Rao (Editor): “Phase Diagrams of Binary Tungsten Alloys”; The Indian Institute of Metals; 1991; ISBN 81-85307-10-5; S.37 (phase diagram by S.V. Nagender Naidu A.M. Sriramamurthy, P. Rama Rao).
- NOR 04 P. Norajitra, L.V. Boccaccini, E. Diegele, V. Filatov, A. Gervash, R. Giniyatulin, S. Gordeev, V. Heinzl, G. Janeschitz, J. Konys, W. Krauss, R. Kruessmann, S. Malang, I. Mazul, A. Moeslang, C. Petersen, G. Reimann, M. Rieth, G. Rizzi, M. Rumyantsev, R.Ruprecht, V. Slobodtchouk: „Development of a helium-cooled divertor concept: design related requirements on materials and fabrication technology“; Journal of Nuclear Materials; 329-333; 2004; S. 1594-1598.
- NOR 05-1 P. Norajitra (Editor), T. Chehtov, A. Gervash, R. Giniyatulin, T. Ihli, R. Kruessmann, V. Kuznetsov, A. Makhankov, I. Mazul, P.Norajitra, I. Ovchinnikov, J. Weggen, B. Zeep: „Status of He-cooled Divertor Development (PPCS Subtask TW4-TRP-001-D2)“ Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe in der Helmholtzgemeinschaft: FZKA 7100; ISSN 0947-8620.
- NOR 05-2 P. Norajitra, R. Giniyatulin, N. Holstein, T. Ihli, W. Krauss, R. Kruessmann, V. Kuznetsov, I. Mazul, I. Ovchinnikov, B. Zeep: „Status of He-cooled divertor development for DEMO“; Fusion Engineering and Design; 75-79; 2005; S. 307-311.
- NOR 05-3 P. Norajitra, R. Giniyatulin, T. Ihli, G. Janeschitz, P. Karditsas, W. Krauss, R. Kruessmann, V. Kuznetsov, D. Maisonnier, I. Mazul, C. Nardi, I. Ovchinnikov, S. Papastergiou, A. Pizzuto, P. Sardain: „European development of He-cooled divertors for fusion power plants“; Nuclear Fusion; 45; 2005; S. 1271-1276.

- ODE 98 J. S. O'Dell, T. N. McKechnie and R.R. Holmes: „Development of near net shape refractory metal components utilizing vacuum plasma spray”; Tungsten, Refractory Metals and alloys 4: Proceedings of the 4th International Conference on Tungsten and Refractory Metals and Alloys, 17.11-19.11.1997, Lake Buena Vista, Florida; ISBN:1-878954-65-2; S. 159-169.
- OLI 02 M.I.L.L. Olivera, K.Chen, J.M.F. Ferreira: „Influence of the deagglomeration procedure on aqueous dispersion, slip casting and sintering of Si₃N₄-based ceramics”; Journal of the European Ceramic Society; 22; 2002; S. 1601-1607.
- PET 94 G. Petzow: „Metallographisches Keramographisches Plastographisches Ätzen“; 6. überarbeitete Auflage; Gebrüder Borntraeger; Berlin, Stuttgart; 1994; ISBN 3-443-23014-8; S.99.
- PET 00 D.A. Petti, K.A. McCarthy, N.P. Taylor, C.B.A. Forty, R.A. Forrest: „Re-evaluation of the use of low activation materials in waste management strategies for fusion”; Fusion Engineering and Design; 51-52; 2000; S. 435-444.
- PET 01 F. Petzoldt, M. Knüwer, K.H. Wichmann, N. De Cristofaro: „Metal injection Molding of tungsten and molybdenum copper alloys for microelectronic packaging“; Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials; New Orleans, USA; 13.05.2001-17.05.2001; Princeton: Metal Powder Industries Federation, 4/118-4/125.
- PLA 06 Plansee: „Wolfram: Werkstoffeigenschaften und Anwendungen“; http://www.plansee.com/hlw/lib/7000751_663_DE_W-Prospekt.pdf; abgerufen: 18.10.2006.
- PLA 06-1 Plasma Processes, Inc.: http://www.plasmapros.com/powder_alloying_spheroidization.shtml; abgerufen: 15.11.2006.
- PLA 07 Plansee: „DENSIMET[®]-INTERMET[®]-Wolframlegierungen: „Werkstoffeigenschaften und Anwendungen“; http://www.plansee.com/hlw/lib/DENSIMET_INERMET_710DE.pdf; abgerufen: 06.03.2007.
- QUE 77 D.Quemada: „Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle I. viscosity-concentration relationship”; Rheological Acta; 16; 1977; S. 82-94.
- RAT 01-1 S. Rath, L. Merz, S. Eisebraun, H.J. Ritzhaupt-Kleissl, R. Ruprecht, J. Hausselt: „Feedstock development for CIM-microparts using different zirconia powders“; Micromechanics Europe Workshop, MME; Cork, Irland; 16.09.-18.09.2001.
- RAT 01-2 S. Rath, L. Merz, H.J. Ritzhaupt-Kleissl, R. Ruprecht, J. Hausselt: „Ceramic Feedstocks for Micro Powder Injection Molding“; Materials Week; München, Germany; 30.09.-02.10.2001.

- REG 03 P. Regenfuss, L. Hartwig; S. Klötzer, R. Ebert, H. Exner: „Microparts by a Novel Modification of Selective Laser Sintering“; Proceedings of the Rapid Prototyping & Manufacturing 2003; Chicago, Ill., Society of Manufacturing Engineers, 12.05-15.05.2003; S.1-7.
- ROS 92 R.B. Ross: „Metallic materials specification handbook, fourth edition“; Chapman & Hall; London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras; 1992; ISBN: 0 412 369 40 0; S. 606.
- ROT 02 A. Rota, T.V. Duong, T. Hartwig: „Micro powder metallurgy for the replicative production of metallic microstructures“; Microsystem Technologies; 8; 2002; S. 323-325.
- RYU 03 H.J. Ryu, S. H. Hong: „Fabrication and properties of mechanically alloyed oxide-dispersed tungsten heavy alloys“; Materials Science and Engineering; A363; 2003; S. 179-184.
- SAD 90 A.A. Sadek, M. Ushio, F. Matsuda: „Effect of rare earth metal oxide additions to tungsten electrodes“; Metallurgical Transactions A; 21A; 1990; S. 3221-3236
- SCH G. Schramm: „Einführung in die praktische Viskosimetrie“; HAAKE Mess-Technik GmbH & Co, keine Datumsangabe.
- SCH 49 K. Schwarzwald: „Injection Molding of ceramic Materials“; American Ceramic Society Bulletin; 28-11;1949; S. 459-461.
- SHA 05 S. Sharafat, N.M. Ghoniem, M. Anderson, B. Williams, J. Blanchard, L. Snead, The HAPL Team: „Micro-engineered first wall tungsten armor for high average power laser fusion energy systems“; Journal of Nuclear Materials; 347; 2005; S. 217-243.
- SHE 07 Shell: „Energie in Zahlen/ Shell Energie-Szenarien bis zum Jahr 2005“; http://www.shell.com/home/Framework?siteId=de-de&FC2=/de-de/html/iwgen/about_shell/energieinzahlen/zukunftsszenarien/zzz_lhn.html&FC3=/de-de/html/iwgen/about_shell/energieinzahlen/zukunftsszenarien/weltenergieverbrauch_09241300.html; abgerufen: 02.04.2007.
- SOF Soft Imaging System GmbH: „Analysis-das Add in Schnittlinienmessung“, keine Datumsangabe.
- SON 93 J.H. Song, J.R.G. Evans: „The assessment of dispersion of fine ceramic powders for injection moulding and related processes“; Journal of the European Ceramic Society; 12; 1993; S. 467-478.
- SON 94 J.H. Song, J.R.G. Evans: „The effect of undispersed agglomerates on the relative viscosity of ceramic moulding suspensions“; Journal of Materials Science Letters; 13; 1994; S. 1642-1644.

- SUR 03 P. Suri, S.V. Atre; R.M. German; J.P. de Souza: „Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock”; Materials Science and Engineering A; 356;1-2; 2003; S. 337-344.
- SZE 99 F. Sze, R.P. Doerner, S. Luckhardt: „Investigation of plasma exposed W-1 %La₂O₃ tungsten in a high ion flux, low ion energy, low carbon impurity plasma environment for the International Thermonuclear Experimental Reactor”; Journal of Nuclear Materials; 264; 1999; S. 89-98.
- TAK 88 M. Takahashi, S. Suzuki, H. Nitnada, E. Arai: „Mixing and flow characteristics in the alumina/thermoplastic resin system”; Journal of the American Ceramic Society; 71-12; 1988; S. 1093-1099.
- TAY 05 B.Y. Tay, L. Liu; N.H. Loh, S.B. Tor, Y. Murakoshi, R. Maeda: „Injection molding of 3D microstructures by μ PIM”; Microsystem Technologies; 11; 2005; S. 210-213.
- TSA 04 S. Tsantilis, S.E. Pratsinis: „Soft- and hard-agglomerate aerosols made at high temperatures”; Langmuir; 20; 2004; S. 5933-5939.
- UPA 98 A. Upadhyaya; R.M. German: „Shape distortion in liquid-phase-sintered tungsten heavy alloys“; Metallurgical and Materials Transactions A; 29A; 1998; S. 2631-2638.
- VER 96 P.J. Vervoort, R. Vetter, J. Duszczyk: „Overview of Powder Injection Molding“; Advanced Performance Materials; 3; 1996; S. 121-151.
- VIL 95 P.Villars, A. Prince, H. Okamoto: „Handbook of ternary alloy phase diagrams, volume 8”; 1995; ASM International; ISBN: 0-87170-525-7 (series) 0-87170-533-8 (Vol.8); S.10671.
- WAN 01 C.M. Wang, J.J. Cardarella, K.R. Miller, C.L. Trybus: „Powder Injection Molding to fabricate tungsten and rhenium components”; Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials; New Orleans, USA; Princeton: Metal Powder Industries Federation,13.05.2001-17.05.2001; 8/180-8/192
- WAR 96 A. Warren, A. Nylund & I. Olefjord: „Oxidation of Tungsten and Tungsten Carbide in Dry and Humid Atmosphere”; International Journal of Refractory Metals & Hard Materials; 14; 1996; S. 345-353.
- WEB 56 W.W. Webb, J.T. Norton & C. Wagner: „Oxidation of Tungsten”; Journal of the Electrochemical Society; 103; 1956; S. 107-111.
- WEI 88 T.-S. Wei; R.M. German: „Injection molded tungsten heavy alloy”; The International Journal of Powder Metallurgy; 24-4; 1988; S. 327-335.
- WOL 06 Wolfram Bergbau und Hütten GmbH Nfg. KG:
http://www.wolfram.at/wolfram_at/wDeutsch/produkte/index3223655460navidW2688000000000.html?navid=8; abgerufen: 07.12.2006.

- WRI 89 H. A. Wriedt: „The O-W (Oxygen-Tungsten) System“; Bulletin of alloy Phase Diagrams; 10-4; 1989; S. 368-384.
- WRI 90 J.K. Wright, M.J. Edirisinghe, J.G. Zhang, J.R.G. Evans: „Particle packing in ceramic injection molding“; Journal of the American Ceramic Society; 73-9; 1990; S. 2653-2658.
- XIE 05 Z.-P. Xie, J.-S. Luo, X. Wang, J.-B. Li, Y. Huang: „The effect of organic vehicle on the injection molding of ultra-fine zirconia powders“; Materials and Design; 26; 2005; S. 79-82.
- XU 99 X. Xu; A. Upadhyaya, R.M. German, R.G. Iacocca: „The effect of porosity of liquid phase sintered tungsten heavy alloys“; International Journal of Refractory Metals & Hard Materials; 17; 1999; S. 369-379.
- YIH 79-1 S.W.H. Yih & C.T. Wang: „Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications“; 1979; Plenum Press; New York; ISBN 0-306-31144-5; S. 130.
- YIH 79-2 S.W.H. Yih & C.T. Wang: „Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications“; 1979; Plenum Press; New York; ISBN 0-306-31144-5; S. 359.
- YIH 79-3 S.W.H. Yih & C.T. Wang: „Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications“; 1979; Plenum Press; New York; ISBN 0-306-31144-5; S. 238-240.
- YIH 79-4 S.W.H. Yih & C.T. Wang: „Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications“; 1979; Plenum Press; New York; ISBN 0-306-31144-5; S. 165-174.
- YIH 79-5 S.W.H. Yih & C.T. Wang: „Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications“; 1979; Plenum Press; New York; ISBN 0-306-31144-5; S. 181-183.
- ZAU 06-1 Zauner: „Micro powder injection moulding“; Microelectronic Engineering; 83; 4-9; 2006; S. 1442-1444.
- ZAU 06-2 R. Zauner, A. Altenburger, R. Nagel: „New application for MIM of tungsten: divertor modules for ITER“; Proceedings of the Euro PM2006, Volume 2, Powder injection moulding; 23.-25.10.2006; Ghent, Belgien; Shrewsbury European Powder Metallurgy Ass., S. 105-110.
- ZEE 06 B. Zeep, V. Piotter, M. Torge, P. Norajitra, R. Ruprecht, J. Haußelt: „Powder injection moulding of tungsten and tungsten alloy“; Proceedings of the EuroPM 2006; Ghent, Belgien; Shrewsbury European Powder Metallurgy Ass., 23.10.-25.10.2006; S. 85-90.
- ZHA 88 J. Zhao, M.P. Harmer: „Effect of Pore distribution on microstructure Development: II, first- and second-generation pores“; Journal of the American Ceramic Society; 71-7; 1988; S. 530-539.

- ZHA 89 T. Zhang, J.R.G. Evans: „Predicting the Viscosity of ceramic Injection moulding Suspensions”; Journal of the European Ceramic Society; 5; 1989; S. 165-172.

Abkürzungsverzeichnis

APT	Ammonium Paratungstate
ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
ATC	Automatic Temperature Control
DBTT	Ductil to brittle transition temperature
BCC	Body centred cubic
BET	Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
CAD	Computer Aided Design
CIM	Ceramic injection moulding
CVT	Chemical vapour transport
d	Durchmesser
DPN	Diamond penetration number
DSE	Doppelschneckenextruder
DTA	Differentielle Thermoanalyse
ECM	electrochemical machining
EDM	electrical discharge machining
FSSS	Fisher Subsize Size
HEMJ	He-cooled modular divertor with multiple jet cooling
HEMS	He-cooled modular divertor with integrated slot array
HHF	high heat flux
HIP	Heißisostatisches Pressen
HKV	Hochdruckkapillarviskosimeter
HV	Härte nach Vickers
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IEA:	International Energy Agency
ITER	Internationaler Thermonuklearer Reaktor (Lat.: "der Weg")
MIM	Metal injection moulding
MPIF	Metal Powder Industries Federation
ODS	Oxide disperse strengthened
PAS	powder alloying and spheroidization
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PIM	Powder injection moulding
PMMA	Polymethyl-Methacrylat
POM	Polyoxymethylen Copolymer
PP	Polypropylen
PPCS	Power Plant Conceptual Study
RCT	Recrystallisation temperature
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UPM	Umdrehungen pro Minute
WHA	W (tungsten) heavy alloy
ZSE	Zweischneckenextruder

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Die Fusionsreaktion von Deuterium und Tritium [ITE 07].....	7
Abbildung 2.2	Das HEMS-Design für die Kühlung eines Divertors [NOR 05-3].	8
Abbildung 2.3	Das HEMJ-Design für die Kühlung eines Divertors [NOR 05-3].....	9
Abbildung 3.1	Wolfram-Pulver unterschiedlicher Pulverpartikelgrößen nach Lassner & Schubert [LAS 99-5].....	12
Abbildung 3.2	Das binäre Phasendiagramm Wolfram - Sauerstoff nach Wriedt, erstellt bei 0,1 MPa hydrostatischem Druck [WRI 89].	13
Abbildung 3.3	Das binäre Phasendiagramm Wolfram - Kohlenstoff nach Nagender Naidu et al. [NAG 91].....	14
Abbildung 3.4	Liquidusverhältnisse des ternären Phasendiagramms W-Ni-Fe [VIL 95].	16
Abbildung 3.5	Pulvermorphologie von einem für das Spritzgießen geeigneten keramischen ZrO ₂ -Pulver [XIE 05] (links) und einem metallischen Stahl-Pulver vom Typ 316L [HEA 04] (rechts).	20
Abbildung 3.6	Schematische Darstellung des rheologischen Verhaltens von Fluiden [KUL 86].....	22
Abbildung 3.7	Zugversuche an Grünlingen der Zusammensetzung 91 Gew.% M2-Stahl und 9 Gew.% Binder (PAN250) nach Liu et al. [LIU 03].....	23
Abbildung 3.8	Der optimale Pulverfüllgrad in Abhängigkeit von der Dichte nach German [GER 90-6].....	24
Abbildung 3.9	Exemplarisches Drehmoment-Zeit-Diagramm einer Formmasse mit sukzessiv gesteigertem Pulverfüllgrad [GER 97-3].....	24
Abbildung 3.10	Mögliche Drehmoment-Zeit-Verläufe bei der Formmassenherstellung in einem Drehmoment-Rheometer nach Takahashi et al. [TAK 88]. ...	26
Abbildung 3.11	Spritzgegossenes Bauteil aus Wolfram-Formmasse im grünen (oben) und gesinterten (unten) Zustand (Quelle: Austrian Research Centers GmbH-ARC).	27
Abbildung 3.12	Von Seiko-Epson im MIM-Prozess für einen Einsatz in Mobiltelefonen gefertigte WHA-Bauteile [BOS 03].	30
Abbildung 3.13	Mögliche Entbinderungsstrategien nach German & Bose [GER 97-4].	31
Abbildung 3.14	Mögliche Entbinderungsdefekte nach German [GER 90-9].....	32
Abbildung 3.15	Sinterdichten von Wolfram-Pulvern verschiedener Pulverpartikelgrößen (0,77 µm; 2,15 µm; 4,05 µm; 30 Vol.% 0,77µm + 70 Vol.% 4,05 µm) in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Sinterdauer von 1 h (links) und in Abhängigkeit von der Sinterdauer bei einer Sintertemperatur von 2100°C (rechts) [BLA 96].	33
Abbildung 3.16	Der Prozess des Flüssigphasensinterns von WHA [BEL 91] (links) sowie ein typisches Sintergefüge einer bei 1470°C für 2 h gesinterten Wolfram-Schwermetall-Legierung der Zusammensetzung 95% W-3,5% Ni-1,5% Fe [GER 96-3] (rechts).....	34

Abbildung 4.1	Flussdiagramm zur Verdeutlichung des experimentellen Vorgehens in der Dissertation. Die einzelnen Schritte des experimentellen Vorgehens sind links dargestellt. Die gewonnenen Ergebnisse werden rechts angegeben. 38
Abbildung 4.2	Schematische Darstellung einer Kolben-Schnecken-Spritzgießmaschine (Quelle: Battenfeld). 45
Abbildung 4.3	Schematische Darstellung eines Zweiplattenwerkzeugs (links) und eines Dreiplattenwerkzeugs (rechts) nach Johannaber & Michaeli [JOH 01].46
Abbildung 4.4	Zur Abformung von Mikrozugproben verwendeter Formeinsatz auf Millimeterpapier (links) und zugehöriger Formauswerfer (rechts). 47
Abbildung 4.5	Düsenseite (links) und Auswerferseite (Mitte) sowie eine Detailaufnahme der strukturierten Auswerferseite mit Millimetermaßstab (rechts) der Getriebegehäuse-Kavität. 48
Abbildung 4.6	Formeinsatz mit Vierfachkavität (links) und Detailaufnahme einer Zahnradkavität (rechts) des Spritzgießwerkzeugs zur Abformung von Mikro-Zahnradern. 48
Abbildung 4.7	Schnittdarstellung der Kavität zur Abformung von Zugproben mit Angussbereich. 49
Abbildung 4.8	Technische Zeichnung mit Angaben in mm (links) und photographische Abbildung (rechts) der Kavität zur Abformung von Kerbschlagbiegeproben. 49
Abbildung 4.9	Angussystem (links) und Formeinsatzhalteplatte (rechts) des verwendeten Stammwerkzeugs. 50
Abbildung 4.10	Technische Zeichnungen (oben), photographische Aufnahmen (Mitte) und REM-Bilder (unten) der beiden in Messing mikro-gefrästen Formeinsätze mit den Kavitäten „Slot Array 24“ (links) und „Slot Array 32“ (rechts). 51
Abbildung 4.11	Zur thermischen Entbinderung herangezogener Kammerofen der Firma Carbolite mit gasdurchströmbarem Einsatz. 53
Abbildung 4.12	Zur Kerbschlagbiegeprüfung eingesetzte Apparatur mit Vakuumkammer (links) und Detailansicht der Prüfapparatur (rechts) (Quelle: Rieth, Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Karlsruhe). 56
Abbildung 4.13	Gesinterte Zugprobe aus W + 1 Gew.% La ₂ O ₃ im Ausgangszustand (links) und mit erodierten Köpfen vor (Mitte) sowie nach dem Richten (rechts). 57
Abbildung 4.14	Versuchsaufbau zum Richten gesintertter Zugproben Die Proben wurden auf eine zweigeteilte ZrO ₂ -Keramik (oben links), die mit BN eingesprüht wurde, aufgebracht (oben rechts) und in eine Diffusionsschweißanlage eingebaut (unten links). Die Druckübertragung erfolgte von oben über eine Al ₂ O ₃ -Keramik, die ebenfalls mit BN eingesprüht wurde. Beide Keramiken sowie eine gerichtete Zugprobe sind unten rechts dargestellt. 57
Abbildung 4.15	Verwendetes Schnittlinienmodell zur Bestimmung der Korngröße gesintertter Proben nach ASTM-Norm E112 [SOF]. 59

Abbildung 5.1	Partikelgrößenabhängiges Oxidationsverhalten von Wolfram-Pulvern mit einer Partikelgröße zwischen 0,7 μm FSSS (MT WMP 0,7) und 2,6 μm FSSS (MT WMP 3,0), ermittelt an Luft.....	62
Abbildung 5.2	TEM-Bilder der Pulver MT WMP 0,7 (links), ZCC-Diamond (Mitte) und Xiam Golden (rechts) auf geeigneten TEM-Netzchen der Firma Plano. Die weißen Gebilde sind auf gerissene TEM-Netzchen zurückzuführen.	63
Abbildung 5.3	Vergleich des Drehmomentverlaufs von Formmassen, bestehend aus jeweils 50 Vol.% Wolfram-Pulver mit einer Partikelgröße $\leq 1 \mu\text{m}$ FSSS und 50 Vol.% des Binders L/ P = 1/ 0.	64
Abbildung 5.4	Drehmoment- (links) und Temperatur- (rechts) Verlauf einer Füllgradstudie des Pulvers MT WMP 0,7 in dem Binder L/ P = 1/ 0. .	65
Abbildung 5.5	Vergleich des Drehmomentverlaufs von zwei Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 47 Vol.% unter Verwendung des Pulvers MT WMP 0,7 und der Binder L/ P = 1/ 0 und PPS.	66
Abbildung 5.6	Drehmoment- (links) und Temperatur- (rechts) Verlauf einer Füllgradstudie unter Verwendung des Pulvers MT WMP 0,7 und des Binders PPS.	67
Abbildung 5.7	Enddrehmoment (links) und Knetenergie (rechts) von je einer Füllgradstudie mit den Bindern L/ P = 1/ 0 und PPS. In beiden Fällen wurde das Pulver MT WMP 0,7 eingesetzt.	68
Abbildung 5.8	Durch Laserbeugung ermittelte Partikelgrößenverteilung unterschiedlich aufbereiteter Wolfram-Pulver vom Typ MT WMP 0,7.	69
Abbildung 5.9	Drehmoment (links)- und Temperatur (rechts)-Verlauf bei Verwendung des Binders PPS und des Pulvers MT WMP 0,7 bei einem Pulverfüllgrad von 45 Vol.%. Eingesetzt wurde das Pulver im Ausgangszustand sowie nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle und einer Attritormühle.	71
Abbildung 5.10	Der kritische Füllgrad von Pulver in Abhängigkeit von der Binderschichtdicke und der Partikelgröße, berechnet für ideal sphärische Partikel (links) sowie der kritische Füllgrad in Abhängigkeit von der Partikelgröße für eine Binderschichtdicke von 14 nm (rechts).	73
Abbildung 5.11	Unterschied des aus der BET-Oberfläche und dem d50 eines Wolfram-Pulvers berechneten Volumens eines Wolfram-Partikels sowie das aus der Agglomeration resultierende freie Volumen.	74
Abbildung 5.12	Durch Laserbeugung ermittelte Partikelgrößenverteilung der Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0.	75
Abbildung 5.13	Mittlerer Agglomerationsgrad (links) und kritischer Füllgrad (rechts) in Abhängigkeit von der Fischer-Partikelgröße. Für die Berechnung des kritischen Füllgrads wurde entsprechend Rath et al. [RAT 01-2] eine Binderschichtdicke von 14 nm angenommen.	76
Abbildung 5.14	REM- (links) und TEM- (rechts) Bilder der Wolfram-Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0.	77

Abbildung 5.15	Enddrehmoment und Knetenergie von Knetexperimenten in Abhängigkeit von der Pulverpartikelgröße und dem Füllgrad. Hierzu wurden die Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 sowie der Binder PPS eingesetzt. ...	79
Abbildung 5.16	Partikelgrößenabhängiger Drehmoment-Zeit-Verlauf bei der Compoundierung von Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% (links) und einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% (rechts) in einem Messkneteter bei Verwendung des Binders PPS.	79
Abbildung 5.17	Partikelgrößenverteilung der Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.	81
Abbildung 5.18	Aus dem d50 der Pulverpartikelverteilung und der BET-Oberfläche berechneter mittlerer Agglomerationsgrad (links) und kritischer Füllgrad (rechts) der Wolfram Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 vor und nach der Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.	82
Abbildung 5.19	Vergleichende TEM - Bilder der Pulver MT WMP 0,7 (oben) und MT WMP 2,5 (unten) vor (links) und nach (rechts) einer Deagglomeration in einer Gegenstrahl-Mühle.	83
Abbildung 5.20	Enddrehmoment und Knetenergie von Knetexperimenten in Abhängigkeit vom Pulver und dem Pulverfüllgrad. Hierzu wurden die in einer Gegenstrahlmühle deagglomerierten Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 sowie der Binder PPS eingesetzt.	84
Abbildung 5.21	Vergleich der Knetenergie von Knetexperimenten in Abhängigkeit von der Pulverpartikelgröße bei einem Pulverfüllgrad von 50Vol.%. Hierzu wurde je ein Pulver der Partikelgrößen 1,0 µm FSSS; 1,3 µm FSSS; 1,9 µm FSSS; 2,1 µm FSSS und 2,6 µm FSSS vor und nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle sowie der Binder PPS eingesetzt.	85
Abbildung 5.22	Formmassen-Viskosität von Formmassen mit einem Pulverfüllgrad von 50 Vol.% in Abhängigkeit von der Pulverpartikelgröße unter Verwendung der Pulver im Lieferzustand (oben links) und nach der Deagglomeration (oben rechts). Ein Vergleich der scheinbaren Viskosität bei einer Scherrate von 8,29E+03 1/s ist unten dargestellt..	86
Abbildung 5.23	Partikelgrößenverteilung der Pulver HC120s (1,1µm FSSS) und HC250s (2,0 µm FSSS).	88
Abbildung 5.24	REM (oben)- und TEM (unten)-Bilder der Pulver HC250s (links) und HC120s (rechts).	89
Abbildung 5.25	Drehmoment (links) - und Temperatur (rechts) - Verläufe von Formmassen mit Füllgraden zwischen 50 Vol.% und 65 Vol.% des Pulvers HC250s in dem Binder PPS bei einer Masseaufbereitung in einem Drehmoment-Rheometer.	90
Abbildung 5.26	Enddrehmoment (links) und Knetenergie (rechts) einer Pulverfüllgradstudie unter Verwendung des Pulvers HC250s und des Binders PPS.	91

Abbildung 5.27	Füllgradabhängige Betrachtung der in einem HKV gemessenen scheinbaren Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate (links) und der relativen Viskosität bei einer Scherrate von $8,29E+03$ 1/ s (rechts) von Formmassen aus dem Wolfram-Pulver HC250s und dem Binder PPS.	92
Abbildung 5.28	Mittels He-Pyknometrie ermittelte Dichte sowie theoretische Dichte von Formmassen mit variierendem Füllgrad.	93
Abbildung 5.29	Füllgradvariation des Pulvers HC250s und des Binders PPS unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders DSE 20/ 40.	94
Abbildung 5.30	Drehmoment (links)- und Temperatur (rechts)- Verläufe von Formmassen bei Füllgraden zwischen 49 Vol.% und 55 Vol.% des Pulvers HC120s mit dem Binder PPS in einem Drehmoment-Rheometer.	95
Abbildung 5.31	Drehmomentverlauf (links) und Knetenergie (rechts) von Formmassen bei Füllgraden zwischen 49 Vol.% und 55 Vol.% des Pulvers HC120s mit dem Binder PPS.	95
Abbildung 5.32	In einem HKV bestimmte, scheinbare Viskosität (links) und relative Viskosität bei einer Scherrate von $2,76E+03$ 1/s (rechts) von Formmassen mit einem variierenden Füllgrad des Pulvers HC120s mit dem Binder PPS.	96
Abbildung 5.33	Mittels He-Pyknometrie ermittelte Dichte sowie theoretische Dichte von Formmassen mit variierendem Füllgrad.	97
Abbildung 5.34	Füllgradvariation des Pulvers HC120s mit dem Binder PPS unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders DSE 20/ 40.	98
Abbildung 5.35	Scheinbare Viskosität extrudierter Wolfram-Formmassen basierend auf Licomont (links) und PPS (rechts).	101
Abbildung 5.36	Mittels Laserbeugung gemessene Pulverpartikelgrößenverteilung des verwendeten W + 1 Gew. % La_2O_3 -Pulvers vor und nach einer Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle.	102
Abbildung 5.37	REM (oben)- und TEM (unten)- Bilder eines Pulvers der Zusammensetzung W + 1 Gew.% La_2O_3 vor (links) und nach (rechts) einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.	104
Abbildung 5.38	Drehmoment-Zeit-Verlauf eines Knetexperiments zur Compoundierung einer Formmasse aus 52 Vol.% des in einer Gegenstrahlmühle aufbereiteten W + 1 Gew.% La_2O_3 -Pulvers und 48 Vol.% des Binders PPS.	104
Abbildung 5.39	Scheinbare Viskosität einer extrudierten Formmasse der Zusammensetzung 49 Vol.% (W + 1 Gew.% La_2O_3) und 51 Vol.% PPS.	105
Abbildung 5.40	Mikroskopische Aufnahmen der für die Entwicklung einer WHA-Formmasse verwendeten Eisen- und Nickel-Pulver (links: Carbonyl-Fe; Mitte: Ni-Novamet 4SP 10; rechts: Ni-INCO T110).	106
Abbildung 5.41	Lasergranulometrisch ermittelte Partikelgrößenverteilung der für die Formmassenentwicklung verwendeten Eisen- und Nickel-Pulver.	106

Abbildung 5.42	Drehmomentverlauf bei der Verarbeitung einer W-Ni-Fe-Legierung der Zusammensetzung W:Ni:Fe = 92,5:5:2,5 bei Variation des Nickel-Pulvers.	107
Abbildung 5.43	Spritzgießfähigkeit der Formmassen einer Füllstudie des Pulvers MT WMP 0,7 und des Binders PPS in Abhängigkeit von der während der Compoundierdauer von einer Stunde eingebrachten, füllgradabhängigen Knetenergie.....	110
Abbildung 5.44	Spritzgießfähigkeit der Formmassen einer Füllstudie des Pulvers MT WMP 2,5 und des Binders PPS in Abhängigkeit von der während der Compoundierung einzubringenden füllgradabhängigen Knetenergie.111	
Abbildung 5.45	Zugprüfprobe mit Anguss der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s mit dem Binder PPS.	113
Abbildung 5.46	Repräsentatives Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Zugprobe der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s und 44 Vol.% PPS.	114
Abbildung 5.47	Grünteil einer Kerbschlagbiegeprobe mit Anguss der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s und 44 Vol.% PPS.	116
Abbildung 5.48	Mikro-Zugproben der Zusammensetzung 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS mit und ohne Anguss auf Millimeterpapier.	117
Abbildung 5.49	Tauglichkeit von PIM-Formmassen zur Abformung von Mikrobautteilen am Beispiel der Mikro-Zugprobe in Abhängigkeit von der Knetenergie und dem Pulverfüllgrad bei Verwendung der Pulver HC120s und HC250s sowie des Binders PPS.....	119
Abbildung 5.50	Durch Mikropulverspritzgießen einzeln angespritztes Mikrozahnrad aus Wolfram-Feedstock der Zusammensetzung 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS im Grünzustand.	120
Abbildung 5.51	Aus den in Tabelle 5.18 genannten Formmassen gefertigte Getriebegehäuse: W (links), W + 1 Gew.% La ₂ O ₃ (Mitte), W-Ni-Fe (rechts) [ZEE 06].	121
Abbildung 5.52	Strukturelle Details der Slot-Spitzen der Kavitäten in den Formeinsätzen (links) „Slot Array 24“ (oben) und „Slot Array 32“ (unten) sowie das Füllverhalten der Formeinsätze bei einer Abformung mit PMMA (Mitte + rechts). Die nicht vollständig gefüllten Bereiche der Bauteile sind mit roten Kreisen markiert.....	122
Abbildung 5.53	Füllstudie der Formeinsätze „Slot Array 24“ (links) und „Slot Array 32“ (rechts). Für die Spritzgießversuche wurde eine Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS verwendet. ..	123
Abbildung 5.54	Vergleich des Formfüllverhaltens der Kavität „Slot Array 24“ (links) unter Verwendung von PMMA (Mitte) und einer Wolfram-Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% HC250s und 44 Vol.% PPS (rechts).124	
Abbildung 5.55	Mit Einlegeplatte abgeformtes „Slot Array 24“ aus einer Formmasse der Zusammensetzung 56 Vol.% WHA (W:Ni:Fe=92,5:5:2,5) mit PPS auf Millimeterpapier.	125
Abbildung 5.56	Partikelgrößenabhängige Dichte (links) und Rauheit (rechts) gesinterter Scheiben bei Verwendung von Pulvern der Typen MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 im	

	Lieferzustand und nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.	129
Abbildung 5.57	Füllgradabhängige Dichte (links) und Rauheit (rechts) gesintertter Scheiben bei Verwendung des Pulvers MT WMP 2,5 nach einer Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.	129
Abbildung 5.58	Gesinterte Kerbschlagbiegeproben (links) sowie geätzte Anschliffe (Mitte) und Bruchflächen (rechts) der Proben aus HC250s (oben) und HC120s (unten).	130
Abbildung 5.59	Vergleich des im Zugversuch ermittelten Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von stranggepressten und spritzgegossenen Zugproben aus Wolfram.	133
Abbildung 5.60	Metallographisches Gefüge einer stranggepressten Probe längs (links) und quer (rechts) zur Pressrichtung. Der Messbalken beider Aufnahmen hat eine Länge von 50 µm. (Quelle: Rieth, Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Karlsruhe).	133
Abbildung 5.61	Vorderseite (links) und Rückseite (rechts) eines gesinterten „Slot Arrays 24“ auf einer Basisplatte mit Auswerferstegen. Das Bauteil wurde mit einer Formmasse der Zusammensetzung 56Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS abgeformt.	134
Abbildung 5.62	Resultierende Gefüge einer Verdichtung mittels HIP bei variierenden Prozess-Parametern.	135
Abbildung 5.63	Gefügevergleich einer bei 2250°C gesinterten (links) sowie einer bei ca. 1650°C vorgesinterten und bei 1500°C und 2800 bar für 3 h in einer HIP nachverdichteten (rechts) Probe der Zusammensetzung 50Vol.% MT WMP 0,7 (deagglomeriert) in PPS.	136
Abbildung 5.64	Bei 2250°C gesinterte Kerbschlagbiegeproben aus W + 1 Gew.% La ₂ O ₃ (links) sowie das entsprechende Sintergefüge vor (Mitte) und nach (rechts) dem Ätzen. An dem ungeätzten Anschliff (Mitte) ist eine homogene Verteilung der La ₂ O ₃ -Partikel im Gefüge zu erkennen.	137
Abbildung 5.65	Spannungs-Dehnungs-Verlauf des Hochtemperaturzugversuchs von spritzgegossenem und stranggepresstem W + 1Gew.% La ₂ O ₃ bei 1000°C.	140
Abbildung 5.66	Spannungs-Dehnungs-Verlauf der Hochtemperaturzugversuche von spritzgegossenem und stranggepresstem W + 1Gew.% La ₂ O ₃ bei ca. 800°C.	140
Abbildung 5.67	Metallographisches Gefüge einer stranggepressten Probe aus W + 1 Gew.% La ₂ O ₃ längs (links) und quer (rechts) zur Pressrichtung. Der Messbalken beider Aufnahmen hat eine Länge von 20 µm. (Bild-Quelle: Rieth, Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Karlsruhe).	141
Abbildung 5.68	Bei 1450°C gesintertes Slot Array 24 aus WHA (W-Ni-Fe =92,5:5:2,5) (links) sowie das Sintergefüge der Probe (rechts).	142
Abbildung 5.69	Sintergefüge einer bei 1500°C gesinterten Probe der Zusammensetzung W : Ni : Fe = 92,5 : 5 : 2,5 (Quelle: Plansee Metall GmbH).	142

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1	Materialeigenschaften von Wolfram bei Raumtemperatur nach Ross [ROS 92], Lassner & Schubert [LAS 99-3] und Plansee [PLA 06].	11
Tabelle 3.2	Oxidschicht-Dicke von Wolfram in Abhängigkeit von der Temperatur und der Luftfeuchte nach Warren et al. [WAR 96].	14
Tabelle 3.3	Formgebungsverfahren zur Fertigung komplex strukturierter Bauteile mit geringen Spaltbreiten von circa 0,2 mm nach Krauss et al. [KRA 06].	17
Tabelle 4.1	Eingesetzte Pulver.....	36
Tabelle 4.2	Verwendete Organika.	37
Tabelle 4.3	Zusammensetzung der eingesetzten Bindersysteme.	37
Tabelle 5.1	Schmelz- und Zersetzungstemperatur der verwendeten Binderkomponenten.	61
Tabelle 5.2	Partikelgrößenverteilung und BET-Oberfläche von Wolfram-Pulvern unterschiedlicher Hersteller mit einer Partikelgröße $\leq 1 \mu\text{m}$ FSSS.....	63
Tabelle 5.3	Partikelgrößenverteilung, BET-Oberfläche und resultierender Agglomerationsgrad des Pulvers MT WMP 0,7 vor und nach einer Deagglomeration unter Verwendung verschiedener Mahlmethode. ..	70
Tabelle 5.4	Partikelgrößenverteilung und BET-Oberfläche der Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0.	75
Tabelle 5.5	Vergleich der Pulverpartikelverteilungen und der BET-Oberflächen der Pulver MT WMP 1,0; MT WMP 1,5; MT WMP 2,0; MT WMP 2,5 und MT WMP 3,0 vor und nach der Aufbereitung in einer Gegenstrahlmühle.	81
Tabelle 5.6	Partikelgrößenverteilung und BET-Oberfläche der Pulver HC120s und HC250s	88
Tabelle 5.7	Agglomerationsgrad sowie berechneter, kritischer und optimaler Füllgrad der Pulver HC120s und HC250s.	89
Tabelle 5.8	Nach Zhang & Evans [ZHA 89], Quemada [QUE 77] und Krieger & Dougherty [KRI 59] berechneter kritischer Füllgrad der Füllstudie HC250s + PPS.	92
Tabelle 5.9	Nach Zhang & Evans [ZHA 89], Quemada [QUE 77] und Krieger & Dougherty [KRI 59] berechneter kritischer Füllgrad der Füllstudie HC120s + PPS.	97
Tabelle 5.10	Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse zur Füllgradoptimierung der Pulver-Binder-Kombinationen HC250s-PPS und HC120s-PPS in Abhängigkeit von der Untersuchungsmethode..	100
Tabelle 5.11	Zusammensetzung extrudierter Formmassen für Spritzgießversuche. Die realen Füllgrade der Formmassen wurden mit TG-Analysen unter N_2 -Atmosphäre ermittelt.	101

Tabelle 5.12	Partikelgrößenverteilung und BET-Oberfläche des Pulvers der Zusammensetzung W + 1 Gew.% La ₂ O ₃ im Lieferzustand sowie nach einer Aufbereitung in einer Gegenstrahl-Mühle.	103
Tabelle 5.13	Agglomerationsgrad und unter Annahme einer Binderschichtdicke von 14 nm berechneter, kritischer sowie optimaler Füllgrad des W + 1 Gew.% La ₂ O ₃ -Pulvers im Lieferzustand und nach der Deagglomeration in einer Gegenstrahlmühle.	103
Tabelle 5.14	Partikelverteilungen und BET-Oberflächen der verwendeten Pulver.	106
Tabelle 5.15	Thermischer Verarbeitungsbereich der Formmassen.	108
Tabelle 5.16	Spritzgießfähigkeit verschiedener Formmassen unter Verwendung einer Kolben-Schnecken-Spritzgießmaschine sowie eines Spritzgießwerkzeugs zur Abformung von scheibenförmigen Proben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer maximalen Dicke von 1 mm (+: gute Spritzgießbarkeit; 0: bedingte Spritzgießbarkeit; - ungenügende Spritzgießbarkeit).....	112
Tabelle 5.17	Mittlere Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Formmassen in Abhängigkeit vom Pulver, dem Binder und dem Pulverfüllgrad.	114
Tabelle 5.18	Zusammensetzung von Formmassen zur Urformung von Getriebegehäusen.....	120
Tabelle 5.19	Beurteilung des thermischen Entbinderungsverhaltens in Abhängigkeit von der Entbinderungsdauer in einem geeigneten Lösungsmittel sowie von der Heizrate des in Formiergas der Zusammensetzung N ₂ :H ₂ =95:5 vorgenommenen thermischen Entbinderungsprozesses (+: defektfrei; -: Defekte wie Abplatzungen, Risse oder Blasen).....	127
Tabelle 5.20	Dichte (mittels He-Pyknometrie bestimmt), Korngröße und Härte von bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiegeproben aus 50 Vol.% HC120s bzw. 56 Vol.% HC250s mit dem Binder PPS.....	131
Tabelle 5.21	Chemische Verunreinigungen der bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiege-Proben aus 50 Vol.% HC120s und 56 Vol.% HC250s sowie des Binders PPS.....	131
Tabelle 5.22	Mittels Nanoindenter bei Raumtemperatur bestimmter E-Modul sowie die für 3 % Dehnung ermittelte Fließspannung von bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiege-Proben aus 50 Vol.% HC120s und aus 56 Vol.% HC250s sowie des Binders PPS.	132
Tabelle 5.23	Chemische Verunreinigungen der bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiege-Proben aus 49 Vol.% (W + 1 Gew.% La ₂ O ₃) und 51 Vol.% PPS.	138
Tabelle 5.24	Mittels Nanoindenter bei Raumtemperatur bestimmter E-Modul und die für 3 % Dehnung ermittelte Fließspannung einer bei 2250°C gesinterten Kerbschlagbiege-Probe aus 49 Vol.% (W + 1 Gew.% La ₂ O ₃) und 51 Vol.% PPS sowie einer umgeformten Referenzprobe der Zusammensetzung W + 1 Gew.% La ₂ O ₃	138
Tabelle 5.25	Übersicht der Richtversuche von spritzgegossenen und gesinterten Zugproben aus W + 1 Gew.% La ₂ O ₃ in einer Diffusionsschweißanlage.	139

Anhang A: Materialien

1 Herstellerangaben zu verwendeten Metallpulvern

Hersteller: Metal Tech
 Pulver: MT WMP 0,7
 Analyse der Charge E-4056:

Chemische Analyse

Element	p.p.m.(max)
Al	10
Ca	6
Co	5
Cr	5
Cu	5
Fe	10
K	5
Mg	5
Mn	5
Mo	20
Na	10
Ni	5
Si	30

Physikalische Eigenschaften

As produced (ASTM B330)	1,37 μm FSSS	Porosität: 0,774%
Lab. Milled (ASTM B859)	0,68 μm FSSS	Porosität: 0,623%
Scott Density (ASTM B329)	40 g/ inch ³	
Screen Analysis	100mesh 100%	

Hersteller: Metal Tech
 Pulver: MT WMP 1,0:
 Analyse der Charge: 5668

Chemische Analyse

Element	p.p.m.(max)
Al	10
Ca	8
Co	5
Cr	5
Cu	5
Fe	11
K	10
Mg	5
Mn	5
Mo	20
Na	10
Ni	6
Si	30

Physikalische Eigenschaften

As produced (ASTM B330)	1,25 μm FSSS	Porosität: 0,751%
Lab. Milled (ASTM B859)	0,98 μm FSSS	Porosität: 0,583%
Scott Density (ASTM B329)	38 g/ inch ³	
Screen Analysis	100mesh 100%	

Hersteller: Metal Tech
 Pulver: MT WMP 1,5
 Analyse der Charge: E-5669

Chemische Analyse

Element	p.p.m. _(max)
Al	10
Ca	8
Co	5
Cr	7
Cu	5
Fe	16
K	5
Mg	5
Mn	5
Mo	21
Na	10
Ni	6
Si	30

Physikalische Eigenschaften

As produced (ASTM B330)	1,43 µm FSSS	Porosität: 0,708%
Lab. Milled (ASTM B859)	1,34 µm FSSS	Porosität: 0,534%
Scott Density (ASTM B329)	40 g/ inch ³	
Screen Analysis	100mesh 100%	

Hersteller: Metal Tech
 Pulver: MT WMP 2,0
 Analyse der Charge: E-5670

Chemische Analyse

Element	p.p.m. _(max)
Al	10
Ca	8
Co	5
Cr	5
Cu	5
Fe	10
K	10
Mg	5
Mn	5
Mo	20
Na	10
Ni	6
Si	30

Physikalische Eigenschaften

As produced (ASTM B330)	2,17 µm FSSS	Porosität: 0,693%
Lab. Milled (ASTM B859)	1,88 µm FSSS	Porosität: 0,524%
Scott Density (ASTM B329)	47 g/ inch ³	
Screen Analysis	100mesh 100%	

Hersteller: Metal Tech
 Pulver: MT WMP 2,5
 Analyse der Charge: E-5671

Chemische Analyse

Element	p.p.m. _(max)
Al	10
Ca	8
Co	5
Cr	7
Cu	5
Fe	11
K	7
Mg	5
Mn	5
Mo	20
Na	10
Ni	7
Si	30

Physikalische Eigenschaften

As produced (ASTM B330)	2,45 µm FSSS	Porosität: 0,678%
Lab. Milled (ASTM B859)	2,12 µm FSSS	Porosität: 0,509%
Scott Density (ASTM B329)	48 g/ inch ³	
Screen Analysis	100mesh 100%	

Hersteller: Metal Tech
 Pulver: MT WMP 3,0
 Analyse der Charge: E-5672

Chemische Analyse

Element	p.p.m. _(max)
Al	10
Ca	5
Co	5
Cr	7
Cu	5
Fe	12
K	5
Mg	5
Mn	5
Mo	20
Na	10
Ni	6
Si	30

Physikalische Eigenschaften

As produced (ASTM B330)	3,10 µm FSSS	Porosität: 0,657%
Lab. Milled (ASTM B859)	2,62 µm FSSS	Porosität: 0,497%
Scott Density (ASTM B329)	54 g/ inch ³	
Screen Analysis	100mesh 100%	

Hersteller: H.C. Starck
 Pulver: HC70s
 Analyse der Charge W6509:

**Chemische Analyse
 (Angaben ohne O₂)**

Element	Gewichtsanteil [ppm]
O	2760
Al	< 3
Ca	< 3
Cr	<2
Cu	<1
Fe	3
Mo	8
Na	3
Ni	<2
Si	<10

Physikalische Eigenschaften

Partikelgröße-1 [μm FSSS]	0,63
Partikelgröße-2 [μm FSSS]	0,62
Schüttdichte [g/inch^3]	40,2
Klopfvolumen [$\text{cm}^3/100\text{ g}$]	18,8

Hersteller: H.C. Starck
 Pulver: HC120s
 Analyse der Charge W7166:

**Chemische Analyse
 (Angaben ohne O₂)**

Element	Gewichtsanteil [ppm]
O	1353
Al	< 3
Ca	< 3
Cr	<2
Cu	<1
Fe	14
Mo	<4
Na	4
Ni	<2
Si	<10

Physikalische Eigenschaften

Partikelgröße-1 [μm FSSS]	1,10
Partikelgröße-2 [μm FSSS]	1,10
Schüttdichte [g/inch^3]	50,0
Klopfvolumen [$\text{cm}^3/100\text{ g}$]	17,3

Hersteller: H.C. Starck
 Pulver: HC250s
 Analyse der Charge W6842:

Chemische Analyse

Element	Gewichtsanteil [ppm]
O	944
Al	< 3
Ca	< 3
Cr	<2
Cu	<1
Fe	16
Mo	9
Na	3
Ni	3
Si	10

Physikalische Eigenschaften

Partikelgröße-1 [μm FSSS]	2,05
Partikelgröße-2 [μm FSSS]	2,00
Schüttdichte [g/inch^3]	74,89
Klopfvolumen [$\text{cm}^3/100\text{ g}$]	12,2

Hersteller: H.C. Starck
 Pulver: GG -60 +325 Mesh
 Analyse der Charge W7192:

Chemische Analyse

Element	Gewichtsanteil [ppm]
O	137
Al	< 3
Ca	4
Cr	34
Cu	< 1
Fe	53
Mo	< 4
Ni	85
Si	< 10

Physikalische Eigenschaften

Partikelgröße < 45 μm [%]	2,7
Partikelgröße > 250 μm [%]	96,8
Partikelgröße $\leq 250\ \mu\text{m} + > 45\ \mu\text{m}$ [%]	0,5
Füllsdichte [g/inch^3]	135,8

Hersteller: Xiam Golden
 Pulver: GW-08
 Analyse der Charge 08042189:

Chemische Analyse

Element	Gewichtsanteil [%]
O	0,180
As	0,0005
Si	0,0005
Al	0,0005
Sb	0,0005
Pb	0,0001
Mg	0,0005
Sn	0,0001
Mn	0,0005
Ni	0,0005
Cr	0,0005
Co	0,0005
Bi	0,0001
Ti	0,0005
Ca	0,0005
V	0,0005
Cd	0,0001
Cu	0,0001
Fe	0,0010
S	0,0005
P	0,0005
Mo	0,0018
K	0,0006
Na	0,0005

Physikalische Eigenschaften

As produced	0,80 μm FSSS	Porosität: 0,755%
Lab. Milled	0,72 μm FSSS	Porosität: 0,610%
Scott Dichte	26,8 g/ inch ³	
Klopfichte	4,12 g/ cm ³	

Partikelgrößenverteilung

Bereich [μm]	Masseanteil [Gew. %]
0-1	81,2
1-2	14,0
2-3	4,8
3-4	0

Hersteller: Zigong Cemented Carbide Co.(ZCC)
 Pulver: keine Bezeichnung angegeben
 Analyse der Charge 529:

Chemische Analyse

Element	Gewichtsanteil [%]
Al	0,0006
Si	0,0010
Mn	0,0006
Mg	0,0006
Ni	0,0006
Ti	0,0010
V	0,0010
Co	0,0010
As	0,0010
Pb	0,0001
Bi	0,0001
Sn	0,0001
Cd	0,0001
Sb	0,0010
Cu	0,0005
Ca	0,0010
Mo	0,0030
Cr	0,0010
Fe	0,0010
C	0,0020
O	0,22
P	0,0007
K	0,0009
Na	0,0006
Fe	0,0016

Physikalische Eigenschaften

Partikelgröße:	0,96 µm
----------------	---------

Hersteller: William Rowland Limited
 Pulver: Tungsten Metal Powder
 Analyse der Charge 1843/02WB:

**Chemische Analyse
 (Angaben ohne O₂)**

Element	Gewichtsanteil [ppm]
O	1320
Al	1
Ca	< 2
Co	<5
Fe	6
Mo	11
Na	4
Ni	<5
S	<5
Si	<10

Physikalische Eigenschaften

Partikelgröße [μm FSSS]	1,04
Scott Dichte [g/inch^3]	36

Hersteller: Zhuzhou cemented carbide group Co /Diamond Brand (ZCC-Diamond)
 Pulver: FW0,8
 Analyse der Charge A004-17:

Chemische Analyse

Element	Gewichtsanteil [ppm]
Pb	<0,0001
Bi	<0,0001
Sn	<0,0001
Sb	<0,0010
As	<0,0010
Mn	<0,0010
Mo	<0,0030
Fe	0,0011
Al	<0,0010
Ni	<0,0007
Mg	<0,0007
O	0,23
Ca	<0,0010
Si	<0,0010
Na	<0,0010
K	<0,0010
P	<0,0010
Co	<0,0010
Cr	<0,0010

Physikalische Eigenschaften

BET [m^2/g]	0,163
-------------------------------	-------

Hersteller: Chongyi Zhangyuan Tungsten Co. (CZT)
 Pulver: ZW02
 Analyse der Charge WP A:

Chemische Analyse

Element	Gewichtsanteil [ppm]
Al	4
As	8
Bi	1
Ca	7
Cd	1
Co	4
Cr	12
Cu	3
Fe	53
K	8
Mg	3
Mn	5
Mo	32
Na	13
Ni	8
P	5
Pb	1
S	5
Sb	5
Si	36
Sn	2
Ti	4
V	4

Physikalische Eigenschaften

Partikelgröße [μm FSSS]	1,04
Scott Dichte [g/inch^3]	1,0
BET [m^2/g]	9,08

Hersteller: Plansee Metall GmbH
 Pulver: W + 1 GEw.% La_2O_3
 Analyse der Charge 775

Chemische Analyse

Keine Angaben

Physikalische Eigenschaften

Partikelgröße [μm FSSS]	1,8
Schüttdichte [g/cm^3]	3,13
Klopfdichte	5,60

Hersteller: GfE-MIR GmbH
 Pulver: Nickelpulver INCO 110
 Analyse der Charge EF386Z:

Chemische Analyse

Element	Gewichtsanteil [ppm]
C	0,33
Cu	0,0001
Fe	0,01
S	0,0002

Physikalische Eigenschaften

Partikelgröße [μm FSSS]	1,4
Spezifische Oberfläche [m^2/g]	1,03
Schüttdichte [g/cm^3]	1,42

Hersteller: Novamet Specialty Products Corporation GmbH
 Pulver: Nickelpulver 4SP-10
 Produktinformationen:

Chemische Analyse

Element	Gewichtsanteil [ppm]
O	500
C	500
Fe	<20
S	2

Physikalische Eigenschaften

Klopfichte [g/cm^3]	1,42
Partikelgrößenverteilung	
d10 [μm]	3,7
d50 [μm]	6,6
d90 [μm]	10,6

Hersteller: BASF
 Pulver: Carbonyleisenpulver OM
 Produktinformationen:

Chemische Analyse

Element	Gewichtsanteil [%]
Fe	>97,8
C	0,7-0,9
O	0,2-0,4
N	0,6-0,9

Physikalische Eigenschaften

Klopfichte [g/cm^3]	4,0
Wahre Dichte [g/cm^3]	>7,6
Partikelgrößenverteilung	
d10 [μm]	2
d50 [μm]	4
d90 [μm]	9

2 Herstellerangaben zu verwendeten Polymeren

Hersteller: Clariant
 Polymer: Licomont EK 583
 Produktinformationen:

Polymer	Polyethylen Wachs
Dichte (23°C) [g/ cm ³]	1,05-1,15
Viskosität [mPa*s]	5500-5600

Hersteller: Clariant
 Polymer: Licomont EK 583 G
 Produktinformationen:

Polymer	Polyethylen Wachs
Dichte (23°C) [g/ cm ³]	1,05-1,15
Viskosität [mPa*s]	1200-1500

Hersteller: Sasol
 Polymer: Sasolwax 6403
 Produktinformationen:

Erstarrungspunkt (DIN-ISO 2207)	63,0°C-66,0°C
Flammpunkt (DIN-ISO 2592)	>150°C
Dichte bei 20°C (DIN 51 757)	Ca. 0,9g/ cm ³
Viskosität bei 100°C	2,5-10 mm ² / s
Nadelpenetration bei 25°C	1,6/ mm-2,0/ mm
Ölgehalt (DIN-ISO 2908)	0,00%-0,50%
Löslichkeit bei 20°C (DIN 51 562)	-in Wasser praktisch unlöslich -in chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich -in Benzin bedingt löslich

Hersteller: Roth
 Polymer: Stearinsäure ≥ 98%
 Produktinformationen:

Schmelzpunkt	69,3°C
Siedepunkt	383°C
Flammpunkt	196°C
Zündtemperatur	395°C
Dichte bei 20°C	0,94 g/ cm ³
Viskosität bei 100°C	2,5-10 mm ² / s
Nadelpenetration bei 25°C	1,6/ mm-2,0/ mm
Ölgehalt (DIN-ISO 2908)	0,00%-0,50%
Löslichkeit bei 20°C (DIN 51 562)	-in Wasser praktisch unlöslich -in chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich -in Benzin bedingt löslich

Anhang A: Materialien

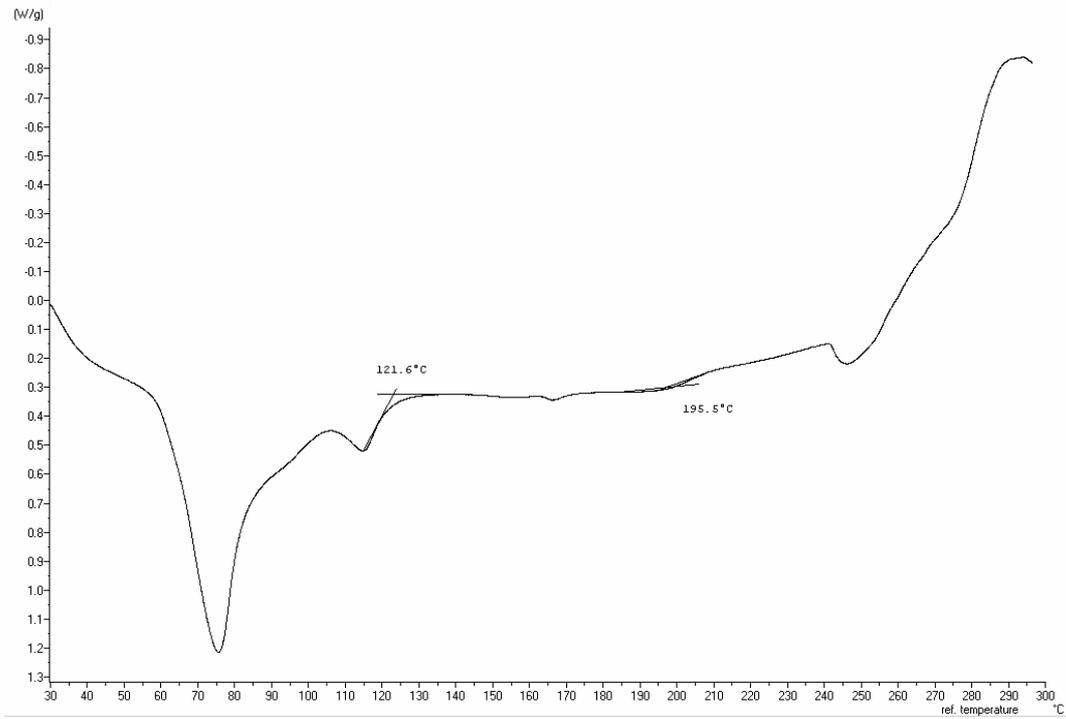
Hersteller: Basell
Polymer: Lupolen 1800H (PE LD)
Produktinformationen:

Dichte (ISO 1183)	0,919 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133)	1,6 g/ 10 min (@190°C/ 2,16 kg)
Zugmodul (ISO 527-1, -2)	200 MPa
Streckspannung (ISO 527-1, -2)	9 MPa
Erweichungstemperatur (ISO 306)	88°C (@A50 (50°C/ h 10N))
Schmelztemperatur (ISO 3146)	108°C
Kugeleindruck-Härte (ISO 2039-1)	15MPa

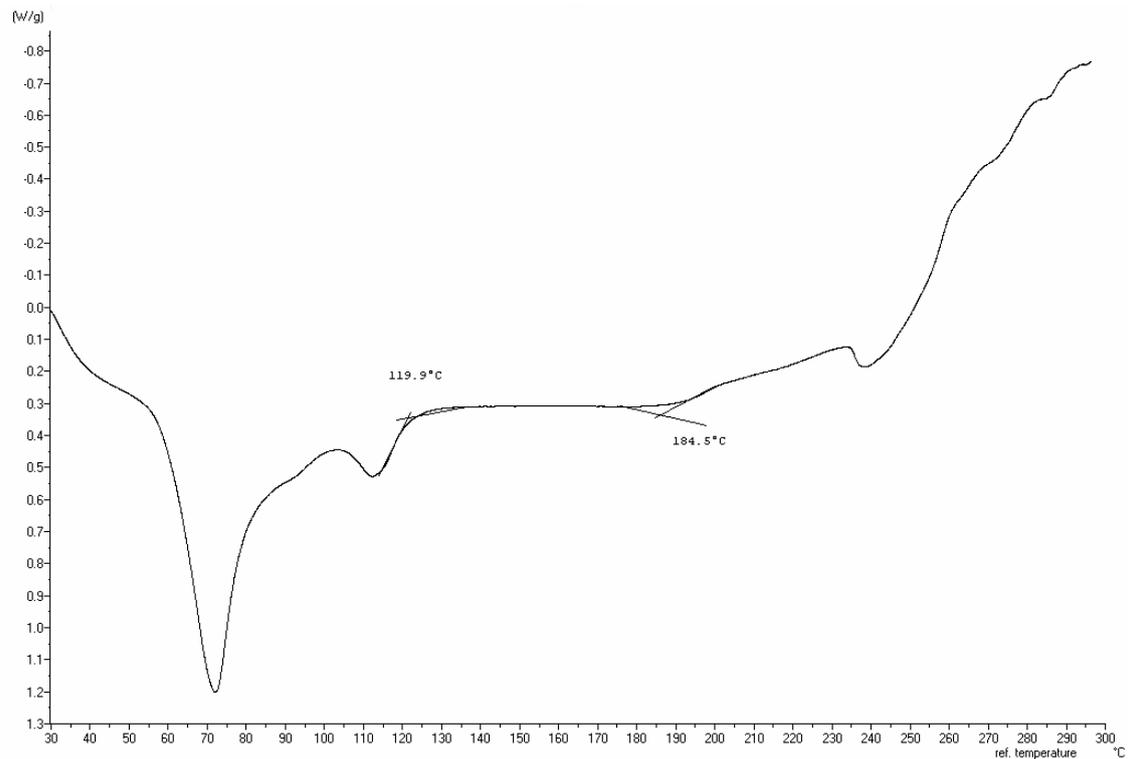
Anhang B: Messdaten

1 Thermische Analysen von Binderkomponenten unter oxidierender Atmosphäre

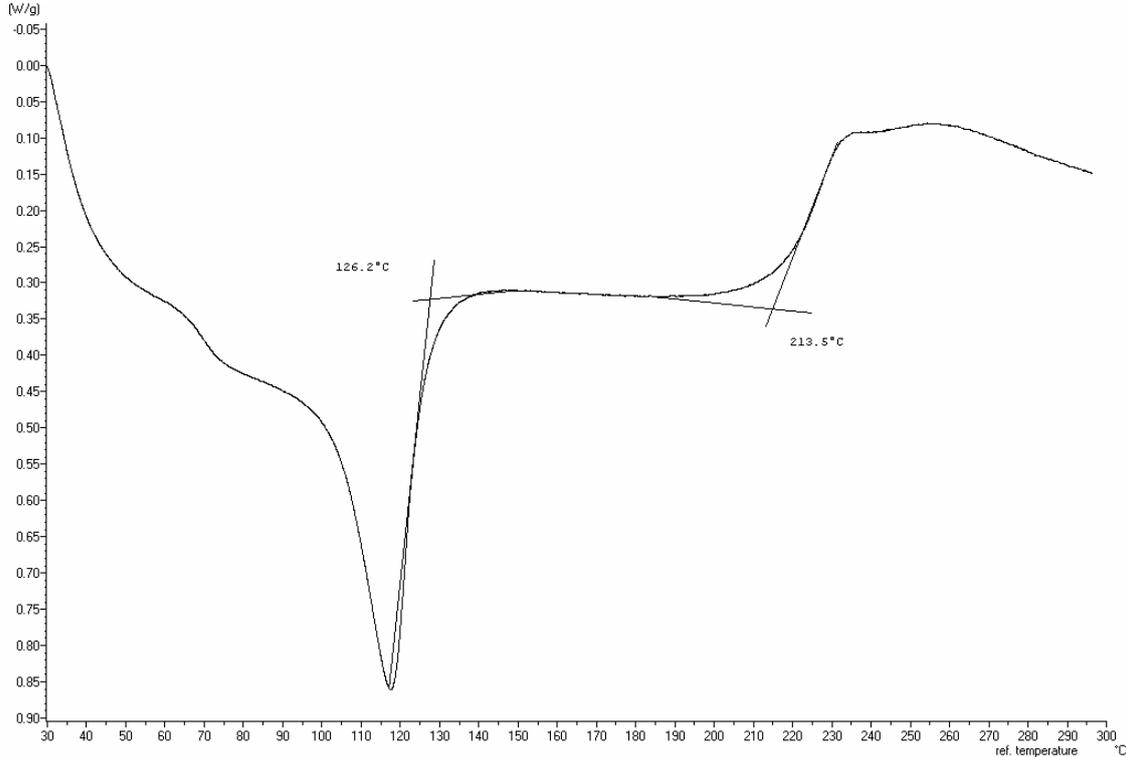
Licomont EK 583



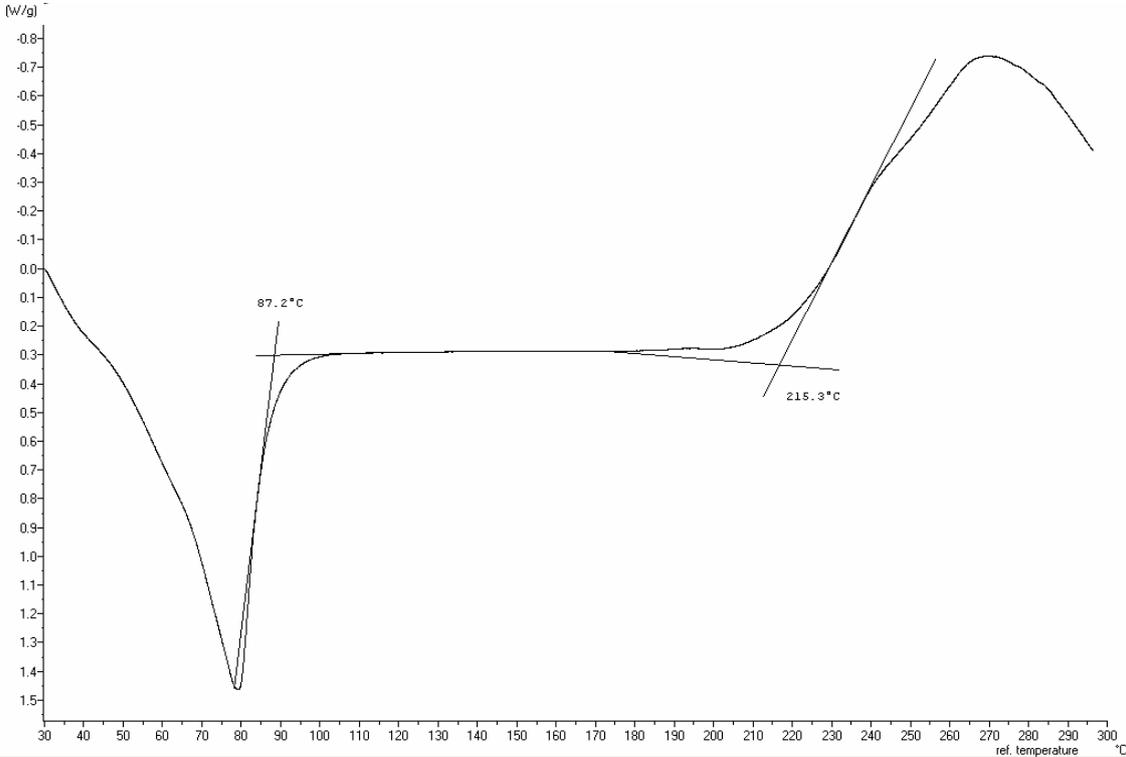
Licomont EK583 G



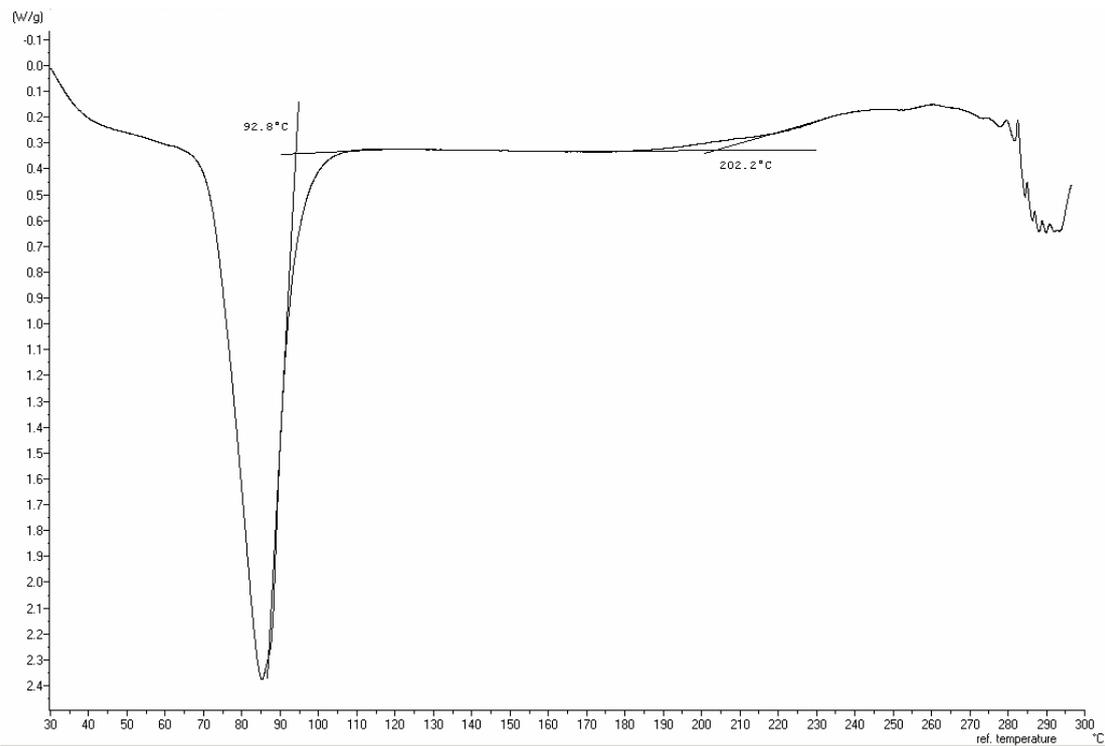
Lupolen 1800H



Sasolwax 6403

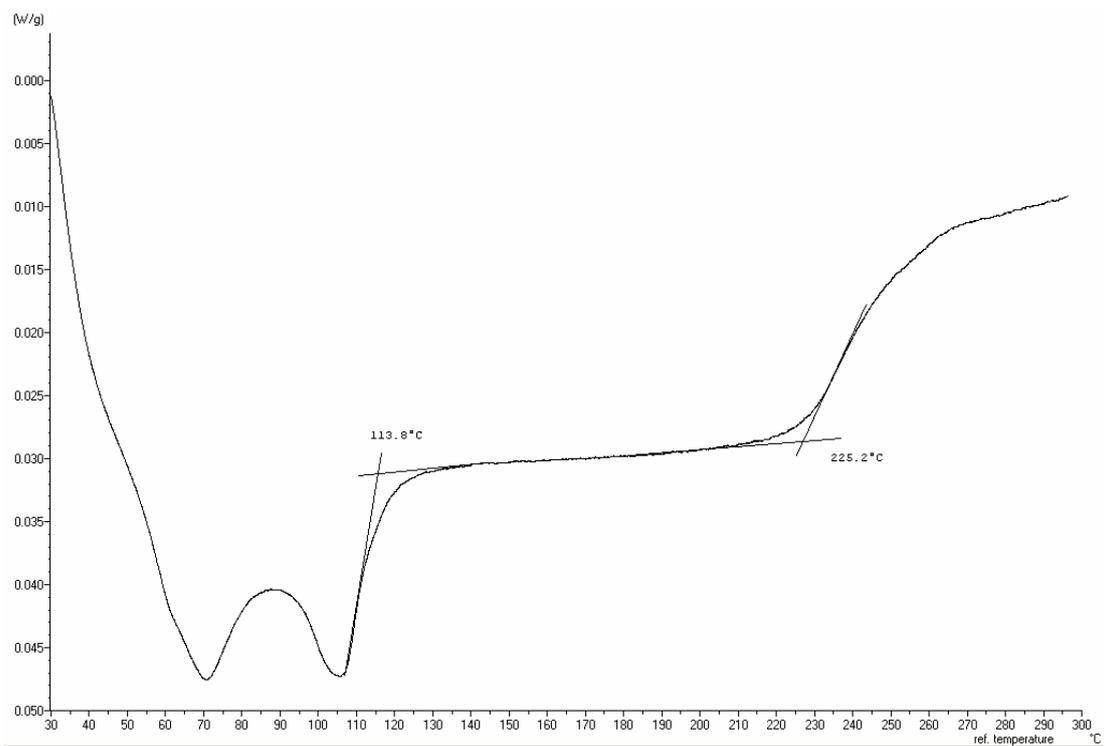


Stearinsäure

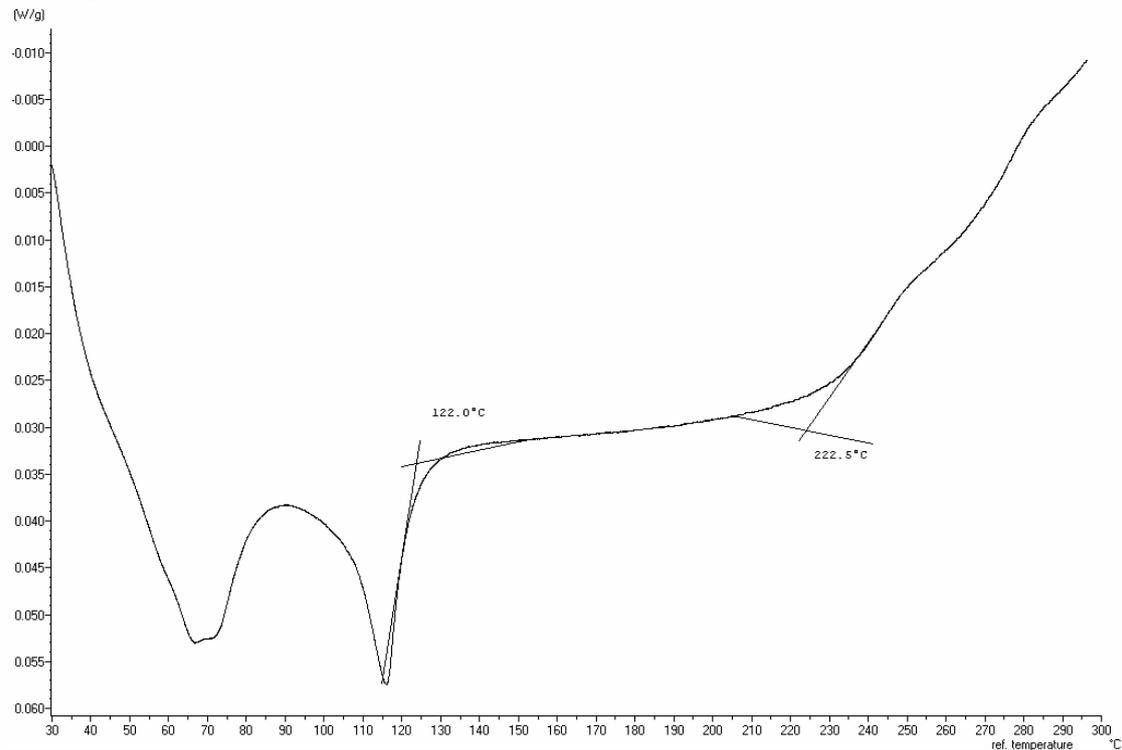


2 Thermische Analysen von Formmassen unter oxidierender Atmosphäre

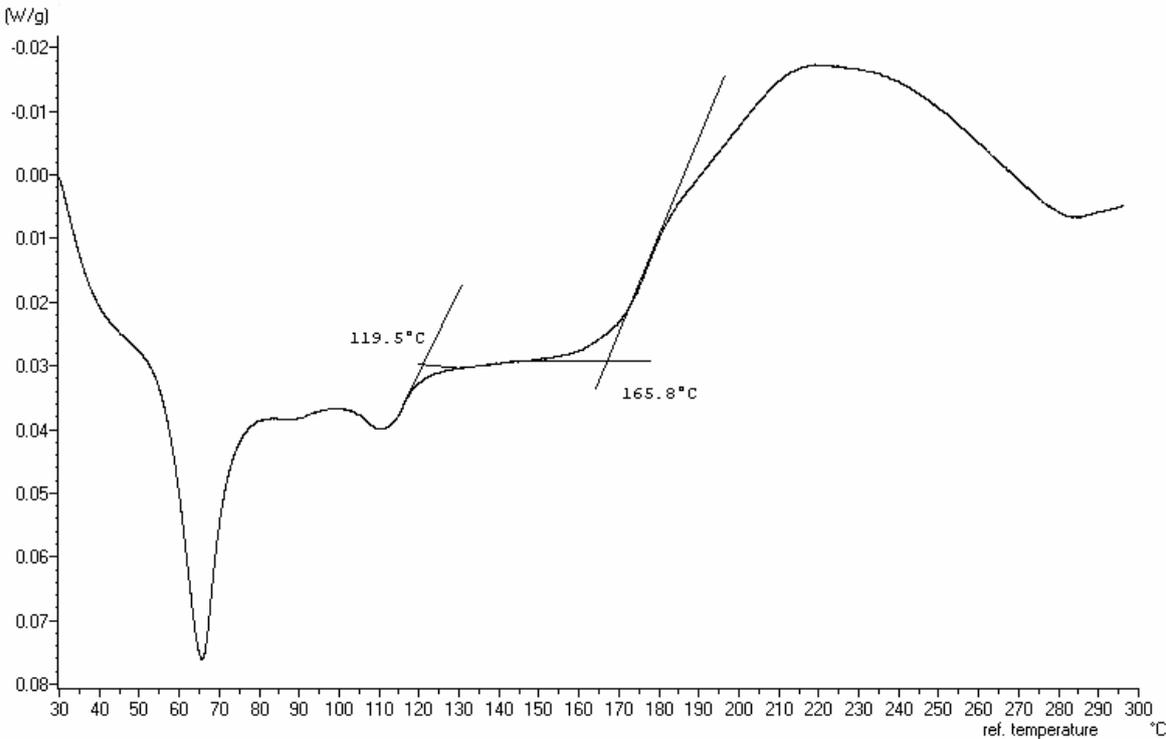
56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS



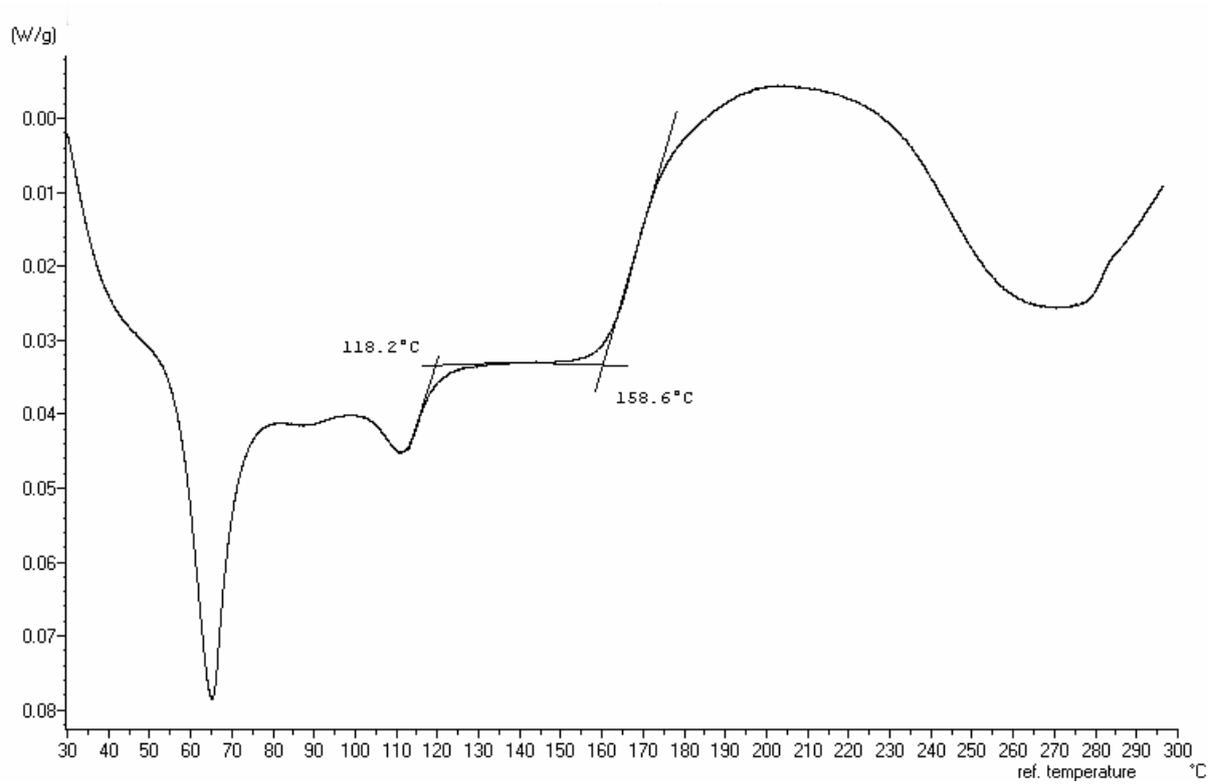
50Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS



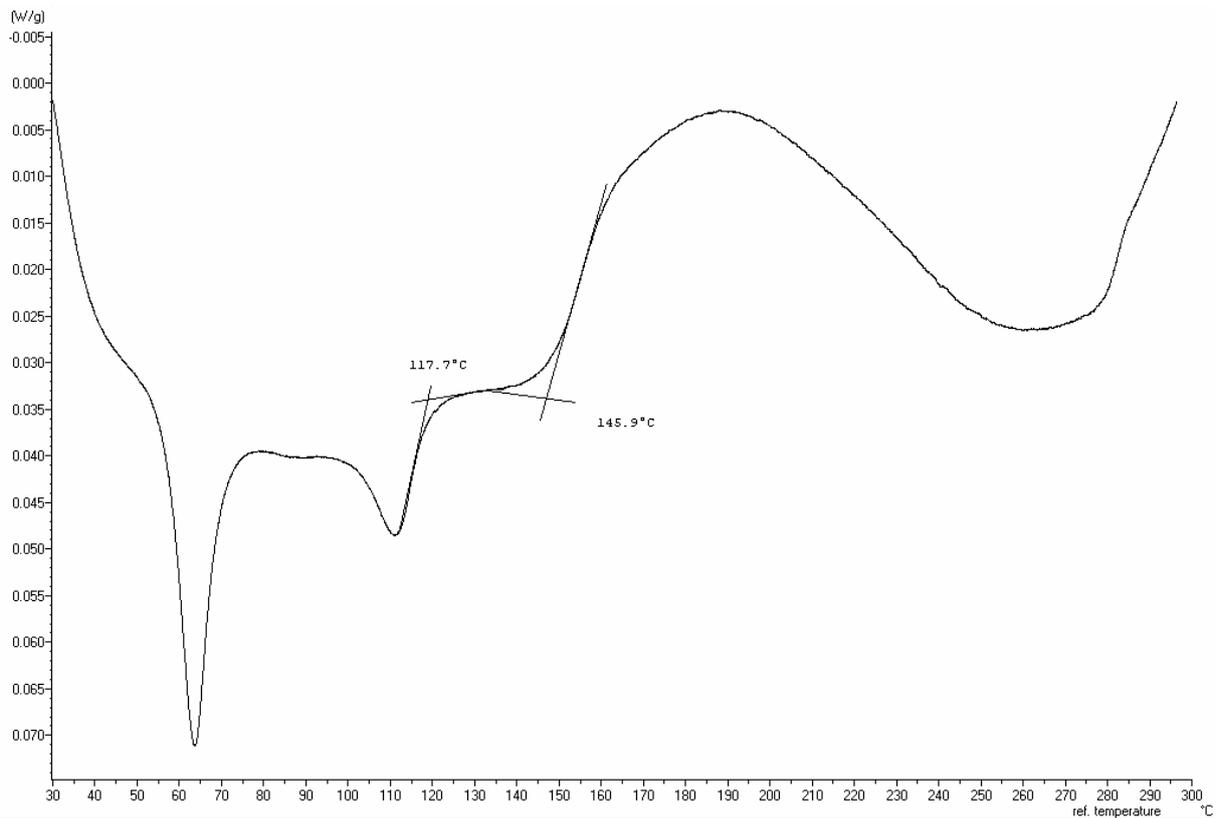
55Vol.% HC250s + 45 Vol.% L/ P = 1/ 0



56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% L/ P = 9/ 1

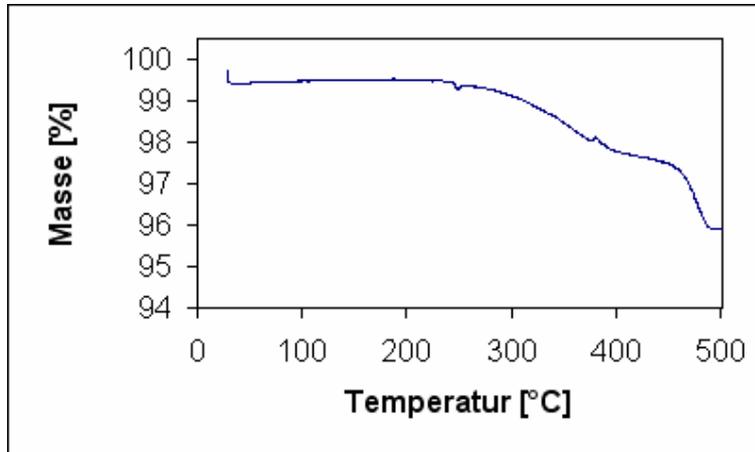


57 Vol.% HC250s + 43 Vol.% L/ P = 7/ 3

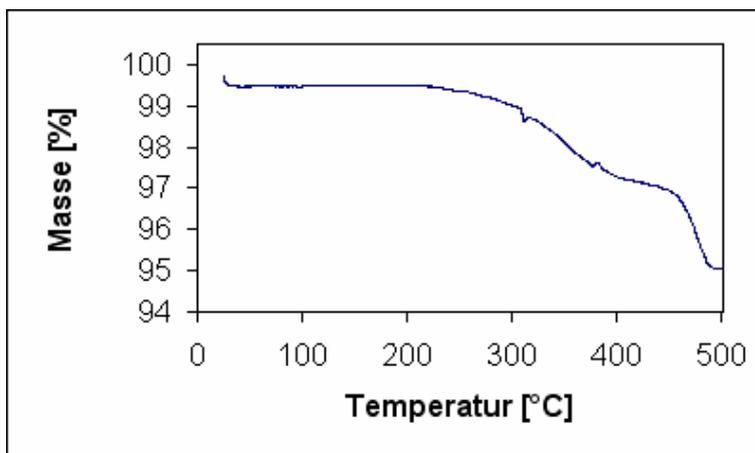


3 Veraschungsanalysen extrudierter Formmassen unter N₂-Atmosphäre

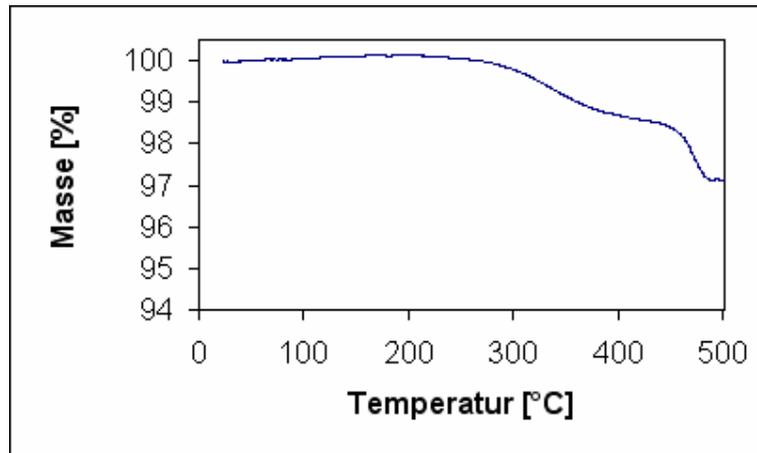
56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS



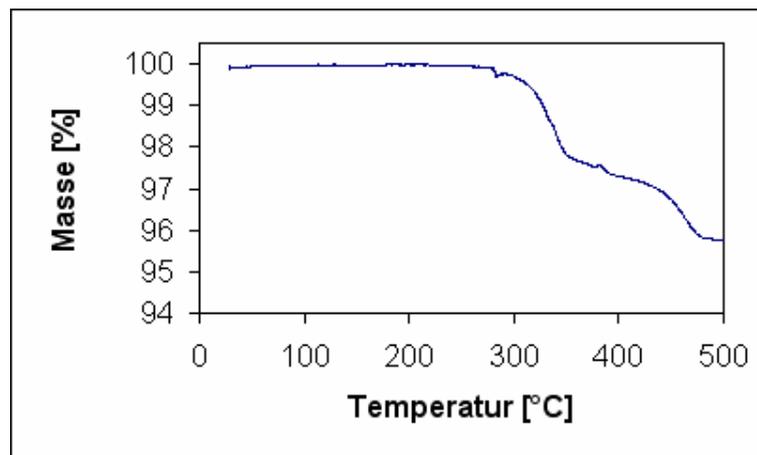
50 Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS



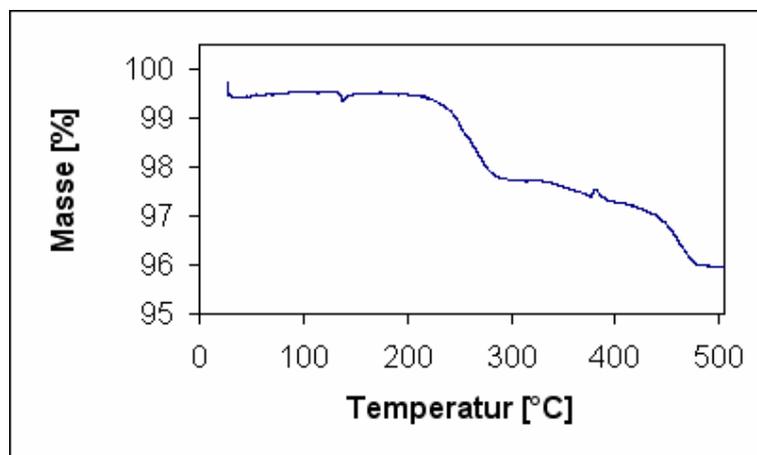
60 Vol.% HC250s + 40 Vol.% PPS



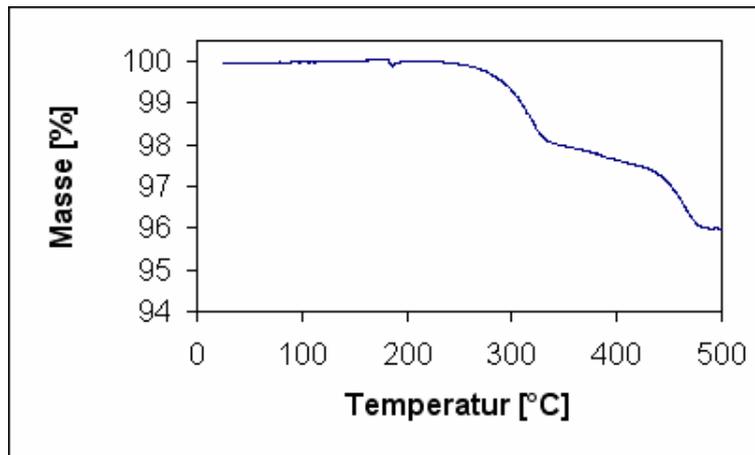
55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% L/ P = 1/ 0



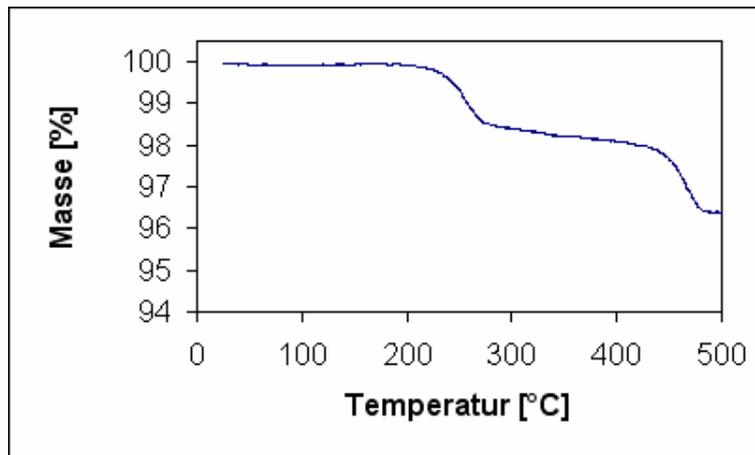
59 Vol.% HC250s + 41 Vol.% L/ P = 1/ 0



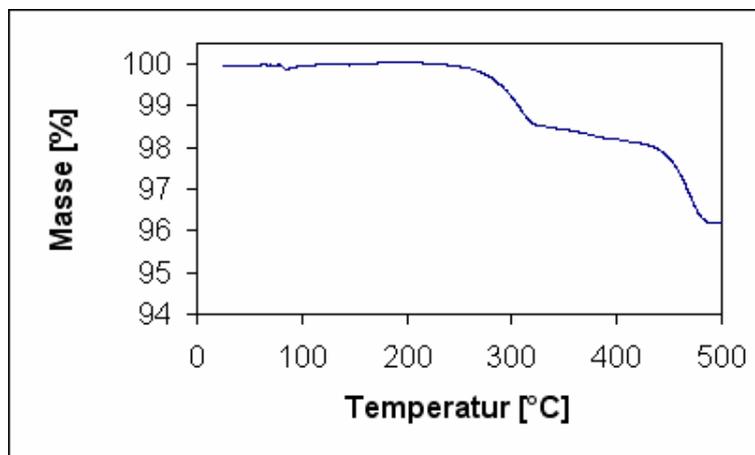
56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% L/ P = 9/ 1



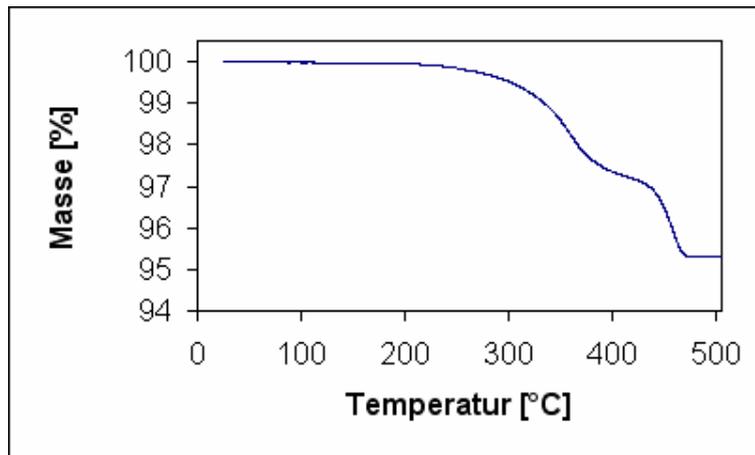
56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% L/ P = 8/ 2



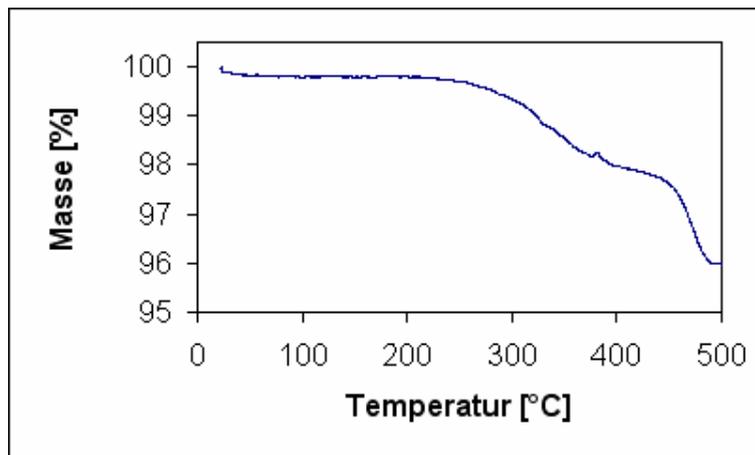
57 Vol.% HC250s + 43 Vol.% L/ P = 7/ 3



49 Vol.% W + 1 Gew.% La₂O₃ + 51 Vol.% PPS

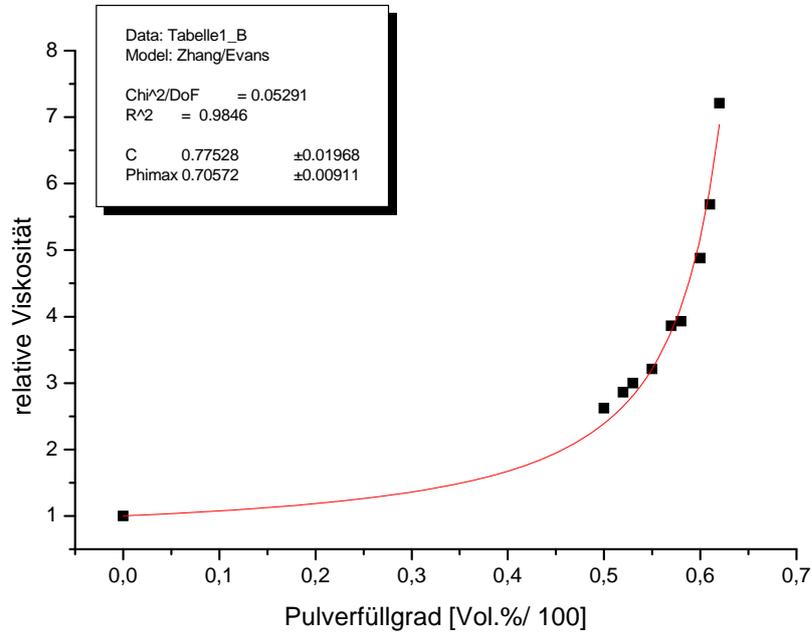


56 Vol.% WHA + 44 Vol.% PPS

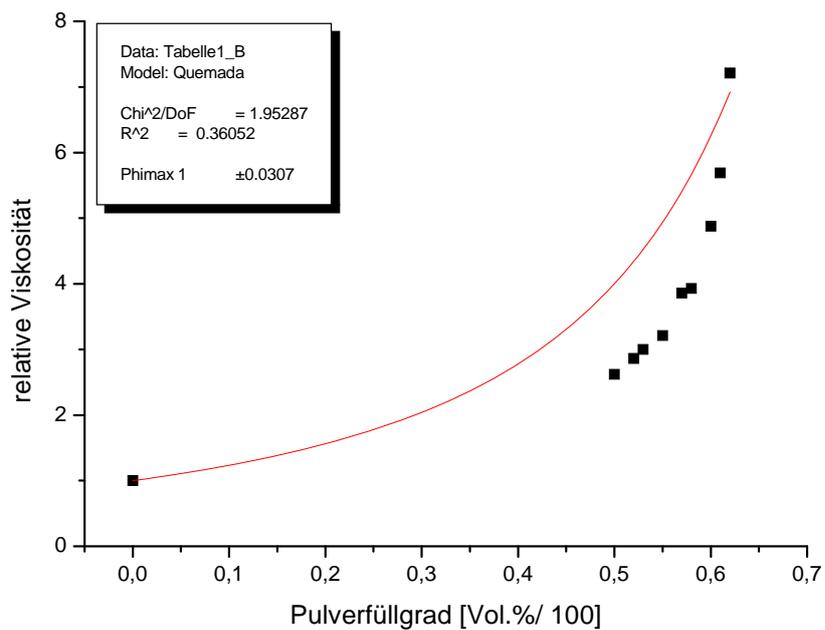


4 Berechnung des kritischen Füllgrads von Füllstudien der Pulver HC120s und HC250s sowie des Binders PPS.

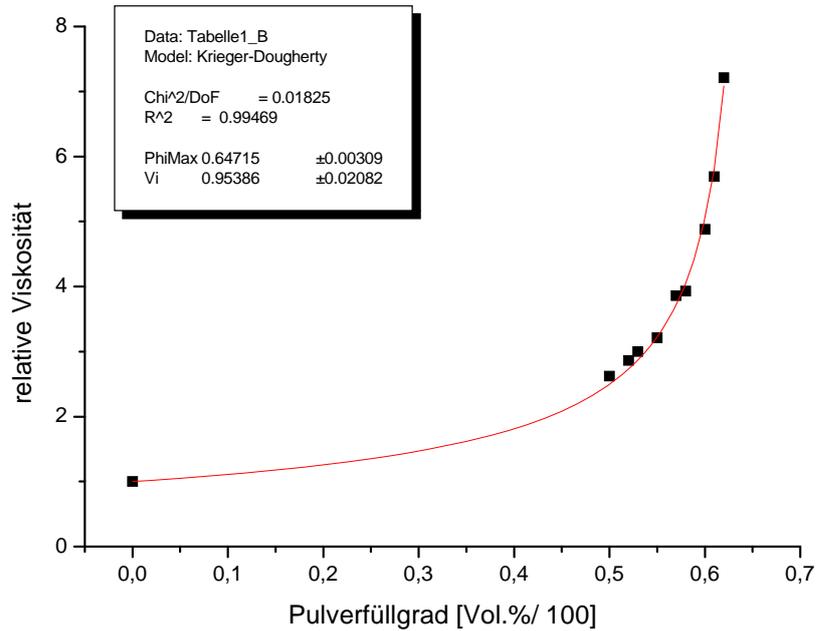
Berechnung des kritischen Füllgrads der Füllstudie HC250s in PPS nach Zhang & Evans [Zhan1989]



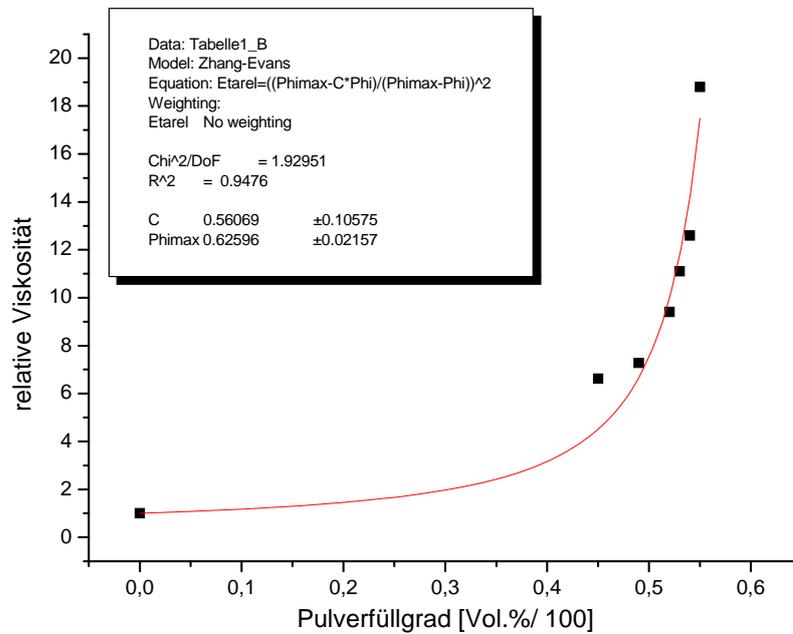
Berechnung des kritischen Füllgrads der Füllstudie HC250s in PPS nach Quemada [Quem1977]



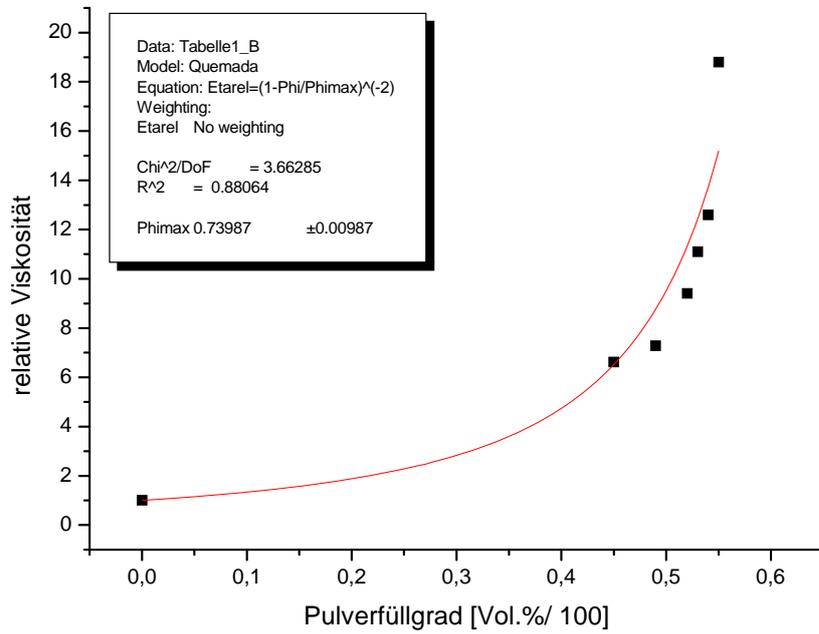
Berechnung des kritischen Füllgrads der Füllstudie HC250s in PPS nach Krieger & Dougherty [Krieg1959]



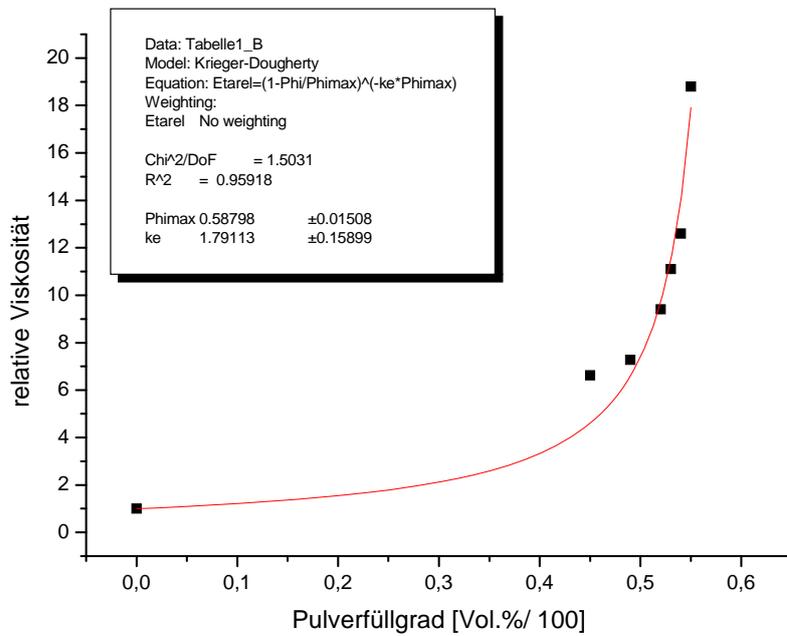
Berechnung des kritischen Füllgrads der Füllstudie HC120s in PPS nach Zhang & Evans [Zhan1989]



Berechnung des kritischen Füllgrads der Füllstudie HC120s in PPS nach Quemada [Quem1977]



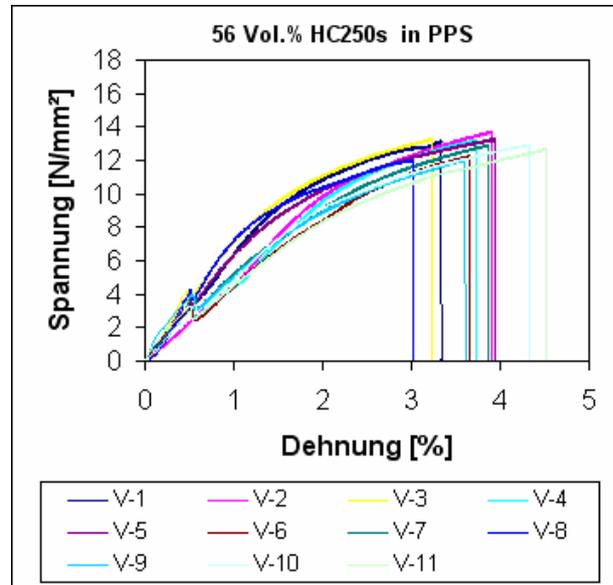
Berechnung des kritischen Füllgrads der Füllstudie HC120s in PPS nach Krieger & Dougherty [Krieg1959]



5 Bestimmung der Grünfestigkeit von Formmassen im Zugversuch

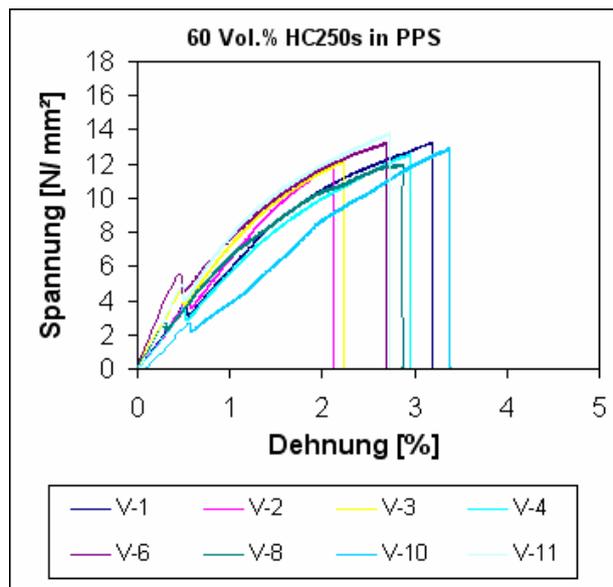
56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS

Zugversuch	Dehnung [%]	Spannung [N/ mm ²]
V-1	3,7	13,2
V-2	4,4	13,8
V-3	3,2	13,3
V-4	3,7	13,3
V-5	3,9	13,3
V-6	3,7	13,3
V-7	3,9	13,0
V-8	3,0	12,0
V-9	3,6	12,0
V-10	4,3	13,0
V-11	4,5	12,7



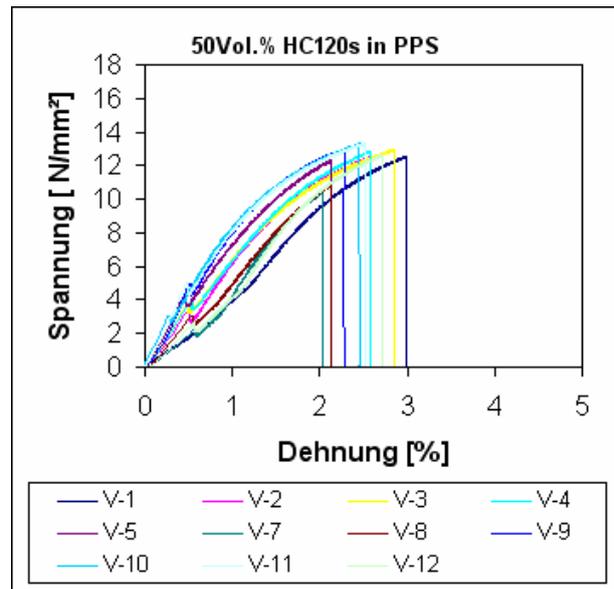
60Vol.% HC250s + 40 Vol.% PPS

Zugversuch	Dehnung [%]	Spannung [N/ mm ²]
V-1	3,2	13,3
V-2	4,42,1	12,0
V-3	2,2	12,2
V-4	3,0	12,6
V-5	Probe verworfen	
V-6	2,7	13,3
V-7	Probe verworfen	
V-8	3,2	12,0
V-9	Probe verworfen	
V-10	3,4	12,9
V-11	2,7	13,8



50 Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS

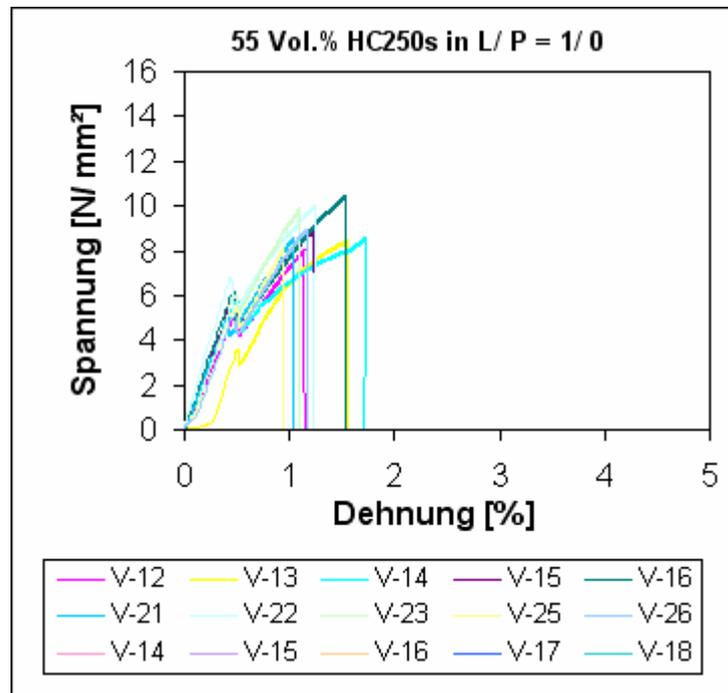
Zugversuch	Dehnung [%]	Spannung [N/mm ²]
V-1	3,8	12,6
V-2	2,6	12,5
V-3	2,8	13,0
V-4	2,6	12,9
V-5	2,1	12,4
V-6	Probe verworfen	
V-7	2,0	10,4
V-8	2,1	10,9
V-9	2,3	13,0
V-10	2,8	13,3
V-11	2,5	13,4
V-12	2,7	12,7



55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% L/ P = 1/ 0

Bemerkung: V-1 bis V-11, V-17 bis V-20 und V24 wurden mit abweichenden Zuggeschwindigkeiten geprüft und dementsprechend nicht gewertet. Somit werden diese Daten auch nicht in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Zugversuch	Dehnung [%]	Spannung [N/ mm ²]
V-12	1,1	8,1
V-13	1,6	8,5
V-14	1,7	8,5
V-15	1,2	8,9
V-16	1,5	10,5
V-21	1,0	8,6
V-22	1,2	10,0
V-23	1,1	9,9
V-25	0,9	8,1
V-26	1,2	9,0

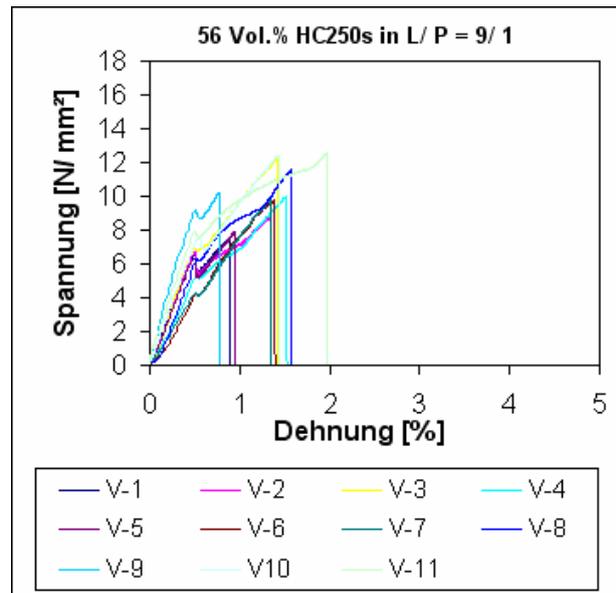


59 Vol.% HC250s + 41 Vol.% L/ P = 1/ 0

Bemerkung: Proben dieser Zusammensetzung konnten im Spritzgießprozess nicht entformt werden und standen somit nicht für Zugversuche zur Verfügung.

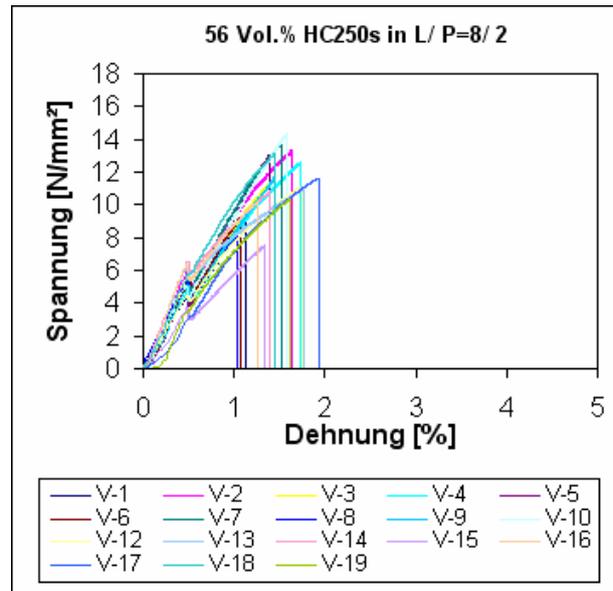
56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% L/ P = 9/ 1

Zugversuch	Dehnung [%]	Spannung [N/ mm ²]
V-1	0,9	7,5
V-2	1,3	8,8
V-3	1,4	12,2
V-4	1,5	10,0
V-5	0,9	7,9
V-6	1,2	10,5
V-7	1,3	9,8
V-8	1,6	11,6
V-9	0,8	10,2
V-10	1,4	12,5
V-11	2,0	12,6



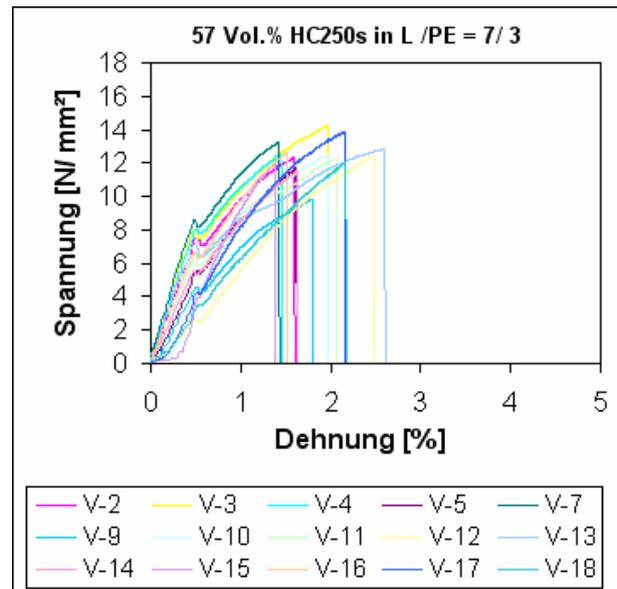
56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% L/ P = 8/ 2

Zugversuch	Dehnung [%]	Spannung [N/ mm ²]
V-1	1,1	8,9
V-2	1,6	13,3
V-3	1,4	11,4
V-4	1,7	12,6
V-5	1,4	13,1
V-6	1,1	9,3
V-7	1,5	13,8
V-8	1,0	8,1
V-9	1,4	11,7
V-10	1,6	14,4
V-11	Probe verworfen	
V-12	1,7	11,1
V-13	1,8	11,0
V-14	1,4	10,9
V-15	1,3	7,5
V-16	1,3	10,2
V-17	1,9	11,6
V-18	1,4	13,1
V-19	1,6	10,3



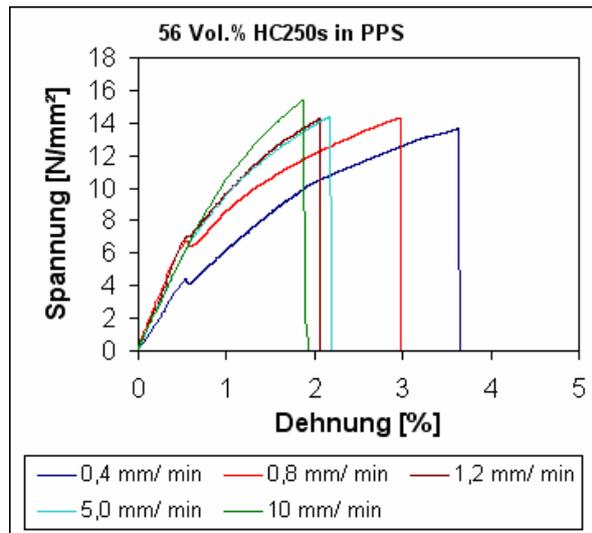
57 Vol.% HC250s + 43 Vol.% L/ P = 7/ 3

Zugversuch	Dehnung [%]	Spannung [N/ mm ²]
V-1	Probe verworfen	
V-2	1,6	12,3
V-3	2,0	14,3
V-4	1,4	12,6
V-5	1,6	11,7
V-6	Probe verworfen	
V-7	1,4	13,3
V-8	Probe verworfen	
V-9	1,8	9,8
V-10	2,0	12,5
V-11	2,1	12,2
V-12	2,5	12,4
V-13	2,6	12,8
V-14	1,6	11,5
V-15	1,4	12,0
V-16	1,5	12,6
V-17	2,1	13,8
V-18	2,2	12,0



56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS (Zugversuche mit variierender Zugeschwindigkeit)

Zugeschwindigkeit [mm/ s]	Dehnung [%]	Spannung [N/ mm ²]
0,4	3,6	13,7
0,8	3,0	14,3
1,2	2,1	14,3
5,0	2,2	14,3
10,0	1,9	15,4



6 Untersuchung des Entbinderungsverhaltens von lösungsmittellentbinderten und thermisch entbinderten Proben

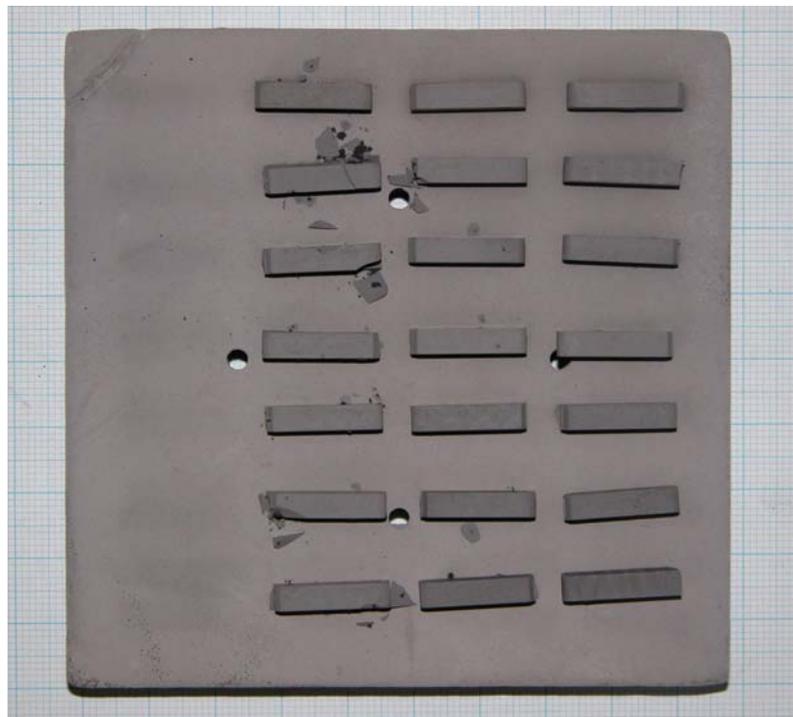
Heizrate: 0,1 K/ min

Binder

L/ P = 1/ 0 L/ P = 9/ 1 L/ P = 7/ 3

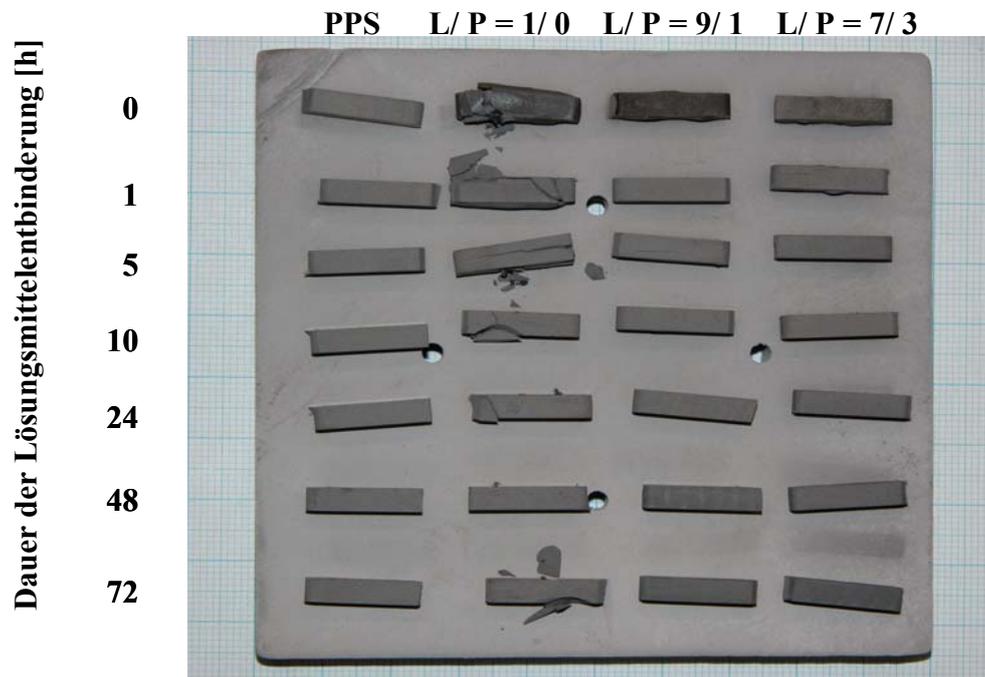
Dauer der Lösungsmittelentbinderung [h]

0
1
5
10
24
48
72



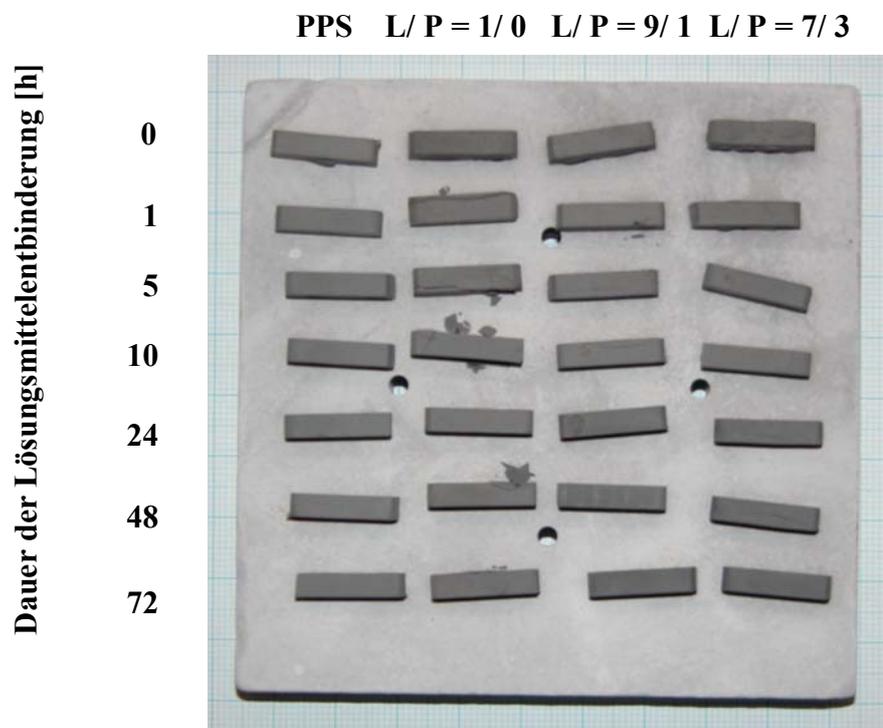
Heizrate: 0,5 K/ min

Binder

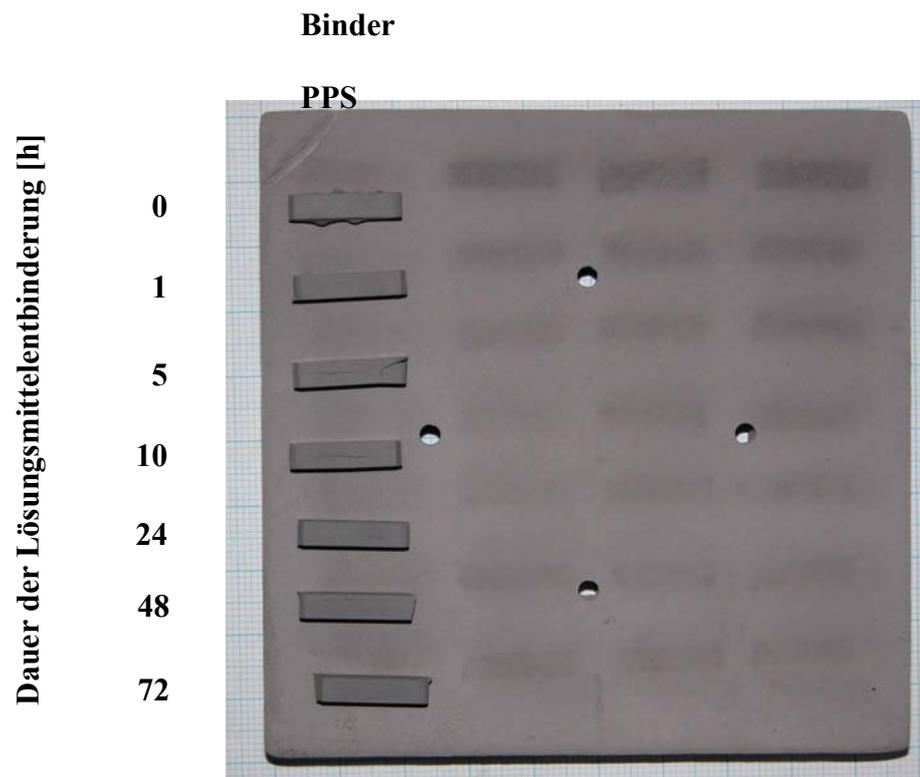


Heizrate: 2 K/ min

Binder



Heizrate: 5 K / min

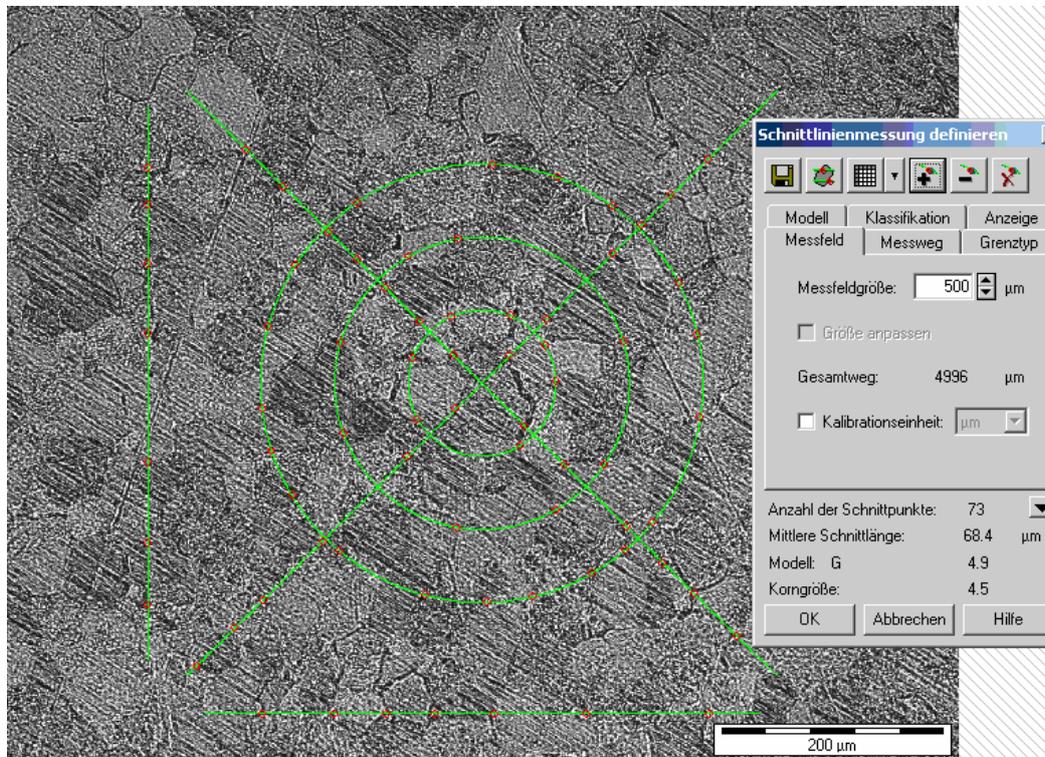


6 Dichte und Rauheit von bei 2250°C in H₂-Atmosphäre gesinterten Proben in Abhängigkeit vom verwendeten Pulver, dem Zustand des Pulvers (Lieferzustand = L und deagglomeriert = D) und dem Pulverfüllgrad

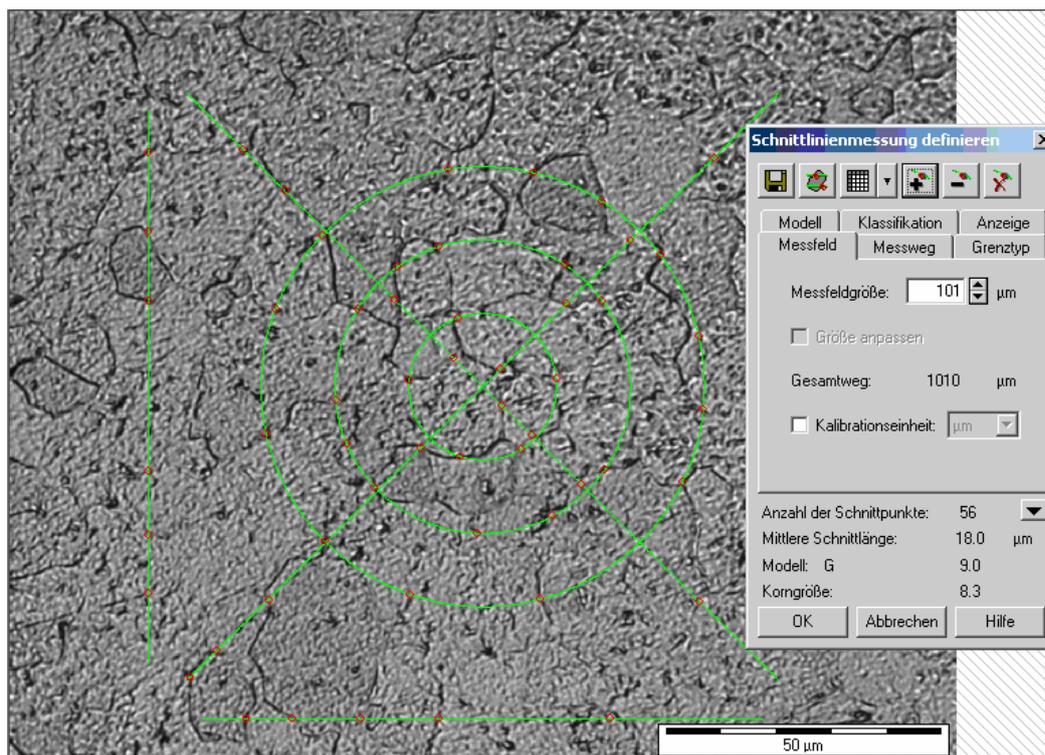
Pulver	Pulverzustand	Füllgrad [Vol.%]	Binder	Dichte [g/cm ³]	Dichte [%]	Rauheit		
						Ra [µm]	Rz(ISO) [µm]	Rmax [µm]
MT WMP 0,7	L	50	PPS	18,99	98,15	0,595	9,978	13,290
MT WMP 0,7	D	50	PPS	19,17	99,07	0,450	5,770	7,010
MT WMP 1,0	L	50	PPS	18,80	97,13	0,665	6,628	8,059
MT WMP 1,0	D	50	PPS	18,97	98,1	0,529	5,955	7,664
MT WMP 1,5	L	50	PPS	18,51	95,68	0,751	8,747	11,549
MT WMP 1,5	D	50	PPS	18,86	97,46	0,584	5,612	6,188
MT WMP 2,0	L	50	PPS	18,09	93,51	0,955	9,859	11,252
MT WMP 2,0	D	50	PPS	18,77	97,01	0,867	6,545	7,094
MT WMP 2,5	L	50	PPS	17,95	92,75	0,977	10,782	11,622
MT WMP 2,5	D	50	PPS	18,68	96,55	0,892	10,494	13,987
MT WMP 2,5	D	55	PPS	18,62	96,21	0,907	7,562	9,742
MT WMP 2,5	D	60	PPS	18,92	97,77	0,998	15,393	20,689
MT WMP 3,0	L	50	PPS	17,35	89,67	1,227	12,670	14,736
MT WMP 3,0	D	50	PPS	18,59	96,09	0,882	8,02	9,852

7 Bestimmung der Korngröße gesinterter Proben mittels Schnittlinienmessung

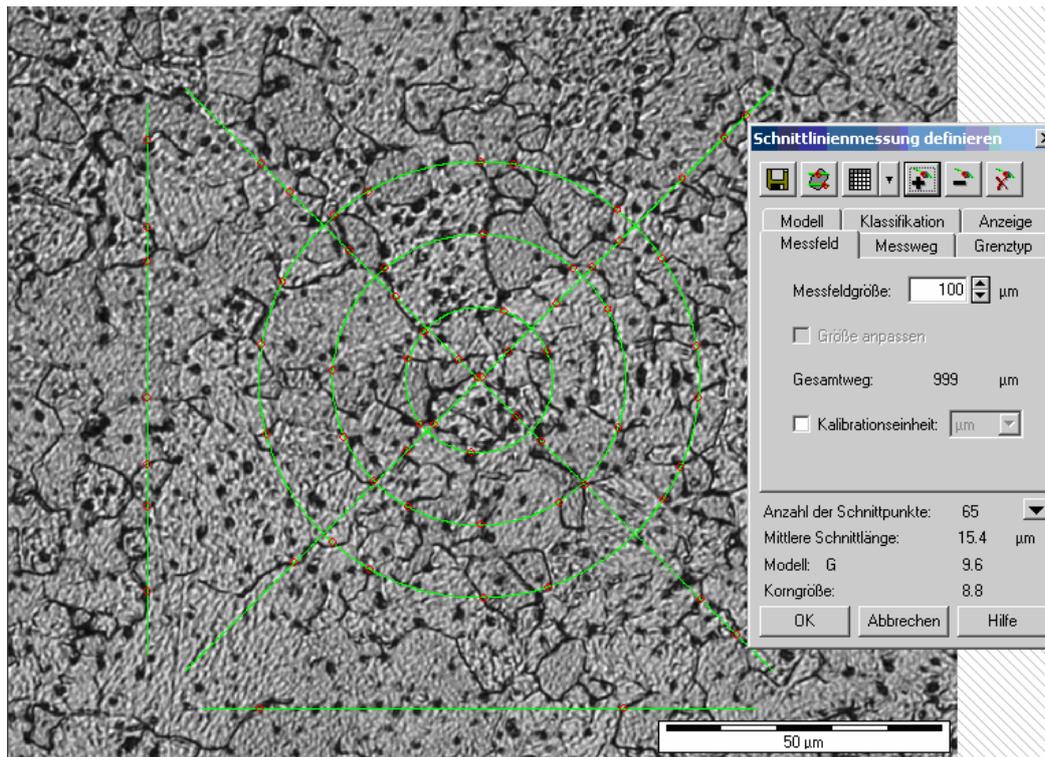
Kerbschlagbiegeprobe aus HC120s (gesintert bei 2250°C unter H₂-Atmosphäre)



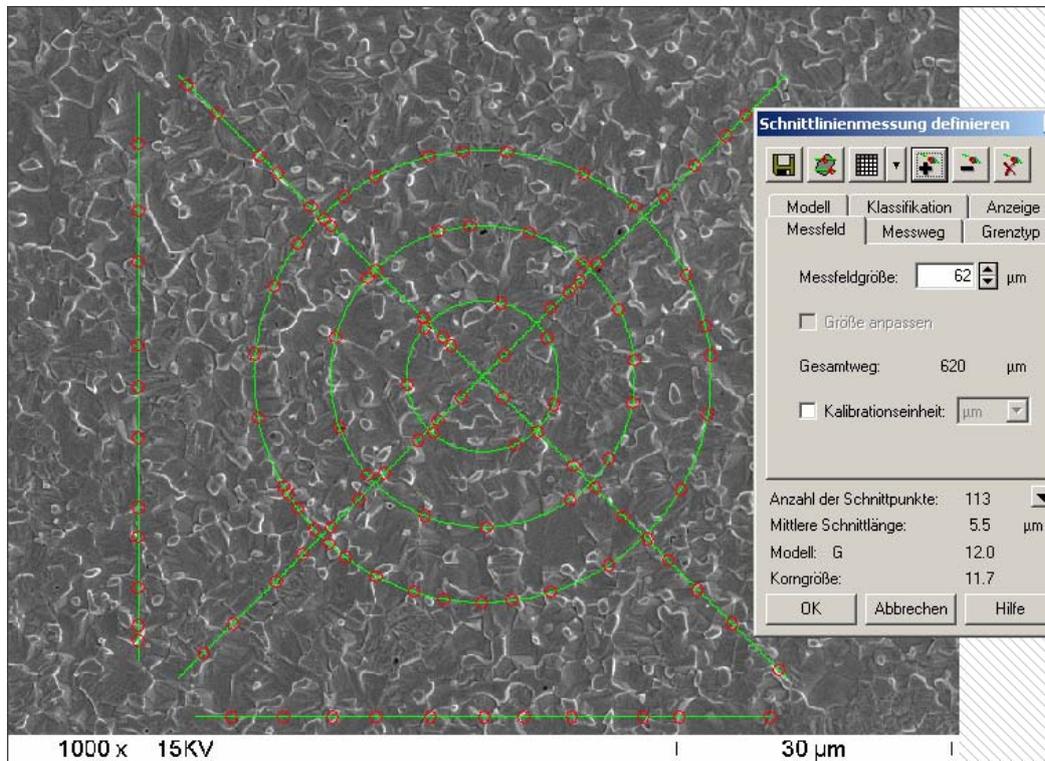
Kerbschlagbiegeprobe aus HC250s (gesintert bei 2250°C unter H₂-Atmosphäre)



Kerbschlagprobe aus W + 1 Gew.% La_2O_3 (gesintert bei 2250°C unter H_2 -Atmosphäre)



Scheibe aus MT WMP 0,7 (bei 2800bar und 1500°C für 3 h geHIpt)



8 Chemische Vollanalysen von bei 2250°C in H₂-Atmosphäre gesinterten Kerbschlagbiegeproben

Element	49 Vol.% (W+1Gew.% La ₂ O ₃) + 51 Vol.% PPS [Gew.%]	50 Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS [Gew.%]	56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS [Gew.%]
C	0,0036±0,0010	0,0027±0,0008	0,0020±0,0003
S	<0,002	<0,002	<0,002
N	<0,0002	<0,0002	<0,0002
O	0,097±0,001	<0,005	0,009±0,001
Ag	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Al	<0,0007	0,0011±0,0001	<0,0007
As	<0,01	<0,01	<0,01
Au	<0,005	<0,005	<0,005
B	<0,007	<0,007	<0,007
Ba	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Bi	<0,005	<0,005	<0,005
Ca	<0,005	<0,005	<0,005
Cd	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Co	<0,007	<0,007	<0,007
Cr	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Fe	0,0033±0,0003	0,0082±0,0015	0,0049±0,0002
Hf	<0,0005	<0,0005	<0,0005
K	0,0078±0,0002	0,0076±0,0004	0,0077±0,0002
Li	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Mg	<0,005	<0,005	<0,005
Mn	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Mo	<0,005	<0,005	<0,005
Na	<0,001	<0,001	<0,001
Nb	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ni	<0,0005	<0,0005	<0,0005
P	<0,005	<0,005	<0,005
Pb	<0,01	<0,01	<0,01
Pd	<0,001	<0,001	<0,001

Pt	<0,001	<0,001	<0,001
Rb	<0,005	<0,005	<0,005
Re	<0,005	<0,005	<0,005
Rh	<0,001	<0,001	<0,001
Ru	<0,001	<0,001	<0,001
Sb	<0,005	<0,005	<0,005
Se	<0,005	<0,005	<0,005
Sn	<0,005	<0,005	<0,005
Sr	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Ta	0,0045±0,0002	0,0038±0,0001	0,0030±0,0002
Te	<0,005	<0,005	<0,005
Ti	<0,0005	<0,0005	<0,0005
V	0,0016±0,0004	0,0007±0,0001	0,0014±0,0001
W	Hauptbestandteil	Hauptbestandteil	Hauptbestandteil
Zn	<0,001	<0,001	<0,001
Zr	<0,0005	<0,0005	<0,0005

9 Mittels He-Pyknometrie bestimmte Dichten geHIPter Proben

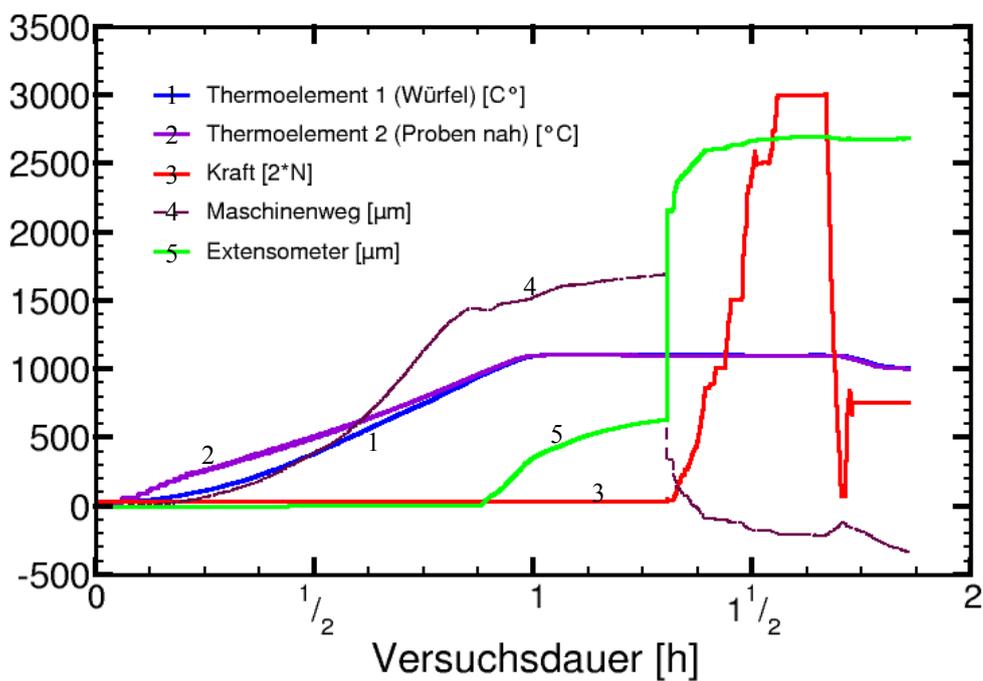
HIP-Parameter	Dichte [g/ cm³]	Dichte [%]
1500°C/ 2800 bar/ 1 h	18,8	96,9
1500°C/ 2800 bar/ 3 h	18,7	96,5
1500°C/ 2800 bar/ 6 h	18,8	97,1
1600°C/ 2800 bar/ 1 h	18,9	97,8
1600°C/ 2800 bar/ 3 h	19,0	98,4
1800°C/ 2800 bar/ 1 h	18,56	96,3

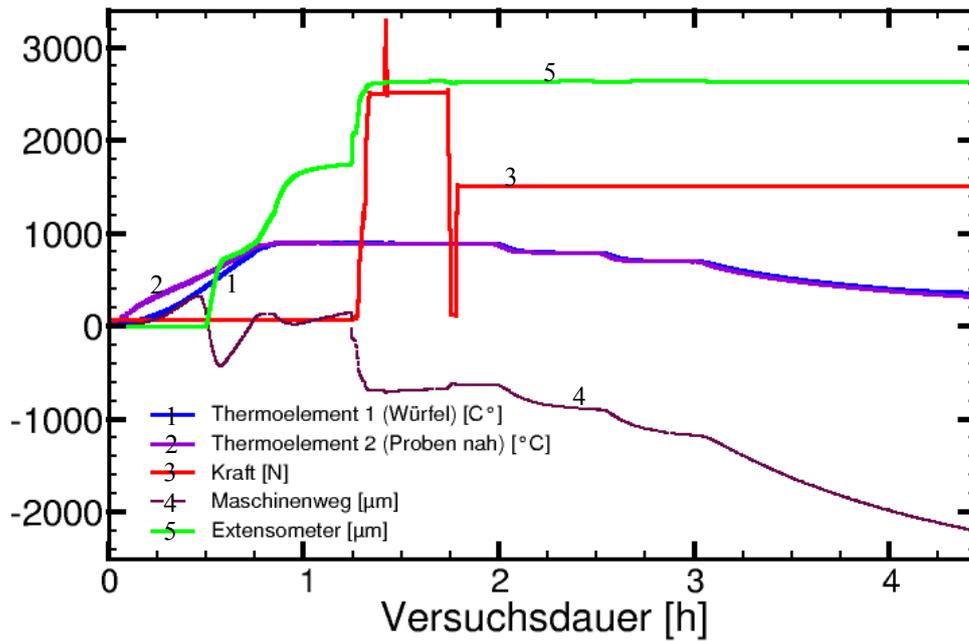
9 Richtversuche von gesinterten Zugproben in einer Diffusions-schweißanlage

Richtversuch der Probe 1 (W + 1Gew.% La₂O₃)

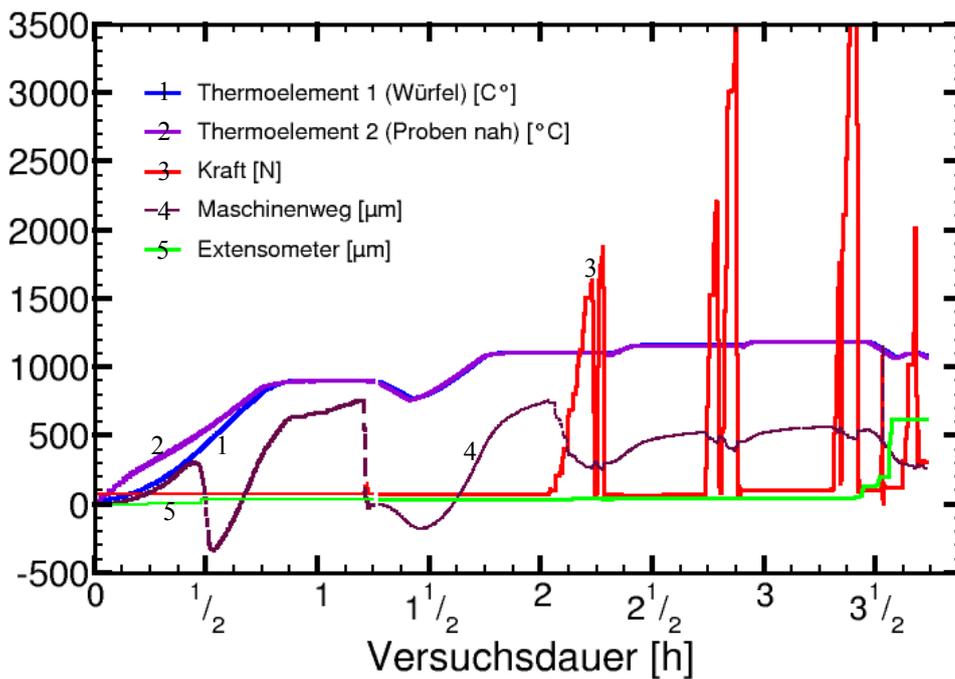
Bemerkung: Die Probe ist bereits beim Einbau in die Diffusionsschweißanlage gebrochen und konnte somit nicht gerichtet werden.

Richtversuch der Probe 2 (W + 1Gew.% La₂O₃)

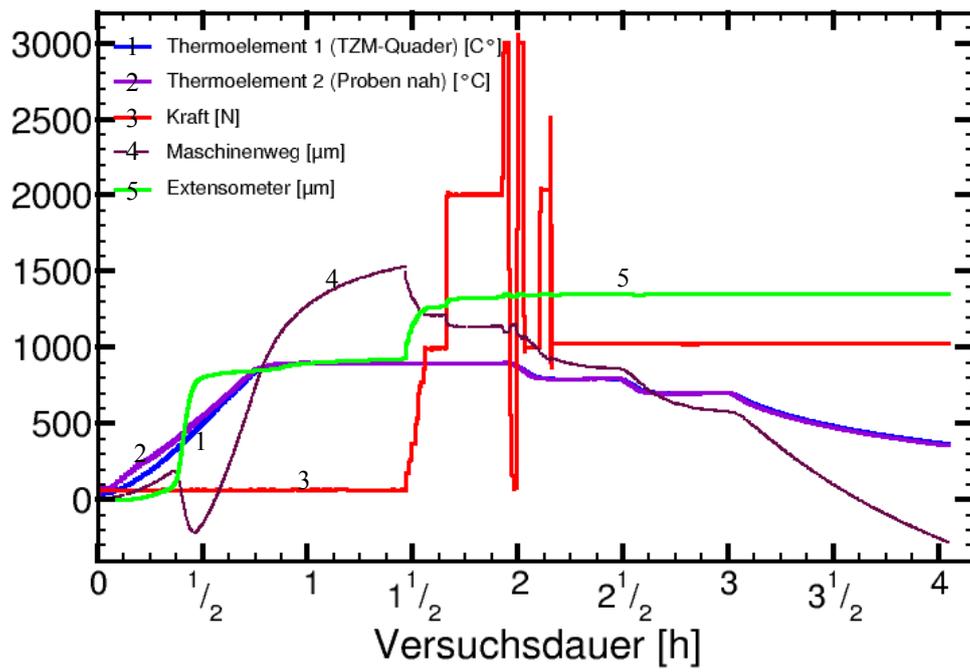


Richtversuch der Probe 3 (W + 1 Gew.% La_2O_3)Richtversuch der Probe 4 (W + 1Gew.% La_2O_3)

Bemerkung: Der stufenförmige Verlauf des grünen Extensometersignals ist typisch für den Fall, dass die Probe an der Unterlage haftet oder reibt. Durch das Abkühlen nach 3.5 Stunden Versuchsdauer hat sich die Probe teilweise vom Untergrund gelöst und konnte jetzt gerichtet werden.



Richtversuch der Probe 5 (W):



Anhang C: Prozessparameter

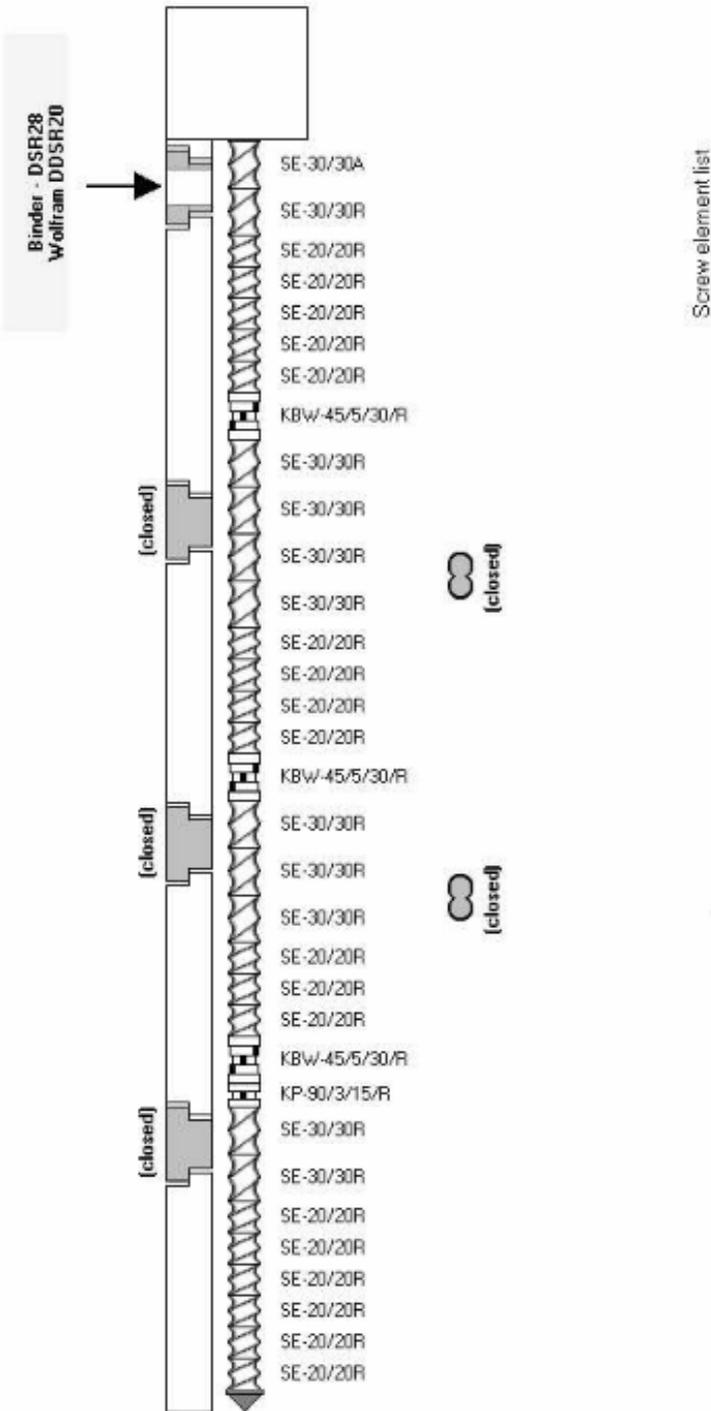
1 Schneckenkonfigurationen der verwendeten Doppelschneckenextruder

DSE 20/ 40 (Brabender)



Measurement & Control Systems

Screw configuration TSE 20 x 40D



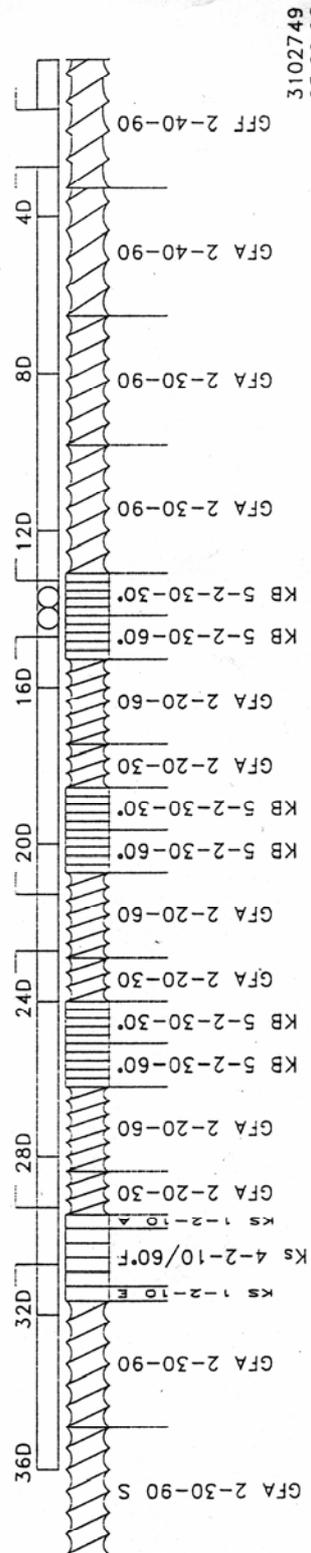
Process task	Screw element list	Remarks
17.10.2006		
Compoundieren von Wolfram mit Binder	18 x 2 x SE-20/20R	3 x 2 x KBW-45/5/30/R
Operator	1 x 2 x SE-30/30A 1 x 2 x KP-90/3/15/R	10 x 2 x SE-30/30R 1 x 2 x screw tip
Plastics Laboratory	Order	Reference number
R. Mosebach	FZ Karlsruhe	version: 01

ZSE 27 (Leistritz)

LEISTRITZ

MICRO 27/GL 36 D
FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

310.07133.01.02749



2 Spritzgießparameter

Kavität: Scheibe

Formmasse: 40 Vol.% MT WMP 0,7 (Lieferzustand) + 60 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		150
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	25
	v ₂	25
	v ₃	2
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	100
	V ₂	150
	V ₃	211
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		100

Kavität: Scheibe

Formmasse: 42 Vol.% MT WMP 0,7 (Lieferzustand) + 58 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		150
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	25
	v ₂	25
	v ₃	2
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	100
	V ₂	150
	V ₃	211
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		100

Kavität: Scheibe

Formmasse: 45 Vol.% MT WMP 0,7 (Lieferzustand) + 55 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		150
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	25
	v ₂	25
	v ₃	3
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	100
	V ₂	200
	V ₃	212
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		100

Kavität: Scheibe

Formmasse: 47 Vol.% MT WMP 0,7 (Lieferzustand) + 53 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		150
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	20
	v ₂	20
	v ₃	5
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	100
	V ₂	200
	V ₃	218
Staudruck [mm/ s]	p ₁	11
	p ₂	11
	p ₃	11
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		150

Kavität: Scheibe
 Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 0,7 (Lieferzustand) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		150
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	18
	v ₂	20
	v ₃	5
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	100
	V ₂	190
	V ₃	210
Staudruck [mm/ s]	p ₁	13
	p ₂	15
	p ₃	15
Einspritzgeschwindigkeit[mm/ s]		200

Kavität: Scheibe
 Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 1,0 (Lieferzustand) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	12
	v ₂	12
	v ₃	5
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	150
	V ₃	210
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200

Kavität: Scheibe

Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 1,5 (Lieferzustand) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160	
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt	
	Auswerferseite	kalt	
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt	
	Auswerferseite	kalt	
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	12	
	v ₂	12	
	v ₃	5	
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1	
	V ₂	150	
	V ₃	210	
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10	
	p ₂	10	
	p ₃	10	
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200	

Kavität: Scheibe

Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 2,0 (Lieferzustand) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160	
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt	
	Auswerferseite	kalt	
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt	
	Auswerferseite	kalt	
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	12	
	v ₂	12	
	v ₃	5	
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1	
	V ₂	150	
	V ₃	210	
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10	
	p ₂	10	
	p ₃	10	
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200	

Kavität: Scheibe
 Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 2,5 (Lieferzustand) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	10
	v ₂	10
	v ₃	2
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	150
	V ₃	210
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200

Kavität: Scheibe
 Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 3,0 (Lieferzustand) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	10
	v ₂	10
	v ₃	2
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	150
	V ₃	210
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200

Kavität: Scheibe

Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 1,0 (Gegenstrahlmühle) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		155
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	12
	v ₂	12
	v ₃	5
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	150
	V ₃	208
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200

Kavität: Scheibe

Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 1,5 (Gegenstrahlmühle) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	12
	v ₂	12
	v ₃	5
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	150
	V ₃	208
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		150

Kavität: Scheibe
 Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 2,0 (Gegenstrahlmühle) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165	
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt	
	Auswerferseite	kalt	
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt	
	Auswerferseite	kalt	
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]		v ₁	12
		v ₂	12
		v ₃	3
Dosiervolumen [mm ³]		V ₁	1
		V ₂	150
		V ₃	208
Staudruck [mm/ s]		p ₁	10
		p ₂	10
		p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		150	

Kavität: Scheibe
 Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 2,5 (Gegenstrahlmühle) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165	
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt	
	Auswerferseite	kalt	
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt	
	Auswerferseite	kalt	
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]		v ₁	12
		v ₂	12
		v ₃	3
Dosiervolumen [mm ³]		V ₁	1
		V ₂	150
		V ₃	208
Staudruck [mm/ s]		p ₁	10
		p ₂	10
		p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		150	

Kavität: Scheibe

Formmasse: 55 Vol.% MT WMP 2,5 (Gegenstrahlmühle) + 45 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	12
	v ₂	12
	v ₃	3
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	150
	V ₃	208
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		150

Kavität: Scheibe

Formmasse: 60 Vol.% MT WMP 2,5 (Gegenstrahlmühle) + 40 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	12
	v ₂	12
	v ₃	3
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	150
	V ₃	212
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		80

Kavität: Scheibe
 Formmasse: 50 Vol.% MT WMP 3,0 (Gegenstrahlmühle) + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]	160	
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	12
	v ₂	12
	v ₃	15
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	150
	V ₃	210
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	200	

Kavität: Zugprobe
 Formmasse: 50Vol.% HC120s + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]	163
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	60
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	50
Plastifizierweg [mm]	13,0
Einspritzdruck [bar]	55
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	19
Einspritzdauer [s]	1,5
Umschaltdruck [bar]	80
Umschaltpunkt [mm]	0,0
Nachdruck [bar]	-----
Nachdruckdauer [s]	-----

Kavität: Zugprobe
 Formmasse: 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]	155
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	50
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	50
Plastifizierweg [mm]	25
Einspritzdruck [bar]	55
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	35
Einspritzdauer [s]	1,5
Umschaltdruck [bar]	80
Umschaltpunkt [mm]	0,0
Nachdruck [bar]	-----
Nachdruckdauer [s]	-----

Kavität: Zugprobe
 Formmasse: 60Vol.% HC250s + 40 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]	155
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	50
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	50
Plastifizierweg [mm]	25
Einspritzdruck [bar]	55
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	35
Einspritzdauer [s]	1,5
Umschaltdruck [bar]	80
Umschaltpunkt [mm]	0,0
Nachdruck [bar]	-----
Nachdruckdauer [s]	-----

Kavität: Zugprobe
 Formmasse: 55 Vol.% HC250s + 45 Vol L/ P = 1/ 0

Massetemperatur [°C]		145
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	45
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	45
Plastifizierweg [mm]		25
Einspritzdruck [bar]		35
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		30
Einspritzdauer [s]		3
Umschaltdruck [bar]		80
Umschaltpunkt [mm]		10
Nachdruck [bar]		23
Nachdruckdauer [s]		3

Kavität: Zugprobe
 Formmasse: 59 Vol.% HC250s + 41 Vol L/ P = 1/ 0

Massetemperatur [°C]	150
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	40
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	40
Plastifizierweg [mm]	14
Einspritzdruck [bar]	650
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	200
Einspritzdauer [s]	3,0
Umschaltdruck [bar]	1500
Umschaltpunkt [mm]	6,0
Nachdruck [bar]	520
Nachdruckdauer [s]	0,7

Kavität: Zugprobe
 Formmasse: 56 Vol.% HC250s + 44 Vol L/ P°= 9/ 1

Massetemperatur [°C]		145
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	45
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	45
Plastifizierweg [mm]		25
Einspritzdruck [bar]		35
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		35
Einspritzdauer [s]		3
Umschaltdruck [bar]		80
Umschaltpunkt [mm]		10
Nachdruck [bar]		28
Nachdruckdauer [s]		1,0

Kavität: Zugprobe
 Formmasse: 56 Vol.% HC250s + 44 Vol L/ P°= 8/ 2

Massetemperatur [°C]		150
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]		40
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]		40
Plastifizierweg [mm]		14
Einspritzdruck [bar]		650
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200
Einspritzdauer [s]		3,0
Umschaltdruck [bar]		1500
Umschaltpunkt [mm]		5,9
Nachdruck [bar]		450
Nachdruckdauer [s]		1,0

Kavität: Zugprobe
 Formmasse: 57 Vol.% HC250s + 43 Vol L/ P°= 7/ 3

Massetemperatur [°C]		145
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]		RT
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]		RT
Plastifizierweg [mm]		25
Einspritzdruck [bar]		45
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		25
Einspritzdauer [s]		1,5
Umschaltdruck [bar]		80
Umschaltpunkt [mm]		0,0
Nachdruck [bar]		-----
Nachdruckdauer [s]		-----

Kavität: Zugprobe

Formmasse: 49 Vol.% W + 1 Gew.% La₂O₃ + 51 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]	158
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	30
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	30
Plastifizierweg [mm]	25
Einspritzdruck [bar]	45
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	30
Einspritzdauer [s]	1,5
Umschaltdruck [bar]	80
Umschaltpunkt [mm]	0,0
Nachdruck [bar]	-----
Nachdruckdauer [s]	-----

Kavität: Kerbschlagbiegeprobe

Formmasse: 55 Vol.% HC250s + 45 Vol L/ P = 1/ 0

Massetemperatur [°C]	145
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	22
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	22
Plastifizierweg [mm]	13
Einspritzdruck [bar]	35
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	25
Einspritzdauer [s]	1,5
Umschaltdruck [bar]	80
Umschaltpunkt [mm]	0,0
Nachdruck [bar]	----
Nachdruckdauer [s]	-----

Kavität: Kerbschlagbiegeprobe

Formmasse: 56 Vol.% HC250s + 44 Vol L/ P = 9/ 1

Massetemperatur [°C]	145
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	23
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	23
Plastifizierweg [mm]	13,0
Einspritzdruck [bar]	35
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	33
Einspritzdauer [s]	1,5
Umschaltdruck [bar]	80
Umschaltpunkt [mm]	0,0
Nachdruck [bar]	-----
Nachdruckdauer [s]	-----

Kavität: Kerbschlagbiegeprobe
 Formmasse: 57 Vol.% HC250s + 43 Vol L/ P = 7/ 3

Massetemperatur [°C]	145
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	20
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	20
Plastifizierweg [mm]	13,0
Einspritzdruck [bar]	35
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	33
Einspritzdauer [s]	1,5
Umschaltdruck [bar]	80
Umschaltpunkt [mm]	0,0
Nachdruck [bar]	----
Nachdruckdauer [s]	----

Kavität: Kerbschlagbiegeprobe
 Formmasse: 49 Vol.% (W + 1 Gew.% La₂O₃) + 51 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]	158
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	25
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	25
Plastifizierweg [mm]	13
Einspritzdruck [bar]	45
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	15
Einspritzdauer [s]	3,0
Umschaltdruck [bar]	80
Umschaltpunkt [mm]	0,0
Nachdruck [bar]	-----
Nachdruckdauer [s]	-----

Kavität: Kerbschlagbiegeprobe
 Formmassen: 50 Vol.% HC120s+ 50 Vol.% PPS
 56 Vol.%HC250s + 44 Vol.% PPS
 Bemerkung: Abformversuche wurden im üblichen Parameterfenster der Abformung von Kerbschlagbiegeproben vorgenommen. Die zur Abformung verwendeten Spritzgießparameter wurden jedoch nicht protokolliert.

Kavität: Mikro-Zugprobe
 Formmassen: 50 Vol.% HC250s + 50 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	85
	Auswerferseite	58
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	40
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	20
	v ₂	10
	v ₃	1
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	15
	V ₃	27
Staudruck [mm/ s]	p ₁	5
	p ₂	8
	p ₃	8
Einspritzgeschwindigkeit[mm/ s]		600

Kavität: Mikro-Zugprobe
 Formmassen: 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	82
	Auswerferseite	58
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	40
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	20
	v ₂	10
	v ₃	10
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	15
	V ₃	1000
Staudruck [mm/ s]	p ₁	5
	p ₂	8
	p ₃	8
Einspritzgeschwindigkeit[mm/ s]		600

Kavität: Mikro-Zugprobe
 Formmassen: 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% L/ P = 8/ 2
 Bemerkung: Abformversuche wurden im üblichen Parameterfenster der Abformung von Mikro-Zugproben vorgenommen. Da die Abformung aufgrund einer zu geringen Grünfestigkeit der Formmasse zu keinem Zeitpunkt erfolgreich war, wurde kein Parametersatz protokolliert.

Kavität: Mikro-Zugprobe
 Formmassen: 57 Vol.% HC250s + 43 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160	
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	82	
	Auswerferseite	56	
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40	
	Auswerferseite	40	
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]		v ₁	20
		v ₂	10
		v ₃	1
Dosiervolumen [mm ³]		V ₁	1
		V ₂	15
		V ₃	27
Staudruck [mm/ s]		p ₁	5
		p ₂	8
		p ₃	8
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		600	

Kavität: Mikro-Zugprobe
 Formmassen: 58 Vol.% HC250s + 42 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165	
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	85	
	Auswerferseite	45	
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40	
	Auswerferseite	40	
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]		v ₁	15
		v ₂	15
		v ₃	1
Dosiervolumen [mm ³]		V ₁	0
		V ₂	10
		V ₃	27
Staudruck [mm/ s]		p ₁	10
		p ₂	10
		p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200	

Kavität: Mikro-Zugprobe
 Formmassen: 60 Vol.% HC250s + 40 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165	
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	90	
	Auswerferseite	56	
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40	
	Auswerferseite	40	
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	20	
	v ₂	10	
	v ₃	1	
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1	
	V ₂	15	
	V ₃	27	
Staudruck [mm/ s]	p ₁	5	
	p ₂	8	
	p ₃	8	
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		700	

Kavität: Mikro-Zugprobe
 Formmassen: 62 Vol.% HC250s + 38 Vol.% PPS
 63 Vol.% HC250s + 37 Vol.% PPS
 64 Vol.% HC250s + 36 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165	
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	95	
	Auswerferseite	47	
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	35	
	Auswerferseite	35	
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	20	
	v ₂	20	
	v ₃	5	
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	0	
	V ₂	10	
	V ₃	27	
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10	
	p ₂	10	
	p ₃	10	
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200	

Kavität: Mikro-Zugprobe
 Formmassen: 52 Vol.% HC120s + 48 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	90
	Auswerferseite	56
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	40
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	20
	v ₂	10
	v ₃	1
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	15
	V ₃	27
Staudruck [mm/ s]	p ₁	5
	p ₂	8
	p ₃	8
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		700

Kavität: Mikro-Zugprobe
 Formmassen: 55 Vol.% HC120s + 45 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	83
	Auswerferseite	45
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	40
	Auswerferseite	40
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	15
	v ₂	15
	v ₃	1
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	0
	V ₂	10
	V ₃	27
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		225

Kavität: Mikro-Zahnrad
 Formmassen: 55Vol.% HC250s +45 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	60
	Auswerferseite	39
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	35
	Auswerferseite	35
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	15
	v ₂	15
	v ₃	1
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	0
	V ₂	180
	V ₃	240
Staudruck [mm/ s]	p ₁	10
	p ₂	10
	p ₃	10
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		200

Kavität: Getriebegehäuse
 Formmassen: 55 Vol.% WHA +45 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		160
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	15
	v ₂	15
	v ₃	3
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	150
	V ₃	397
Staudruck [mm/ s]	p ₁	12
	p ₂	12
	p ₃	12
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		500

Kavität: Getriebegehäuse

Formmassen: 52 Vol.% W + 1 Gew.% La₂O₃ + 48 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	10
	v ₂	10
	v ₃	5
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	1
	V ₂	200
	V ₃	365
Staudruck [mm/ s]	p ₁	15
	p ₂	15
	p ₃	15
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		300

Kavität: Getriebegehäuse

Formmassen: 55 Vol.% HC250s + 45 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]		165
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	Düsenseite	kalt
	Auswerferseite	kalt
Dosiergeschwindigkeit [mm/s]	v ₁	20
	v ₂	20
	v ₃	5
Dosiervolumen [mm ³]	V ₁	0,1
	V ₂	250
	V ₃	315
Staudruck [mm/ s]	p ₁	12
	p ₂	12
	p ₃	12
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]		250

Kavität: Slot Array 24/ Slot Array 32
 Formmasse: PMMA

Massetemperatur [°C]	230
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	195
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	75
Plastifizierweg [mm]	62
Einspritzdruck [bar]	1300
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	200
Einspritzdauer [s]	3,0
Umschaltdruck [bar]	1300
Umschaltpunkt [mm]	6,0
Nachdruck [bar]	1050
Nachdruckdauer [s]	99

Kavität: Slot Array 24/ Slot Array 32
 Formmasse: 56 Vol.% HC250s + 44 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]	160
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	60
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	60
Plastifizierweg [mm]	30
Einspritzdruck [bar]	65
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	200
Einspritzdauer [s]	1,5
Umschaltdruck [bar]	150
Umschaltpunkt [mm]	8,7
Nachdruck [bar]	52
Nachdruckdauer [s]	2,0

Kavität: Slot Array 24 + Einlegeplatte
 Formmasse: 56 Vol.% WHA +44 Vol.% PPS

Massetemperatur [°C]	158
Werkzeugtemperatur (Einspritzen) [°C]	80
Werkzeugtemperatur (Entformen) [°C]	40
Plastifizierweg [mm]	28
Einspritzdruck [bar]	900
Einspritzgeschwindigkeit [mm/ s]	100
Einspritzdauer [s]	3
Umschaltdruck [bar]	1500
Umschaltpunkt [mm]	5
Nachdruck [bar]	870
Nachdruckdauer [s]	30