Technische Universität Dresden

Fakultät für Maschinenwesen
Studienrichtung Bioverfahrenstechnik

Thema: **2 Komponenten-Spritzguss, Entwicklung von Stahl-Keramik-Verbunden**

von: Andreas Baumann

geb. am: 31.08.1979 in: Schlema

zur

Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieur
(Dipl.-Ing.)

vorgelegte Diplomarbeit

Tag der Einreichung: 15.11.2005

Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Michaelis

Herr Dr. Ing. T. Moritz

Dank

Aufrichtigen Dank an meinen Mentor Herrn Dr. Tassilo Moritz für die umfassende Betreuung, die zahlreichen Anregungen, sowie für die Durchsicht dieser Arbeit. Herzlichen Dank ebenfalls an Projektleiter Herrn Dr. Reinhard Lenk für den allzeit kurzen Dienstweg, sowie die zahlreichen sachdienlichen Hinweise. Ein besonderer Dank gilt Herrn Klaus Jänicke-Rössler und Herrn Dr. Tim Gestrich aus der Abteilung Umweltverfahrenstechnik und Charakterisierung für die freundliche Unterstützung und die kompetente Beratung in Fragen der Thermischen Analyse. Frau Dr. Annegret Potthoff, Frau Monika Rothkegel, Frau Renate Owsian, sowie Frau Sabine Hentschke sei für die Hilfe bei der Pulvercharakterisierung gedankt. Ebenfalls besonderer Dank gebührt Herrn Bernd Weise, sowie Herrn Jürgen Franze, welche immer freie Ofenkapazitäten für die Durchführung von Sinterversuchen zur Verfügung stellten. Herrn Jens Scholz sei für die kundige Einweisung, sowie für die Vermittlung der Tricks und Kniffe im Umgang mit den Spritzgießmaschinen gedankt. Schlussendlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Fraunhofer IKTS bedanken, deren freundliche Unterstützung auf vielfältige Weise zum Werden dieser Arbeit beigetragen hat.

Bibliographische Beschreibung und Referat

2 Komponenten-Spritzguss, Entwicklung von Stahl-Keramik-Verbunden.

Baumann, A. – Dresden: Technische Universität Dresden, Fakultät für Maschinenwesen, Diplomarbeit 73, 2005, 93 S., 45 B., 27 Tab.

Durch das Verarbeiten von zwei unterschiedlichen Sinterwerkstoffen auf einer 2K Spritzgießmaschine sollte ein dauerhafter Materialverbund erzielt werden. Hauptaugenmerk lag hierbei auf der Kombination von Stahl und Zirkonoxid in einem Bauteil. Besonders in der Automobilindustrie, der Medizintechnik und der Sensortechnik sind mögliche Einsatzfelder von Stahl-Keramik-Verbunden zu sehen. Die wichtigste Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieser Technologie besteht im Cofiring beider Werkstoffe und dem Abgleich ihres Schwindungsverhaltens. Da kommerziell keine Spritzgießmassen erhältlich sind, die dahingehend aufeinander abgestimmt sind, erfolgte eine Anpassung kommerzieller Massen durch Optimierung bzw. eine Masseneuentwicklung. Dazu wurden verschiedene keramische und Stahlpulver sowie verschiedene thermoplastische Bindersysteme eingesetzt. Die erzeugten Spritzgießmassen wurden rheometrisch und thermoanalytisch charakterisiert sowie hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit auf der Spritzgießanlage bewertet. An spritzgegossenen Bauteilen aus den reinen Werkstoffen wurde das Schwindungsverhalten im Werkzeug, das Entbinderungsverhalten und das Schwindungsverhalten während der Sinterung untersucht. Beide Werkstoffe wurden in einem Testwerkzeug miteinander kombiniert und die Eigenschaften des Verbundes wurden untersucht.

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Fakultät Maschinenwesen

Aufgabenstellung für die Diplomarbeit Nr.

Im Studiengang	Verarbeitungs- und Verfahrenstechnik
In der Studienrichtung	Bioverfahrenstechnik
Name des Studenten	Andreas Baumann

Thema: 2 Komponenten-Spritzguss, Entwicklung von Stahl-Keramik-Verbunden

Zielsetzung:

Aufgrund der möglichen Eigenschaftskombinationen, wie magnetisch/unmagnetisch, elektrisch leitend/elektrisch isolierend, hohe Steifigkeit/hohe Härte, sind Verbundbauteile von Stahl und Keramik in den Vordergrund des Interesses für Einsatzzwecke in der Medizintechnik, im Maschinen- und Werkzeugbau sowie im Fahrzeugbau gelangt. Neben einer zunehmenden Komplexität der gewünschten Bauteile werden ebenfalls rentable Herstellungsverfahren gefordert. Die Herstellung von metallischen und keramischen Spritzgussteilen, die diesen Anforderungen gerecht werden, ist seit Jahren Stand der Technik. Durch die 2-Komponenten-Spritzgießtechnik, die in der Kunststoffindustrie für den 2-Farben-Spritzguss eingesetzt wird, soll es gelingen, Zirkoniumoxid mit Stahl in einem Bauteil zu kombinieren.

Die wichtigste Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieser Technologie besteht im Cofiring beider Werkstoffe und dem Abgleich ihres Schwindungsverhaltens. Da kommerziell keine Spritzgießmassen erhältlich sind, die dahingehend aufeinander abgestimmt sind, muss eine Anpassung kommerzieller Massen durch Optimierung bzw. eine Masseneuentwicklung durchgeführt werden. Dazu sollen verschiedene keramische und Stahlpulver sowie verschiedene thermoplastische Bindersysteme eingesetzt werden.

Die erzeugten Spritzgießmassen sind rheometrisch und thermoanalytisch zu charakterisieren sowie hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit auf der Spritzgießanlage zu bewerten. An spritzgegossenen Bauteilen aus den reinen Werkstoffen soll das Schwindungsverhalten im Werkzeug, das Entbinderungsverhalten und das Schwindungsverhalten während der Sinterung untersucht werden. Durch Variation von Pulverteilchengröße und Feststoffgehalt sind die Spritzgießmassen der Keramik und des Stahl aufeinander abzustimmen.

Beide Werkstoffe sollen in einem Testwerkzeug miteinander kombiniert und die Eigenschaften des Verbundes untersucht werden. Dabei sollen mechanische Prüfverfahren sowie lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden angewendet werden.

Betreuer: Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Michaelis

Herr Dr. Ing. T. Moritz

ausgehändigt am: 15.07.2005

eingereicht am: 15.11.2005

Studienrichtungsleiter

Prof. Dr. rer. nat. habil. Th. Bley

Inhalt

Abkürzungen 7
Formelzeichen 8
1 Einleitung 9
2 Grundlagen 10
2.1 Die Werkstoffe ZrO_2 und St430, St316L 12
2.2 Feedstocks 13
2.2.1 Der Feedstock als Pulver-Binder-Mischsystem 16
2.2.2 Quantitative Beschreibung des Feedstocks anhand des Pulveranteils 18
2.2.3 Kommerzielle Feedstocks 20
2.3 Binder und Bindersysteme 22
2.4 Der Mehrkomponenten-Spritzguss 23
2.4.1 Anwendungen im Mehrkomponenten-Pulverspritzguss 25
2.4.2 Verfahrenskonzepte im Mehrkomponenten-Pulverspritzguss 26
2.4.3 Der Spritzgießprozess 28
3 Experimentelle Durchführung 31
3.1 Pulvercharakterisierung 31
3.2 Feedstockentwicklung 32
3.2.1 Auswahl der Bindersysteme 33
3.2.2 Rheologische Untersuchungen am Messkneter 34
3.2.3 Viskositätsmessungen am Hochdruckkapillarviskosimeter 34
3.2.4 Thermische Analyse 35
3.2.5 Dilatometeruntersuchungen 36
3.2.6 Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Stahlpulver 36
3.3 Feedstockherstellung 37
3.4 Spritzgießversuche und Probencharakterisierung 39
3.4.1 Bestimmung des Schwindungsverhaltens 41
3.4.2 Bestimmung der Sinterdichte 41
3.5 Entbinderung und Sinterung 41
3.5.1 Entbinderung Licomont-basierter Feedstocks 42
3.5.2 Entbinderung Mirathen-basierter Feedstocks 42
3.5.3 Entbinderung von Catamold®-Feedstocks 43
3.5.4 Sinterung 43
4 Diskussion und Auswertung 44

4.1 Bewertung der Pulvereigenschaften 44
4.2 Dilatometeruntersuchungen am System Catamold TZP-C / TZP-F 315 46
4.3 Dilatometeruntersuchungen am System Catamold TZP-C / 430 und 316LB 48
4.4.1 Modifikation von Catamold®-Feedstocks 51
4.4.2 Entwicklung und Bewertung von Agar-Feedstocksystemen 54
4.4.3 Entwicklung und Charakterisierung von Licomont-basierten-Feedstocksystemen . 56
4.4.5 Entwicklung und Charakterisierung von Mirathen-basierten Feedstocksystemen .. 61
4.5 Untersuchungen zum Entbinderungsverhalten ausgewählter Feedstocks 65
4.5.1 Thermische Analyse von Agar-Feedstocks 67
4.5.2 Thermische Analyse von wässrig vorentbinderten Licomont-Feedstocks 68
4.5.3 Thermische Analyse von Mirathen-Feedstocks 70
4.6 Sinterschwindung und Sinterdichte 72
4.7 Einfluss der Probenvorbehandlung beim Entbindern auf die Sinterfähigkeit des Stahlpulvers 76
4.8 Spritzgegossene 2K-Formkörper 79
5 Zusammenfassung und Ausblick 83
Literaturverzeichnis 86
Verzeichnis der Abbildungen 90
Verzeichnis der Tabellen 93
Verzeichnis der Anlagen 94
Anlagenteil 95
Selbständigkeitserklärung 96
Thesen zur Diplomarbeit 97

Abkürzungen

2K	zwei Komponenten
Ag	Kurzbezeichnung für Agar-Feedstock
AS	Auswerferseite des Formwerkzeugs
CIM	Ceramic Injection Molding
CSZ	cubic stabilized zirconia
DS	Düsenseite des Formwerkzeuges
DTG	Differentialthermogravimetrie
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
HDPE	high density polyethylene
HKV	Hochdruckkapilarviskosimeter
HV	Vickershärte
Li	Kurzbezeichnung für Licomomnt-Feedstock
Mi	Kurzbezeichnung für Mirathen-Feedstock
MIM	Metal Injection Molding
NHMP	Natriumhexametaphosphat
PE	Polyethylen
PIM	Powder Injection Molding
POM	Polyoxymethylen
PSZ	partially stabilized zirconia
TA	Thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
TZP	tetragonal zirconia polycristals

Formelzeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a_O	spezifische Oberfläche BET	m^2/g
d_{10}, d_{50}, d_{90}	charakteristische Partikeldurchmesser	µm
m	Masse	g
pH	pH-Wert	
p_s	(Einspritz-)Druck	bar
s_F	linearer Schwindungsfaktor	
s_L	lineare Sinterschwindung	
s_r	Schwindungsgeschwindigkeit	%/min
s_V	volumetrische Sinterschwindung	
t_k	Kühlzeit	s
v_H	Heizrate	K/min
v_K	Kühlrate	K/min
v_s	Einspritzgeschwindigkeit	cm^3/s
D	Drehmoment	Nm
T_D	Düsentemperatur	°C
T_S	Schmelztemperatur	°C
V	Volumen	cm^3
V_A	Strömungsgeschwindigkeit	ml/min
ε	(offene) Porosität (Volumenanteil)	
η	Viskosität	Pa•s
$\rho_{ä}$	äußere Dichte	g/cm^3
ρ_S	Sinterdichte	g/cm^3
$\rho_{P/th}$	theoretische Dichte (Pulver)	g/cm^3
$\rho_{Schütt/Klopf}$	Schüttdichte / Klopfdichte	g/cm^3
Φ_P	Feedstockfüllgrad (Volumenanteil)	
$\omega_{P/B}$	Masseanteil Pulver/Binder	

1 Einleitung

Der Pulverspritzguss besitzt als endformnahes Grossserienformgebungsverfahren für Keramik- und Metallbauteile ein ausgezeichnetes Marktpotenzial. Aktuelle Marktanalysen [1], [2] schätzen den Gesamtumsatz im Bereich Powder Injection Moulding (PIM) auf 700 Millionen US$ weltweit. Jährliche Wachstumsraten zwischen 20 und 30% werden für die nächsten 5 Jahre prognostiziert. Galt dieses Verfahren noch Mitte der Achtziger Jahre als Sonderverfahren in der Keramikfertigung, so gehört es spätestens seit der Serienproduktion von Siliziumnitrid-Turbinenlaufrädern [3] in den Neunziger Jahren zu den etablierten Formgebungsverfahren für Sinterwerkstoffe. Mit Hilfe des Metallpulverspritzgussverfahrens werden seit Jahren erfolgreich Uhrengehäuse aus Edelstahl, Waffenkomponenten aus Titanlegierungen oder biomedizinische Implantate aus Gold- bzw. Kobald-Chrom-Legierungen gefertigt [4]. Aktuell von Interesse und Gegenstand dieser Arbeit ist der 2K (Zweikomponenten) Pulverspritzguss (2K PIM), ein Spritzgussverfahren, welches ursprünglich aus dem kunststoffverarbeitenden Bereich stammt und dort als Verbund- bzw. Mehrfarbenspritzguss bezeichnet wird [5]. Durch das Verarbeiten von zwei unterschiedlichen Sinterwerkstoffen auf einer 2K Maschine soll ein dauerhafter Materialverbund erzielt werden. Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Kombination von Stahl und Zirkonoxid in einem Bauteil. Besonders in der Automobilindustrie, der Medizintechnik und der Sensortechnik sind mögliche Einsatzfelder von Stahl-Keramik-Verbunden zu sehen. Allein die Kombination von Werkstoffeigenschaften wie elektrisch leitfähig / isolierend, magnetisch / unmagnetisch, duktil / spröde oder chemisch beständig / inert lassen die Größe des möglichen Anwendungsspektrums erahnen. Ein entsprechendes Materialsystem für Anwendungen im 2K PIM ist kommerziell nicht verfügbar, und ist bis jetzt nur wenig untersucht. Aus diesem Grunde erfolgt in der vorliegenden Arbeit eine erste Auswahl von Kombinationswerkstoffen und eine grundlegende Materialentwicklung von entsprechenden Spritzgussmassen (Feedstocks). Für die Arbeit stehen am Fraunhofer IKTS eine 2K Spritzgussmaschine (Arburg 320S 500-60), sowie eine Spritzgussmaschine (Arburg 370C 800-225) zur Verfügung. Für die Materialentwicklung stehen ein Messkneter (Haake Rheocord), ein Sigma-Kneter (Linden 2 l) ein Scherwalzenkompaktor (Bellaform), sowie ein Hochdruckkapillarviskosimeter (Malvern) zur Verfügung.

2 Grundlagen

Werkstoffverbunde sind in der Praxis dann von Interesse, wenn durch die Kombination ihrer physikalischen Eigenschaften neue Anwendungsgebiete erschlossen werden können oder vorteilhafte Alternativlösungen ermöglicht werden. Dabei grenzen die Werkstoffeigenschaften entsprechender Materialsysteme und das geforderte Eigenschaftsprofil des beabsichtigten Werkstoffverbundes das Spektrum der zur Verfügung stehenden Fertigungstechniken, sowie der möglichen Werkstoffpaarungen ein. Von potenziellen Werkstoffkombinationen im Sinne eines stoffschlüssigen Verbundes werden neben mechanischer Festigkeit vor allem Korrosionsbeständigkeit und ein möglichst gleiches thermisches Verhalten gefordert. Nur so kann die Qualität des Werkstoffverbundes und damit die Funktionalität des Bauteils in der Praxis gewährleistet werden. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Werkstoffe ZrO_2 und Edelstahl (St 430, St 316) sind in Tabelle 1 die für eine Werkstoffpaarung relevanten Kenngrößen exemplarisch angegeben. Man erkennt, dass vor allem ZrO_2 und St 430 einen betragsmäßig übereinstimmenden Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen. Damit wird das Risiko der Rissbildung in der Fügezone eines entsprechenden Werkstoffverbundes minimiert. Dennoch kann eine Delamination unter starken Temperaturschwankungen nicht ausgeschlossen werden, da ZrO_2 im Gegensatz zu den Stählen, einwirkende Spannungsspitzen nicht durch plastische Verformung abbauen kann. ZrO_2 besitzt als Hochleistungskeramik eine ausgezeichnete Festigkeit in Verbindung mit nahezu inertem chemischen Verhalten. Genannte Stähle zählen zu den rostfreien und hitzebeständigen Edelstählen (warmfest bis 600°C), und weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf [6]. Die in dieser Arbeit betrachteten Werkstoffe Stahl und Zirkonoxid liegen in Pulverform vor, und müssen einer Sinterbehandlung zum Erreichen ihrer vollständigen Dichte unterzogen werden. Nur auf diese Weise können die den beiden Werkstoffen entsprechenden Festigkeiten erreicht werden. Aus diesem Grunde werden Prozessstrecken aus der Pulvertechnologie benötigt. Die recherchierten Verfahren zur Erstellung stoffschlüssiger Metall-Keramik-Verbunde sollen dabei in drei Kategorien gemäß Bild 1 eingeteilt werden.

Tabelle 1 - Werkstoffkennwerte

	ZrO_2	St 316	St 430
R_m / [MPa]	200 - 650	500 - 700	400 - 630
α / [10^{-6} *K^{-1}]	8,0 – 13,5	16,5 – 20,0	10,0 – 11,5
E / [GPa]	200 - 210	200	210

Bild 1- ausgewählte Verfahren zur Herstellung stoffschlüssiger Werkstoffverbunde

Beschichtungsverfahren ermöglichen das Aufbringen eines metallischen Schichtwerkstoffes auf ein Substrat. Beispiele hierfür sind das Thermische Spritzen [7] oder das Aufdampfen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass der Schichtwerkstoff in den schmelzflüssigen bzw. gasförmigen Zustand überführt werden kann. Die erzielbaren Schichtdicken beim thermischen Spritzen sind im Allgemeinen größer als beim Aufdampfen, sie überschreiten jedoch beide den µm-Bereich nicht. Sie dienen im Wesentlichen dem Korrosionsschutz, der Wärmedämmung, dem Verschleißschutz und dem Isolationsschutz. Es sind also hauptsächlich großflächige Verbunde eines Matrixmaterials mit einer dünnen Schutzschicht, die auf diese Weise erhalten werden können.

Stoffschlüssige Fügeverfahren [8] sind dadurch gekennzeichnet, dass durch Schweißen , Löten , Kleben oder Kitten ein Werkstoffverbund erzielt wird. Die drei letztgenannten sind in der Praxis bereits seit langem etablierte Verfahren zum Verbinden von Metall- und Keramikbauteilen. Beim Kitten tritt an die Stelle des Klebers eine zementartige Masse, die zusätzlich eine versteifende Wirkung in das Bindematerial der Fügezone einbringt. Der Werkstoffverbund beim Löten von Metallen und Keramiken wird ebenfalls durch einen Haftvermittler (Lot) erzielt. Von der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Idee zur Verbundrealisierung zwischen zwei Komponenten weichen die vorgestellten Fügeverfahren insofern ab, da sie nur mit Hilfe einer haftvermittelnden dritten Komponente realisiert werden können. In der Kunststofftechnik ist das Schweißen eine dem Stand der Technik entsprechende Fügemethode. Hier werden die zu fügenden Werkstoffe durch das Anschmelzen ihrer Fügeflächen miteinander verbunden. Eine Anwendung der Kunststoffschweißverfahren in der keramischen Formgebung scheint naheliegend. In [9] wird

das Fügen von metallischen und keramischen Grünkörpern anhand der in der Kunststofftechnik üblichen Fügeverfahren Heizelementschweißen, Heizstrahlschweißen, Vibrationsschweißen und Ultraschallschweißen ausführlich untersucht.
Formgebungsverfahren für stoffschlüssige Werkstoffverbunde vereinen den Aspekt des Fügens und der endformnahen Bauteilgestaltung in einer Prozessstrecke. Dabei liegt die große Herausforderung im Cofiring beider Werkstoffe. Entbinderung und Sinterung müssen so auf die Bedürfnisse der Fügepartner abgestimmt werden, dass der Werkstoffverbund vom Grünkörper bis zum fertigen Sinterteil erhalten bleibt. Außerdem ist es notwendig Differenzen im Schwindungsbetrag auszugleichen, damit die durch die Sinterung eingebrachten Eigenspannungen in der Fügezone minimiert werden können. In Bild 1 sind als bekannte Vertreter der Formgebungsverfahren für Sinterwerkstoffe, das isostatische Pressen, das Heißgießen, sowie das Spritzgießen genannt. Dabei stellt vor allem das Spritzgießen eine Fertigungsvariante mit ausgesprochener Positivcharakteristik dar. In puncto Formkomplexität weisen spritzgegossene Bauteile deutlich bessere Eigenschaftswerte als isostatisch gepresste Formkörper auf. Die erreichbare Sinterdichte wiederum ist beim Spritzgießen höher als beim Heißgießen. In Verbindung mit dem hohen Automatisierungsgrad, sowie der endformnahen Bauteilgestaltung stellt der Spritzguss ein High-end Formgebungsverfahren zur Großserienproduktion von Keramik- und Metallbauteilen dar, und soll im Folgenden unter dem Gesichtspunkt des prozessinternen Fügens von Stahl- und Keramikspritzgussmassen untersucht werden.

2.1 Die Werkstoffe ZrO_2 und St430, St316L

ZrO_2 zählt zu der Gruppe der Oxidkeramiken und wird aufgrund seiner hohen Härte, sowie seiner hohen chemischen, wie auch thermischen Beständigkeit als Hochleistungswerkstoff z.B. im Ofenbau für Wiederstandsheizelemente, oder für Fesstoffelektrolyte und Neutronenreflektoren in Kernreaktoren eingesetzt [10]. ZrO_2 ist von Metallschmelzen praktisch nicht benetzbar und wird daher ebenfalls als Schmelztiegelmaterial bis zu einer Temperatur von 2400°C eingesetzt. Daneben haben gefärbte Zirkonoxidkeramiken ebenfalls Einzug in die Schmuckindustrie gehalten, so z.B. für die Produktion von kratzfesten, dekorativen Uhrengehäusen. Technisches ZrO_2-Pulver wird mit Stabilisatoren wie MgO, CaO, Y_2O_3 oder Yb- bzw. Ti-Oxiden dotiert. Dadurch wird verhindert, dass eine Phasenumwandlung beim Abkühlen des Sinterkörpers in Begleitung mit einer Volumenzunahme (ca. 5 –8%) zum Bersten des Formkörpers führt. Reines ZrO_2 tritt

innerhalb bestimmter Temperaturbereiche (Bild 2) in drei Kristallphasen auf. Diese können je nach Dotierungsgrad stabilisiert werden. Man unterscheidet dabei teilstabilisierte (PSZ), tetragonal phasenstabilisierte (TZP) und kubisch phasenstabilisierte (CSZ) Zirkonoxid-Keramiken. In der vorliegenden Arbeit wird eine TZP-ZrO_2-Keramik verwendet, die durch Sintertemperaturen oberhalb von 1300°C als stabilisierte tetragonale Phase verdichtet wird.

Bild 2 - Phasenumwandlungen bei Zirkoniumdioxid (ZrO2)

St430 und St316L zählen neben St17-4PH zu den am häufigsten verwendeten Edelstählen im Metall-Pulverspritzguss. Deren Einsatz unterliegt regional bedingten Wichtungen, so dass z.B. 80% der in Europa verwendeten Stahlpulver vom Typ 316L, im Gegensatz dazu 90% der in den USA verwendeten Pulver vom Typ 17-4PH sind [6]. St430 ist der wohl bedeutendste Vertreter aus der Gruppe der ferritischen Stähle. Aufgrund seines hohen Chromgehaltes und seiner ferromagnetischen Eigenschaften wird er für magnetische Anwendungen, welche eine hohe Korossionsbeständigkeit erfordern eingesetzt. St316L zählt zu der Gruppe der austenitischen Chrom-Nickel Stähle und weißt ebenfalls eine hohe Korossionbeständigkeit auf. Er wird bevorzugt als Gehäusematerial in der Uhrenindustire verwendet. Im Gegensatz zu St430 ist dieser jedoch nicht magnetisierbar. Beide weisen im Vergleich zum nickelmartensitischen St17-4PH eine um ca. 300HV-Einheiten geringere Härte von je 100HV auf. Daher werden sie bevorzugt für weichmetallische Bauteile verwendet. Die Sintertemperatur für Edelstähle liegt i.d.R. zwischen 1250°C und 1400°C, bei St430 und St316L also sehr nahe am Schmelzpunkt (1510°C bzw. 1400°C). Als Sinteratmosphäre für die genannten Stähle kommen Wasserstoff oder Vakuum in Frage. I.d.R. wird jedoch eine trockene H_2-Atmosphäre verwendet um bei Temperaturen oberhalb 900°C die Cr_2O_3-Passivierungschicht auf den Pulvern zu reduzieren [6]. Nur so können Sinterdichten oberhalb 95% erreicht werden.

2.2 Feedstocks

Als Feedstocks bezeichnet man die im Pulverspritzguss verwendeten keramischen bzw. metallischen Spritzgussmassen. Diese bestehen grundlegend aus zwei Phasen, der kontinuierlichen Binderphase und der darin verteilten, diskontinuierlichen Pulverphase. Dabei

kommt der Binderphase eine besondere Bedeutung als Downstream-Material zur Formkörpergenerierung zu. Die in der Praxis verwendeten organischen Binder bzw. Bindersysteme können (i.d.R.) durch Temperaturerhöhung in einen schmelzflüssigen Zustand überführt werden, und bewirken so das Fließfähigwerden des Pulver-Bindergemisches. Unter dem im Maschinenzyklus wirkenden Spritzdruck wird dann die Spritzgussmasse in die Formkavitäten des Werkzeuges gezwungen. Dabei macht man sich die Reversibilität des Schmelzprozesses zunutze, um durch Absenkung der Temperatur im Formwerkzeug eine Verfestigung des Spritzkörpers zu erzielen. Der Binder verleiht dem gespritzten Formkörper mechanische Festigkeit, und gewährleistet so dessen Formstabilität, wie auch die Handhabbarkeit bei eventuellen mechanischen Nachbearbeitungsmaßnahmen (z.B. Angus entfernen). Prozessfähige Feedstocks müssen vor allem gute Fließeigenschaften aufweisen, um die Formkavitäten des Werkzeuges vollständig ausfüllen zu können. Aus diesem Grund ist es besonders wichtig, eine möglichst homogene Pulververteilung in der Bindermatrix des Feedstocks zu erzielen. Feedstock-Inhomogenitäten in Form von Partikelagglomeraten führen zu Schwindungsdifferenzen und damit zu irreversiblen Materialdefekten im Sinterkörper [11]. In [12] konnte außerdem gezeigt werden, dass eine unzureichende Feedstockhomogenität die Verarbeitbarkeit auf der Spritzgießmaschine, der i.d.R. hochgefüllten Pulverspritzgussmassen, gefährdet. Die bei der Zerstörung vorhandener Pulveragglomerate freiwerdende Friktionswärme kann dabei die resultierende Feedstocktemperatur so stark erhöhen, dass die Zersetzungstemperatur des Bindersystems erreicht wird. Die Qualitätssicherung im Pulverspritzguss beginnt demnach bereits in der Feedstockproduktion. Zum Compoundieren, d.h. dem Mischen von Pulver und Binder, mit dem Ziel eines möglichst hohen Homogenisierungsgrades, stehen dabei verschiedene Mischaggregate (Bild 3 bis 6) zur Verfügung. Zum Vormischen von Pulver und Binder wird in der Praxis häufig ein in Bild 3 dargestellter Sigma-Kneter verwendet. In der beheizbaren Mischkammer kann der Binder aufgeschmolzen und mit dem Pulver bis zur Benetzung dessen Oberfläche vermengt werden. Um eine Homogenisierung des vorgemischten Feedstocks zu erreichen, ist es notwendig höhere Scherkräfte auf diesen einwirken zu lassen. In der Praxis haben sich dabei die in den Bildern 4 bis 6 dargestellten Verfahrensvarianten bewährt. Besonders Schnecken-Extrusionssysteme eignen sich aufgrund ihrer kontinuierlichen Betriebsweise für die industrielle Feedstockproduktion. Ein weiterer Vorzug der Extrusionsverfahren besteht darin, dass der Feedstock am Ende der Prozessstrecke als Granulat erhalten werden kann.

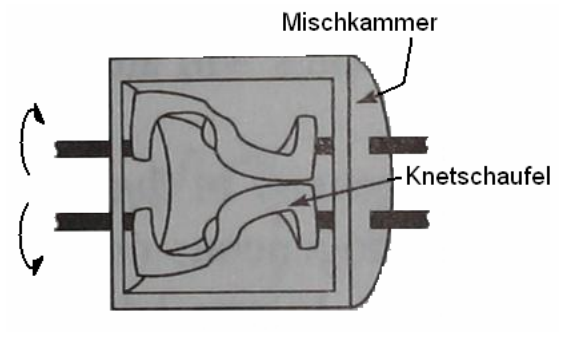

Bild 3 - Sigma-Kneter [13]

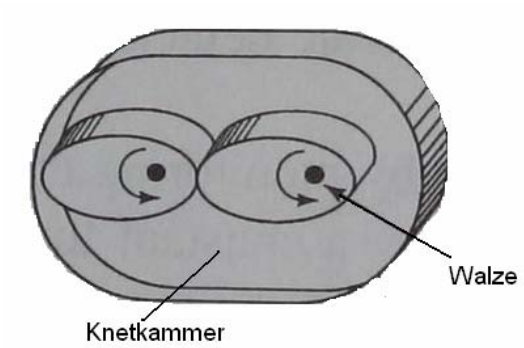

Bild 4- Walzenkneter [13]

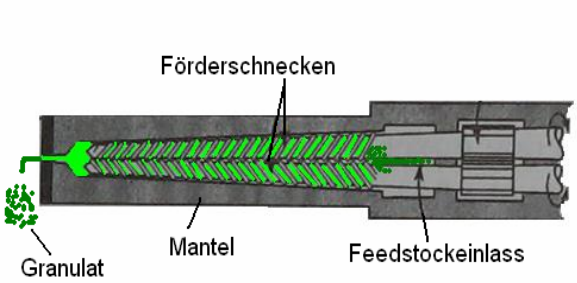

Bild 5- Doppelschneckenextruder (nach [13])

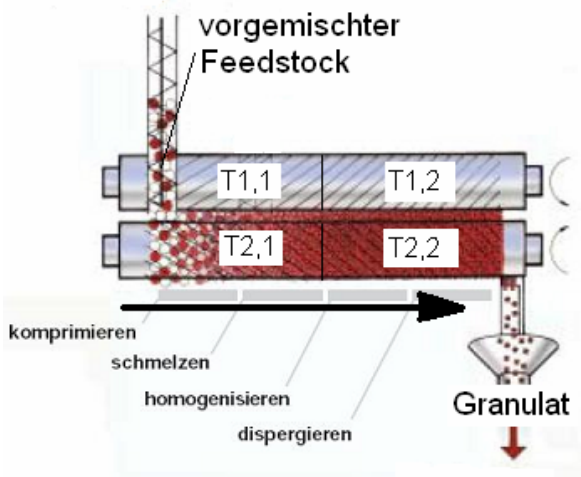

Bild 6 - Scherwalzenkompaktor [14]

Homogenisierte Feedstocks in Form von Granulaten sind dosierbar und transportfähig und stellen somit das Ausgangsmaterial für den Pulverspritzguss dar. Aufgrund der ausgezeichneten Homogenisierungswirkung werden aktuell vermehrt Scherwalzenkompaktoren (Bild 6) zur Feedstock-Compoundierung eingesetzt [12, 15, 16]. Die Scherkräfte denen der Feedstock im Walzenspalt (0,5 bis 5mm) ausgesetzt ist, sind je nach Geschwindigkeitsdifferenz der gegenläufigen Walzen besonders groß. Im Zusammenwirken mit den vier unterschiedlich heizbaren Temperaturzonen kann damit ein kontinuierlicher Prozess zur optimalen Feedstock-Homogenisierung gefahren werden. Der in Form eines Fells auf der vorderen Scherwalze transportierte Feedstock, kann am Ende der Walzenzone T2.2 (Bild 6) durch einen Granulierring gepresst werden, so dass am Ende des Homogenisierprozesses ebenfalls ein Granulat vorliegt.

Die offene Bauweise des Kompaktors birgt jedoch in Verbindung mit der großen Walzenoberfläche, auf der das Feedstockfell exponiert wird die Gefahr, dass beim Überschreiten kritischer Temperaturen (z.B. infolge von Friktionswärme) Binderkomponenten ausdampfen können [15]. Andererseits, bietet die offene Bauweise in der Praxis die Möglichkeit einer leicht zu realisierenden Reinigung der Walzen beim Umstellen der Produktion.

2.2.1 Der Feedstock als Pulver-Binder-Mischsystem

Grundlegend richtet sich das optimale Pulver-Binder-Verhältnis nach der Partikelgrößenverteilung, sowie der spezifischen Teilchenoberfläche des eingesetzten Pulvers. Idealerweise soll keine der beiden Feedstock-Komponenten im Überschuss vorliegen (Bild 7). Ein geringer Binderüberschuss führt i.d.R. zu einer erhöhten Sinterschwindung, überschreitet er jedoch ein kritisches Maß, so führt dies zur Prozessunfähigkeit des Feedstocks. Es existieren dann aufgrund der starken Aufdünnung der diskontinuierlichen Pulverphase nicht mehr genug Kontaktflächen zwischen den einzelnen Partikeln, die den entbinderten Grünkörper in seiner geometrischen Form stabilisieren könnten. Ein Pulverüberschuss liegt dann vor, wenn die kontinuierliche Binderphase den Zwischenraum der Partikelschüttung nicht mehr vollständig ausfüllen kann. Es kommt zur Ausbildung von Hohlräumen, die sich nachteilig auf die Fließfähigkeit des Feedstocks, ersichtlich im Drehmoment-Zeit-Schaubild (Bild 7), auswirken.

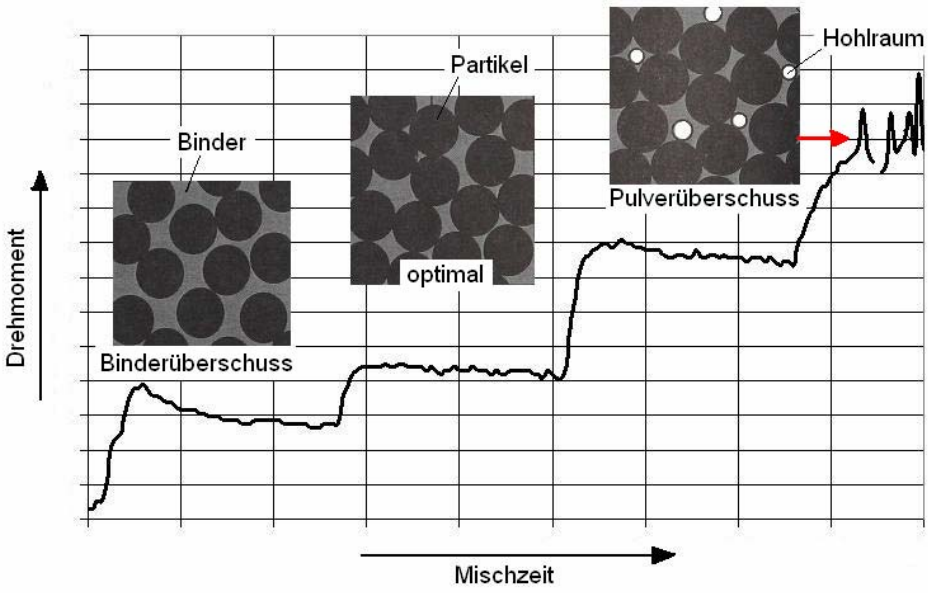

Bild 7- Drehmoment-Zeit-Schaubild verschiedener Feedstockbeladungen (nach [13])

In Bild 8 wird der Zusammenhang zwischen Feedstockfüllgrad und Feedstockdichte dargestellt. Wird ein kritisches Pulver-Binder-Verhältnis überschritten, so entspricht die experimentell ermittelbare Dichte (Pyknometer) nicht mehr dem theoretisch bestimmten Wert. Die kritische Beladung ist dann erreicht, wenn die Bindermenge nicht mehr ausreicht um die Porosität der Pulverschüttung vollständig auszufüllen, es also zu einem Pulverüberschuss kommt.

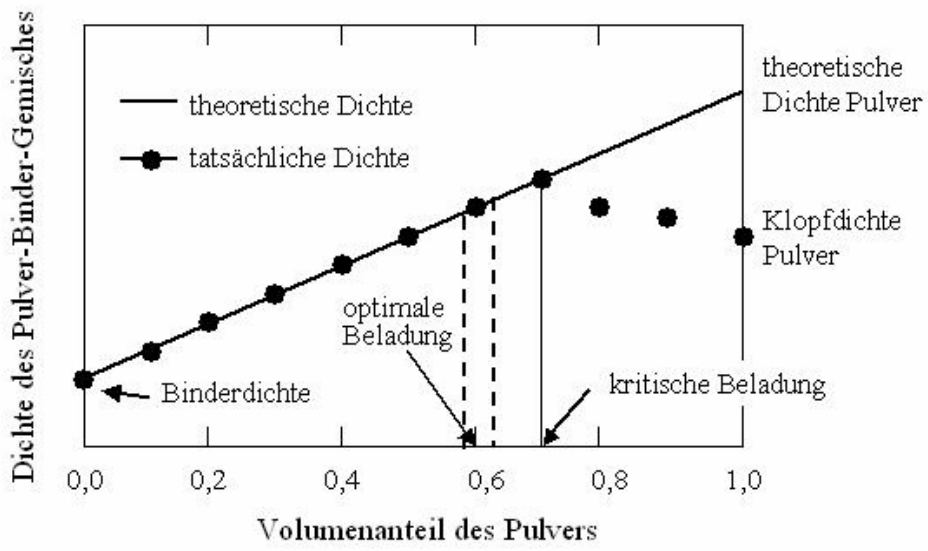

Bild 8- Zusammenhang zwischen Feedstock-Dichte und –Füllgrad für einen Metall-Feedstock (nach [13])

Der Pulveranteil für ein optimales Mischungsverhältnis beider Komponenten hängt neben der bereits erwähnten spez. Partikeloberfläche und Partikelgrößenverteilung auch von der Partikelform ab. Idealisiert man die Menge der Pulverpartikel als monomodale Kugelpackung ergibt sich eine Packungsdichte von 0,64. Für einen idealen Feedstock entsprechender Partikelpackungsdichte läge die optimale Beladung in der unmittelbaren Nähe dieses Wertes. Eine optimale Feedstock-Beladung ist dadurch gekennzeichnet, dass weder Binder noch Pulver im Überschuss vor liegen.

In der Praxis werden möglichst hohe Feedstock-Beladungen angestrebt, da dadurch die Sinterdichte und damit die mechanische Festigkeit des Bauteils maximiert werden kann. Außerdem zeichnet sich im Pulverspritzguss ein Trend zur miniaturisierten Gestaltung von Bauteiloberflächen und Bauteilen [17] ab (→ Mikro PIM), die durch Verwendung immer feinerer Pulver realisiert werden soll. Die feinsten derzeit verwendeten Keramikpulver liegen im Submicron-Partikelgrößenbereich. Die Verwendung noch feinerer Pulver wird durch deren hohen spezifischen Partikeloberfläche stark eingegrenzt. Derzeit ist offenbar kein Bindermaterial verfügbar, welches Pulverpartikel mit nur einem Zehntel der Partikelgröße (also 0,05µm) der aktuell feinsten verwendeten Pulver, ausreichend benetzen könnte [18].

2.2.2 Quantitative Beschreibung des Feedstocks anhand des Pulveranteils

Keramische bzw. metallische Pulver sind die im PIM zum Zwecke der Formgebung, eigentlich zu verarbeitenden Werkstoffe. Pulveranteil und Pulvereigenschaften beeinflussen dabei wesentlich die Qualität des Feedstocks und damit des späteren Sinterkörpers. Ein hochwertiger Feedstock zeichnet sich durch gutes Fließverhalten, sowie durch einen hohen Homogenisierungsgrad aus. Nur so kann ein reproduzierbares und isotropes Schwindungsverhalten im Sinterprozess gewährleistet werden. Zur quantitativen Beschreibung von Feedstocks sollen im Folgenden, die für Mischsysteme, bestehend aus kontinuierlicher und diskontinuierlicher Phase, üblichen Gleichungen angewendet werden.
Zunächst kann die Dichte eines Feedstocks wie folgt angegeben werden:

Gleichung 1 - Feedstockdichte

$$\rho_m = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{m_i}{\rho_i}}$$

m_i	Masse der Komponente i	[g]
ρ_i	Dichte der Komponente i	[g/cm^3]
ρ_m	Feedstockdichte	[g/cm^3]

Dabei ergibt sich der Volumenanteil des Pulvers im Feedstock zu:

Gleichung 2 - Feedstockfüllgrad

$$\phi_P = \frac{m_P}{\sum_{i=1}^{n} m_i} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_P}$$

m_i	Masse der Komponente i	[g]
m_P	Pulvermasse	[g]
ρ_m	Feedstockdichte	[g/cm^3]
ρ_P	theoret. Pulverdichte	[g/cm^3]
ϕ_P	Feedstockfüllgrad (Volumenanteil),	

wobei der Masseanteil des Pulvers im Feedstock wie folgt geschrieben werden kann:

Gleichung 3 - Pulvermasseanteil

$$\omega_P = \frac{m_P}{\sum_{i=1}^{n} m_i}$$

m_i	Masse der Komponente i	[g]
m_P	Pulvermasse	[g]
ω_P	Feedstockfüllgrad (Masseanteil)	

Die lineare Sinterschwindung eines Feedstocks kann wie folgt beschrieben werden:

Gleichung 4 - lineare Sinterschwindung [19]

$$s_L = \frac{\Delta L}{L_0} = 1 - \sqrt[3]{\frac{\rho_g}{\rho_S}}$$

ΔL	lineare Schwindungsdifferenz	[cm]
L_0	Referenzlänge	[cm]
s_L	lineare Sinterschwindung	
ρ_g	Gründichte	[g/cm^3]
ρ_S	Sinterdichte	[g/cm^3]

Unter der Annahme:

Gleichung 5

$$\rho_g = \omega_P \cdot \rho_m$$

ρ_g	Gründichte	[g/cm^3]
ρ_m	Feedstockdichte	[g/cm^3]
ω_P	Feedstockfüllgrad (Masseanteil),	

kann gezeigt werden:

Gleichung 6

$$\phi_P = \frac{\rho_g}{\rho_P}$$

ρ_g	Gründichte	[g/cm^3]
ρ_P	theoret. Pulverdichte	[g/cm^3]
ϕ_P	Feedstockfüllgrad (Volumenanteil)	

Damit kann Gleichung 4 geschrieben werden als:

Gleichung 7

$$s_L = \frac{\Delta L}{L_0} = 1 - \sqrt[3]{\frac{\rho_P \cdot \phi_P}{\rho_S}}$$

ΔL	lineare Schwindungsdifferenz	[cm]
L_0	Referenzlänge	[cm]
s_L	lineare Sinterschwindung	
ρ_g	Gründichte	[g/cm^3]
ρ_S	Sinterdichte	[g/cm^3]
ϕ_P	Feedstockfüllgrad (Volumenanteil),	

außerdem gilt:

Gleichung 8

$$\phi_P = 1 - s_V$$

und

s_L	lineare Sinterschwindung
s_V	volumetrische Sinterschwindung
ϕ_P	Feedstockfüllgrad (Volumenanteil)

Gleichung 9

$$s_V = 1 - (1 - s_L)^3$$

Aus praktischen Gründen ist es sinnvoll das Schwindungsverhalten des jeweiligen Feedstocks während der Sinterung in Form eines Schwindungsfaktors s_F anzugeben. Von diesem können sämtliche die Sinterschwindung betreffende Größen (s_L, s_V, ϕ_P) abgeleitet werden. Außerdem stellt s_F einen zu berücksichtigenden Aufmassfaktor für die Konstruktion des Formwerkzeuges dar. Er wird i.d.R. von den Feedstock-Herstellern auf vier Nachkommastellen genau angegeben. Entsprechender Faktor kann wie folgt abgeleitet werden.

Definitionsgemäß gilt:

Gleichung 10

$$s_L = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_0 - L_1}{L_0}$$

ΔL	lineare Schwindungsdifferenz	[cm]
L_0	Referenzlänge	[cm]
L_1	Sinterlänge	[cm]
s_L	lineare Sinterschwindung,	

wobei:

Gleichung 11

$$s_L \cdot L_0 + L_1 = L_0 \quad \text{mit} \quad s_F = \frac{L_0}{L_1}$$

s_L	lineare Sinterschwindung
s_F	Schwindungsfaktor
s_V	volumetrische Sinterschwindung

Geschrieben werden kann als:

Gleichung 12

$$s_L = \frac{s_F - 1}{s_F}$$

Gleichung 13

$$s_V = 1 - \left(\frac{1}{s_F}\right)^3$$

2.2.3 Kommerzielle Feedstocks

In einer US-amerikanischen Studie werden weltweit 20 Hersteller von kommerziellen PIM Feedstocks benannt [2]. Auf dem europäischen Markt konnten im Rahmen dieser Arbeit die in Bild 9 dargestellten Feedstock- und Bindersysteme für den Keramikspritzguss (CIM) bzw. Metallspritzguss (MIM), ausgemacht werden. Feedstocksysteme für den 2K-Pulverspritzguss werden von diesen Herstellern nicht vermarktet, und es konnten auch keine Hinweise erhalten werden, dass ein solches Materialsystem bereits auf dem Markt existiert. Für die genauere Bezeichnung der angegebenen Feedstocks, wie auch der kommerziellen Bindersysteme sei auf den Anhang verwiesen. Bild 9 zeigt, dass von den kommerziell angebotenen Feedstocks

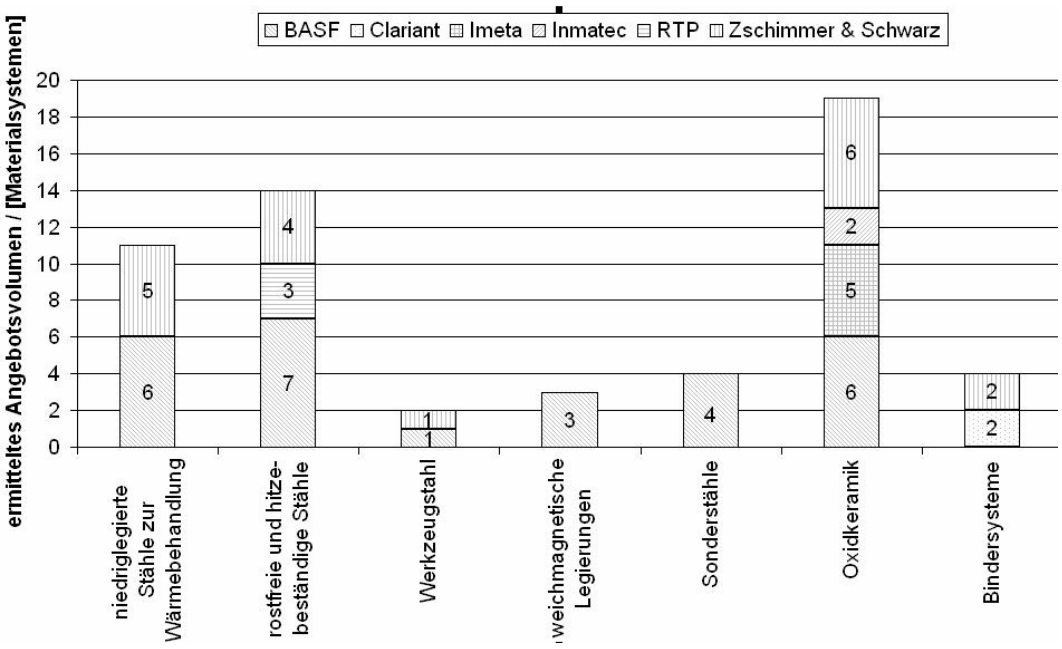

Bild 9-kommerzielle Feedstock- und Bindersysteme

etwa ein Drittel (19von 53) auf den Keramikspritzguss (CIM) und zwei Drittel (34 von 53) auf den Metallspritzguss (MIM) entfallen. Im CIM sind es vor allem Oxidkeramiken wie Al_2O_3 bzw. ZrO_2 die in Form von „ready to mould"-Feedstocks angeboten werden. Einige Hersteller bieten darüber hinaus auch die Entwicklung kundenspezifischer Feedstocks auf Basis anderer Pulver an. Für den MIM gibt es eine breitere Auswahl an vor allem Konstruktionswerkstoffen, die je nach Einsatzzweck ausgewählt werden können. Viele Pulverproduzenten betrachten das Compoundieren ihrer Pulver vor dem Hintergrund einer potenziellen Wertsteigerung derselben und bieten ebenfalls Feedstocks häufig auf Basis kommerzieller Bindersysteme, wie die von Clariant (Licomont® EK 583 bzw. EK583G) oder Zschimmer & Schwarz (Siliplast® HE bzw. HF) an. Wie aus Bild 9 ersichtlich, wird das umfassendste Feedstocksortiment vom Marktführer auf dem Gebiet PIM-Feedstocks, von der BASF AG, unter dem Namen Catamold® angeboten. Grundlegend kann also festgestellt werden, dass das Spektrum der kommerziellen PIM-Feedstocks überschaubar ist und von der BASF AG dominiert wird. Als jeweils herstellerspezifisch sind die den einzelnen Produktpaletten zu Grunde liegenden Bindersysteme anzusehen, die sich in der Art der Entbinderung unterscheiden (katalytische Entbinderung → Catamold®, wässrige Extraktionsentbinderung → Licomont EK583® bzw. Siliplast® HE, etc.). Jedoch sind die Feedstocks nicht für den zwei-Komponenten-Pulverspritzguss ausgelegt.

2.3 Binder und Bindersysteme

Wie oben (Kapitel 2.2.1) bereits erläutert besitzt die Binderphase des Feedstocks für diesen, eine nur zeitlich begrenzte Funktion. Die für eine Formgebung notwendige Eigenschaft der Fließfähigkeit, sowie die Stabilisierung der Formgeometrie sind die beiden Hauptaufgaben die das Bindersystem zu erfüllen hat. Daneben muss natürlich ein möglichst hoher Dispersitätsgrad der Pulverphase in der Binderphase gewährleistet werden. In der Praxis bestehen daher die Bindersysteme i.d.R. aus mindestens zwei Komponenten, die die Prozessfähigkeit des Feedstocks gewährleisten sollen. Dabei lässt sich (Bild 10) eine Unterscheidung zwischen oberflächenaktiver Binderkomponente, welche die Gleitfähigkeit der Pulverpartikel und einer (immobilen) Bindermatrixkomponente, welche den Zusammenhalt der Pulverpartikel untereinander gewährleisten soll, treffen. Hat der Binder seine Funktion im Formgebungsprozess erfüllt, wird er auf möglichst schonende Weise für die Pulverpartikelpackung entfernt. Hier haben sich auf Grundlage der verwendeten Bindersysteme verschiedene Entbinderungsmethoden etabliert. Zunächst unterscheidet man jedoch grundsätzlich zwischen thermoplastischen, duroplastischen und wässrigen Bindersystemen, welchen ihre organische Herkunft gemein ist. Duroplastische Bindersysteme wie z.B. Epoxidharz können nur einmal aufgeschmolzen werden. Eine Wiederverwendung im Sinne einer Feedstock-Rezyklisierung ist damit ausgeschlossen. Wässrige Bindersysteme bestehen zum überwiegenden Teil aus Wasser, in welchem Biopolymere, wie Agar, Stärke oder Cellulose als kolloidale Lösung eine gelartige Konsistenz bewirken. Das in der Praxis am häufigsten anzutreffende thermoplastische Bindersystem existiert in vielen Variationen. Zu der Gruppe der thermoplastischen Binder zählen alle möglichen Modifikationen der höherschmelzenden Petrolraffinate (Paraffin, Polyethylen, Polypropylen, Polystyren, Polyacetal, usw.) aber auch native Fette, Öle und Fettsäureester (z.B. Bienenwachs) werden in der Praxis durchaus verwendet. Die Entfernung der organischen Binder aus den Formkörpern kann grundsätzlich durch eine Wärmebehandlung geschehen. Bei wasserbasierten Bindersystemen (z.B. Agar) reicht i.d.R. eine Trocknung aus, um den überwiegenden „Binderanteil“ zu entfernen. Organische Restbinderkomponenten können nachher unter oxidischer Atmosphäre ausgebrannt werden. Die Entfernung des

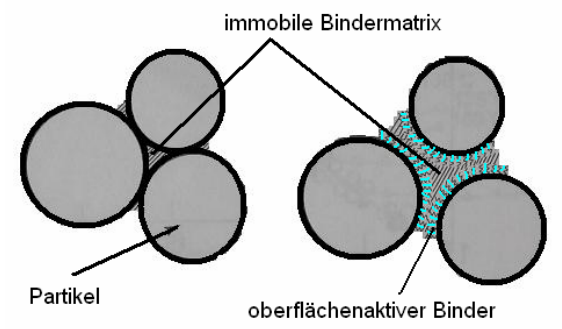

Bild 10- Binder-Pulver-Compound im Feedstock (nach [13])

Feedstockbinders durch vollständige thermische Entbinderung (Ausbrennen) wird nach Möglichkeit vermieden, da die Binderbestandteile nur äußerst langsam, beginnend von der Bauteiloberfläche, ausgasen können. Aufgrund der praktisch nicht vorhandenen Porosität ist der sich im Bauteilinneren aufbauende Dampfdruck immer kritisch für den Erhalt der homogenen Partikelpackung des Bauteils, und stellt damit den Flaschenhals innerhalb des Produktionszyklus dar. Aus diesem Grund hat man Bindersysteme entwickelt die über einen zweistufigen Entbinderungsprozess entfernt werden können. In der ersten Stufe werden wesentliche Binderanteile (i.d.R. mindestens 50%) durch Flüssigkeits- oder Gasextraktion entfernt. Die dabei entstehende Porosität verhindert in der darauffolgenden thermischen Nachentbinderung, dass sich ein schädlicher Staudruck infolge des Ausgasens des Restbinders im Bauteilinneren aufbauen kann.

2.4 Der Mehrkomponenten-Spritzguss

Spritzgießverfahren bei denen mindestens zwei Komponenten mit dem Ziel einer Verbundbildung verarbeitet werden, werden unter dem Begriff Mehrkomponentenspritzguss zusammengefasst. In der Kunststofftechnik sind die unter diesen Oberbegriff fallenden Spritzgießverfahren bereits seit Mitte der 70`er Jahre etabliert [5]. Wurden anfangs lediglich zwei Kunststoffe, die sich in Farbe oder Typ unterscheiden können, miteinander kombiniert (z.B. zur Herstellung abriebfester Tasten für Tastaturen [30]), so können heute bis zu fünf Kunststoffkomponenten (KfZ-Beleuchtungen [20]) miteinander verbunden werden.
Eine praxisrelevante Verfahrensübersicht zum Mehrkomponenten-Spritzgießen wird in [20] gegeben (Bild 11). Danach lassen sich die Mehrkomponenten-Spritzgießverfahren in sequentielle und additive Verfahren einteilen. Vertreter der sequentiellen Verfahren sind das Co-Injection Moulding und das Intervallspritzgießen, wobei ersteres bereits Bedeutung im Pulverspritzguss erlangt hat [21,22,23]. Beim sogenannten Co-Injection Moulding werden die Materialsysteme mit geringfügig zeitlicher Versetzung in die Form eingespritzt. Dieses Verfahren ist auch als Sandwich Injection Moulding bekannt, da das vollständige Umschließen eines Kernmaterials durch ein andersartiges Hüllmaterial charakteristisch für diese Art Werkstoffverbund ist. In der Literatur wird ebenfalls ein Beispiel für ein dreikomponentiges Sandwich-Verfahren gegeben [24]. In der Kunststofftechnik steht damit ein Verfahren zur Verfügung, welches im wesentlichen erlaubt, biegebeanspruchte Bauteile mit Hilfe eines Kernmaterials (z.B. Glasfaser) zu verstärken, dickwandige Bauteile durch Einbringen eines geschäumten Kerns für Leichtbauanwendungen zu dimensionieren oder

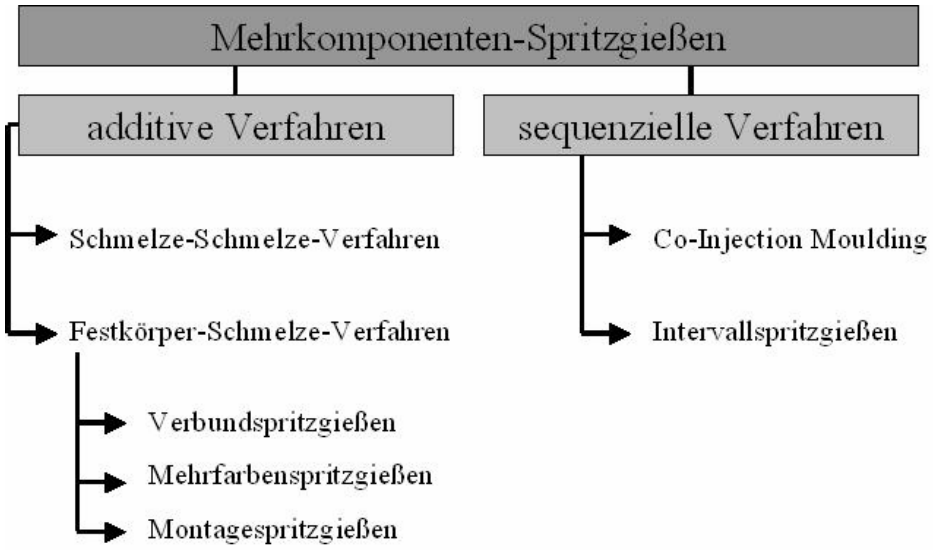

Bild 11 - Verfahrensübersicht nach [20]

recycelte, meist farblich nicht ansprechende, Kunststoffe als Kernmaterial, in vor allem voluminösen Bauteilen, der Wiederverwertung zuzuführen [20]. Beim Intervallspritzen werden verschiedene Kunststoffe unmittelbar nacheinander in das Formwerkzeug eingespritzt. In den dabei entstehenden Fügezonen kommt es zur Materialvermischung, welche auch makroskopisch vor allem als farbliche Inhomogenitäten in Erscheinung treten. In der Kunststofftechnik werden auf diese Weise z.B. Skistiefel oder Schwimmbrillen [20] hergestellt. Die Gruppe der additiven Verfahren lässt sich gemäß Bild 11 nochmals in zwei Unterverfahren einteilen. Bei den sogenannten Schmelze-Schmelze-Verfahren werden die zu kombinierenden (bspw. zwei) Materialsysteme über zwei Angüsse gleichzeitig in das Formwerkzeug gespritzt, wodurch beim Aufeinandertreffen dieser, eine ineinandergreifende, nicht genau definierte Fügezone entsteht. In der zweiten Gruppe, der Festkörper-Schmelze-Verfahren, sind das Verbundspritzgießen, der Mehrfarbenspritzguss und das Montagespritzgießen zu nennen. Bei diesen drei Verfahren wird im Gegensatz zum Schmelze-Schmelze-Verfahren die zweite Materialkomponente erst in das Werkzeug eingespritzt, wenn die erste Materialkomponente weitestgehend erstarrt ist. Auf diese Weise lässt sich eine geometrisch definierte Fügezone zwischen den Materialien realiseren. Das Montagespritzen von Kunststoffen ist als gesondertes Verfahren zu betrachten, da hier die aneinander gespritzten Teile gegenseitig beweglich bleiben. Auf diese Weise werden zum Beispiel ineinander bewegliche Lüftungsklappen für die Regelung des beheizten Luftstromes im Pkw hergestellt. Verbund- und Mehrfarbenspritzgießen unterscheiden sich lediglich darin, dass bei ersterem unterschiedliche Materialtypen im Gegensatz zu unterschiedlich gefärbten Materialien gleichen Typs miteinander verbunden werden.

2.4.1 Anwendungen im Mehrkomponenten-Pulverspritzguss

Anhand der dieser Arbeit zugrundeliegenden Literaturrecherche kann belegt werden, dass das Co-Injection Moulding [22, 23], der Verbundspritzguss [21], sowie das Mehrfarbenspritzgießen [25] bereits Anwendungen im Pulverspritzguss von Keramiken und Metallen gefunden haben. Genau genommen handelt es sich dabei um eine Kombination aus Pulverspritzguss (CIM, MIM) und der jeweiligen Mehrkomponenten-Spritzgussvariante des Kunststoffspritzgusses. Aus technologischer Sicht wird damit Neuland betreten, und es steht zu erwarten, dass die Bedeutung relevanter Mehrkomponenten-Spritzgussverfahren für den Pulverspritzguss in Zukunft stark zunehmen wird.

Dabei dürfte die produktseitige Charakteristik der zur Verfügung stehenden Fertigungsstrecken ausschlaggebend für potenzielle Bauteilanwendungen sein.

Das Co-Injection Moulding eignet sich aufgrund seines fertigungstechnisch realisierbaren Kern-Hülle-Werkstoffverbundes zur gezielten Oberflächenmodifizierung entsprechender Keramik- oder Metallbauteile. Nach [22] wären denkbare Anwendungen z. B. im Bereich selbstschmierender Kugellager, elektrisch leitfähiger Oberflächen oder einer preiswerten Magnetproduktion zu sehen. Eine bis jetzt realisierte Bauteilanwendung im Bereich Co-Injection Moulding sind Metallzahnräder bestehend aus einem Carbonyleisenkern und einem Edelstahlzahnkranz (St 316) [22]. In [23] wird außerdem eine keramische Verbundrealisierung, nach gleichem Verfahren, bestehend aus einem Al_2O_3-Kern und einer ZrO_2-Al_2O_3-Hüllschicht vorgestellt. Tribologisch stark beanspruchte Metall- oder Keramikbauteile können also durch das Co-Injection Moulding mit einer verschleißfesten Hüllschicht und einem Kern aus preiswerterem, leichter nachzubearbeitenden oder das Gesamtbauteilgewicht dimensionierenden Material hergestellt werden.

Bei der Realisierung des 2K-Verbundspritzgießens im PIM besteht die große Herausforderung darin, zwei verschiedene Werkstoffe durch geometrisch definierte Fügeflächen zu verbinden. Dabei müssen beide Komponenten in Schwindungsbetrag und Sinterdynamik übereinstimmen. Nur so kann einer Delamination in der Fügezone während der Sinterung entgegengewirkt werden. Weiterhin können nur solche Werkstoffe miteinander kombiniert werden, die hinsichtlich ihres thermischen Ausdehnungsverhaltens ähnlich sind. Denn auch nach der Sinterung kann es infolge von Wärmedehnung zu Spannungen in der Fügezone kommen, die zum Zerbrechen des Werkstoffverbundes führen.

Eine dem 2K-Pulver-Verbundspritzgießen nahe kommende Anwendung wird in [25] beschrieben. Nahe kommend deshalb, weil die zwei Komponenten Mischsysteme mit einem

jeweils identischen Grundmaterial (Al_2O_3), und folglich nicht verschieden im Sinne der Materialbestandteile sind. Durch die Kombination von elektrisch unterschiedlich leitfähigen Materialmischungen, bestehend aus Al_2O_3 und TiN (40 bzw. 27vol% TiN) konnte erfolgreich ein sinterstabiler Materialverbund, in Form einer Hochleistungsheiznadel, erzielt werden.

2.4.2 Verfahrenskonzepte im Mehrkomponenten-Pulverspritzguss

Im Folgenden sollen nun die für die Realisierung der genannten Mehrkomponenten-Spritzgussverbunde im PIM zur Verfügung stehenden Verfahrenskonzepte erläutert werden. Dabei stimmen die konstruktiven Ausführungen von Maschine, Spritzeinheit und Formwerkzeug im Kunststoffspritzguss i.d.R. mit denen im Pulverspritzguss überein. Wegen des Verarbeitens von abrasivem Metall- bzw. Keramikpulver im PIM werden hier die verwendeten Spritzeinheiten (Düse, Schnecke, Zylinder), sowie die Formwerkzeuge mit einer gehärteten, verschleißfesten Edelstahloberfläche versehen [26]. Für das Co-Injection Moulding sind die in den Bildern 12 und 13 dargestellten Varianten üblich. Dabei unterscheidet man nach der Art des Einspritzens der Komponenten grundsätzlich zwei Verfahrenslösungen. Bei der in Bild 12 dargestellten Variante I werden die zu kombinierenden Spritzgussmassen durch zwei Spritzeinheiten und zwei Angüsse in das Formwerkzeug gespritzt. Die Dosierung der einzelnen Materialflüsse wird dabei durch einen Drehschieber geregelt. Bei Variante II (Bild 13) erfolgt das Einspritzen der zu kombinierenden Spritzgussmassen über eine sogenannte Zweikanaldüse.

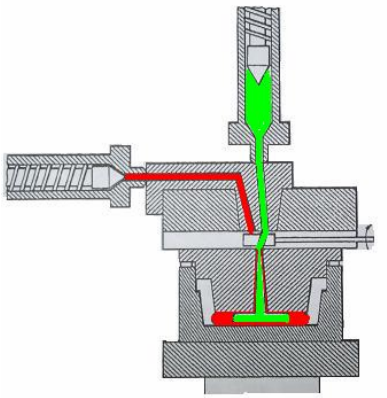

Bild 12 – Co-Injection Moulding Variante I [24]

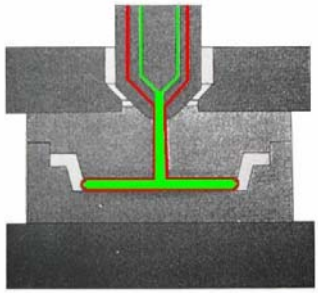

Bild 13 - Co-Injection Moulding Variante II [24]

Die vorher in getrennten Schneckenaggregaten aufgeschmolzenen Materialsysteme werden über zwei (teilweise auch drei [24]) ineinander mündende Düsenkavitäten in den Angusskanal des Formwerkzeuges eingespritzt. Dabei erfolgt die Dosierung der einzelnen Materialkomponenten durch das Öffnen bzw. Schließen der ineinander axial beweglichen

Düsenkomponenten. Variante II bietet gegenüber Variante I den Vorzug, aufgrund der geringeren Kontaktfläche zwischen Spritzeinheit und Werkzeuganguss, speziell für sehr kleine Formwerkzeuge, bei denen wenig Platz für einen zweiten Angusskanal zur Verfügung steht, geeignet zu sein. Ob nun Variante II mit der komplex gestalteten Zweikanaldüse und nur einem notwendigen Anguss im Werkzeug oder Variante I mit der im Werkzeug integrierten Schiebertechnik und den getrennt beheizbaren Spritzeinheiten für den praktischen Einsatz besser geeignet ist, bleibt der Fertigungszielstellung des Anwenders überlassen. Um nochmals den sequenziellen Charakter des Co-Injection Mouldings zu unterstreichen, kann der Einspritzvorgang nach [22] in 3 Phasen unterteilt werden. In Phase 1 erfolgt das Einspritzen des späteren Hüllmaterials, in Phase 2 wird das Kernmaterial nachgespritzt, welches sich im noch aufgeschmolzenen Hüllmaterial einlagert. Um die Bauteiloberfläche an der Sollbruchstelle zwischen Angus und Formteil zu versiegeln wird in Phase 3 nochmals Hüllmaterial nachgespritzt. Für den Verbundspritzguss werden in der Fachliteratur [5] die in den Bildern 14 und 15 dargestellten Verfahrenskonzepte genannt. Bei dem Drehtischkonzept (Bild 14) erfolgt ein Zwischenöffnen des Werkzeuges um das bereits erstarrte Bauteilinkrement zur nächsten Angusposition für die zweite Spritzgussmasse zu bewegen. Die Drehbewegung wird dabei durch eine Rotationsbewegung der auswerferseitigen Aufspannplatte (mitsamt auswerferseitiger Werkzeughälfte) um die eigene Achse realisiert. Wenn das Formwerkzeug besonders groß ist und damit nur ungünstig in der Maschine bewegt werden kann, wird der Drehmechanismus ins Werkzeug integriert. Diese Lösungsvariante wird dann als Indexplattenverfahren bezeichnet [27].

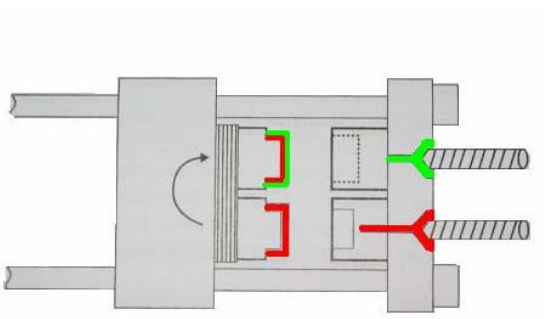

Bild 14 - Drehtischkonzept für den Mehrkomponentenspritzguss [5]

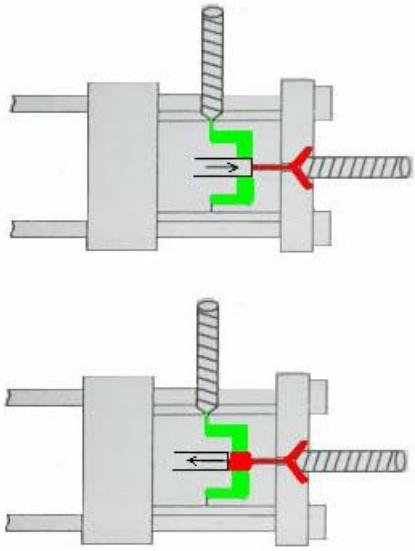

Bild 15 - Kernzugwerkzeug für den Verbundspritzguss [5]

Eine für den 2K Spritzguss weit verbreitete Werkzeugvariante ist das in Bild 15 dargestellte Kernzugwerkzeug. Ein hydraulisch beweglicher Kern füllt während des ersten Einspritzvorganges das für die zweite Spritzgussmasse zur Verfügung stehende Volumen aus. Nachdem die eingespritzte erste Komponente verfestigt ist, wird durch Ziehen des Kerns das von der zweiten Komponente zu füllende Volumen freigegeben und von dieser ausgefüllt. Bergen die durch den Kern zu verschließenden Kavitäten Hinterschneidungen, wird ein Schieber anstelle des Kerns als Fließbarriere eingesetzt. Ein Schieber funktioniert in gleicher Weise wie ein Kern, jedoch wird die zu verschließende Kavität nicht vollständig ausgefüllt.

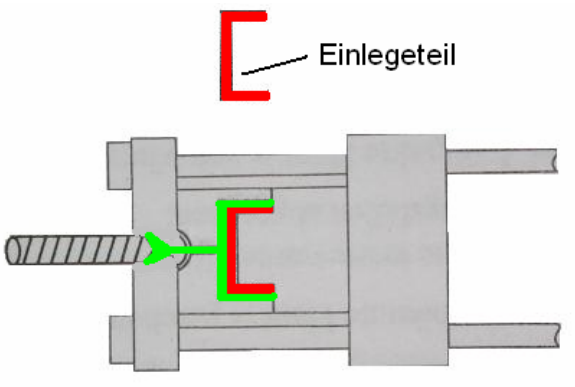

Bild 16 - Verbundspritzen durch Einlegen [5]

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass das Spritzgießen eines Werkstoffverbundes auch durch das in Bild 16 dargestellte Einlegeverfahren geschehen kann. Von großem Vorteil ist dabei, dass ein herkömmliches Einkomponentenwerkzeug auf einer einfachen Spritzgießmaschine benutzt werden kann. Dieses Verfahren eignet sich für den Mehrfarben- bzw. Verbundspritzguss, und kann ebenfalls zu den Festkörper-Schmelze-Verfahren gezählt werden.

2.4.3 Der Spritzgießprozess

Die Möglichkeiten der Prozessgestaltung beim Spritzgießen im Allgemeinen und beim 2K-Pulverspritzguss im Speziellen ergeben sich in erster Linie aus der Bauart der Maschine. Wie in Kapitel 2.4.2 gezeigt wurde, bedingt die Art des zu fertigenden Verbundbauteils (Kern-Hülle-Aspekt oder Schichtverbund) bereits die Werkzeug und damit auch die Maschinenauswahl. In Bild 17 ist der schematische Aufbau einer 2K-Spritzgussmaschine, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, dargestellt (Arburg 320S 500-60). Als wesentliche Maschinenelemente sind die beiden Spritzeinheiten, welche über zwei separate Angüsse das Formwerkzeug füllen, zu erkennen. Die Maschineneinstellung, sowie die Ablaufprogrammierung erfolgt dabei objektorientiert über die Eingabetastatur der Bediensteuerung. Die Maschine verfügt außerdem über Schnittstellensysteme zur externen Steuerung und Datenablage. Alle Fahrbewegungen der Maschine (Auswerfer, Werkzeug,

Spritzeinheiten, Schnecke axial), sowie das Aufbringen von Drücken (Schließkraft, Spritzdruck, Nachdruck) werden mittels Hydraulikpumpen realisiert. In den Spritzeinheiten sind die Schnecken mit je einem Elektromotor ausgerüstet, der das notwendige Drehmoment für die Materialdosierung aufbringt. Die Spritzeinheiten verfügen über eine elektrische 4-Zonenheizung. Die Werkzeugheizung wird über zwei externe Thermostaten bis zu einer Maximaltemperatur von 150°C realisiert. Die Kühlung des Hydrauliksystems der Maschine ist an einen externen Kühlkreislauf gekoppelt. Die Spritzeinheit ist in seiner Gesamtheit ein komplexes Maschineninkrement mit multifunktionaler Bedeutung für die prozessgerechte Verarbeitung der Spritzgussmasse im Maschinenzyklus. Die Bilder 18 und 19 geben noch einmal wichtige Details wieder. In der Spritzeinheit erfolgt das Fördern, das Aufschmelzen, sowie das Komprimieren des Feedstockgranulates. Durch das Aufbringen eines in axialer Richtung wirkenden Hydraulikdruckes wird das dosierte Volumen der Spritzgussmasse durch die Düse ins Werkzeug gespritzt. Dabei erfährt der aufgeschmolzenen Feedstock eine zusätzliche Homogenisierung. Damit beim Einspritzvorgang und beim

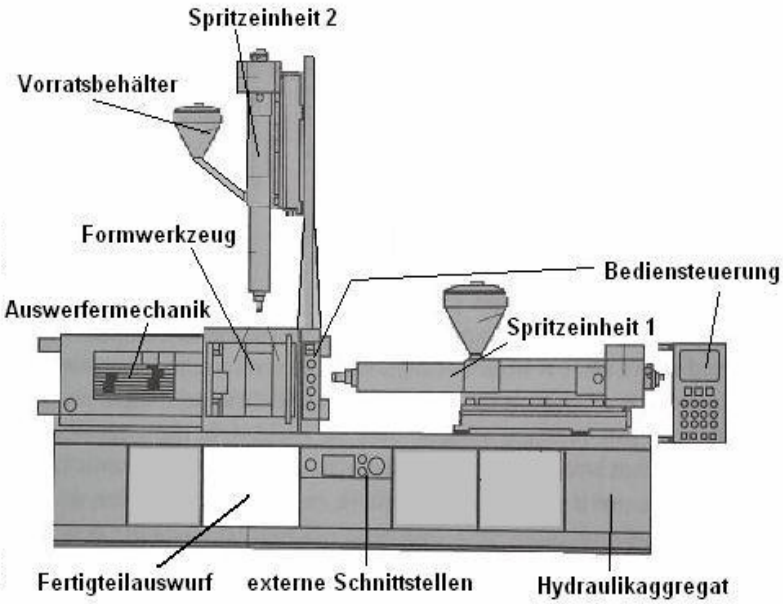

Bild 17 - 2K Spritzgussmaschine, schematisch (nach [28])

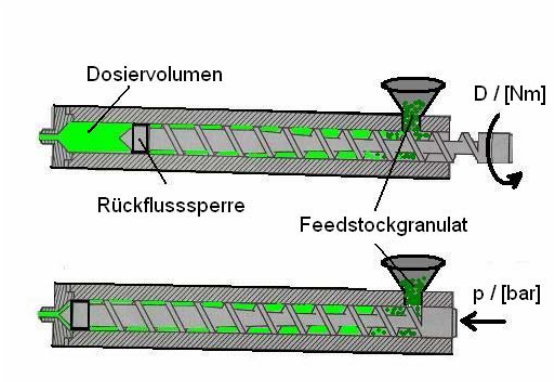

Bild 18 - Spritzeinheit (nach [28])

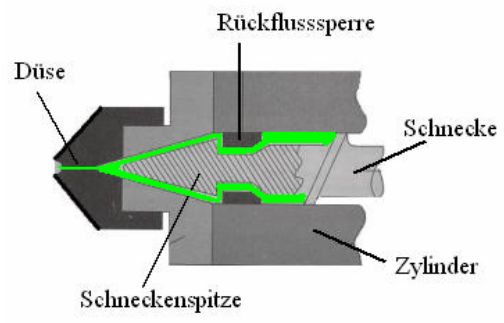

Bild 19 - Zylinderkopf (nach [28])

Nachdrücken die Materialschmelze nicht in die Förderkavität der Schnecke zurückfließt, ist die Schneckenspitze mit einer Rückflusssperre versehen (Bild 19). Diese erfüllt die Funktion

eines Ventils, es öffnet sich beim Dosieren der Spritzgussmasse und schließt sich beim Einspritzen. Der eigentliche Spritzgießprozess kann als Gesamtheit einzelner Funktionselemente aufgefasst werden (Bild 20). Dabei kann durch das geeignete Zusammenschalten verschiedener Elemente der Gesamtprozess den Fertigungsanforderungen entsprechend modifiziert werden.

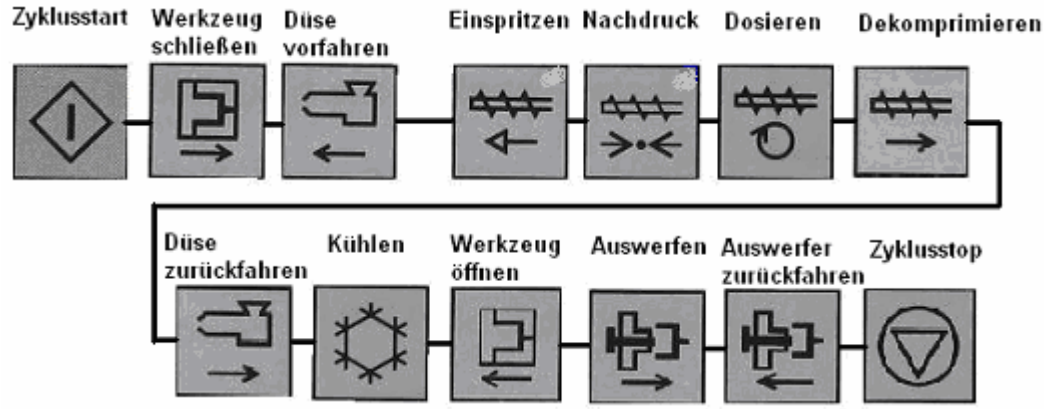

Bild 20 - Grundablauf Spritzguss (nach [29])

Der Grundablauf für das Spritzgießen, kann wie in Bild 20 dargestellt, formuliert werden. Demnach werden in einem Maschinenzyklus der Reihe nach folgende Funktionen realisiert: Werkzeug schließen, Spritzeinheit positionieren, Einspritzen, Nachdrücken, neues Material dosieren, Dekomprimieren, Spritzeinheit zurückfahren, Kühlzeit abwarten, Werkzeug öffnen und Formteil auswerfen.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Pulvercharakterisierung

Für die Feedstockentwicklung wurden die in Tabelle 3 angegebenen Pulver zunächst hinsichtlich ihrer Partikelgröße, ihrer spez. Oberfläche, sowie ihres Partikelpackungsverhaltens charakterisiert. FESEM-Bilder wurden zur Charakterisierung der Partikelform aufgenommen. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte durch Beugungsmessung mit Hilfe eines Mastersizer 2000 der Firma Malvern. Zur Berechnung der Werte wurde die Fraunhofer-Methode angewendet. Die Dispergierung der ZrO_2-Partikel erfolgte durch externen Ultraschall (10min) in entionisiertem Wasser (pH 10,5). Die Stahlpulver wurden vor der Partikelgrößenmessung in 0,1%iger NHMP-Lösung durch externen Ultraschall (1min) dispergiert. Die Bestimmung der spezif. Partikeloberfläche erfolgte nach BET als 5-Punktmessung durch Stickstoffadsorption an einem ASAP 2010. Vor der Messung wurden die Pulver bei 300°C ausgeheizt. Zur Charakterisierung des Packungsverhaltens der Pulver wurden die Schüttdichte und die Klopfdichte durch Handversuche (5-fach-Messung) in einem 40ml Zylinder (∅20mm) bestimmt.

Tabelle 2 - Pulvercharakterisierung laut Hersteller

Material	**ZrO_2**	**St 430**		**St 316**	
chemische Zusammensetzung / [Ma.-%]	5,22 **Y_2O_3**	0,026 **C** 0,021		0,016 **C** 0,030	
	0,256 **Al_2O_3**	0,03 **N** o.A		10,7 **Ni** 11,2	
	0,006 **SiO_3**	0,38 **O** o.A.		2,5 **Mo** 2,5	
	<0,002 **Fe_2O_3**	0,0055 **S** 0,007		0,005 **S** 0,007	
	0,018 **Na_2O**	16,4 **Cr** 16,9		16,7 **Cr** 17,8	
		0,6 **Si** o.A		0,42 **Si** 0,51	
		0,078 **Mn** 0,72		1,1 **Mn** 1,3	
		<0,01 **P** 0,028		<0,01 **P** 0,025	
Werkstoffnummer	-	1.4016		1.4435	
Bezeichnung	TZ-3Y-E	X6Cr17		X2CrNiMo 18.14.3	
Verfahren	-	wasserverdüst	gasverdüst	gasverdüst	gasverdüst
Hersteller	Tosoh	H.C. Starck	Osprey	H.C. Starck	Osprey
d_{50} / [µm]	0,57	17,2	8,7	9,3	2,0
a_O / [m^2/g]	15,2	-	-	-	-
T_S / [°C]	2680	1510		1400	
ρ / [g/cm^3]	6,05	7,60		7,98	

3.2 Feedstockentwicklung

Die kommerziell erhältlichen Feedstocksysteme sind für den herkömmlichen Pulverspritzguss ausgelegt, und können nicht ohne weiteres für den 2K Pulverspritzguss eingesetzt werden. Da jedoch die Prozessfähigkeit der angebotenen Spritzgussmassen gewährleistet ist, sollen sie als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines 2K-Feedstocksystems genutzt werden.

Verschiedene kommerzielle Feedstocks (Tabelle 3) des selben Pulvermaterials variieren bezüglich ihres Schwindungsbetrages (s_L) nur wenig. Diese Tatsache ist offenbar dem Packungsverhalten, das aufgrund der derzeit technologischen Möglichkeiten in der Pulverproduktion für entsprechende Pulver erzielbar ist, geschuldet. So ist davon auszugehen, dass der optimale Feedstockfüllgrad bei den Zirkonoxid- und den Stahlpulvern bei etwa 47 Vol.-% bzw. 55 Vol.% liegt. Für eine Schwindungsanpassung zu kombinierender Stahl-

Tabelle 3 – Sinterschwindung kommerzieller Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks

Material	Feedstock	Hersteller	s_F	s_L	s_V	Φ_P / [Vol.-%]
ZrO_2	Catamold TZP-C	BASF	**1,2885**	0,2239	0,5325	46,75
	Elutec Z-3Y-S	Zschimmer&Schwarz	1,2755	**0,2160**	0,5181	48,19
	Inmafeed K1012	Inmatec	1,28	**0,22**	0,52	47
Edelstahl	Catamold 430	BASF	**1,2160**	0,1776	0,4438	55,62
	Catamold 316LB	BASF	**1,2210**	0,1809	0,4506	54,94
	RTP MIM 316L	RTP Company	1,20	**0,17**	0,42	57

*** jeweils vom Hersteller angegeben**

und Zirkonoxid-Feedstocks müssen deren Feststoffbeladungen, geht man zunächst von einer vollständigen Sinterverdichtung aus, den gleichen Betrag aufweisen. Zur Anpassung ausgewählter kommerzieller Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks ist es daher sinnvoll den ZrO_2-Feedstock durch Pulverzugabe aufzukonzentrieren bzw. den Stahl-Feedstock durch Binderzugabe zu verdünnen. Sollte einer der beiden Feedstockpartner mit einer Feststoffbeladung in der Größenordnung seines korrespondierenden Feedstocks verarbeitbar und sinterfähig sein, so ist es vorteilhaft nur einen der beiden Feedstocks zu modifizieren und die Zusammensetzung des anderen kommerziellen Feedstocks beizubehalten. Für die Entwicklung eigener 2K-Feedstocks kann aus Tabelle 3 abgeleitet werden, dass eine Anpassung des Feedstockfüllgrades aller Wahrscheinlichkeit nach in dem Bereich zwischen 47 Vol.-% und 55 Vol.-% stattfinden wird, da dort die Reserven in der Beeinflussung des Schwindungsverhaltens beider Werkstoffsysteme am ehesten zu suchen sind.

3.2.1 Auswahl der Bindersysteme

Durch die Wahl verschiedener Bindersysteme soll eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile derselben im Hinblick auf die Prozessfähigkeit entsprechender Feedstocks gegeben werden. Grundlegend wurden die Bestandteile der einzelnen Bindersysteme nach der Art des Entbinderungsverhaltens ausgewählt. Somit ergeben sich vier Feedstockbasissysteme (Tabelle 4). Das System zur thermischen Entbinderung (im Folgenden mit Mi bezeichnet) besitzt als Hauptbinderkomponente Polyethylen (Mirathen, HDPE). In Verbindung mit Paraffin, welches einen sehr viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, soll ein Bindersystem mit zweistufigem Entbinderungsverhalten etabliert werden. Licomont® EK583 ist ein kommerzielles Bindersystem auf Polyolefinbasis zur wässrigen Entbinderung und wurde als Hauptbinderkomponente zur Erstellung eines wässrig vorentbinderbaren Feedstocksystems genutzt. Um die Festigkeit der Licomontfeedstocks zu erhöhen wurde HDPE (Mirathen) als zweite Binderkomponente zugegeben. Bei den Mirathen- und den Licomontfeedstocks wurde Stearinsäure als Gleitvermittler eingesetzt. Die zur katalytischen Entbinderung vorgesehenen Catamold®-Feedstocks besitzen als Hauptbinderkomponente Polyoxymethylen (POM), welches hier zur Verdünnung entsprechender kommerzieller Feedstocks verwendet wurde. Ein Bindersystem, welches aufgrund seines hohen Wasseranteils zur Entbinderung lediglich getrocknet werden muss, wurde durch die Verwendung des Biopolymers Agar untersucht. Glycerin wurde hier zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften zugegeben.

Tabelle 4 - Kennzeichnung der Bindersysteme

Haupt-Binderkom-poneten	**Paraffin**	**Mirathen (HDPE)**	**Stearinsäure**	**Licomont EK 583**	**Polyoxy-methylen (POM)**	**Agar (technisch)**	**Glycerin**	**Wasser dest.**
Bezeichnung	**Mirathen**			**Licomont**	**Catamold**	**Agar**		
Entbinderung	**thermisch**				**katalytisch**	**Trocknung**		
		Extraktion						
T_S / [°C]	60	160	74	110	170	Dispersion		
ρ / [g/cm³]	0,77	0,92	0,85	1,10	1,40	o.A.	1,26	1,00
Hersteller/ Lieferant	H&R Wax Company	BSL Olefinverbund GmbH	Merck	Clariant	Barlog Plastics GmbH	C.E.Roeper GmbH	Merck	-

3.2.2 Rheologische Untersuchungen am Messkneter

Zur Untersuchung des rheologischen Verhaltens der Feedstocks wurde ein Messkneter (Haake Rheocord, Bild 21) mit integriertem Drehmomentsensor genutzt. Anhand der aufgezeichneten Drehmomentkurve wurden erste Einschätzungen bezüglich Mischungsgüte, Binderstabilität (in Abhängigkeit der Temperatur) und Fließfähigkeit der Feedstocks gewonnen. Durch die Wahl der Umdrehungsgeschwindigkeit der Knetwalzen (50 min^{-1}), sowie durch eine entsprechenden Temperatureinstellung werden für den Feedstock ähnliche Bedingungen wie im Spritzaggregat der Spritzgießmaschine geschaffen. Daher eignet sich der Messkneter besonders zur qualitativen Charakterisierung der Prozessfähigkeit entsprechender Feedstocks. Seine Eigenschaften als Mischaggregat für kleine Volumenmengen (50 cm^3) wurde zur Entwicklung eigener Feedstocks aus den Basispulvermaterialien genutzt.

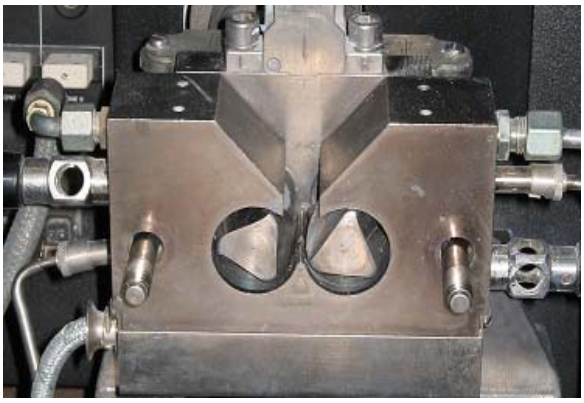

Bild 21 - Messkneter

Tabelle 5 - Kennung Messkneter

Typ	Rheomix 90
Kammervolumen / [cm^3]	50
Drehzahl / [1/min]	50
Temperaturbereich / [°C]	RT - 450
max. Drehmoment / [Nm]	160
Kühlung	Druckluft

3.2.3 Viskositätsmessungen am Hochdruckkapillarviskosimeter

Mit Hilfe eines Hochdruckkapilarviskosimeters (Bohlin RH10) wurde die Scherviskosität der Feedstocks in Abhängigkeit eines für den Pulverspritzguss charakterisitischen Scherratenbereiches ($10^{-1}*s^{-1} < s_r < 10^6*s^{-1}$) bestimmt. Dabei wurde der Einfluss der Temperatur auf das Viskositätsverhalten der Feedstocks untersucht.

Um die Scherviskosität in Abhängikeit von der Düsenlänge zu bestimmen, wurde diese nach dem Baggley-Verfahren (optionaler Software-Algorithmus) korrigiert. Dazu wurden die Messungen in der sogenannten Doppelrohranordnung (Bild 22) durchgeführt. Der angeschmolzene Feedstock wird dabei durch eine Nulldüse und eine Kapillardüse, mit jeweils einem Einlaufwinkel von 180°, gepresst . Die Nulldüse besitzt theoretisch keine Düsenlänge

und bringt damit lediglich einen Fließwiderstand in Form ihrer Einlauffläche auf den zu vermessenden Feedstock ein. Die Kapillardüse dagegen weist einen zusätzlichen Fließwiderstand durch ihre Düsenlänge auf. Durch das genannte Korrekturverfahren wurde der Fließwiderstand der Einlauffläche (gemessen an der Nulldüse) eliminiert. Die berechnete Scherviskosität wird in Abhängigkeit von der korrigierten Scherrate angegeben.

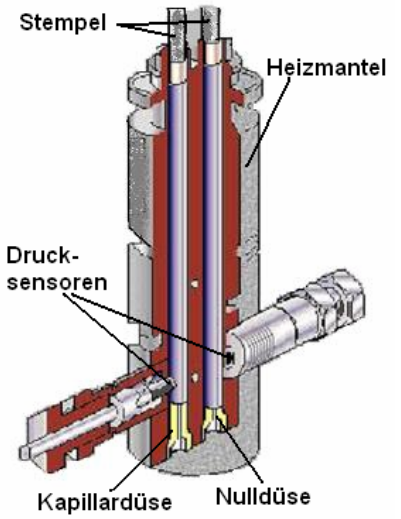

Bild 22 - Hochdruckkapillarviskosimeter

Tabelle 6 - Kennung HKV

Typ	RH10
Messvolumen / [cm^3]	Ca. 50 cm^3
Temperaturbereich Messung / [°C]	60 bis 190°C
Scherratenbereich / [1/s]	10^{-1} bis 10^6
Drucksensor Nulldüse / [bar]	690
Drucksensor Kapillardüse / [bar]	2070
∅ Messkammer / [mm]	10
∅ Nulldüse / [mm]	1
∅ Kapillardüse / [mm]	1
Länge Kapillardüse / [mm]	10
Einlaufwinkel Düsen / [°]	180

3.2.4 Thermische Analyse

Die Feedstockentwicklung schließt Untersuchungen zum Entbinderungsverhalten der Materialsysteme ein. Für ausgewählte Feedstocksysteme (Tabelle 7) wurde das thermische Verhalten unter Luftatmosphäre mit Hilfe eines Simultan-Thermo-Analysengerätes (STA 429) der Firma Netzsch Gerätebau GmbH untersucht. Anhand der aufgenommenen TG- (Thermogravimetrie) und DTG (Differentialthermogravimetrie) -Kurven wurde ein Temperatur-Zeit-Regime für die thermische Entbinderung erstellt. Alle Messungen wurden unter den Versuchsbedingungen in Tabelle 8 durchgeführt.

Tabelle 7 - Feedstockkennung für die thermische Analyse

Material	**Stahl**	**ZrO_2**	**Stahl**	**ZrO_2**	**Stahl**	**ZrO_2**	**Stahl**	**ZrO_2**
Binderbasis	**Agar***		**Mirathen**		**Licomont**		**Licomont****	
ω_P / [%]	86,65	77,15	90,16	86,96	82,08	89,35	89,5	92,1
ω_B / [%]	(3,35)	(15,20)	9,84	13,04	17,92	10,65	10,5	7,9

* getrocknet ** vorentbindert

Tabelle 8 - Versuchsbedingungen für die thermische Analyse

T_{max} / [°C]	**v_H / [K/min]**	**Atmosphäre**	**V_A / [l/min]**	**m / [mg]**
400	0,1	synthetische Luft	5	ca. 600

3.2.5 Dilatometeruntersuchungen

Um das Schwindungsverhalten von Stahl und Zirkonoxid während der Sinterung zu untersuchen, wurden von den kommerziellen Feedstocks (Tabelle 9) Dilatometerkurven erstellt. Die Proben wurden zuvor nach dem vom Hersteller empfohlenen Verfahren (siehe Kapitel 3.5.3) entbindert. Die Messungen wurden an einem Simultan-Thermo-Analyse-Gerät (STA 429) der Firma Netzsch Gerätebau GmbH durchgeführt. Die Messregimes (Tabelle 10) sind nach den Sinterempfehlungen des Feedstockherstellers gewählt.

Tabelle 9 - Feedstocks zur Dilatometeruntersuchung

Feedstock	Probe	Werkstoff	s_F	s_L / [%]
Catamold TZP-C	Ca_00/_a	ZrO_2	1,2885	22,39
Catamold TZP-F 315*	Ca_01	ZrO_2	1,285	22,18
Catamold 430	Ca_02	St 430	1,2160	17,76
Catamold 316LB	Ca_03	St 316	1,2210	18,10

* ZrO_2 schwarz

Tabelle 10 - Dilatometerregimes

Probe	T_{max} / [°C]	v_H / [K/min]	v_K / [K/min]	Atmosphäre	V_A / [ml/min]	L_0 / [mm]
Ca_00_a	1500	3	5	Luft synthet.	83,3	6,938
Ca_01	1500	3	5	Luft synthet.	83,3	6,980
Ca_00	1350	3	5	H_2	83,3	6,922
Ca_02	1350	3	5	H_2	83,3	5,082
Ca_03	1350	3	5	H_2	83,3	5,068

3.2.6 Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Stahlpulver

Um den Einfluss der Entbinderungstemperatur beim Ausheizen unter Luftatmosphäre, sowie den Einfluss des wässrigen Mediums beim Entbindern von Licomont-Stahl-Feedstocks im Hinblick auf die Sinterfähigkeit entsprechender Stahlpulver, zu überprüfen, wurden Röntgenbeugungsspektren mit Hilfe eines XRD 7 angefertigt. Die Generierung der Röntgenstrahlung (Cu K α) erfolgte bei einer Röhrenspannung von 40kV. Außerdem wurde der pH-Wert-Verlauf von wässrigen St430-Suspensionen (mit und ohne Licomont) aufgenommen.

3.3 Feedstockherstellung

Um Spritzgießversuche durchführen zu können, wurden die in den Tabellen 11 bis 15 angegebenen Mengen an Feedstocks hergestellt. Mit Ausnahme des modifizierten Catamold-Feedstocks (Tabelle 11) und den anderen in den Tabellen 12 bis 15 nicht grau hinterlegten Feedstocks, wurde dabei wie folgt verfahren. Die eingewogenen Materialkomponenten jedes Feedstocks wurden zunächst im 2Liter Kneter (Firma Linden, Bild 24) unter den in Tabelle 16 angegebenen Temperaturen und Zeiten vorgemischt. Die keramischen bzw. metallischen Pulver wurden, bevor sie zum bereits aufgeschmolzenen Binder in den Kneter zugegeben werden konnten, im Trockenschrank auf die jeweilige Knetertemperatur aufgewärmt (ca. 2h). Nachdem eine gewisse Benetzung der eingesetzten Pulver durch die aufgeschmolzenen Binder sichtbar wurde, wurden die vorgemischten Feedstocks auf einem Scherwalzenkompaktor der Firma Bellaform weiterverarbeitet. Dabei wurden die in Tabelle 16 wiedergegebenen Temperaturen und Walzengeschwindigkeiten so gewählt, dass sich jeweils ein stabiles Feedstockfell (Bild 25) auf der vorderen Walze bildete. Sofern die Feedstocks nicht bereits durch den Scherwalzenkompaktor granuliert (Granulierring) werden konnten, wurden diese nachträglich mit Hilfe einer Laborschneidmühle auf Granulatgröße (d < 3mm) zerkleinert (Bild 23). Um die Prozessfähigkeit und das Schwindungsverhalten, von hinsichtlich ihres Pulveranteils verschiedener Stahlfeedstocks, zu studieren, wurden die in den Tabellen 12 bis 15 weiß hinterlegten Feedstocks durch Aufkonzentrierung der Stahlpulverkomponente aus dem den jeweiligen Bindersystem entsprechenden niedriger konzentrierten „Vorgänger-Feedstock“ hergestellt. Mit Hilfe des Messkneters wurden die aufzukonzentrierten Feedstocks gemischt, compoundiert, sowie hinsichtlich ihres rheologischen Verhaltens charakterisiert. Anschließend wurden diese im HKV hinsichtlich ihrer Viskosität vermessen. Das dabei anfallende Düsenextrudat ist in hohem Maße homogenisiert und wurde als Feedstockgranulat auf der Spritzgießmaschine weiterverarbeitet. Dieses Vorgehen zur Feedstockherstellung bietet nicht nur den Vorteil materialfreundlich und weniger zeitintensiv zu sein, sondern ermöglicht es auch, potentielle Prozessfenster in der Feedstockentwicklung durch Einsatz kleinster Materialmengen unter Wahrung der Qualitätsansprüche, schnellstmöglich zu durchmustern. In der Praxis hat sich gezeigt, dass drei Messkneterfüllungen (a 50 cm^3) ausreichen, um auf der Arburg 320S 500-60 zwischen 20 und 30 Formkörper (Stäbe 7x7x35mm) zu spritzen. Zur Herstellung des modifizierten Catamold-Feedstocks (Tabelle 11) wurde ebenfalls der Messkneter verwendet. Eine

Verarbeitung auf der Scherwalze war nicht möglich, da diese nicht mit den zum Anschmelzen von POM nötigen Temperaturen betrieben werden kann.

Tabelle 11 - Modifizierung des Catamold-Feedstocks

Feedstockbezeichnung	Catamold-430^{M} (47 Vol.-%)		
Material	POM (Barlog Plastics GmbH)		
	m / [g]	ω / [m%]	ϕ / [vol%]
Catamold®-430	**720**	94,82	-
POM	**39,3**	5,18	-
(St 430)	*633*	*87,92*	***46,78***
Verarbeitungstemperatur	180°C		

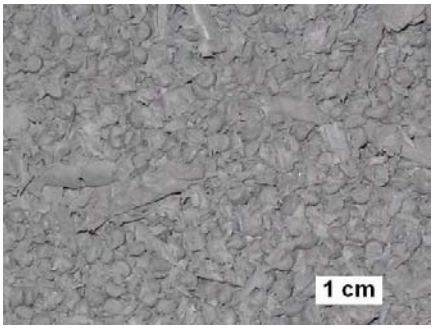

Bild 23 - Feedstockgranulat

Tabelle 12 - Zusammensetzung der Feedstocks zur Werkstoffpaarungauf Mirathenbasis

Feedstockbezeichnung	Mirathen-TZ3YE (55 Vol.-%)			**Mirathen-430** (55 Vol.-%)		
Material	ZrO2 (TZ-3Y-E ; Tosoh)			St430 (Sandvik-Osprey)		
	m / [g]	ω / [m%]	ϕ / [vol%]	m / [g]	ω / [m%]	ϕ / [vol%]
Pulver	1000	89,93	**55,13**	600	91,32	**55,06**
Mirathen	44	3,96	15,95	46	7,03	35,00
Paraffin	48	4,32	21,07	11	1,65	9,93
Stearinsäure	20	1,80	7,85	-	-	-

Tabelle 13 - Zusammensetzung von Stahl-Feedstocks auf Mirathenbasis

Feedstockbezeichnung	Mirathen-430 (40 Vol.-%)			**Mirathen-430** (50 Vol.-%)		
Material	St430 (Sandvik-Osprey)			St430 (Sandvik-Osprey)		
	m / [g]	ω / [m%]	ϕ / [vol%]	m / [g]	ω / [m%]	ϕ / [vol%]
Pulver	2500	85,12	**39,97**	1200	89,69	**50,30**
Mirathen	354	12,05	46,76	112	8,35	38,71
Paraffin	83	2,83	13,27	26	1,96	10,99
Stearinsäure	-	-	-	-	-	-

Tabelle 14 - Zusammensetzung der Feedstocks zur Werkstoffpaarung auf Licomontbasis

Feedstockbezeichnung	Licomont-TZ3YE (55 Vol.-%)			**Licomont-430** (55 Vol.-%)		
Material	ZrO2 (TZ-3Y-E ; Tosoh)			St430 (Sandvik-Osprey)		
	m / [g]	ω / [m%]	ϕ / [vol%]	m / [g]	ω / [m%]	ϕ / [vol%]
Pulver	1070	87,42	**54,94**	400	89,62	**55,34**
Licomont EK-583	133	10,87	37,56	44,5	9,95	42,45
Mirathen	6	0,49	2,03	1,9	0,43	2,21
Stearinsäure	15	1,23	5,48	-	-	-

Tabelle 15 - Zusammensetzung von Stahl-Feedstocks auf Licomontbasis

Feedstockbezeichnung	**Licomont-430** (45 Vol.-%)			**Licomont-430** (50 Vol.-%)		
Material	St430 (Sandvik-Osprey)			St430 (Sandvik-Osprey)		
	m / [g]	ω / [m%]	ϕ / [vol%]	m / [g]	ω / [m%]	ϕ / [vol%]
Pulver	960	85,11	**45,07**	600	87,25	**49,56**
Licomont EK-583	161	14,27	52,22	84	12,22	47,94
Mirathen	7	0,62	2,71	3,7	0,53	2,49
Stearinsäure	-	-	-	-	-	-

Bild 24 - 2Liter Kneter Firma Linden

Bild 25 - Scherwalzenkompaktor

Tabelle 13 - Misch- und Compoundier-Parameter

	Feedstock	**Li_zr**	**Li_st**	**Mi_zr**	**Mi_st**
Kneter	**Knetertemperatur / [°C]**	160	160	200	200
	Mischzeit / [h]	5	4	4	3
Scherwalzenkompaktor	**U_1 / [min^{-1}]**	5	5	10	5
hinten	**U_2 / [min^{-1}]**	16	20	30	20
T1.1 T1.2	**$T_{1.1}$ / [°C]**	130	80	125	120
	$T_{1.2}$ / [°C]	130	80	125	120
T2.1 T2.2	**$T_{2.1}$ / [°C]**	125	75	115	115
vorn	**$T_{2.2}$ / [°C]**	125	75	115	120

3.4 Spritzgießversuche und Probencharakterisierung

Die Verarbeitung der Feedstocks auf der Arburg 370C 800-225, sowie der Arburg 320S 500-60 -Spritzgießmaschine erfolgte nach den in Tabelle 9 bis 12 angegebenen Parametern. Die Angaben für die Catamold-Feedstocks stammen vom Hersteller. Für die Mirathen- sowie für

die Licomont-Feedstocks wurden entsprechende Verarbeitungsparameter durch Versuche auf beiden Maschinen gewonnen.

Tabelle 9 – Spritzgießparameter Werkstoffpaarung I

Feedstock	**Catamold TZP-C**				**Catamold TZP-F 315**			
Zylindertemperatur	***Zone 1 170°C***	***Zone 2 172°C***	***Zone 3 173°C***	***Zone 4 175°C***	***Zone 1 170°C***	***Zone 2 172°C***	***Zone 3 172°C***	***Zone 4 175°C***
Werkzeugtemperatur DS	140°C				138°C			
Werkzeugtemperatur AS	140°C				138°C			
Schneckengeschwindigkeit	$50min^{-1}$				$50min^{-1}$			
Einspritzgeschwindigkeit	$10cm^3/s$				$10cm^3/s$			
Einspritzdruck	900bar				800bar			
Restkühlzeit	7s				7s			

Tabelle 10 - Spritzgießparameter Werkstoffpaarung II

Feedstock	**Catamold TZP-C**				**Catamold 430**			
Zylindertemperatur	***Zone 1 170°C***	***Zone 2 172°C***	***Zone 3 173°C***	***Zone 4 175°C***	***Zone 1 170°C***	***Zone 2 180°C***	***Zone 3 185°C***	***Zone 4 190°C***
Werkzeugtemperatur DS	140°C				140°C			
Werkzeugtemperatur AS	140°C				140°C			
Schneckengeschwindigkeit	$50min^{-1}$				$50min^{-1}$			
Einspritzgeschwindigkeit	$10cm^3/s$				$10cm^3/s$			
Einspritzdruck	900bar				800bar			
Restkühlzeit	7s				8s			

Tabelle 14 - Spritzgießparameter Werkstoffpaarung III

Feedstock	**Mirathen-TZ3YE**				**Mirathen-430**			
Zylindertemperatur	***Zone 1 136°C***	***Zone 2 140°C***	***Zone 3 144°C***	***Zone 4 145°C***	***Zone 1 115°C***	***Zone 2 120°C***	***Zone 3 125°C***	***Zone 4 130°C***
Werkzeugtemperatur DS	95°C				90°C			
Werkzeugtemperatur AS	95°C				90°C			
Schneckengeschwindigkeit	$50min^{-1}$				$50min^{-1}$			
Einspritzgeschwindigkeit	$10cm^3/s$				$10cm^3/s$			
Einspritzdruck	1800bar				1000bar			
Restkühlzeit	17s				10s			

Tabelle 15 - Spritzgießparameter Werkstoffpaarung IV

Feedstock	**Licomont-TZ3YE**				**Licomont-430**			
Zylindertemperatur	***Zone 1 125°C***	***Zone 2 130°C***	***Zone 3 133°C***	***Zone 4 135°C***	***Zone 1 80°C***	***Zone 2 100°C***	***Zone 3 100°C***	***Zone 4 100°C***
Werkzeugtemperatur DS	70°C				70°C			
Werkzeugtemperatur AS	70°C				70°C			
Schneckengeschwindigkeit	$50min^{-1}$				$50min^{-1}$			
Einspritzgeschwindigkeit	$10cm^3/s$				$10cm^3/s$			
Einspritzdruck	1500bar				800bar			
Restkühlzeit	25s				40s			

3.4.1 Bestimmung des Schwindungsverhaltens

Durch die Bestimmung der Abmessungen von einkomponentigen Formkörpern im Grünzustand wurde das Schwindungsverhalten des Feedstocks in der Werkzeugform dokumentiert. Weiterhin wurde an den einkomponentigen Formkörpern die Sinterschwindung ermittelt. Dazu wurden die in Bild 26 und 27 angegebenen Maße genommen.

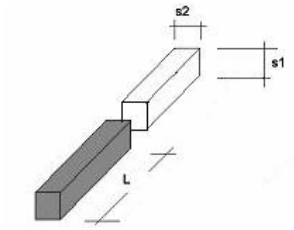

Bild 26 - Maße an Stabformkörpern

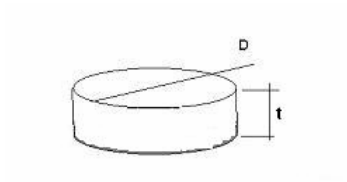

Bild 27 - Maße an Zylinderformkörpern

3.4.2 Bestimmung der Sinterdichte

Die (äußeren) Dichten ($\rho_ä$), sowie die offene Porosität (ε) der einkomponentigen Probekörper wurde nach dem Sintern durch hydrostatische Wägung, unter Zuhilfenahme der Gleichungen 14 und 15, bestimmt. Die Probekörper wurden jeweils 2 h in entionisiertem Wasser evakuiert.

Gleichung 14 - Bestimmung der äußeren Dichte

$$\rho_ä = \frac{m_{trocken}}{\left(m_{feucht} - m_{inWasser}\right)} \cdot \rho_{Wasser}$$

Gleichung 15 - Bestimmung der offenen Porosität

$$\varepsilon = \frac{m_{feucht} - m_{trocken}}{m_{feucht} - m_{inWasser}} \cdot 100\%$$

3.5 Entbinderung und Sinterung

Das Entbindern wie auch das Sintern von korrespondierenden Materialsystemen (Stahl/Keramik) muss unter jeweils gleichen Bedingungen geschehen, damit die Anwendbarkeit entsprechender Prozessregimes auf zweikomponentige Formkörper sichergestellt werden kann. Aufgrund der Verwendung verschiedener Bindersysteme in der vorliegenden Arbeit, wurden die im Folgenden für das jeweilige Materialsystem spezifischen Entbinderungsverfahren angewendet. Um die entbinderten Proben trocken zu lagern, wurden diese in einem Exsikkator (Bild 28) aufbewahrt. Auf diese Weise sollte eine Anreicherung von Luftfeuchte in den porösen Proben verhindert werden.

Bild 28 - Lagerung entbinderter Proben

3.5.1 Entbinderung Licomont-basierter Feedstocks

Die Entbinderung der Licomont-basierten Feedstocks wurde in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wurden die Proben bei 70°C im zirkulierenden Wasserbad für 4 Tage vorentbindert. Diese Vorgehensweise wurde aus entsprechenden Entbinderungsversuchen abgeleitet (Kapitel 4.5). Um die Probekörper stabil zu Lagern, wurden diese auf ein grobmaschiges Analysensieb gelegt (Bild 29) und damit im Wasserbad positioniert. Nachdem die Proben im Trockenschrank bei 60°C entfeuchtet waren, wurden sie thermisch nachentbindert (Tabelle 16). Das Regime für die Nachentbinderung wurde anhand thermoanalytischer Messungen erstellt (Kapitel 4.5.2). Die thermische Entbinderung wurde in einem Ceramotherm N100 Ofen der Firma Nabertherm durchgeführt.

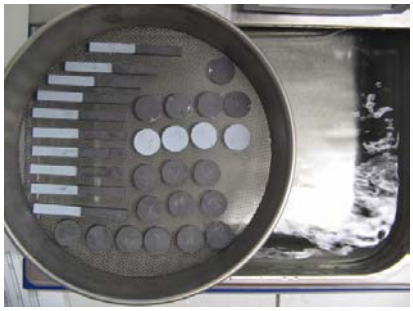

Bild 29 - Vorentbinderung im Wasserbad

Tabelle 16 - Regime zur Nachentbinderung von Licomont-Feedstocks

Atmosphäre	Luft
RT – 110°C	2 K/min
110°C – 130°C	0,5 K/min
Haltezeit	2 h
130°C – 320°C	4 K/h
Haltezeit	2 h
320°C - RT	1 K/min

3.5.2 Entbinderung Mirathen-basierter Feedstocks

Die Entbinderung der Mirathen-basierten Feedstocks geschah nach dem in Tabelle 17 genannten Regime. Dieses wurde ebenfalls aus thermoanalytischen Messungen abgeleitet (Kapitel). Die Entbinderung wurde unter Luft- und unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Außerdem wurden Entbinderungsversuche in Al_2O_3-Einbettung vorgenommen. Für die Entbinderungsversuche unter Luftatmosphäre wurde ein Ceramotherm N100 Ofen der Firma Nabertherm verwendet, für die Schutzgasentbinderung unter Argonatmosphäre wurde ein Ofen (FS W 315/400-1000-AH) der Firma KCE Sondermaschinen GmbH genutzt.

Tabelle 17 - Entbinderungsregime Mirathen-basierter Feedstocks

Probenlagerung	**Al_2O_3-Platten (3mm)**	**Einbettung**	**Al_2O_3-Platten (3mm)**
Atmosphäre	**Luft**	**Luft**	**Argon**
	RT – 100°C 6 K/h 100°C – 280°C 4 K/h 280°C – 350°C 6 K/h 350°C – 400°C 10 K/h 400°C – RT 1 K/min		

3.5.3 Entbinderung von Catamold®-Feedstocks

Die Entbinderung der Catamold-basierten Feedstocks wurde in zwei Schritten vorgenommen. Zunächst erfolgte eine katalytische Entbinderung nach den Angaben des Herstellers (Tabelle 18). Die anschließende Restentbinderung wurde nach den Regimes in Tabelle 19 durchgeführt. Dazu wurde ein Ceramotherm N100 Ofen der Firma Nabertherm genutzt.

Tabelle 18 - Regime zur katalytischen Entbinderung der Catamold-Feedstocks

Atmosphäre	HNO_3 (98%)
Durchfluss	30 ml/h
Temperatur	110°C
Zeit	7h

Tabelle 19 - Regime zur Nachentbinderung der Catamold-Feedstocks

Regime 1		Regime 2*	
Atmosphäre	Luft	Atmosphäre	Luft
RT – 400°C	1 K/min	RT – 110°C	2 K/min
400°C - RT	1 K/min	110°C – 130°C	0,5 K/min
		Haltezeit	2 h
		130°C – 320°C	4 K/h
		Haltezeit	2 h
		320°C - RT	1 K/min

* gleiches Regime wie bei Licomont-Entbinderung

3.5.4 Sinterung

Die Sinterung der Stahl- und der Zirkonoxid-Proben erfolgte nach dem in Tabelle 20 angegebenen Regime 1. Dabei wurde die maximale Sintertemperatur variiert. Die Sinterung von Stahl bzw. Stahl-ZrO_2-Verbunden erfolgte unter reduzierender H_2-Atmosphäre. Zum Sintern von Verbunden aus ZrO_2 (gefärbt und ungefärbt) wurde das Regime 2 in Tabelle 20 angewendet. Dabei wurde unter Luftatmosphäre gesintert. Als Sinterofen wurde ein Vakuum-Gas-Sinterofen der Firma Heidorn Engineering GmbH genutzt. Die Probekörper wurden während der Sinterung auf 3mm dicken Al_2O_3-Platten (10x10cm) gelagert.

Tabelle 20 - Sinterregimes

Regime 1		Regime 2	
Atmosphäre	H_2	Atmosphäre	Luft
RT – 1350°C / 1450°C	3 K/min	RT – 1500°C	3 K/min
Haltezeit	2 h	Haltezeit	1 h
1350°C / 1450°C – 500°C	5 K/min	1500°C – 500°C	5 K/min
500°C - RT	frei	500°C - RT	frei

4 Diskussion und Auswertung

4.1 Bewertung der Pulvereigenschaften

Die betrachteten Stahlpulver unterscheiden sich in der durchschnittlichen Partikelgröße von dem ZrO_2-Pulver um ca. eine Zehnerpotenz (Bild 30, Tabelle 21). Lediglich das St 316-Pulver von Osprey (d_{50} = 1,84 µm) kommt dem mittleren Partikeldurchmesser (d_{50} = 0,77 µm) des Zirkonoxids am nächsten. Das feinste verfügbare St 430-Pulver (ebenfalls von Osprey) weist einen d_{50}-Wert von 7,57 µm auf. Die Abweichung der Partikelgröße im Vergleich zum St 430 von H.C.Starck um den Faktor zwei ist durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren der beiden Stahlpulver zu erklären. Gasverdüste Pulver wie St430 Osprey oder St 316 Osprey weisen kleinere Partikeldurchmesser und sphärische Partikelformen auf (Bild 32). Dagegen besitzen wasserverdüste Stahlpulver einen größeren Partikeldurchmesser, wobei die Partikelform sehr unregelmäßig ist (Bild 33). Das verwendete ZrO_2-Pulver (Bild 31) wird als Submicron-Pulver bezeichnet. Es wird aus Gründen der Verarbeitbarkeit als Granulat mit kugelförmigen Partikeln vermarktet. Nichts desto trotz weist es die für submicron-Pulver charakteristisch hohe spez. Oberfläche (15,77 m^2/g) auf, die im Vergleich zu den Stahlpulvern (0,14 bis 0,84 m^2/g) um den Faktor 45 (im Mittel) höher liegt (Tabelle 20).

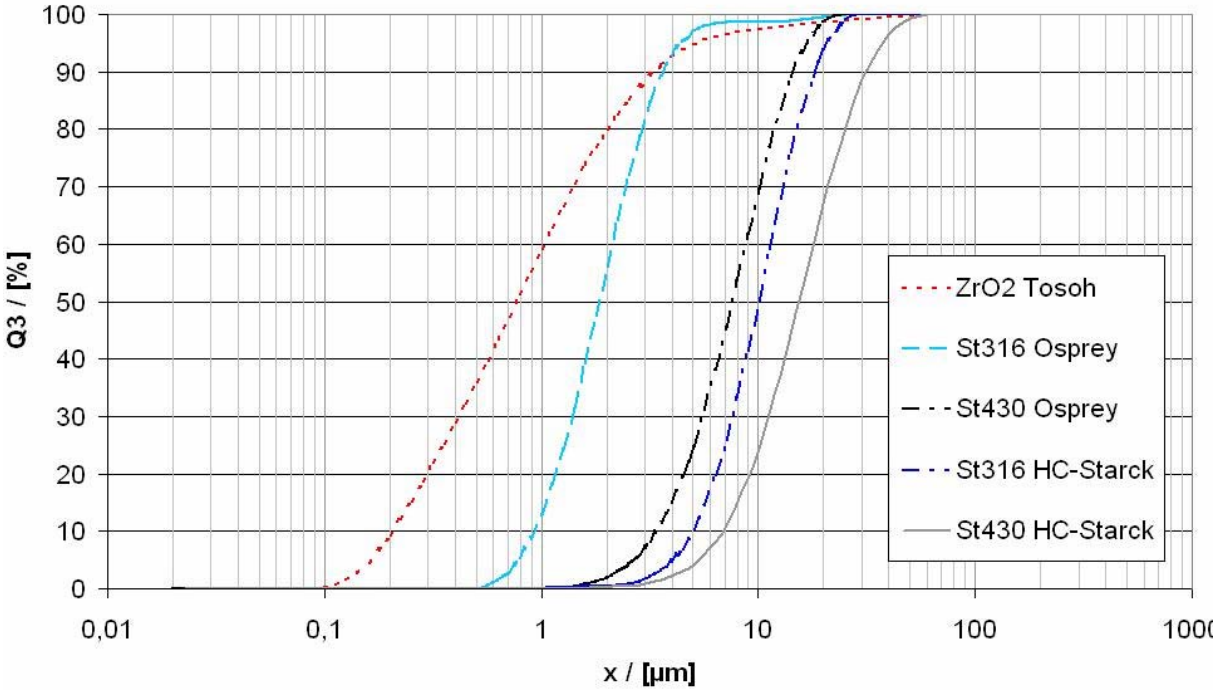

Bild 30 - Verteilungssumme der Ausgangspulver

Tabelle 21 - Pulvereigenschaften

Pulver	Hersteller	$\rho_{Schütt}$	ρ_{Klopf}	$\rho_{theoret.}$	a_O	d_{10}	d_{50}	d_{90}	T_S
		/ [g/cm³]			/ [m²/g]	/ [µm]			/ [°C]
TZ-3Y-E	Tosoh	1,22	1,35	6,05	15,77 ± 0,02	0,21	0,77	3,27	2680
St 316	Osprey	1,88	3,31	7,98	0,84 ± 0,01	0,93	1,84	3,62	1400
St430	Osprey	2,85	4,03	7,60	0,22 ± 0,00	3,39	7,57	14,51	1510
St 316	HC-Starck	3,55	4,62	7,98	0,14 ± 0,00	4,99	10,00	18,18	1400
St 430	HC-Starck	2,52	3,38	7,60	0,21 ± 0,00	6,85	15,46	31,45	1510

Bedingt durch der dem jeweiligen Pulver entsprechenden Partikelform, sowie der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung lassen sich auch Unterschiede in der Packungsdichte feststellen (Tabelle 20). So weist z.B. das St 430-Pulver von Osprey ($\rho_{Schütt}$ = 2,85 g/cm³ ; ρ_{Klopf} = 4,03 g/cm³) im Vergleich zum St 430-Pulver des Herstellers H.C.Starck ($\rho_{Schütt}$ = 2,52 g/cm³ ; ρ_{Klopf} = 3,38 g/cm³) eine jeweils höhere Schütt- und Klopfdichte auf.

Von den untersuchten Stahlpulvern besitzen St 430 (Osprey) und St 316 (HC-Starck) eine Klopfdichte von jeweils mehr als 50% ihrer theoretischen Dichte. Man kann hier also von einer erhöhten Packungsdichte sprechen, die sich positiv auf die erreichbare Sinterdichte auswirken wird. Weiterhin unterscheiden sie sich in ihrer Partikelgröße nur unwesentlich, und sind somit Kandidaten für eine Feedstock-Entwicklung. Aufgrund der um 110°C höheren Schmelztemperatur von St430 im Vergleich zu St316, wurde das Stahlpulver St430 der Firma Osprey für eine Feedstockentwicklung ausgewählt. Edelstahlpulver werden i.d.R. bei Temperaturen um 1350°C gesintert, der hohe Schmelzpunkt von St430 (1510°C) erlaubt es, einen größeren Temperatur-Spielraum für die Sinterung zu nutzen.

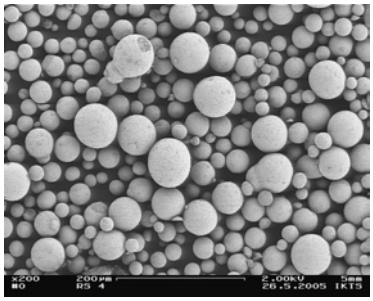

Bild 31 – ZrO2 TZ-3Y-E

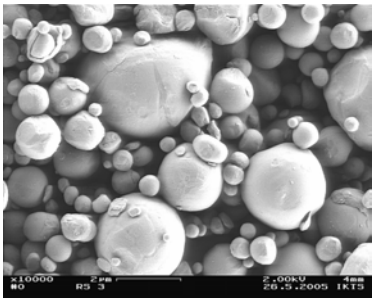

Bild 32 - St 316 Osprey - gasverdüst

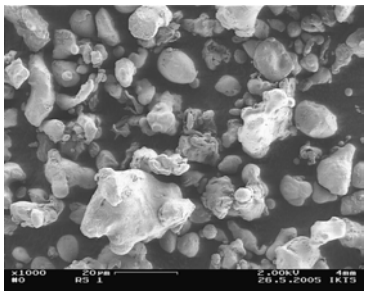

Bild 33 - St 430 HC-Starck - wasserverdüst

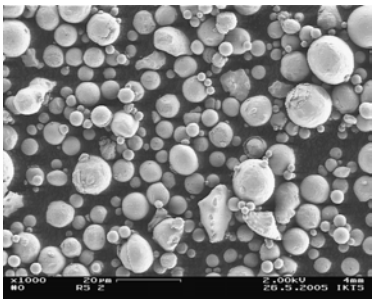

Bild 34 - St 316 HC-Starck - gasverdüst

4.2 Dilatometeruntersuchungen am System Catamold TZP-C / TZP-F 315

Die Dilatometerkurven für Catamold TZP-C und F315 in Bild 35 weißen eine deutliche Übereinstimmung in Schwindungsbetrag und Schwindungsrate über dem Messzeitraum auf. Die jeweils zwei Peaks in der Schwindungsraten-Kurve treten bezüglich Temperatur und Betrag paarweise auf. Bei beiden Systemen setzt eine erste Schwindung nach ca. 80 min ein. Dies entspricht einer Temperatur von ca. 160°C (Onset I Tabelle 22). Die dabei messbare lineare Schwindung liegt jedoch unter 1% und ist dem Entweichen des Restbinderanteils in den Feedstocks zuzuschreiben. Bei Catamold TZP-F315 überlagert sich offenbar der Schwindungsprozess infolge des Restbinderverlusts mit einer Wärmeausdehnung des Probenmaterials(Bild 35). Die eigentliche Sinterschwindung setzt für Catamold TZP-C bei ca. 820°C ein (Onset II Tabelle 22) und erreicht eine maximale Schwindungsgeschwindigkeit von $2{,}60*10^{-1}$ %/min bei 1280,15°C. Catamold TZP-F315 beginnt erst ca. 50 min später zu schwinden, erreicht jedoch dann zeitgleich mit TZP-C die maximale Schwindungsgeschwindigkeit ($2{,}41*10^{-1}$ %/min bei 1279,75°C). Nach Erreichen der maximalen Messtemperatur von 1494,98°C wird eine geregelte Abkühlphase (5K/min) eingeleitet. Zu diesem Zeitpunkt sind beide Proben bereits um 94,01% (TZP-C) bzw. 95,63% (TZP-F315) ihres letztendlichen Schwindungsbetrages geschwunden. Während der Abkühlphase schwinden die Proben infolge von der Auskühlung in geringem Maße weiter, so dass zum Ende der Messung TZP-C einen linearen Schwund von 22,70% und TZP-F315 von 22,64% (Messung wurde bei einer Temperatur von 681,61°C aus technischen Gründen abgebrochen) aufweisen.

Tabelle 22 - Lokalisierung der Dilatometerpeaks für Catamold TZP-C / F 315 unter Luftatmosphäre

	t / [min]	T / [°C]	s_L / [%]	s_r / [%/min]	Peak
Catamold TZP-C	127,50	304,00	-0,53	$-2{,}46*10^{-2}$	I
	440,00	1280,15	-13,32	$-2{,}60*10^{-1}$	II
Catamold TZP-F 315	130,00	311,82	-0,12	$-9{,}42*10^{-3}$	III
	440,00	1279,75	-11,31	$-2{,}41*10^{-1}$	IV

Tabelle 23 – Schwindungsbeträge für Catamold TZP-C / F 315 unter Luftatmosphäre

	T / [°C]	s_L / [%]	
		Catamold TZP-C	**Catamold TZP-F315**
Onset I	160,23	$+6{,}60*10^{-2}$	$+9{,}27*10^{-2}$
Onset II	822,27	-0,88	+0,17
T_{max}	1494,98	-21,34	-21,65
Abkühlung	72,90 / *(681,61)*	-22,70	*(-22,64)*

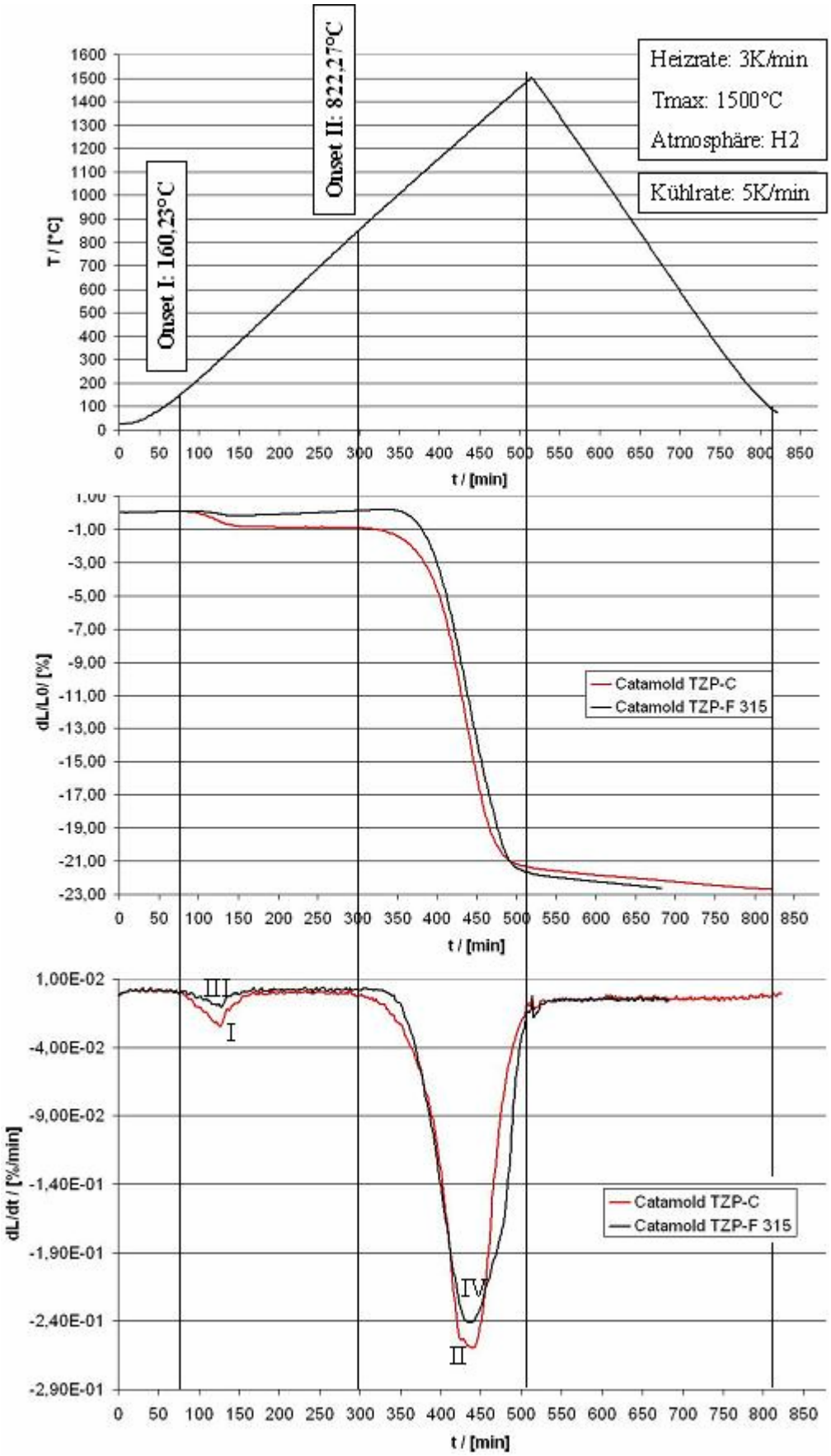

Bild 35 - Dilatometerkurven Catamold TZP-C / TZP-F 315 unter Luftatmosphäre

4.3 Dilatometeruntersuchungen am System Catamold TZP-C / 430 und 316LB

Bei den untersuchten Feedstocks handelt es sich um eine keramische ZrO_2-Probe (Catamold TZP-C und zwei Edelstahlproben (Catamold 430 und Catamold 316LB). Die Messungen erfolgten unter reduzierender H_2-Atmosphäre um die Sinterfähigkeit der Stahlpulver zu gewährleisten. In Bild 36 ist ein deutlicher Unterschied im Schwindungsverhalten zwischen Stahl und Keramik zu erkennen. TZP-C behält im Wesentlichen seine Schwindungsdynamik (siehe Kapitel 4.2) bei. Der erste Peak (I) bei 294,28°C (Tabelle 24) entspricht wiederum der max. Schwindung im Zuge des Restbinderabbrandes. Er fällt jedoch mit $1{,}56*10^{-2}$ %/min um ca. $1*10^{-2}$ %/min geringer aus als bei der Messung unter Luftatmosphäre. Es ist naheliegend, dass der organische Restbinder unter Luftatmosphäre schneller abgebaut werden kann (vollständige Oxidation) als unter reduzierender H_2-Atmosphäre, unter der entsprechende Polymerverbindungen hauptsächlich über Crack-Reaktionen abgebaut werden können. Die max. Sinterschwindungsgeschwindigkeit von TZP-C wird bei 1255,11°C erreicht. Der Absolutbetrag von $2{,}40*10^{-1}$ %/min ist durchaus mit dem für entsprechende Probe unter Luftatmosphäre ($2{,}60*10^{-1}$ %/min) vergleichbar, und belegt, dass das dem Werkstoff spezifische Sinterverhalten unter beiden Atmosphären gleich ist.

Tabelle 24 - Lokalisierung der Dilatometerpeaks für Catamold TZP-C / 430 / 316LB unter H_2-Atmosphäre

	t / [min]	T / [°C]	s_L / [%]	s_r / [%/min]	Peak
Catamold TZP-C	115,00	294,28	-0,33	$-1{,}56*10^{-2}$	I
	427,50	1255,11	-11,55	$-2{,}40*10^{-1}$	II
Catamold 316LB	145,00	388,15	+0,31	$+5{,}28*10^{-3}$	III
	155,00	419,67	+0,14	$-2{,}56*10^{-2}$	IIIa
	270,00	780,54	-4,19	$-2{,}29*10^{-1}$	IV
	355,00	1037,94	-12,14	$-8{,}67*10^{-2}$	V
Catamold 430	142,50	380,30	+0,31	$+8{,}08*10^{-2}$	VI
	160,00	435,45	+0,27	$-6{,}97*10^{-2}$	VIa
	275,00	795,75	-5,47	$-2{,}01*10^{-1}$	VII
	340,00	992,74	-13,02	$-2{,}44*10^{-1}$	IIX

Tabelle 25 – Schwindungsbeträge für Catamold TZP-C / 430 / 316LB unter H_2-Atmosphäre

	T / [°C]	s_L / [%]		
		Catamold TZP-C	**Catamold 430**	**Catamold 316LB**
Onset I	189,82	+0,04	+0,14	+0,18
T	411,80	-0,65	+0,55	+0,20
Onset II	553,87	-0,72	+0,12	+0,16
Onset III	879,74	-0,76	-8,72	-8,19
T_{max}	1341,77	-18,65	-17,19	-16,19
Abkühlung	66,61	-20,52	-19,03	-18,71

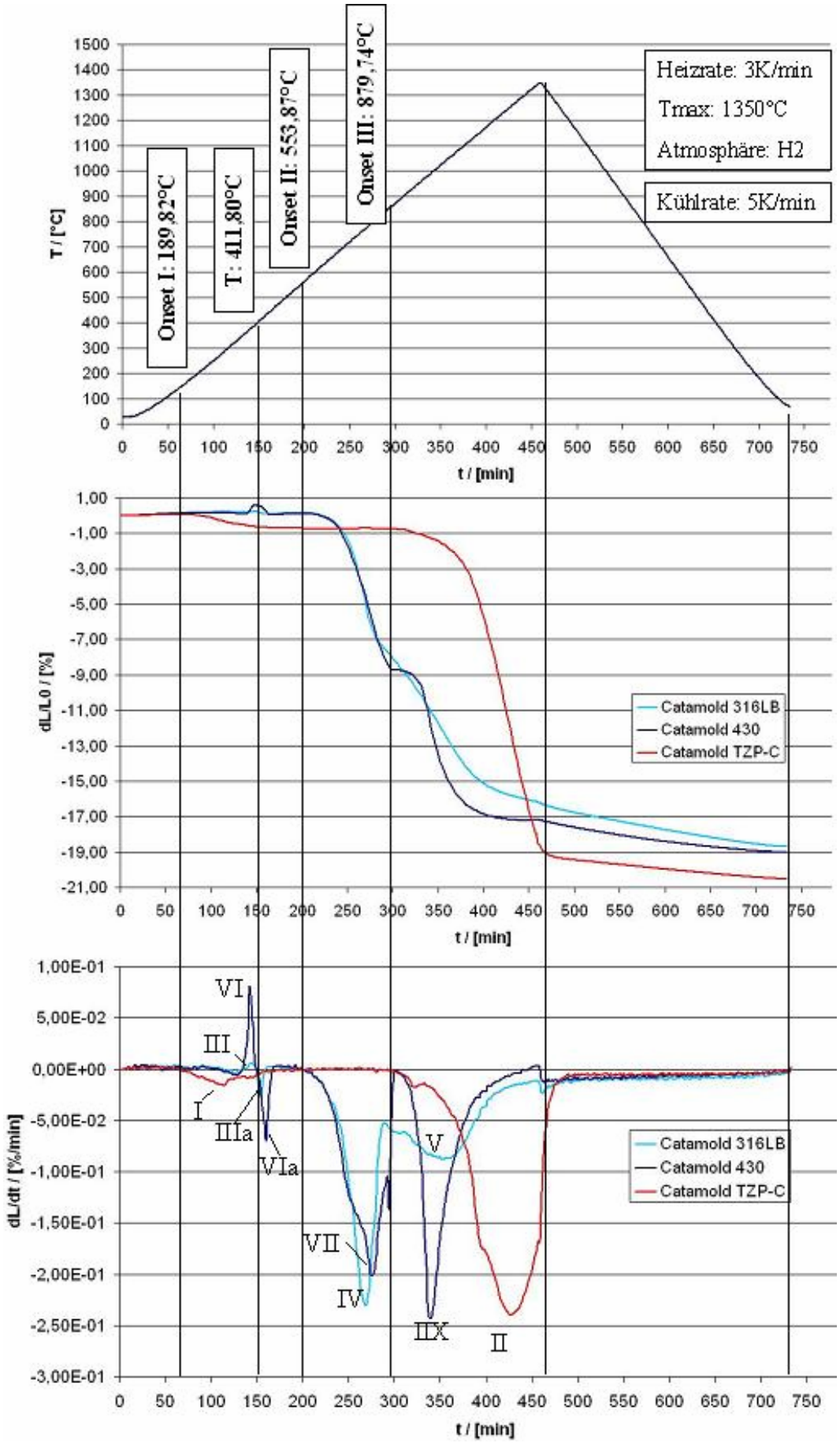

Bild 36 - Dilatometerkurven Catamold TZP-C / 430 / 316LB unter H2-Atmosphäre

Das Schwindungsverhalten der beiden Edelstahlproben Catamold 430 und Catamold 316LB ist signifikant anders als das von Catamold TZP-C (Bild 36). Der Zeitpunkt des Einsetzens der Sinterschwindung beider Stähle liegt deutlich tiefer als bei TZP-C. So beginnen beide Stähle bereits bei 553,87°C zu Schwinden. Die Sinterschwindung von TZP-C setzt erst ab einer Temperatur von 879,74°C ein. Bei dieser Temperatur sind Catamold 430 und Catamold 316LB bereits um 8,72% bzw. um 8,19% geschwunden, und haben das erste Maxima in der Schwindungsratenkurve (Peak VII und IV) passiert. Zeitgleich mit TZP-C beginnen die Stähle bei Onset III (879,74°C) erneut zu schwinden, erreichen aber mit Peak IIX und V um ca. 80min früher als TZP-C ihre maximale Schwindungsgeschwindigkeit. Catamold 316LB erreicht in Peak V lediglich eine max. Schwindungsgeschwindigkeit von $8{,}67*10^{-2}$ %/min, während dessen Catamold 430 in Peak IIX mit $2{,}44*10^{-1}$ %/min quasi die gleiche Maximalgeschwindigkeit wie TZP-C in Peak II bei 1255,11°C mit $2{,}40*10^{-1}$ %/min erreicht.
Nach Erreichen der maximalen Messtemperatur (1350°C) wird eine geregelte Abkühlphase (5K/min) eingeleitet. In Bild 36 wird anhand der Schwindungsratenkurven ersichtlich, dass zu diesem Zeitpunkt zwar die Stähle ihre maximale Sinterschwindung erreicht haben, jedoch TZP-C noch im Schwinden begriffen ist. TZP-C ist beim Start der Abkühlphase um 90,89% seines letztendlichen Schwindungsbetrages geschwunden, Catamold 430 um 90,33% und Catamold 316LB um 86,53%. Letztgenannter Stahl schwindet im Zuge der Abkühlung schneller als Catamold 430 (steilerer Kurvenverlauf Abkühlpphase Bild 36). Catamold 430 und TZP-C weisen einen vergleichsmäßig parallelen Kurvenverlauf der Schwindungsraten während der Abkühlphase auf, und schwinden demnach mit annähernd gleicher Geschwindigkeit. Dieses Verhalten ist jedoch nicht auf ein Nachschwinden im Zuge der Sinterung zurückzuführen, sondern auf die jeweiligen thermischen Dehnungskoeffizienten, die im Falle von ZrO_2 und St430 annähernd gleich groß sind ($8{,}0\text{-}13{,}5*10^{-6}*K^{-1}$ bzw. $10{,}0\text{-}11{,}5*10^{-6}*K^{-1}$). St 316LB besitzt einen betragsmäßig größeren Dehnungskoeffizienten ($16{,}5\text{-}20{,}0\ *10^{-6}*K^{-1}$) und schwindet deshalb schneller. Am Ende der Messung ist TZP-C um 20,52%, Catamold 430 um 19,03 % und Catamold 316LB um 18,71% geschwunden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Schwindungsverhalten in Rate und Betrag zwischen den Stählen ähnlich, jedoch zwischen den Stählen und TZP-C zunächst verschieden ist. Da Catamold 430 eine offenbar größere Deckungsgleichheit im Schwindungsratenverlauf oberhalb von Onset III (879,74°C) mit TZP-C besitzt, wurde Catamold 430 (hinsichtlich des Schwindungsbetrages in modifizierter Form) als korrespondierender Feedstock (im 2K PIM) zu Catamold TZP-C ausgewählt.

In Bild 36 treten bei T = 411,80°C bei beiden Stahlproben Unregelmäßigkeiten in den Dilatometerkurven auf. Besonders deutlich ist bei Catamold 430 eine Probenausdehnung um ca. 0,5% zu erkennen, die über eine Zeit von ca. 20 min existent ist. Exakt bei T = 411,80°C passiert die zuvor positive Schwindungsgeschwindigkeit (also Probendehnung) den Nulldurchgang und bewirkt die Umkehrung des Dehnungseffektes, so dass der kontinuierliche Kurvenverlauf von Betrag und Rate weiter fortgeführt wird. Es soll nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um einen Restbindereffekt, wie bei TZP-C handelt, wenngleich die Temperatur dafür etwas hoch ist. Der Autor geht zunächst davon aus, dass es sich bei der beobachteten Anomalie um einen vom Stahlpulver abhängigen Effekt handelt. Stahlpulver können aufgrund der Art ihres Herstellungsverfahrens Fremdstoffe enthalten. Bei gasverdüsten Pulvern können unter Umständen Gaseinschlüsse vorliegen und bei wasserverdüsten Pulvern entsprechende Verunreinigungen des Prozesswassers zum tragen kommen. Es könnte also möglich sein, dass diese „Verunreinigungen“ bei der kritischen Temperatur von ca. 400°C ausgasen und so die gemessene Expansionserscheinung hervorrufen. Da beide Stahlproben (Catamold 316LB und Catamold 430) im Dilatometerversuch ihren vollständigen Sinterschwindungsbetrag erreicht haben, ist bewiesen dass unter den gewählten Bedingungen (Atmosphäre) die beobachtete Unregelmäßigkeit unkritisch für die Prozessfähigkeit entsprechender Feedstocks ist.

4.4.1 Modifikation von Catamold®-Feedstocks

Durch das Verdünnen eines Catamold430-Feedstocks soll eine Erhöhung der Sinterschwindung bewirkt werden. Ausgehend vom Füllgrad der kommerziellen Spritzgussmasse, welche bei ca. 56vol% liegt wurden die in Bild 37 dargestellten Verdünnungen mit POM rheometrisch vermessen. Eine stetige Abnahme des Drehmomentes mit steigender Verdünnung ist deutlich zu erkennen. Bei allen Proben stellt sich nach ca. 2 min eine im Verlauf gleichmäßige Drehmomentkurve ein.
Bild 38 gibt die Scherviskosität in Abhängigkeit von der korrigierten Scherrate selbiger Feedstocks wieder. Auch hier ist der zunehmende Grad der Verdünnung mit einem stetigen Abfall der Messgröße verbunden. Der stabile und kontinuierliche Verlauf der Kurvenscharen in Bild 37 und 38 lässt auf eine gute Fließfähigkeit der modifizierten Massen schließen, was die Verarbeitung auf der Spritzgießmaschine sicherstellt.

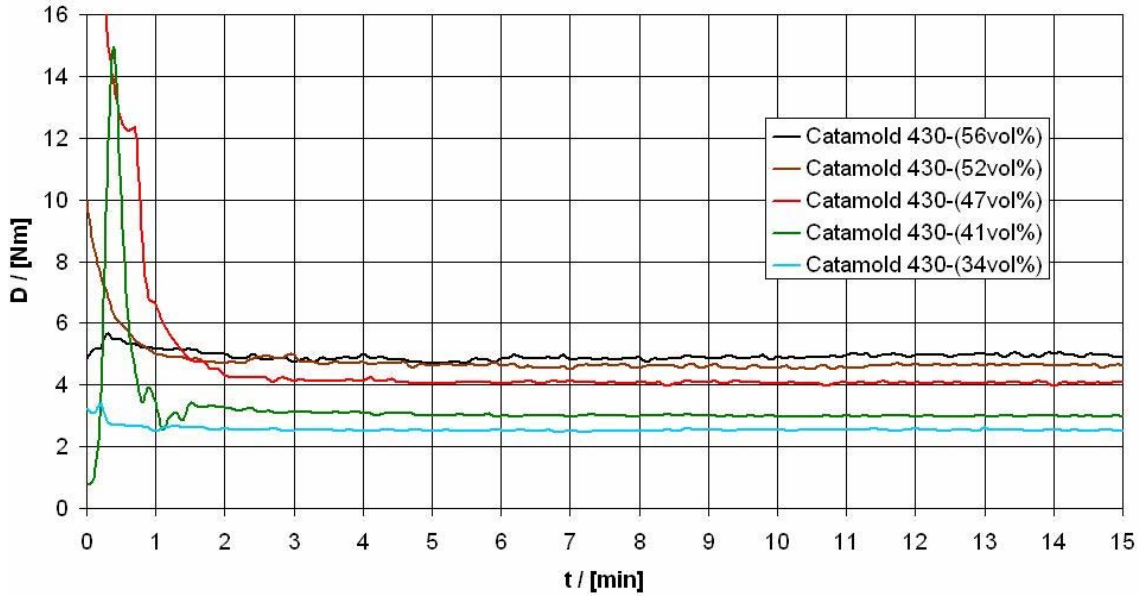

Bild 37 - Drehmomentkurven verdünnter Catamold 430-Feedstocks bei 180°C

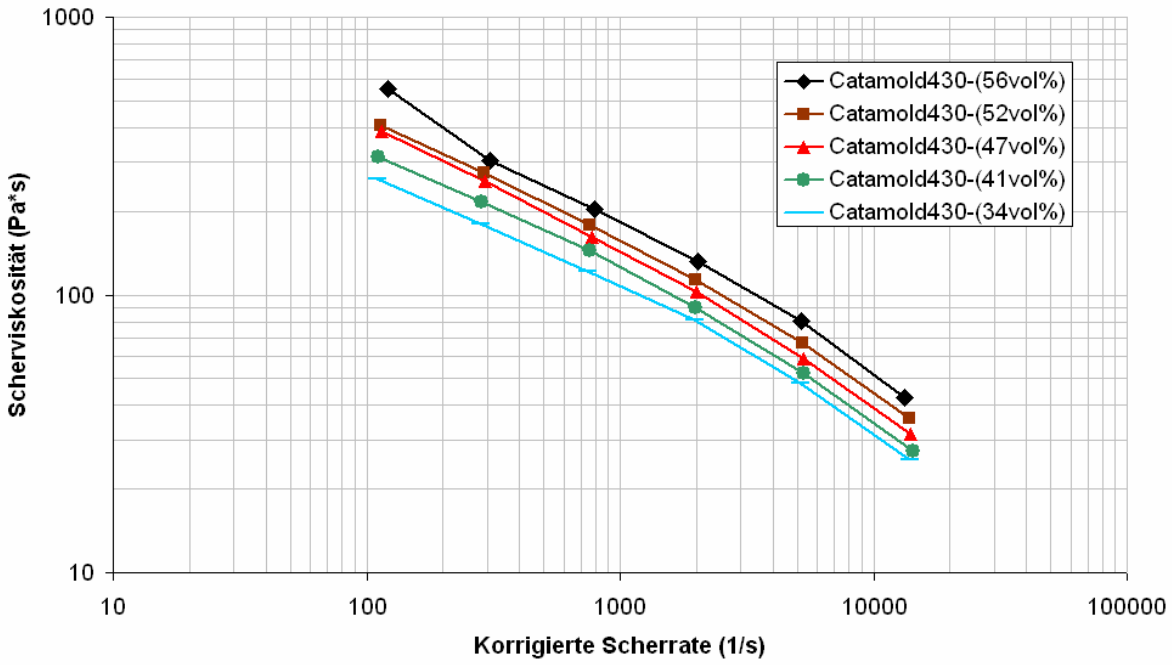

Bild 38 - Scherviskositäten verdünnter Catamold 430-Feedstocks bei 180°C

Um die Anpassung der Sinterschwindung von Seiten der keramischen Spritzgussmasse in Angriff zu nehmen, wurde der kommerzielle Catamold TZP-C –Feedstock ausgehend von 47vol% ZrO_2-Pulver bis auf 60vol% mit TZ-3Y-E-Pulver aufkonzentriert. Die Verläufe der Drehmomentkurven in Bild 39 zeigen, dass der Feedstock bei einer Pulverbeladung von

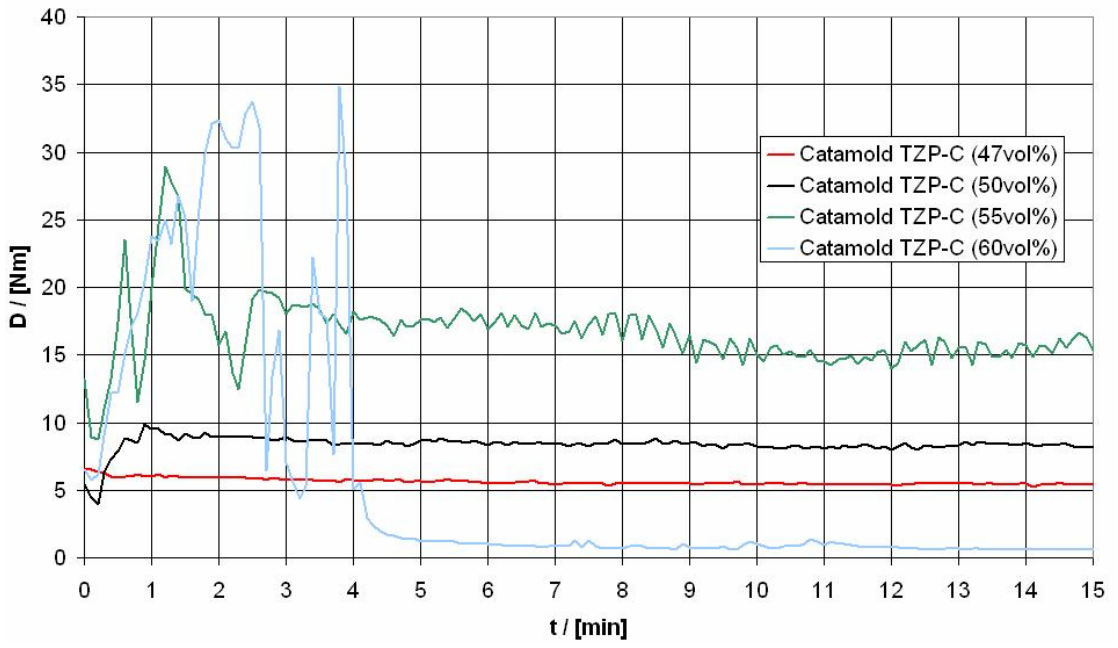

Bild 39 - Drehmomentkurven aufkonzentrierter Catamold TZP-C –Feedstocks bei 170°C

55vol% instabil wird und bei 60vol% kollabiert. Lediglich die Probenmasse mit einem Pulveranteil von 50vol% bleibt über dem Messzeitraum stabil. Die Tendenz zur Verschlechterung der Fließeigenschaften mit steigender Pulverbeladung spiegelt sich auch in den gemessenen Scherviskositäten wieder (Bild 40). Die Probenmasse mit einer Volumenbeladung von 55% ergibt keine kontinuierliche Messkurve mehr. Dies würde bereits das Ausschlusskriterium für einen zu verarbeitenden Feedstock darstellen.

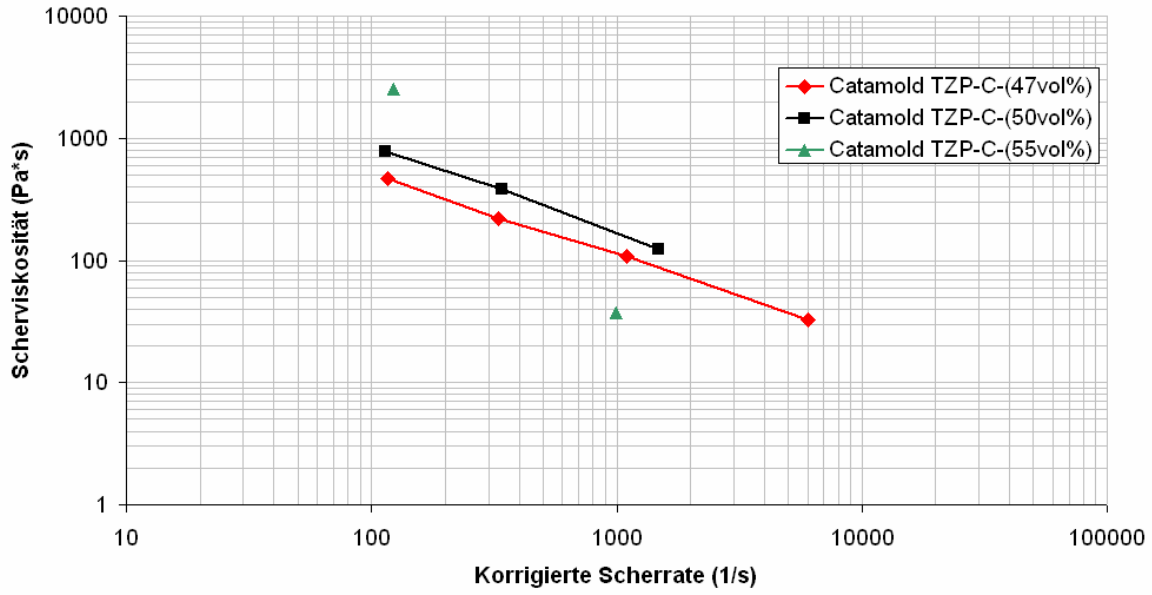

Bild 40 - Scherviskositäten aufkonzentrierter Catamold TZP-C -Feedstocks bei 170°C

Im Vergleich zu den metallischen Feedstocks (Bild 37 und 38) ist bei den ZrO_2-Feedstocks (Bild 39 und 40) eine deutlich stärkere Abhängigkeit der jeweiligen Messgröße von der Feedstockbeladung zu beobachten. Dies ist natürlich vorrangig der Tatsache geschuldet, dass die spezifische Partikeloberfläche des ZrO_2-Pulvers in etwa um eine Zehnerpotenz höher als die des St430-Pulvers liegt. Die damit verbundenen erhöhten Oberflächenkräfte zwischen den Partikeln können damit lediglich in geringem Maße durch das Verwenden von oberflächenaktiven Bindehilfsmitteln kompensiert werden. I.d.R. wird dazu mit gutem Erfolg Stearinsäure eingesetzt. Da jedoch POM ein ausgesprochen säuresensitiver Binder ist (→ katalytische Entbinderung), wurde (auch aus Gründen der Systemkonformität zu anderen Binderbestandteilen) keine Stearinsäure verwendet. Die sich in den Messungen widerspiegelnden Inhomogenitäten der aufkonzentrierten TZP-C –Feedstocks können natürlich auch vor dem Hintergrund einer mangelnden Compoundierung diskutiert werden. Obwohl der Messkneter für eine durchgängig gute Dispergierleistung ausgelegt ist, sind die Scherkräfte und damit die Dispergierung, die entsprechende Feedstockmassen auf einem Scherwalzenkompaktor erfahren würden höher. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass für das betrachtete Feedstocksystem bei einer Beladung von 55vol% eine kritische Packungskonstellation erreicht ist, oberhalb derer die spezifische Oberfläche der Pulver-Partikel nicht mehr vollständig benetzt werden kann. Eine weitere Erhöhung der Feststoffbeladung führt also zum Pulverüberschuss und damit zur unvermeidlichen Inhomogenität des Feedstocks. Die Versuchergebnisse zeigen, dass es einfacher ist einen verdünnten Stahlfeedstock mit guten Verarbeitungseigenschaften, als einen aufkonzentrierten ZrO_2-Feedstock mit schwierig zu beherrschenden rheologischen Eigenschaften zu erhalten. Aus diesem Grund wurde der Weg zur betragsmäßigen Schwindungsanpassung von kommerziellen Catamold-Feedstocks über das Aufdünnen des Stahl-Feedstocks (Catamold 430) gewählt. Ausgehend von einer erreichbaren Sinterdichte von 100% der theoretischen Pulverdichte, wurde der Stahl-Feedstock mit einem Pulveranteil von 47vol% zur Durchführung von Spritzgießversuchen ausgewählt. Der ZrO_2-Feedstock Catamold TZP-C wurde nicht modifiziert und mit seiner ursprünglichen Pulverbeladung von 47vol% vearbeitet.

4.4.2 Entwicklung und Bewertung von Agar-Feedstocksystemen

Der große Vorteil eines auf Agar basierenden Bindersystems für die (keramische) Formgebung besteht darin, dass der Hauptbinderbestandteil Wasser (ca. 10 Ma.-%) durch bloßes Trocknen des Formkörpers entfernt werden kann. Der Restbinderanteil (Agar) ist äußerst gering (ca. 1 –3 Ma.-%) und kann leicht, ohne großen Zeitaufwand ausgebrannt

werden (bei entsprechend ausgelegten Sinteröfen mit korrosionsbeständigen Heizwendeln sogar während des Sinterprozesses). Weiterhin erfährt der Formkörper beim Trocknen eine Komprimierung, die durch eine Kontraktion der Gelmatrix während der Wasserabgabe (Synärese) hervorgerufen wird. Dies sollte die Packungsdichte und damit die erreichbare Sinterdichte steigern. Jedoch haben die Untersuchungen zur Entwicklung entsprechender Agar-Systeme für den Pulverspritzguss gezeigt, dass die Stärken dieses biopolymeren Systems gleichzeitig eine Limitierung bezüglich der Prozessfähigkeit des Gesamtmaterialsystems darstellen. In Bild 41 ist das prinzipiell für Agar-Feedstocks charakteristische rheologische Verhalten dargestellt. Wird die Prozesstemperatur erhöht (Messung 1), hat dies zunächst eine festigkeitssteigernde Wirkung auf den Feedstock, erkenntlich im Ansteigen der Drehmomentkurve. Dieser Effekt ist dadurch zu erklären, dass der Agar i.d.R. erst oberhalb von 80°C vollständig im Wasser gelöst wird und damit in den Gelzustand übergeht. Würde die Temperatur unmittelbar nach Erreichen des Gelzustandes wieder gesenkt werden, so würde sich ein stabiler Pulver-Gelmatrix-Verbund einstellen. Wird jedoch eine hohe Temperatur beibehalten, beginnt der Feedstock im Verarbeitungsprozess zu trocknen, das Drehmoment steigt weiter an bis ein kritischer Punkt überschritten wird, an dem das System aufgrund des hohen Wasserverlustes kollabiert. Der gleiche Feedstock wurde bei einer Temperatur von 75°C mehrmals vermessen (Messung 2 und 3 Bild 41) um die Rezirkulierbarkeit des Feedstock-Materials zu überprüfen, denn in der Praxis ist es schon allein aus wirtschaftlichen Gründen üblich, Angus- und Ausschussteile wieder zu verwenden. Im Kurvenverlauf (Bild 41) wird deutlich, dass sich nach jedem Zyklus die Feedstockqualität verschlechtert. Mündet die Drehmomentkurve in Messung 1 noch in einem kontinuierlichen Drehmomentverlauf (bis t = 15 min), so wird diese in Messung 2 bereits instabil, bis sie bei Messung 3 einen völlig inhomogenen Verlauf, der sich auch nach längerer Zeit nicht stabilisieren lässt, beibehält. Dieser schleichende Qualitätsverlust des Feedstocks ist auf den nicht zu unterbindenden Wasserverlust zurückzuführen. Dieser tritt nach jedem Verarbeitungszyklus auf, und kann vor allem bei hohen Temperaturen (100°C) zum völligen Austrocknen führen. Tritt dieses Szenario in der Spritzgießmaschine auf, würde dies unweigerlich zum Festfahren der Förderschnecke führen. Aufgrund des geringen Rest-Binderanteils (1-3 Ma.-%), der noch nicht einmal im Sinne einer effektvollen Volumenreduktion ausgebrannt werden kann, dürfte es dann außerordentlich schwierig werden den Schneckenzylinder wieder in Betriebsbereitschaft zu versetzen. Die Prozessfähigkeit von Agar-Feedstocks ist auf Basis der dargestellten Untersuchungsergebnissen zunächst als fragwürdig einzustufen. Da es im Rahmen der

durchgeführten Versuche nicht möglich war den Wasserverlust wirkungsvoll einzudämmen, wurde die Weiterverarbeitung entsprechender Feedstocks auf der Spritzgießmaschine zunächst ausgeschlossen. Sollte es in Zukunft gelingen, dieses für die Verarbeitbarkeit limitierende Kriterium zu bewältigen, könnte man das Agar-Bindersystem auch für den Pulverspritzguss verwenden. Für die Zusammenstellung der Untersuchungsdaten der Agar-Feedstocks sei auf den Anhang verwiesen.

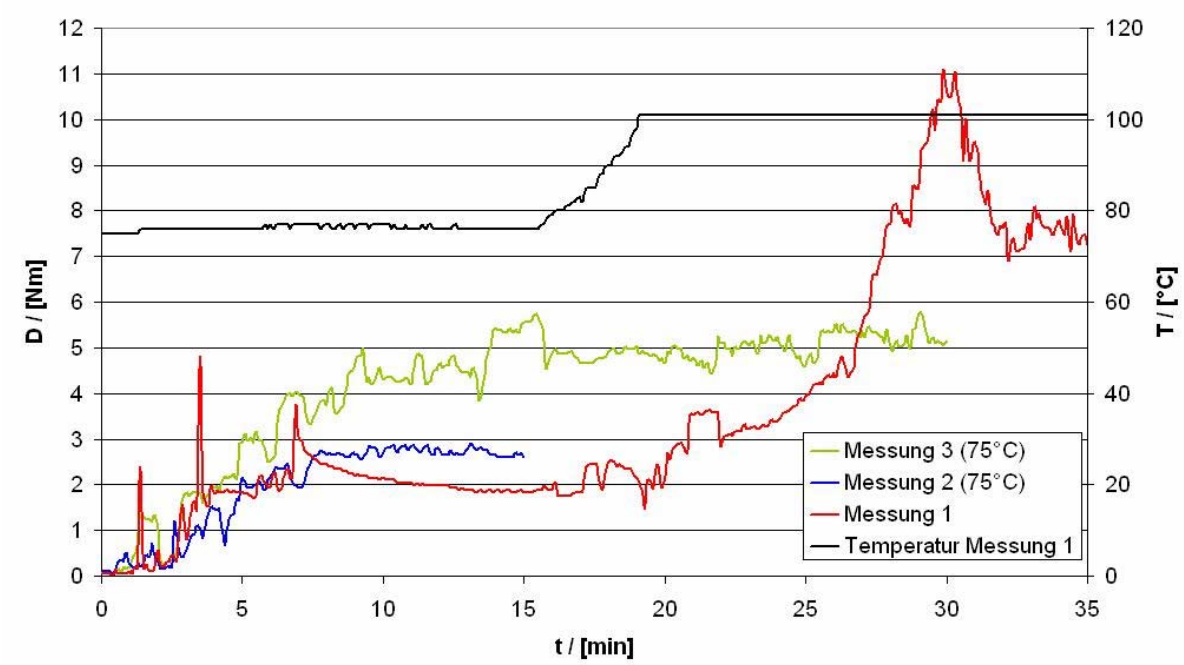

Bild 41 - Temperatur-Zeit-Verhalten eines Agar-Feedstocks

4.4.3 Entwicklung und Charakterisierung von Licomont-basierten-Feedstocksystemen

Das von Clariant angebotene Licomont®-Bindersystem ist für Feedstocks zur wässrigen Entbinderung ausgelegt. In den durchgeführten Versuchen wurde es zur Herstellung von St430- und ZrO_2-Feedstocks eingesetzt. Stahl-Feedstocks die ausschließlich Licomont EK 583® als Binder enthalten, weisen vor allem bei Feststoffbeladungen unter 50 Vol.-% eine geringe Festigkeit auf. Zum einen sind dadurch entsprechende Feedstocks äußerst niedrigviskos, d.h. sie erzeugen lediglich ein geringes messbares Drehmoment (Bild 42). In der Spritzgießmaschine könnte dies zum Nichtansprechen der Rückstromsperre führen, wodurch eine geregelte Dosierung nicht mehr gewährleistet werden kann. Zum Anderen besitzt das abgekühlte Feedstocks-Material eine hohe Sprödigkeit, welche sich mindernd auf die Formgeometrie betreffender Bauteile auswirkt. Vor allem beim Auswerfen aus der Werkzeugform ist das Einbringen von Defekten so nicht zu verhindern. Aus diesem Grund

wurde den Licomont-Stahl-Feedstocks Mirathen (HDPE) zur Erhöhung der Feedstockfestigkeit zugegeben. Aus Bild 42 wird ersichtlich, dass bereits eine Mirathenmenge von ca. 5 Ma.-% (bezogen auf den Hauptbinderanteil) eine Verdopplung des messbaren Drehmomentes bewirkt. Natürlich lässt sich durch weitere Erhöhung des Mirathenanteils die Festigkeit weiter steigern, doch muss man bedenken, dass damit auch die Effektivität der

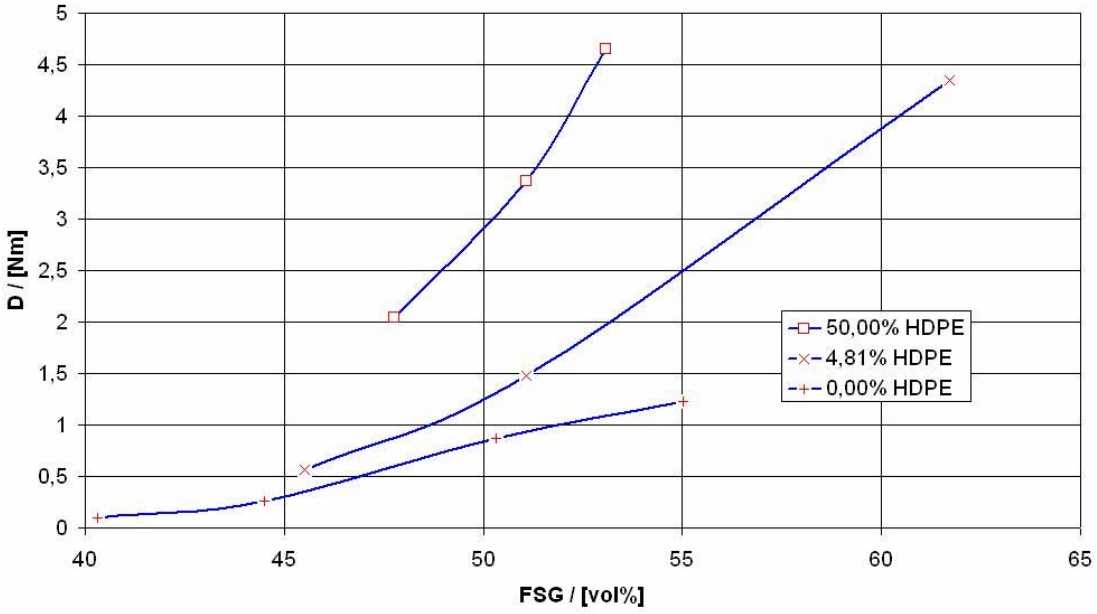

Bild 42 - Festikeitssteigerung von Licomont-Stahlfeedstocks durch HDPE-Zugabe (prozentuale Angaben in der Legende bezogen auf Licomontmassenanteil), Messtemperatur 130°C

wässrigen Entbinderung verringert wird. Aus diesem Grund wurde den hergestellten Stahl-Feedstocks auf Licomontbasis ein HDPE-Anteil von lediglich 4,81% bezogen auf den Hauptbinderbestandteil zugegeben. Um das rheologische Verhalten entsprechender Stahl-Feedstocks nachträglich zu optimieren, wurde untersucht, inwiefern sich eine Variation der Vearbeitungstemperatur auf die Fließeigenschaften auswirkt. Bild 43 gibt für den Licomont-Stahl-Feedstock (45vol%) die Drehmoment-Temperatur-Abhängigkeit wieder. Es kann gezeigt werden, dass das messbare Drehmoment nochmals gesteigert werden kann, wenn man die Temperatur verringert. Dieser Effekt ist insofern naheliegend, da er den phänomänologischen Grundzügen der Materialverfestigung mit zunehmender Abkühlung entspricht. Jedoch belegt der dargestellte Kurvenverlauf, dass es sich immer noch um ein fließfähiges System handelt, welches folglich auf der Spritzgießmaschine verarbeitet werden kann. Außerdem zeigt das antizyklische Verhalten der Drehmomentkurve zur Temperaturkurve, dass das Einstellen der Materialrheologie reversibel ist. Dies bedeutet, dass entsprechende Feedstocks ohne Qualitätseinbußen rezyklisiert werden können (im Gegensatz zu den z.B. oben beschriebenen Agar-Feedstocks). Für ZrO_2-Feedstocks auf Licomont-Basis

besteht bezüglich der Gestaltung des rheologischen Verhaltens kein bzw. nur geringer Optimierungsbedarf. Ein entsprechender, mit 55vol% angereicherter Licomont-Feedstock zeigt ein verhältnismäßig weites Verarbeitungsfenster (Bild 44). Bei der Variation der Temperatur zwischen 100°C und 160°C konnten Drehmomente zwischen 18 Nm und 6 Nm gemessen werden, wobei die Drehmomentkurve einen besonders kontinuierlichen Verlauf zwischen 125°C und 140°C aufweist. Man kann daraus auf ein gewisses stabiles, homogenes Fließverhalten schließen. Aus diesem Grunde

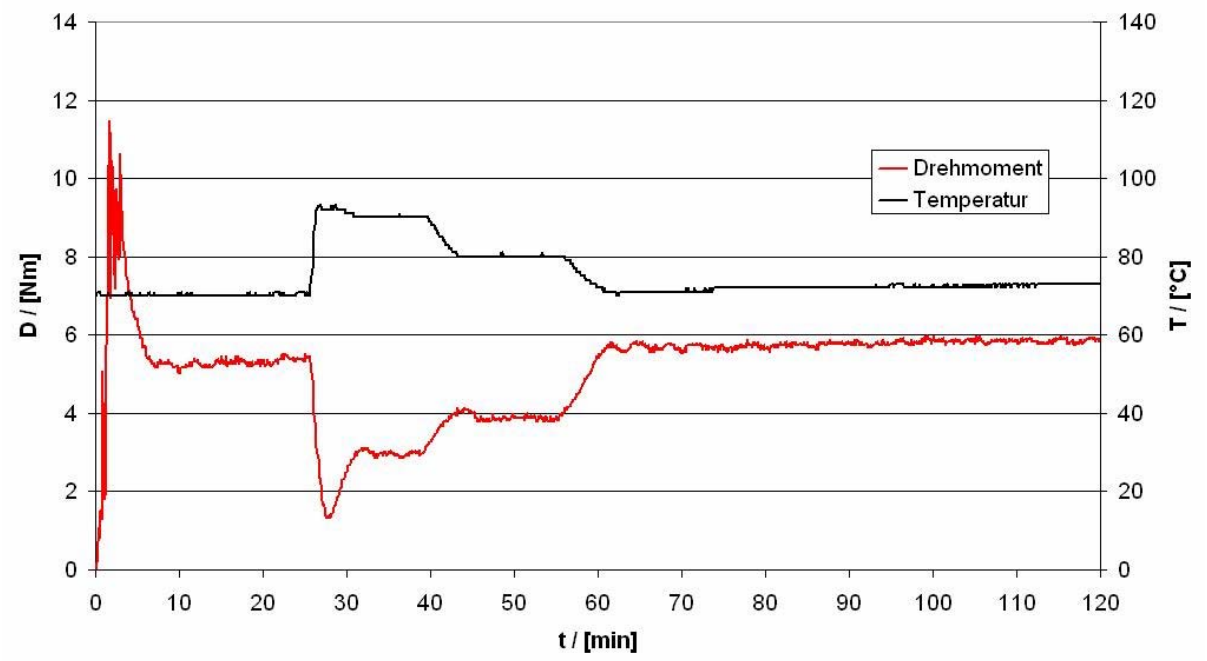

Bild 43 - Temperaturverhalten eines Licomont-Stahl-Feedstocks (45vol%)

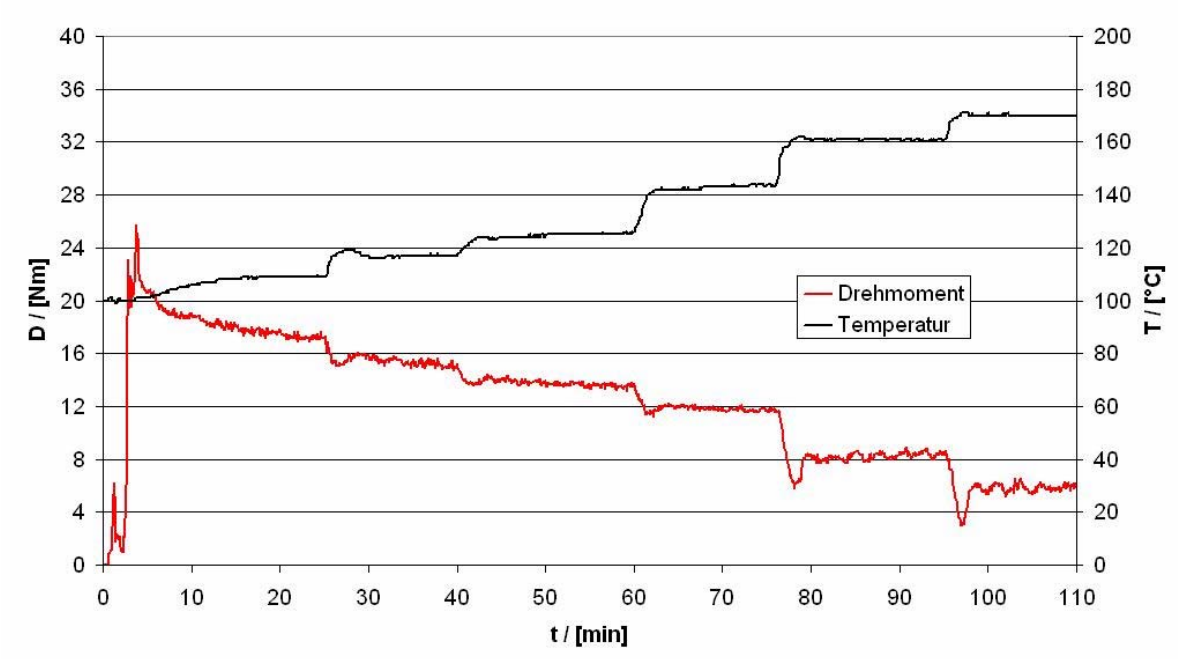

Bild 44 - Drehmoment-Temperatur-Verhalten von eines Licomont ZrO2-Feedstocks (55vol%)

wurde die spätere Verarbeitungstemperatur auf der Spritzgießmaschine in diesem Bereich gewählt. Die Messung der Scherviskosität innerhalb des prozessrelevanten Temperaturfensters für den betrachteten ZrO_2-Feedstock ergibt die in Bild 45 dargestellte Kurvenschar. Über einen drei Zehnerpotenzen umfassenden Scherratenbereich (10^2 bis $10^5 s^{-1}$) stellt sich ein kontinuierlicher Kurvenverlauf ein. Prinzipiell liegen hier die Absolutwerte der Scherviskosität höher als z.B. beim oben untersuchten Catamold TZP-C. Hier kommt natürlich zu aller erst der um 8 vol% höhere Füllgrad des ZrO_2-Licomont-Feedstocks zum tragen

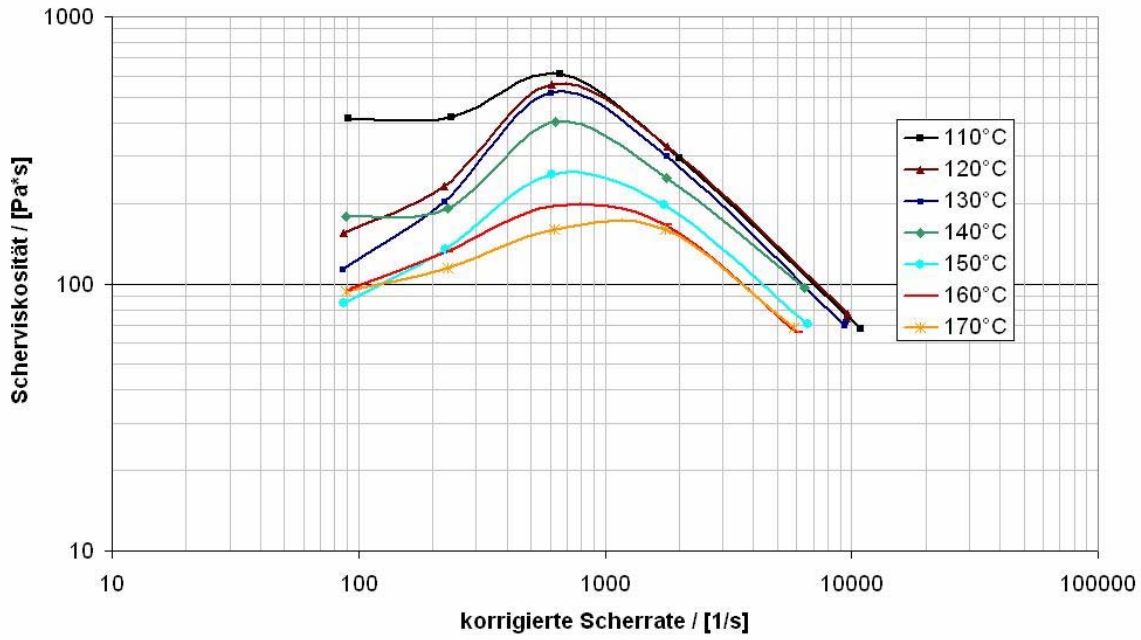

Bild 45 - Scherviskositäten von Licomont-Zirkonoxid-Feedstock (55vol%) Mischaggregat: Scherwalze

Charakteristisch für den keramischen Licomont-Feedstock scheint weiterhin zu sein, dass die Scherviskositäten im mittleren Scherratenbereich bei ca. 600 s^{-1} jeweils ein Maximum aufweisen. Die Scherraten fallen nach Überschreiten ihres Maximums bis auf einen Wert von ca. 70 Pa*s ab. Eine gewisse Symmetrie zwischen den gemessenen Scherviskositäten im unteren (ca. 90 und 230 s^{-1}) und im oberen Scherratenbereich (ca. 1080 und 8000 s^{-1}) ist vor allem bei steigender Temperatur nicht zu verkennen. Die erhaltenen Scherviskositätenverläufe sollen zunächst als charakteristisch für den Licomont-ZrO_2-Feedstock angenommen werden, die Kurvenverläufe sind in ihrem Trend reproduzierbar und lassen somit auf eine durchgehende Homogenität des Feedstocks schließen. Im Vergleich von Bild 46 und 47 kann der Einfluss des Homogenisierungsgrades (hier bei zwei Licomont-Stahl-Feedstocks) auf die Reproduzierbarkeit des für das Gesamtsystem charakteristischen Scherviskositätenverlaufes deutlich gemacht werden. Der in Bild 46 vermessene Feedstock wurde mit dem Messkneter

aufbereitet und anschließend im HKV untersucht. Dabei wird ersichtlich, dass die Messkurvenverläufe oberhalb einer Temperatur von 90°C grundsätzlich andere Formen annehmen, die keinem ersichtlichen Trend folgen. Es kann hier so argumentiert werden, dass ab einer Temperatur von 100°C alle Binderbestandteile vollständig angeschmolzen sind und die Inhomogenitäten im vorliegenden Grad der Pulverdispersität nicht mehr durch ihre, die Feedstock-Rheologie betreffende, Hemmwirkung kompensieren.

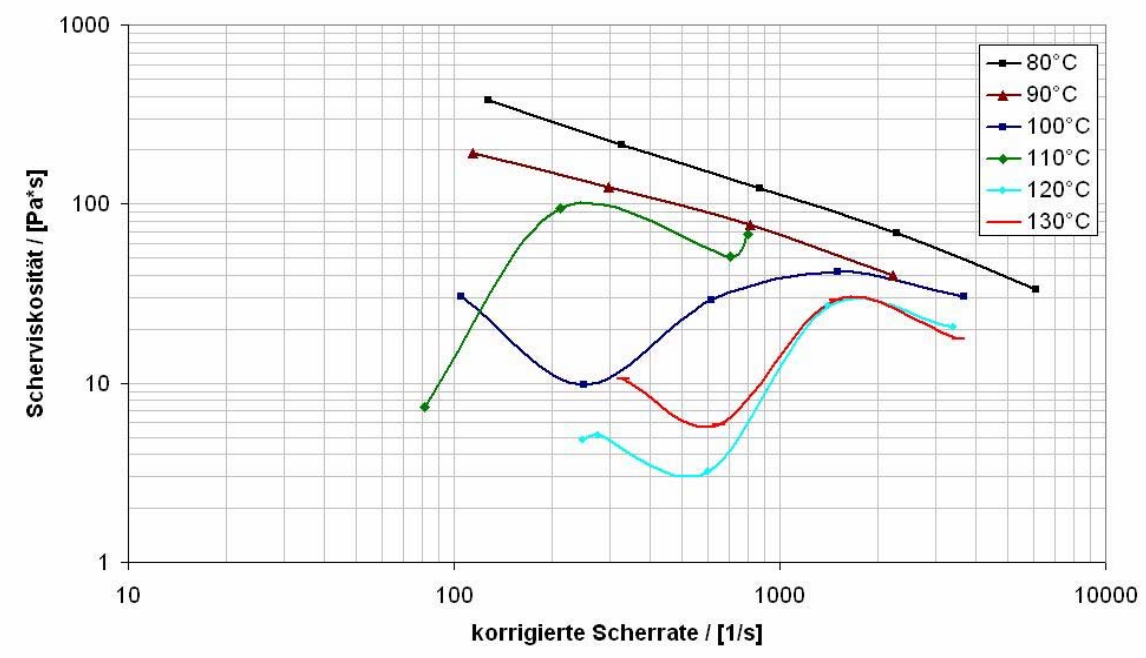

Bild 46 - Scherviskositäten von Licomont-Stahl-Feedstock (45vol%) Mischaggregat: Messkneter

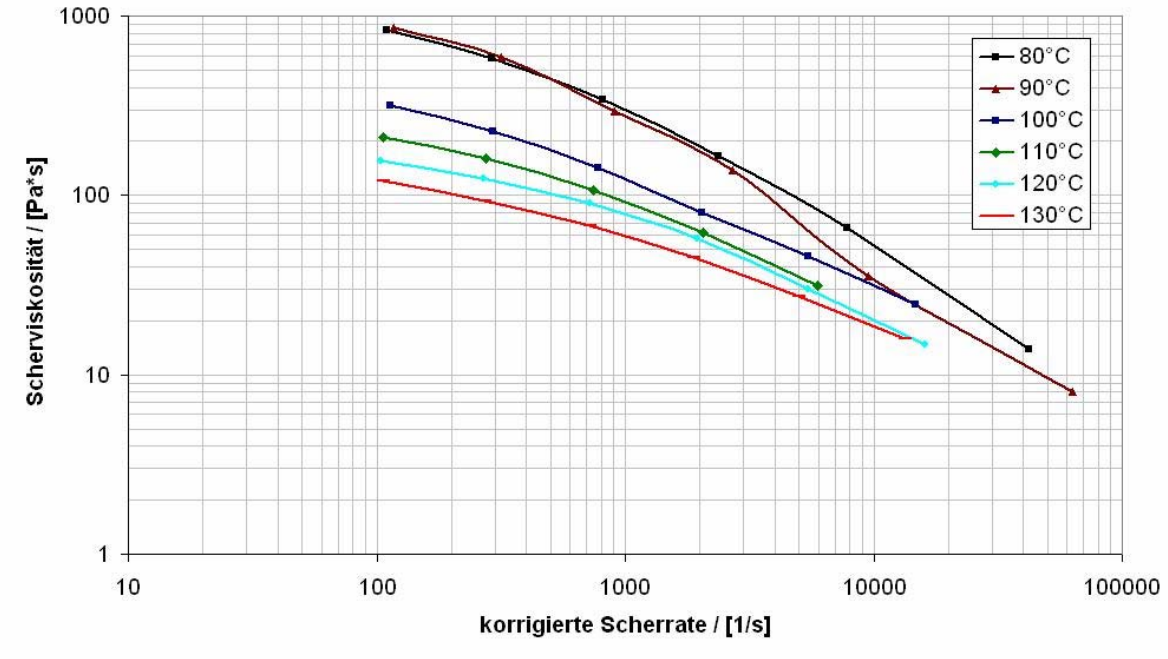

Bild 47 - Scherviskositäten von Licomont-Stahl-Feedstock (55vol%) Compoundierung: Scherwalze

In Bild 47 bleibt der grundsätzliche Trend des Kurvenverlaufes auch bei Temperaturen oberhalb 100°C erhalten. Der betrachtete Feedstock wurde zusätzlich auf dem Scherwalzenkompaktor verarbeitet, welcher wie gezeigt werden kann, eine ausgezeichnete Homogenisierungswirkung auf den Feedstock ausübt.

4.4.5 Entwicklung und Charakterisierung von Mirathen-basierten Feedstocksystemen

Mirathen ist aufgrund seiner hohen Festigkeit besonders geeignet, einen hinsichtlich seines Abformverhaltens mechanisch äußerst stabilen Feedstock zu entwickeln. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Licomont-Bindersystem, kann Mirathen lediglich durch Ausbrennen aus dem späteren Formkörper entfernt werden. Den dabei zu erwartenden Dampfdrücken, welche vor allem im Inneren des Formkörpers als kritisch für die Stabilität der Partikelpackung anzunehmen sind, sollte durch das Einbringen einer zweiten Binderkomponente (Paraffin) mit sehr viel niedrigerem Schmelzpunkt (T_S = 60°C) entgegengewirkt werden. Beim Entbinderungsprozess würde demnach zuerst die leichter flüchtige Komponente (Paraffin) entfernt. Die dabei entstehende Porosität würde dann der bauteilschädigenden Wirkung des Dampfdruckes (des höherschmelzenden Mirathens (T_S = 160°C)) entgegenwirken, indem sie den Diffusionswiderstand effektvoll verringert. In Bild 48 ist der Einfluss des Paraffin-Mirathen-Verhältnisses auf das rheologische Verhalten von St430-Feedstocks unterschiedlicher Pulveranteile dargestellt. Je höher der Paraffinanteil, desto geringer fällt das

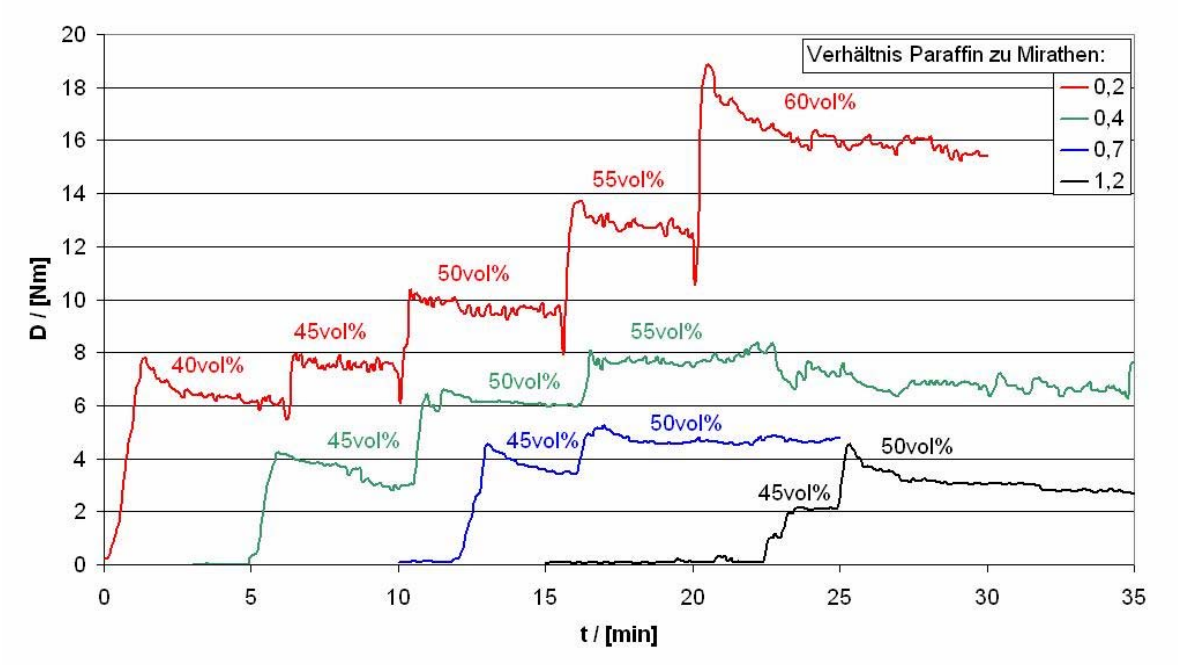

Bild 48 - Variation des Paraffinanteils bei Mirathen-St430-Feedstocks (T=130°C)

messbare Drehmoment bei gleichem Stahlpulverfüllgrad aus. Es kann außerdem festgestellt werden, dass mit zunehmenden Paraffinanteil die Fließfähigkeit der Spritzgussmassen verbessert wird. So erkennt man, dass die Drehmomentkurven für einen Feedstock mit lediglich einem Paraffin/Mirathen-Verhältnis (m/m) von 0,2 in ihrem Verlauf deutlich inhomogener erscheinen als Kurven vergleichbaren Füllgrades mit entsprechend höherem Paraffinanteil. Doch selbst bei geringen Pulverbeladungen und hohen Paraffinanteilen kann immer noch ein Drehmoment von mindestens 2 Nm gemessen werden, welches als Bestätigung, auf die eingangs erwähnten positiven Festigkeitseigenschaften des Mirathen-Bindersystems, gewertet werden kann. Für Mirathen-ZrO_2-Feedstocks spielt die aufgrund des Mischungsverhältnisses von Paraffin und Mirathen erzielbare Feedstockfestigkeit eine eher untergeordnete Rolle, da die hohe spezifische Partikeloberfläche des ZrO_2-Pulvers bereits eine umso höhere Partikelreibung und damit auch eine erhöhte Feedstockfestigkeit, mit sich bringt. Durch eine Temperaturerhöhung kann bei diesen das messbare Drehmoment nachträglich gesenkt werden. In Bild 49 erkennt man weiterhin, dass bei Überschreiten einer kritischen Temperatur (hier 120°C) die Drehmomentkurve in ihrem Verlauf inhomogen wird. Es muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei der formulierten Inhomogenität um die Folgeerscheinung eines Binderverlustes handelt. Paraffin als niedrigschmelzende

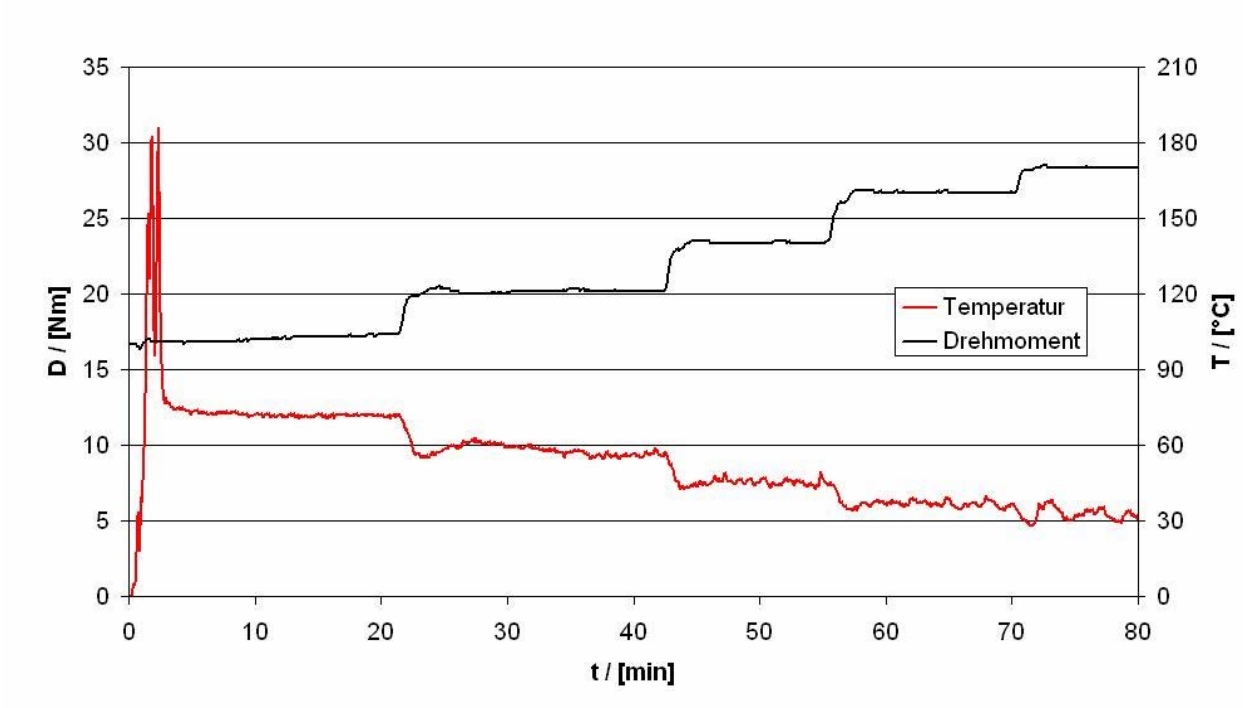

Bild 49 - Temperaturabhängigkeit des Mirathen-ZrO2-Feedstock (55vol%)

Binderkomponente (T_S = 60°C) beginnt demnach bei Temperaturen oberhalb 120°C auszudampfen. Dieser Effekt konnte mit dem Messkneter aufgrund seiner offenen Bauweise festgestellt werden, da so leichtflüchtige Binderbestandteile den Feedstock schnell verlassen können. Um den Binderverlust zu verhindern, sollten also die Verarbeitungstemperaturen für entsprechende Feedstocks auf Scherwalze und Spritzgießmaschine nicht höher als 120°C gewählt werden. Die in den Bildern 50 bis 53 dargestellten Scherviskositätsverläufe für entsprechende Mirathen-Feedstocks, können ebenfalls vor dem Hintergrund des Binderverlustes oberhalb einer kritischen Temperatur, interpretiert werden. Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Scherviskositäten zweier Stahlfeedstocks (Bild 50 und 51) mit jeweils einem Pulveranteil von 40vol% bzw. 50vol% sind vor allem im oberen Scherratenbereich nahezu deckungsgleich. Der die Viskosität steigernde Einfluss des erhöhten Pulveranteils tritt im wesentlichen bei Scherraten kleiner 10^3*s^{-1} auf. Vergleicht man diese Kurvenverläufe mit denen im Bild 52, so fällt ein deutlicher Unterschied in der Qualität der Messungen auf. Dieser ist nicht nur mit dem nochmals gesteigerten Pulveranteil (55vol%) zu begründen, denn mit diesem ist bei dem verwendeten Stahlpulver das kritische Packungsverhältnis noch nicht überschritten und somit das System auch nicht kollabiert. Bei Licomont-Stahl-Feedstocks mit gleichem Füllgrad und selbigem Stahlpulver tritt dieser Effekt nicht auf (Kapitel 4.4.3). Im Scherratenbereich größer $2*10^3*s^{-1}$ weisen die gemessenen Scherviskositäten einen kontinuierlichen Verlauf auf. Bei Scherraten kleiner $2*10^3*s^{-1}$ weichen die Scherviskositäten mit zunehmender Temperatur deutlich von einander ab. Teilweise sind die Kurven stark deformiert (T = 150°C und 160°C) und können so nicht mehr ausgewertet werden. Der Feedstock in Bild 52 wurde durch Aufkonzentrieren der Pulverkomponente aus dem Basis-Feedstock (Bild 50) gewonnen. Natürlich wurde der Basisfeedstock bereits mehrmals verarbeitet (auf dem Scherwalzenkompaktor, sowie auf der Spritzgießmaschine bei ca. 130°C), so dass hier ein schleichender Binderverlust stattgefunden haben muss. Es ist also davon auszugehen, dass die Deformationen im Kurvenverlauf der Scherviskositäten im Wesentlichen von einem verschleppten Binderverlust herrühren. Der seiner Erscheinung nach gleiche Effekt tritt auch bei dem in Bild 53 dargestellten ZrO_2-Feedstock auf. Dieser wurde zwar nicht nachträglich mit Pulver aufkonzentriert, jedoch wurde er ebenfalls auf dem Scherwalzenkompaktor verarbeitet. Dies geschah zwar bei einer für den Binderverlust noch unkritischen Temperatur von 125°C, jedoch ist die Erhöhung der Feedstocktemperatur durch freiwerdende Friktionswärme infolge der Partikeldeagglomeration während dem Compoundiervorgang nicht auszuschließen, und hat aller Wahrscheinlichkeit nach hier ebenfalls zum Ausdampfen von Paraffin geführt.

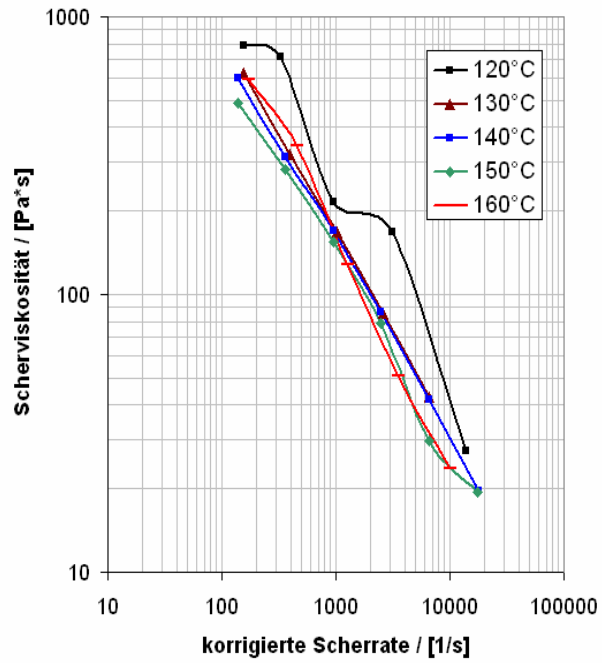

Bild 50 - Mi-St430 (40vol%)

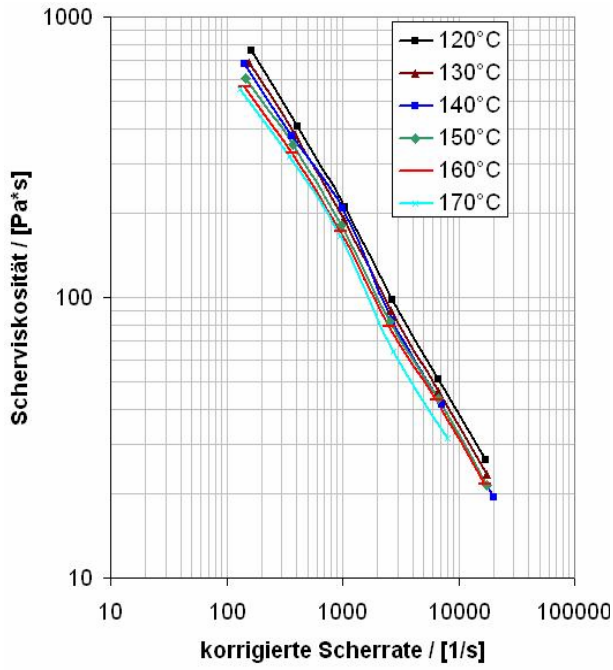

Bild 51 - Mi-St430 (50vol%)

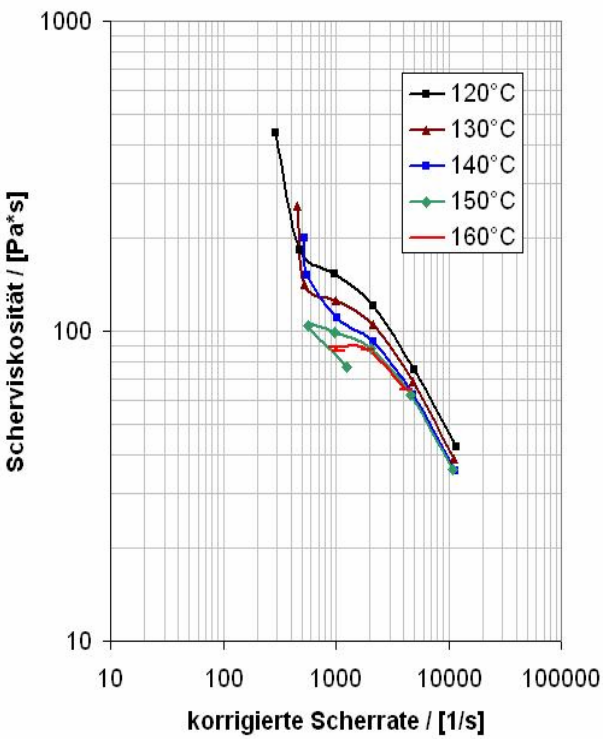

Bild 52 - Mi-St430 (55vol%)

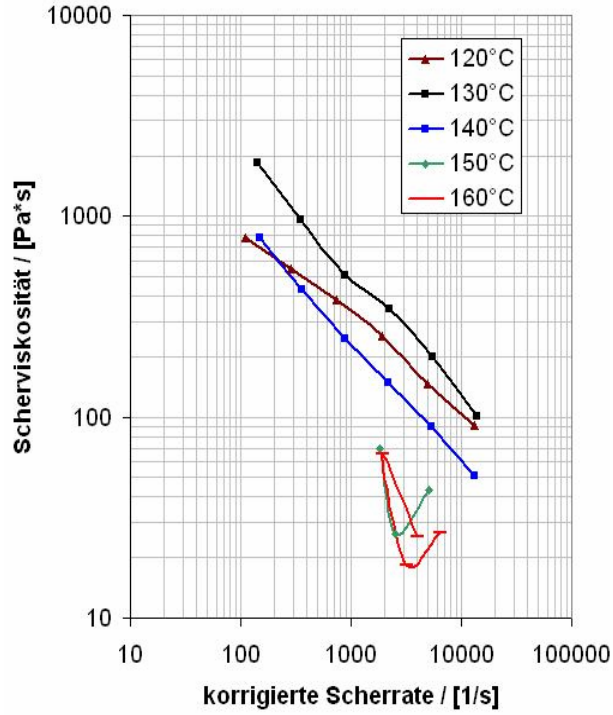

Bild 53 - Mi-ZrO2 (55vol%)

4.5 Untersuchungen zum Entbinderungsverhalten ausgewählter Feedstocks

Das vollständige Entfernen der Binderphase aus dem Formkörper kann letztendlich nur auf thermischem Wege erreicht werden. Die Methode der Wahl ist dabei immer das Ausbrennen unter Luftatmosphäre, da hier, im Gegensatz zu Inertgasverfahren (Argon, Formiergas) die organischen Kohlenwasserstoffverbindungen durch Oxidationsprozesse in vollem Umfang zu CO_2 und H_2O abgebaut werden können. Durch die geeignete Wahl der Binderkomponenten kann der Entbinderungsprozess zweigeteilt werden, was einerseits die Effektivität und andererseits die Qualität der Entbinderung maßgeblich erhöht. Dabei geht der thermischen Entbinderungsphase meist eine partielle Binderextraktion voraus. Diese kann, wie im Folgenden beschrieben, im wässrigen Medium ablaufen. Zur Entwicklung eines wässrig vorentbinderbaren Feedstocksystems für metallische und keramische Spritzgussmassen wurde das kommerzielle Bindersystem Licomont® EK583 aus dem Hause Clariant genutzt. Um vorrangig die Festigkeit der metallischen Feedstocks zu erhöhen, wurden diese mit HDPE versetzt. In Bild 54 ist die Abhängigkeit des extrahierten Bindermasseanteils für verschiedene HDPE-Anteile (bezogen auf die Licomontmenge) von der Entbinderungszeit dargestellt. Eine Probe ohne HDPE kann demnach von ca. 48 Ma.-% ihres Gesamtbinderanteils, innerhalb eines Zeitraumes von 96 h, befreit werden. Steigert man den HDPE-Anteil auf 4,81 Ma.-%, so können in der gleichen Zeit nur noch ca. 35 Ma.-% des Gesamtbinderanteils extrahiert werden. Da die entsprechende Kurve in Bild 54 einen gewissen Sättigungsverlauf im fortgeschrittenen Zeitbereich aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass auch mit Verlängerung der Entbinderungszeit kein höherer Extraktionsgrad erreicht wird (wenngleich der theoretische Binderverlust durch Extraktion, ausgehend von der Nullprobe, hier ca. 46 Ma.-% betragen müsste). Eine Absättigung des Extraktionsmediums (Wasser) mit gelösten Binderanteilen und damit eine Abflachung des für die Extraktion notwendigen Konzentrationsgefälles zwischen Binderphase und umgebenden Medium, kann hier als Ursache ausgeschlossen werden. Das Wasser wurde bei den Extraktionsversuchen ständig umgewälzt und vor jeder Messung erneuert. Außerdem steht es nicht zu erwarten, dass in dem verwendeten Wasservolumen von ca. 15 l eine für den Extraktionsprozess kritische Extraktionsmittelsättigung erreicht wird, zumal die dabei jeweils untersuchten Probenmengen sehr gering waren. Für das Bindersystem bedeutet dies, dass mit zunehmendem HDPE-Anteil die durch Flüssigextraktion entfernbare Bindermenge sich nicht nur um den Anteil der eingebrachten HDPE-Komponente, sondern zusätzlich (im betrachteten Bsp.) um weitere 8 Ma.-% verringert. Es muss also davon ausgegangen werden, dass das HDPE eine

Diffusionsbarriere für die zu extrahierenden Licomont-Fraktionen darstellt und diese zum Teil sogar einschließt, so dass eine Entfernung mittels Lösungsmittelextraktion nicht mehr in vollständigem Maße erfolgen kann. Um die Effektivität der Lösungsmittelextraktion entsprechender Licomont-Feedstocks nicht weiter zu senken, wurde für deren Herstellung der HDPE-Anteil von 4,81 Ma.-% nicht überschritten. In Bild 54 ist außerdem der Binderverlust infolge Extraktion für eine Probe mit einem HDPE-Anteil von 50 Ma.-% dargestellt. Vergleicht man die eingebrachte Licomontmenge (50,00 Ma.-%) mit der extrahierten Bindermasse (23,24 Ma.-%), so erkennt man, dass 46,48 Ma.-% des Licomont®EK 583 aus der Probe entfernt wurden. D.h. dass nahezu der vollständige Entbinderungsgrad durch Extraktion, ausgehend von der Nullprobe, erreicht wurde. Dies war jedoch nur möglich, in dem für die Untersuchung des wässrigen Entbinderungsverhaltens ein entsprechendes Feedstock-Extrudat, wie es am HKV gewonnen wird (als Nebenprodukt nach der Viskositätsmessung), verwendet wurde. Dieses weißt im Vergleich zu den i.d.R. eher kompakten Probekörpern (Zylinder, Stäbe) ein bedeutend größeres Oberflächen-Volumen-Verhältniss auf (Agglomeration aus einzelnen Strängen mit je einem Durchmesser von ca. 1 mm), welches im betrachteten Fall eine, trotz des hohen HDPE-Anteils, nahezu vollständige Entfernung des zu extrahierenden Licomontanteils erlaubte. Damit kann der erreichbare Grad der Extraktionsentbinderung im vorliegenden Feedstock-System als abhängig vom Öberflächen-Volumenverhältnis des jeweiligen Formkörpers betrachtet werden. Unter Umständen sind so auch Proben mit stark erhöhtem HDPE-Anteil noch ausreichend entbinderbar.

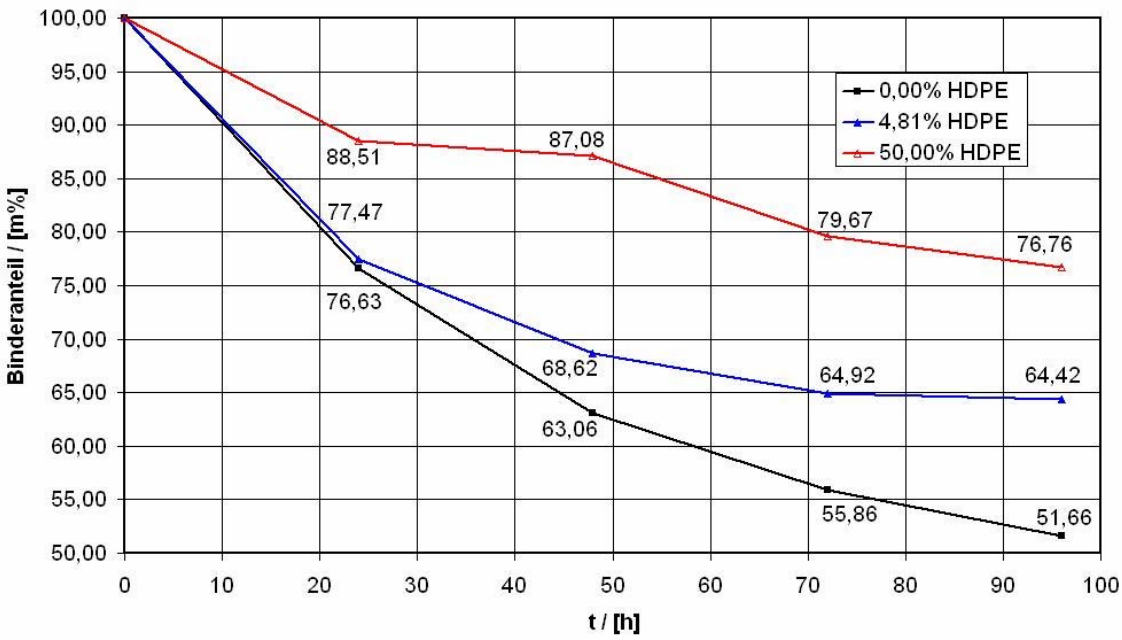

Bild 54 - Massenabnahme bei wässriger Vorentbinderung von Licomont-Feedstocks bei 70°C

4.5.1 Thermische Analyse von Agar-Feedstocks

Das Bindersystem von Agar-Feedstocks beinhaltet zum überwiegenden Teil Wasser (ca. 80 Ma.-%), weniger als ein Viertel der Gesamtbindermasse entfallen dabei auf das gelbildende Biopolymer Agar. Nach dem Trocknen eines entsprechenden Formkörpers bedarf es zur Restentbinderung lediglich des Ausbrennens des aus Galactosemonomeren bestehenden Polysaccharides mariner Herkunft. In Bild 55 sind die DTG-Kurven der thermischen Analyse möglicher Stahl- bzw. Zirkonoxid-Feedstocks, welche im 2K PIM kombiniert werden können, dargestellt. Aus diesen wurde das grün hinterlegte Entbinderungsregime (Bild 55) abgeleitet. Zunächst erkennt man jedoch, dass beide Proben trotz des selben Bindersystems nur teilweise parallele Kurvenverläufe, und zum Teil stark von einander abweichende Geschwindigkeitsbeträge in den jeweiligen Bereichen maximaler Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen. Schließt man aus, dass es sich dabei um die Folgeerscheinung einer chemischen Wechselwirkung zwischen Pulvermaterial und Binder handelt, ist die offenbare Ursache dafür in der dem jeweiligen Pulver eigenen Packungsdichte zu suchen, welche die Reaktionsdynamik beeinflusst. Weiterhin soll nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem beobachteten Effekt um eine Folgeerscheinung einer, bei biologischen Polymerprodukten durchaus üblichen, Qualitätsschwankung handelt. Eine eindeutige Klärung kann an dieser Stelle jedoch nicht angeboten werden. Vergleicht man die Kurvenverläufe, so kann festgestellt werden, dass bei einer Temperatur von 350°C bei beiden Feedstocks die Reaktionsgeschwindigkeit endgültig gegen Null geht und so das Ende der thermischen Reaktion angezeigt wird. Folglich können vergleichbare Agar-Feedstocks bei einer Maximaltemperatur von 350°C vollständig vom Binder befreit werden. Infolge einer unvollständigen Trocknung weisen beide Feedstocks im unteren Messbereich bis 100°C ein erstes Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Dieser Effekt wird durch das Verdunsten des Restwassers hervorgerufen. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit des ZrO_2-Feedstocks entspricht dabei einer Temperatur von ca. 50°C und belegt damit in anschaulicher Weise, dass Agar-Feedstocks bereits bei relativ niedrigen Temperaturen Wasser durch Verdunsten verlieren. Dies kann, wie in Kapitel 4.4.2 beschrieben, zur Prozessunfähigkeit des Feedstocks führen. Ein mögliches Entbinderungsregime für potentielle Feedstockkombinationen wurde, ausgehend von dem in Bild 55 dargestellten Messregime, unter Beachtung der Temperaturbereiche maximaler Reaktionsgeschwindigkeit formuliert. Dabei wurden die angegebenen Haltezeiten bei den, jeweils einer maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, entsprechenden Temperaturen so gewählt, dass die dort

ausgasenden Binderfraktionen genügend Zeit haben, aus dem Bauteilinneren heraus zu diffundieren. Nach Erreichen der maximalen Entbinderungstemperatur wurde aus dem selben Grund nochmals eine Haltezeit eingeführt. Bei der Wahl der Aufheizgeschwindigkeit wurde sich an der Heizrate von 6 K/h des zugrundeliegenden Messregimes orientiert, wobei versucht wurde, die Temperaturbereiche, innerhalb derer thermische Reaktionen stattfinden, möglichst langsam anzufahren. Zum Abkühlen wurde die bei Entbinderungsfahrten übliche Ofenkühlrate von 1 K/min angenommen.

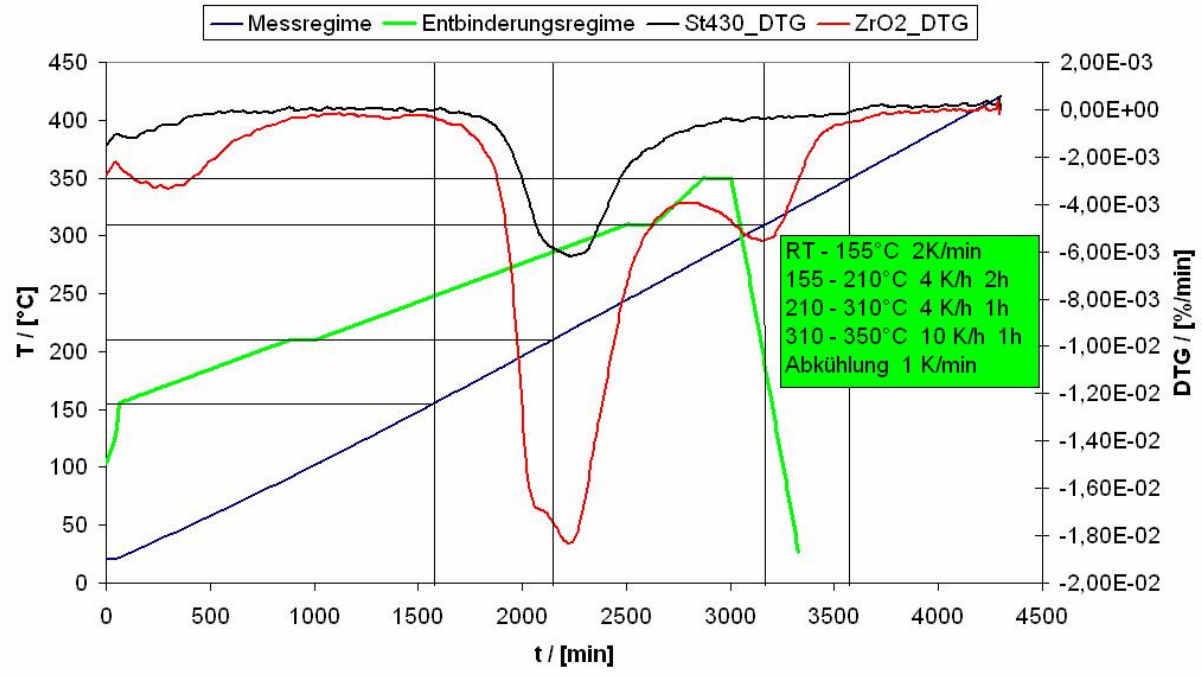

Bild 55 - Ableitung eines Entbinderungsregimes für Agar-Feedstocks

4.5.2 Thermische Analyse von wässrig vorentbinderten Licomont-Feedstocks

In Bild 56 sind die DTG-Kurvenverläufe der thermischen Analyse zweier (vorentbinderter) Licomont-Feedstocks, wie sie in 2K-Spritzgießversuchen in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass die thermischen Reaktionen beider Feedstocks bei einer Temperatur von ca. 320°C zum Erliegen kommen. Folglich bedarf es zum Ausbrennen des Restbinderanteils bei vorentbinderten Licomont-Feedstocks lediglich einer Maximaltemperatur von 320°C. Die DTG-Kurvenverläufe der korrespondierenden Feedstocks sind auch bei diesem Bindersystem nicht deckungsgleich, weisen aber im Vergleich zu entsprechenden Kurven der Agar-Feedstocks, eine deutliche Ähnlichkeit auf. So liegen z.B. die Bereiche der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten jeweils zwischen 200°C und 300°C. Das in Bild 56 grün hinterlegte Entbinderungsregime wurde unter Beachtung der

Reaktionsdynamik in gleicher Weise, wie bereits in Kapitel 4.5.1 beschrieben, erstellt. Im Bereich von 120°C bis ca. 150°C weisen beide Proben eine sprunghafte Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf, welche sich bei der Stahlprobe nach kurzer Zeit wieder auf den vorhergehenden Wert einpegelt. Ungleich stärker tritt genannter Effekt bei der ZrO_2-Probe in Erscheinung, wobei hier nach dem anfänglichen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, welche definitionsgemäß mit einer Massezunahme verbunden ist, ein abrupter Nulldurchgang zu einer negativen Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu einer definitionsgemäßen Massenabnahme, zu verzeichnen ist. Dabei wird allerdings nicht mehr der Betrag der vorhergehenden Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Aufgrund der relativen Zeitgleichheit bei der diese Unregelmäßigkeiten in beiden Kurvenverläufen auftreten, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine dem Bindersystem spezifische thermische Eigenschaft handelt. Vergleicht man dazu zunächst die Bilder 56 und 57, in welchem die DTG-Verläufe des wässrig vorentbinderten, sowie des nicht vorentbinderten ZrO_2-Feedstocks dargestellt sind, so erkennt man, dass der betreffende Effekt nahezu exakt in dem Temperaturbereich vorzufinden ist, wo das erste Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit des nicht vorentbinderten Feedstocks angesiedelt ist. Aus dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass es sich bei den in beiden (vorentbinderten) Feedstocks detektierten Unregelmäßigkeiten im DTG-Kurvenverlauf um Bindereffekte handelt, die von den Residuen der zu extrahierenden Binderkomponente im Bindersystem herrühren.

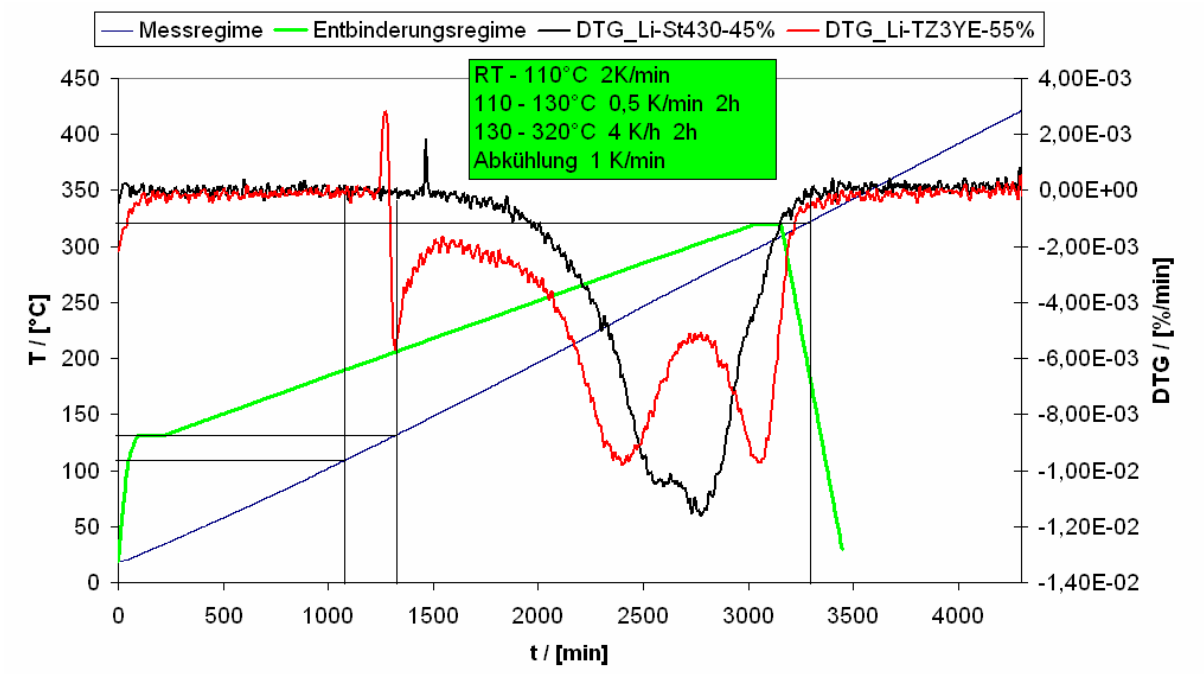

Bild 56 - Ableitung eines Entbinderungsregimes für Licomont-Feedstocks

Demnach muss davon ausgegangen werden, dass beim untersuchten ZrO_2-Feedstock eine nur unvollständige Vorentbinderung stattgefunden hat, welche im Nachhinein die beschriebene Erscheinung bedingt. Werden also betreffende Probenkörper gründlicher vorentbindert, so kann dieser Effekt, der zunächst auch vor dem Hintergrund einer systembedingten Bauteilschädigung gesehen werden muss (materialinterne Dehnungsvorgänge können zu Defekten in den späteren Sinterkörpern führen), verhindert werden. Allerdings muss grundlegend gewährleistet sein, dass die zu extrahierende Binderkomponente vollständig entfernt werden kann und nicht durch andere Binderkomponenten, wie z.B. HDPE, zurück gehalten wird. Dies spricht eindeutig dafür, dass der Einsatz von HDPE zur Festigkeitssteigerung entsprechender Licomont-Feedstocks in nur sehr begrenztem Maße erfolgen darf, da sonst die vollständige Entfernung der zu extrahierenden Binderkomponente (wie in Kapitel 4.5 gezeigt) nicht mehr gewährleistet werden kann.

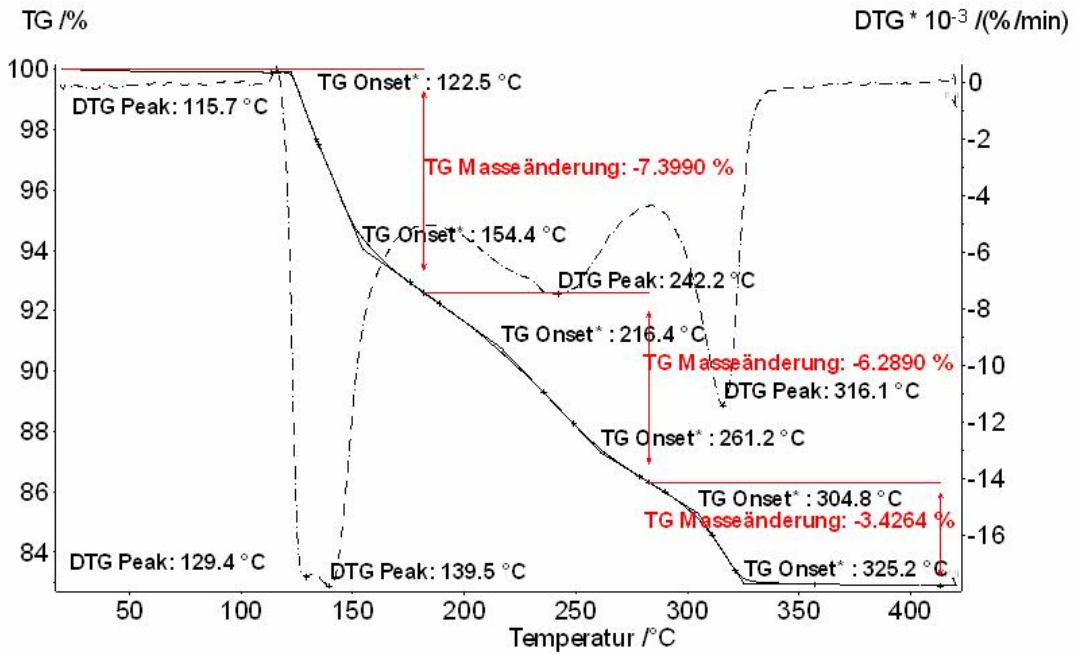

Bild 57 - thermische Analyse des Licomont-ZrO2-Feedstocks

4.5.3 Thermische Analyse von Mirathen-Feedstocks

Durch den Vergleich der DTG-Kurven von korrespondierenden Mirathen-Feedstocks wurde dass in Bild 58 grün hinterlegte Entbinderungsregime abgeschätzt. Dabei wurde versucht, die Temperaturbereiche maximaler Reaktionsgeschwindigkeit durch eine möglichst geringe Aufheizrate zur durchlaufen. Aus diesem Grund unterschreitet das graphisch dargestellte Entbinderungsregime die Temperaturkurve des Messregimes. Da die gewählten Aufheizraten

zur Entbinderung im wesentlichen bereits kleiner gleich der dem Messregime zugrunde liegenden Heizrate von 6 K/h sind, wurde zunächst auf das Einbringen von Haltezeiten verzichtet. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Bindersystemen, kann hier (im 2K-Feedstocksystem) erst bei ca. 400°C ein Ende der thermischen Reaktion festgestellt werden. Damit müssen Mirathen-Feedstocks bis auf 400°C aufgeheizt werden, um eine vollständige Entbinderung zu erzielen. Der Bereich in dem thermische Reaktionen stattfinden, überschreitet bei beiden Feedstocks ein weites Temperaturfeld, welches von ca. 100°C bis 400°C reicht. Die dabei auftretenden Peaks in den DTG-Kurven überlappen z.T. sehr stark, so dass das gezielte Anfahren einer der jeweiligen Binderkomponente entsprechenden Ausheiztemperatur nicht sinnvoll erscheint. Aus diesem Grund wurde versucht den Temperaturbereich, in dem es zur Überlagerung, der den einzelnen Binderkomponenten entsprechenden Reaktionsdynamiken beim Ausheizen kommt, durch die Wahl einer Aufheizrate von lediglich 4 K/h materialschonend zu durchfahren. Betrachtet man die DTG-Kurve des ZrO_2-Feedstocks, so fällt auf, dass bei einer Temperatur von ca. 100°C eine positive Reaktionsgeschwindigkeit, welche bis auf einen Wert von $+1{,}8*10^{-3}$ %/min ansteigt, detektiert wird. Damit verbunden ist natürlich wiederum eine Massenzunahme (hier ca. 0,05 % → TG-Kurve im Anhang). Wie bei den Licomont-Feedstocks muss hier von einem Bindereffekt ausgegangen werden, welcher in Folge der Wechselwirkung zwischen Binder und Umgebung auftritt. Dabei kann hier nicht näher geklärt werden, welcher Art die beobachtete Anomalie ist. Es muss jedoch zunächst berücksichtigt werden, dass die mit diesem Effekt verbundenen Expansions- und Kontraktionserscheinungen unter Umständen Materialdefekte im späteren Sinterkörper bedingen können.

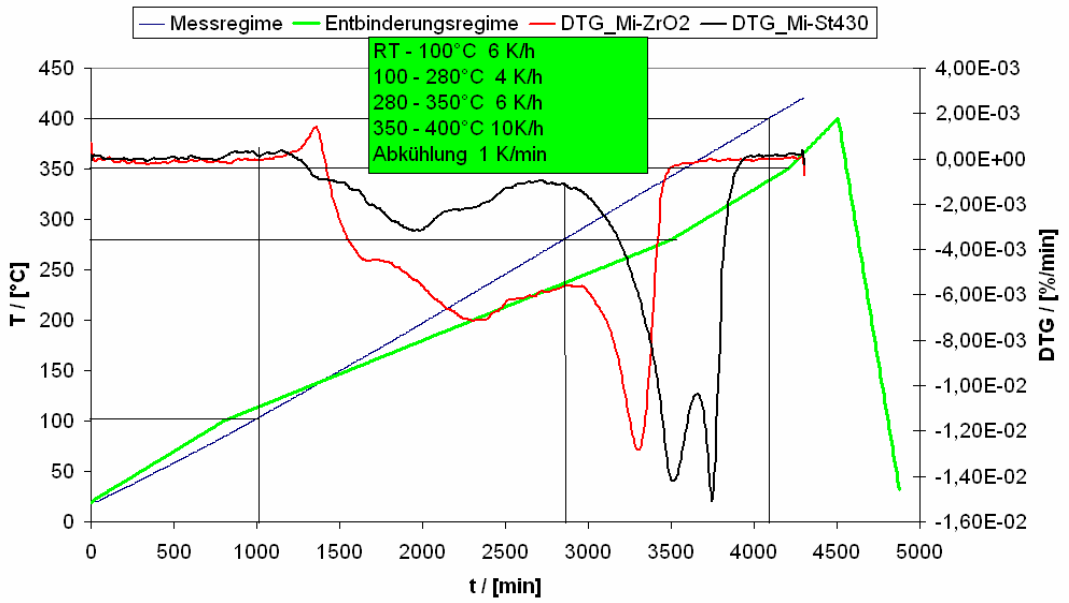

Bild 58 - Ableitung eines Entbinderungsregimes für Mirathen-Feedstocks

4.6 Sinterschwindung und Sinterdichte

Die selbst hergestellten sowie die kommerziellen Feedstocks wurden zunächst einzeln auf den Spritzgießmaschinen verarbeitet. Durch Sinterversuche an den Stab- oder Zylinderformkörpern konnte anschließend das Sinterverhalten unter verschiedenen Temperaturen untersucht werden. In Bild 59 sind für ausgewählte Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks die erzielten Schwindungsbeträge in Abhängigkeit ihres Feedstockfüllgrades (hier FSG) dargestellt. Dabei kann das zu erwartende theoretische Schwindungsverhalten der Feedstocks in Abhängigkeit ihrer Feststoffbeladungen unter Zuhilfenahme von Gleichung 7 (Kapitel 2.2.2) für verschiedene Sinterdichten, als Kurvenschar dargestellt werden. Ein Probekörper hat seinen maximalen Schwindungsbetrag erreicht, wenn dessen Sinterdichte 100% (der theoretischen Werkstoffdichte) beträgt. Die in der Praxis erreichbaren Sinterdichten sind werkstoff- und verfahrensspezifisch und erreichen, bedingt durch eine Restporosität, die im Probekörper verbleibt, nur annähernd die theoretische Dichte des jeweiligen Werkstoffes. Für ZrO_2 wurden bei allen untersuchten Feedstocksystemen Sinterdichten von jeweils ca. 98% erreicht (Tabelle 26). Dabei wiesen die beiden Catamold-Feedstocks (TZP-C und F 315) einen absoluten Schwindungsbetrag, der innerhalb des vom Hersteller angegebenen Schwindungsbereiches liegt, auf. Durch die Steigerung der Sintertemperatur von 1350°C auf 1450°C konnte bei Catamold TZP-C der Betrag der Sinterschwindung von 22,20% auf 23,12% gesteigert werden. Bei den selbst entwickelten ZrO_2-Feedstocks auf Licomont- bzw.

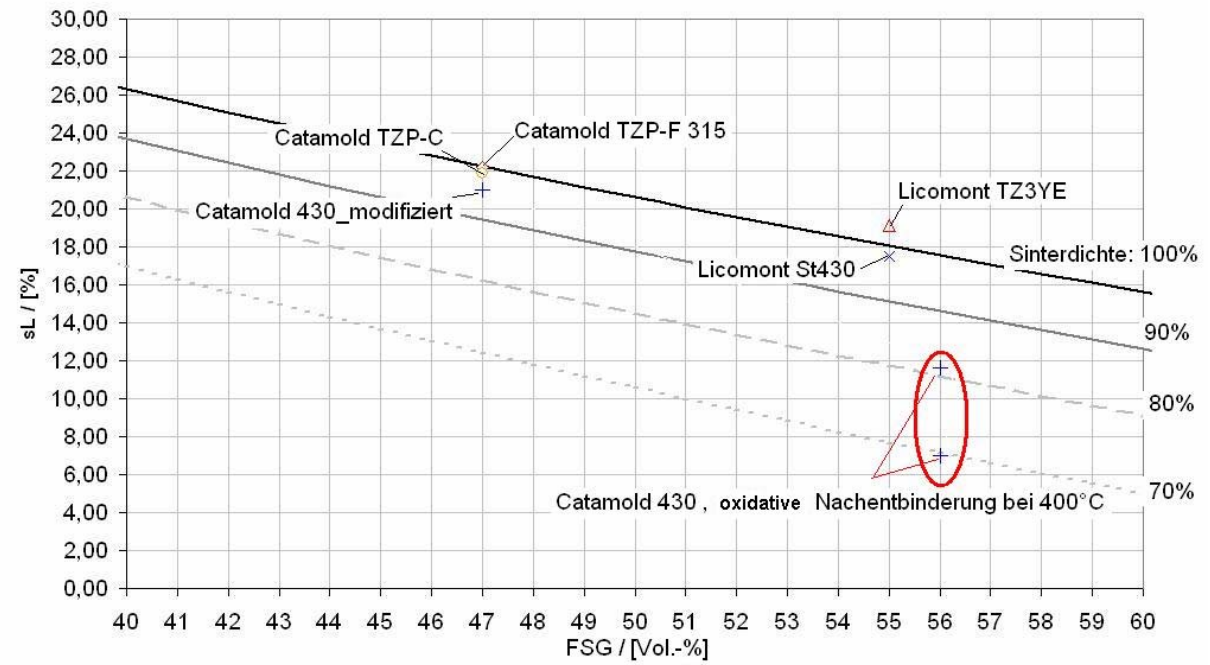

Bild 59 - Sinterschwindung ausgewählter Feedstocks (in Tabelle 26 grau hinterlegt)

auf Mirathen-Basis konnte durch die Steigerung des Feedstockfüllgrades auf 55 Vol.-% die Sinterschwindung deutlich verringert werden. Der Licomont-TZ3YE-Feedstock weicht von dem theoretisch bestimmten Schwindungsbetrag ab, da es möglicherweise bei dessen Herstellung zum geringfügigen Pulververlust gekommen ist. So kann z.B. bei der Entnahme des im Kneter vorgemischten Feedstocks Pulver im Kneter verblieben sein. Der Mirathen-TZ3YE-Feedstock (Tabelle 26) weißt jedoch einen Schwindungsbetrag (17,44%) auf, der dem theoretisch bestimmten Wert (ausgehend von einer vollständigen Verdichtung, 18%) sehr nahe kommt. Beim Sintern der Stahl-Feedstocks bestand zunächst die Schwierigkeit darin, eine ausreichende Verdichtung, welche bei Edelstahlpulvern i.d.R. bei mindestens 95% liegt, zu erzielen. So konnte z.B. bei Probekörpern des Stahl-Feedstocks Catamold 430, selbst durch die Steigerung der Sintertemperatur von 1350°C auf 1450°C, eine Sinterdichte von ca. 84% nicht überschritten werden. Durch Untersuchungen zum Korrosionsverhalten des Stahlpulvers St430 (Kapitel 4.7) wurde daraufhin festgestellt, dass durch Temperaturbehandlungen unter oxidischer Atmosphäre ab ca. 350°C die Partikeloberfläche eine zusätzliche Passivierung, welche die Sinteraktivität mindert, erfährt. Aus diesem Grunde weisen alle Stahlproben, welche bei 400°C unter Luftatmosphäre entbindert wurden, eine mangelnde Sinterschwindung auf (Bild 59). Der Licomont-St430-Feedstock mit einem Füllgrad von 55 Vol.-%, sowie der modifizierte Catamold 430-Feedstock (47 Vol.-%), welche bei lediglich 320°C entbindert wurden, erreichen dagegen Sinterdichten von 95,78% bzw. 93,76%. Für die Entwicklung von Stahl-Feedstocks wurde St430 unter anderem aufgrund seines für Edelstahlpulver hohen Schmelzpunktes (1510°C) ausgewählt. Auf diese Weise sollte es

Tabelle 26 - Sintereigenschaften der Feedstocks

Feedstock	FSG / [Vol.-%]	$T_{Entbinderung}$ / [°C]	$T_{Sinterung}$ / [°C]	ρ_S / [g/cm^3]	ρ_S / ρ_P [%]	ε / [Vol.-%]	s_L / [%]
Catamold TZP-F 315	(47)	400	1500	5,56	-	0,28	21,86
Catamold TZP-C	(47)	400	1350	5,93	98,00	0,95	22,20
	(47)	400	1450	5,93	97,97	0,53	23,12
Catamold 430	(56)	400	1350	5,67	75,80	10,00	6,99
	(56)	400	1450	6,37	83,80	8,43	11,60
	(47) *	320	1350	7,13	93,76	4,39	21,00
Licomont TZ3YE	55	320	1450	5,89	97,38	1,93	19,52
Licomont 430	45	320	1450	6,24	81,06	10,21	15,20
	50	320	1450	6,84	88,75	5,25	16,25
	55	320	1450	7,38	95,78	1,19	17,50
Mirathen TZ3YE	55	400	1450	5,96	98,59	1,25	17,44

* modifizierter kommerzieller Feedstock ( ) aus dem Schwindungsfaktor (Herstellerangaben) abgeschätzter Füllgrad

möglich sein, einen größeren Spielraum in der Wahl der Sintertemperatur zur Verfügung zu haben, welche bei kommerziellen St430-Feedstocks bei 1320°C (Catamold 430) liegt. Sinterversuche haben gezeigt, dass St430-Probekörper bereits bei 1450°C Schmelzerscheinungen zeigen (Bild 60). Daher müssen also Sintertemperaturen von etwas weniger als 1400°C ausreichen, um die Stahlpulver genügend zu verdichten. Proben der Licomont-St430-Feedstocks mit einem Füllgrad von 45 Vol.-% bzw. 50 Vol.-% weisen mit 81,06%, sowie 88,75% eine mangelnde Sinterdichte auf, obwohl sie bei lediglich 320°C entbindert worden sind, und demnach keine Oberflächenkorrosion erfahren haben. Da der modifizierte Catamold 430 Feedstock mit einem Pulveranteil von 47 Vol.-% eine ungleich höhere Sinterdichte (93,76%) bei einer geringeren Sintertemperatur (1350°C) aufweist, ist davon auszugehen, dass betreffende Licomont-Stahl-Feedstocks nicht aufgrund ihres (ähnlich) geringen Füllgrades eine nur ungenügende Sinterschwindung aufweisen. Aus den ungleichmäßig geschwundenen Sinterproben in Bild 61, welche bezüglich ihrer Feedstockzusammensetzung identisch sind, kann geschlossen werden, dass das Temperaturfeld im Sinterofen inhomogen ist und die Deformationen an den Stahlkomponenten hervorgerufen hat. Es ist daher nicht auszuschließen, dass diese Temperaturinhomogenität zu der mangelnden Verdichtung der beiden Licomont-Stahl-Feedstocks geführt hat.

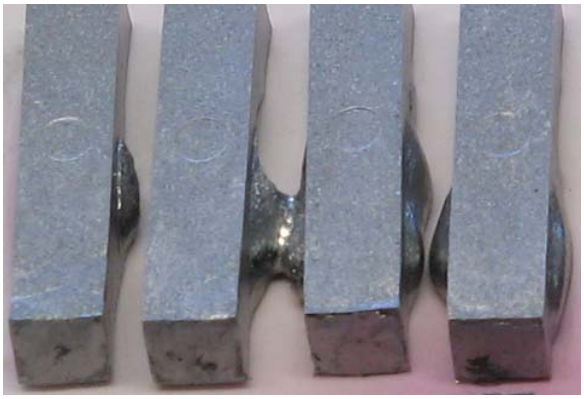

Bild 60 - 2K-Stäbe bei 1450°C gesintert (Licomont-Basis)

Bild 61 - 2K-Stäbe nach Sinterung bei 1350°C unter inhomogenem Ofentemperaturfeld (Catamold-Basis)

Es ist weiterhin nicht auszuschließen, dass in den Sinterkörpern verbliebene Entbinderungsdefekte, in Form von makroskospischen Hohlräumen, zu einer Verminderung der hydrostatisch bestimmten Gesamtdichte maßgeblich beigetragen haben. In den Anschliffen einer Licomont-TZ3YE, einer Mirathen-TZ3YE, sowie einer Mirathen-St430 Sinterprobe (Bilder 64, 66 und 67) erkennt man solche Defekte in unterschiedlich starker Ausprägung. Besonders bei Mirathen-St430-Feedstocks kam es zu starken Deformationen beim Entbindern der Probekörper. Bild 67 zeigt, dass sich offenbar infolge des hohen Dampfdruckes des HDPE beim Entbindern die oberste Bauteilschicht vom Probekörper

abhebt, wodurch es zur Ausbildung großräumiger Hohlräume kommt. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, gesicherte Sinterdichten und Schwindungsbeträge entsprechender Stahl-Feedstocks auf Mirathen-Basis zu bestimmen. Ein Probekörperanschliff des ZrO_2-Mirathen-Feedstocks (Bild 66) zeigt dagegen einen nur mikroskopisch kleinen Defekt (in Form eines schwarz erscheinenden Hohlraumes), der ebenfalls vom Entbindern stammt. Es ist davon auszugehen, dass das ZrO_2-Pulver aufgrund seiner hohen spez. Partikeloberfläche den Zusammenhalt der Partikelpackung durch eine erhöhte Partikelwechselwirkung (mechanische Verklammerung) maßgeblich stabilisiert. Daher werden entsprechende Formkörper durch das Ausgasen der Binderkomponenten deutlich weniger geschädigt. In Bild 66 erkennt man außerdem helle punktförmige Einschlüsse. Diese rühren offenbar von Verunreinigungen der Mischaggregate, auf denen zuvor Metallpulver verarbeitet wurden, her. Bei Probekörpern des Licomont-TZ3YE-Feedstocks kam es verstärkt zu den in Bild 64 dargestellten makroskopischen Defekten. Diese treten in Form radialer Spaltzonen im Bauteil auf. Vor dem Hintergrund des in Kapitel 4.5.2 diskutierten Einflusses des Entbinderungsgrades der wässrigen Vorentbinderung, kann hier so argumentiert werden, dass eine möglicherweise unvollständige Binderextraktion Binderfraktionen im Bauteil zurückließ, welche bei der thermischen Nachentbinderung infolge der, bei der thermischen Analyse beobachteten, Expansionserscheinung, zu den beschriebenen Defekten führen können. Jedoch können die beschriebenen Defekte auch als Spannungsrisse interpretiert werden, die im Spritzgießprozess durch Fließinhomogenitäten des Feedstocks verursacht wurden. Durch die Probenanschliffe der Stahl-Feedstocks (Bild 63 und 65) wird außerdem bestätigt, dass es durch die gewählten Prozessbedingungen, so maßgeblich bei der Entbinderung (T = 320°C), gelungen ist, eine zufriedenstellende Verdichtung des Stahlpulvers zu erreichen. Somit kann ebenfalls die für bestimmte Feedstockfüllgrade vorgesehene Sinterschwindung bis auf einer, von der jeweiligen Restporosität des Werkstoffes abhängigen, Ungenauigkeit, erreicht werden. Grundsätzlich ist jedoch davon auszugehen, dass die betrachteten Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks bei gleichem Feedstockfüllgrad während der Sinterung um annähernd den gleichen Absolutbetrag schwinden. Daher wurden die vorgestellten korrespondierenden Feedstocks (gleicher Füllgrad, gleiches Bindersystem, unterschiedliche Werkstoffe) im 2K-Spritzgussverfahren miteinander kombiniert. Die dabei auftretende Schwindung der Probekörper in der Werkzeugform lag bei allen Feedstocks bei ca. 0,015 bis 0,020 %. Es hat sich jedoch gezeigt, dass derartig geringe Schwindungsbeträge infolge der Abkühlung der Probekörper für die Stabilität des Materialverbundes als unkritisch anzusehen sind, da es dadurch in nicht zu Delaminationserscheinungen gekommen ist.

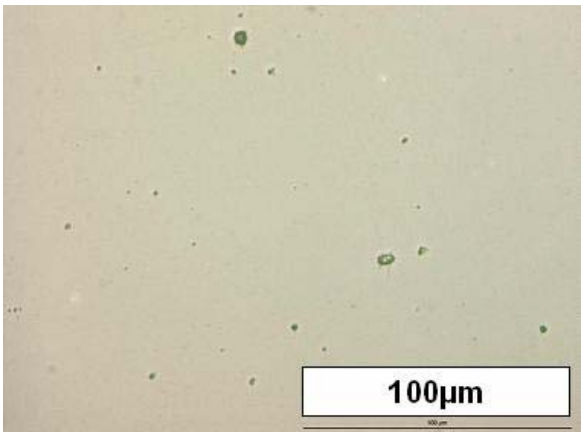

Bild 62 - Catamold TZP-C

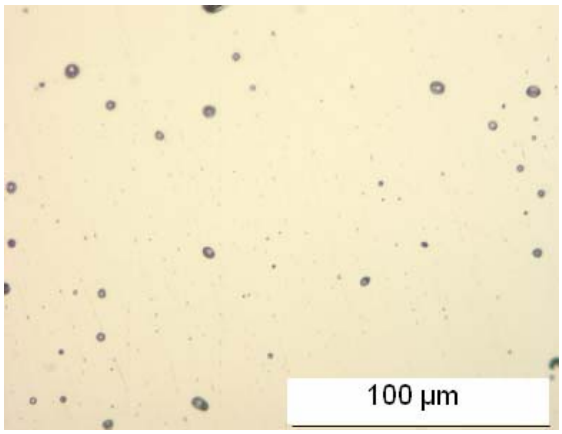

Bild 63 - Catamold St430

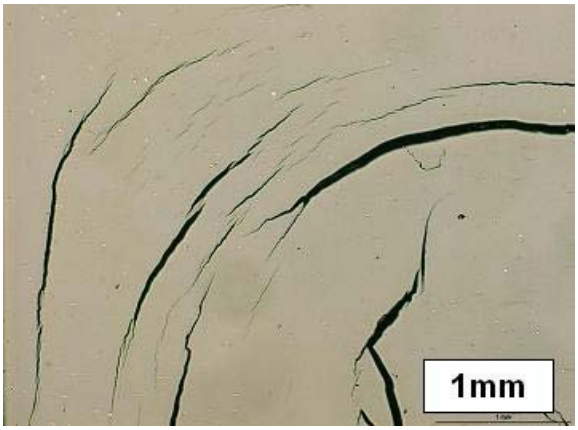

Bild 64 - Licomont TZ3YE

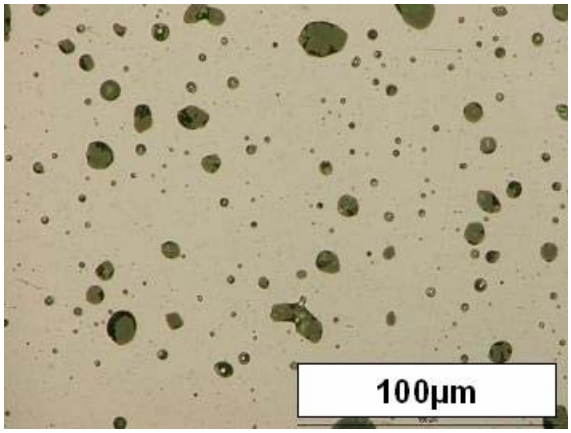

Bild 65 - Licomont St430

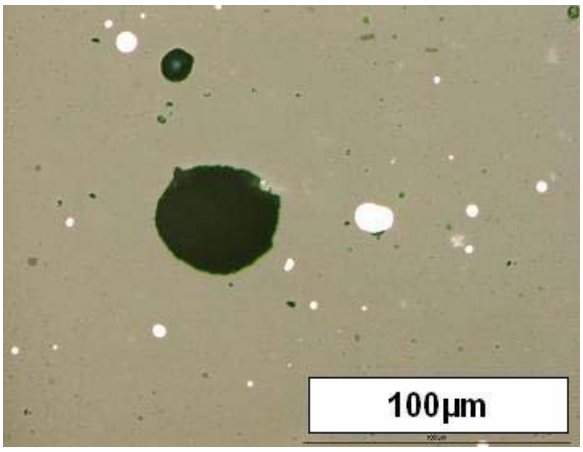

Bild 66 - Mirathen TZ3YE

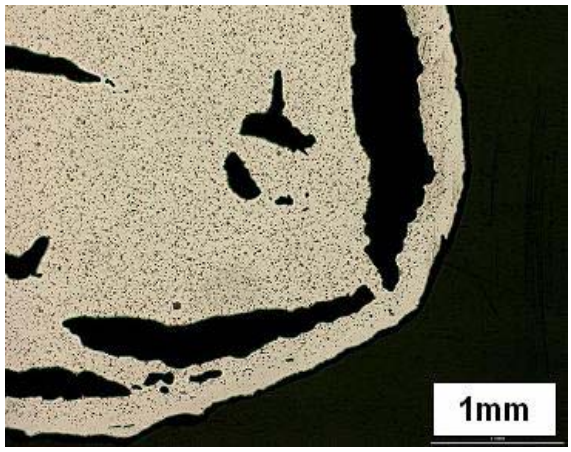

Bild 67 - Mirathen St430

4.7 Einfluss der Probenvorbehandlung beim Entbindern auf die Sinterfähigkeit des Stahlpulvers

Probekörper aus St430 wiesen, unabhängig von dem zugrunde gelegten Feedstock-Füllgrad, nach dem Sintern eine nur mangelhafte Dichte auf, welche sich auch durch Steigerung der Sintertemperatur von 1350°C auf 1450°C nicht merklich verbessern lies. Obwohl es sich bei dem verwendeten Edelstahl um einen hoch korrosionsbeständigen Werkstoff handelt, muss

davon ausgegangen werden, dass das entsprechende Edelstahlpulver sehr wohl korrosionsempfindlich ist. Bekannt ist, dass verdüste Stahlpulver eine passivierte Oberfläche, welche im wesentlichen aus Chromoxid besteht, besitzen. Diese Schutzschicht muss während der Sinterfahrt aufgebrochen werden, damit eine möglichst hohe Verdichtung zwischen den Stahlpulverpartikeln stattfinden kann. Dazu wird eine, die Passivierungsschicht reduzierende, H_2-Sinteratmosphäre verwendet. Die Dilatometerversuche in Kapitel 4.3 haben gezeigt, dass sich entsprechende Stahlproben unter H_2-Atmosphäre, den Herstellerangaben gemäß, vollständig verdichten lassen. Bei Stahl-Feedstocks mit mangelnder Sinteraktivität muss es also innerhalb des Verarbeitungsprozesses zu einer zusätzlichen Korrosion der Partikeloberfläche gekommen sein, welche auch durch die reduzierende Ofenatmosphäre während der Sinterung nicht mehr in vollem Umfang aufgehoben werden konnte. Das Stahlpulver ist im Verarbeitungszyklus lediglich zwei möglichen, korrosiv wirkenden, Medien ausgesetzt. Licomont-Feedstocks werden bei 70°C im Wasserbad vorentbindert und Agar-Feedstocks bei ca. 80°C mit einem wässrigen Bindersystem verarbeitet. Außerdem werden die Stahlformkörper unter oxidischer Atmosphäre restentbindert. In Bild 68 ist ein Ausschnitt aus dem TG und DTG-Kurvenverlauf eines Agar-St430-Feedstocks dargestellt. Man erkennt deutlich, dass es ab einer Temperatur von ca. 350°C zu einer Massezunahme, die bei 420°C ca. 0,1 Ma.-% beträgt, kommt. Im DTG-Kurvenverlauf erkennt man im betreffenden Temperaturbereich eine demzufolge positive Reaktionsgeschwindigkei. Dieser Effekt ist ebenfalls bei den anderen Stahl-Feedstocks in den TA-Schaubildern nachweisbar (Anhang). Die in Bild 69 dargestellten Röntgenbeugungsspektren belegen, dass für eine Pulverkorrosion die Ausheiztemperatur während der oxidischen Entbinderung, maßgebend ist. Im Vergleich zum Beugungsspektrum einer St430-Referenzprobe weist das Röntgenbeugungsspektrum eines Stahlpulvers (St430), welches im Wasserbad bei 70°C behandelt wurde keinen Unterschied auf. Dagegen lassen sich in einer Stahlprobe (St430), welche zuvor bei 400°C unter Luftatmosphäre, nach Regime 1 aus Kapitel 3.5.1, ausgeheizt wurde, weitere oxidierte Chromverbindungen nachweisen. Aus den pH-Wert-Verläufen zweier St430-Suspensionen in Bild 70 kann geschlussfolgert werden, dass die wässrige Vorentbinderung von Licomont-Stahl-Feedstocks bei 70°C hinsichtlich einer Oberflächenpassivierung durch Korrosion für das Stahlpulver unkritisch ist. Der pH-Wert beider Proben pegelt sich nach 72 h auf jeweils 7 ein. Sollte es zu Korrosionserscheinungen kommen, müsste wenigstens eine pH-Wert-Änderung sichtbar werden. Um eine zusätzliche Oberflächenpassivierung während der oxidischen (Nach-) Entbinderung zu vermeiden, darf also eine maximale Entbinderungstemperatur von 350°C nicht überschritten werden.

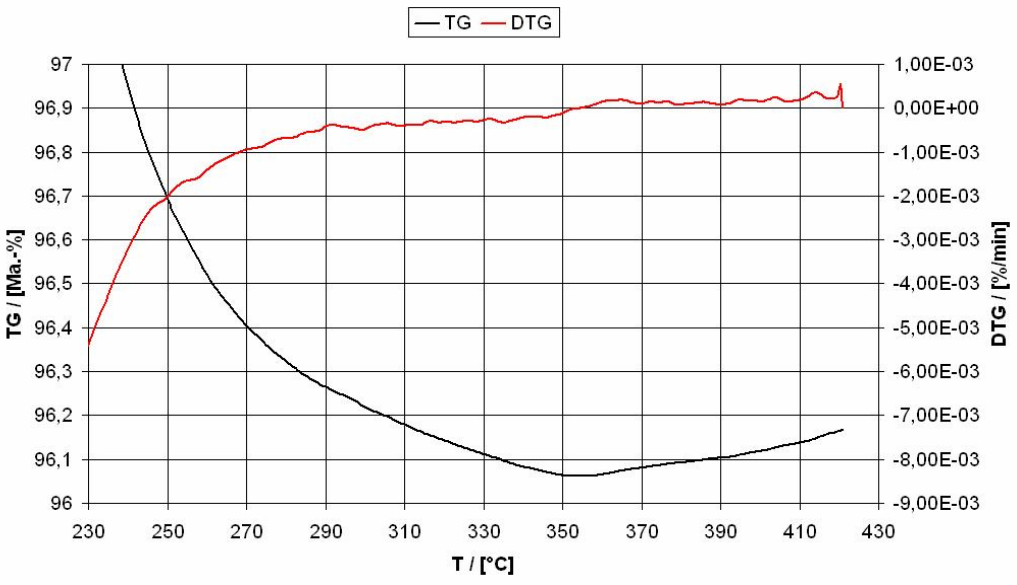

Bild 68 - Korrosionserscheinung bei St 430 (TA Ag_St430)

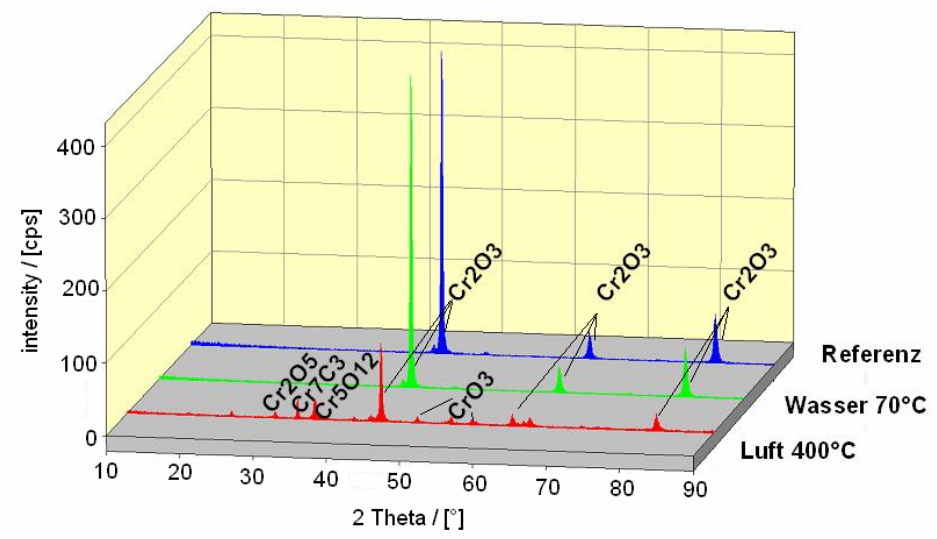

Bild 69 - Röntgenbeugungsspektren St430

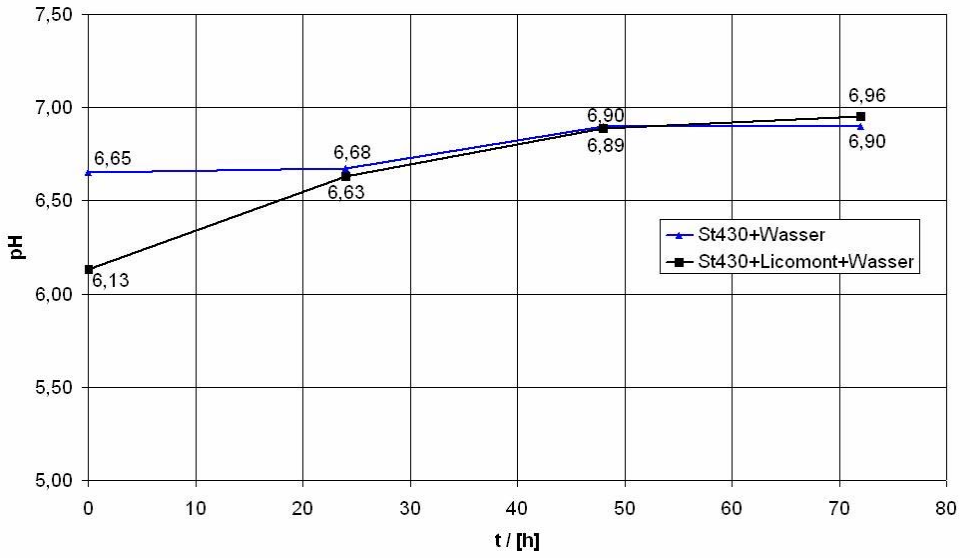

Bild 70 - pH-Wert von wässrigen St430 Suspensionen bei 70°C

4.8 Spritzgegossene 2K-Formkörper

Die in Tabelle 27 jeweils paarweise gekennzeichneten Feedstocks, welche bezüglich ihres Schwindungsbetrages aufeinander abgestimmt sind, wurden mit den ebenfalls in Tabelle 27 angegeben Parametern auf der 2K Spritzgießmaschine verarbeitet und dabei in einem Formwerkzeug kombiniert. Dabei wurde jeweils die metallische Spritzgussmasse zuerst eingespritzt. Da die Einspritzdrücke, wie auch die erforderlichen Nachdruckregimes für die angegebenen Feedstocks bereits durch Spritzgießversuche an einkomponentigen Formkörpern (Halbstab, Zylinder) optimiert worden sind, wurden diese im Wesentlichen unverändert beibehalten. Durch die Wahl der Zeitverzögerung beim Ziehen des Kerns konnte die Qualität der Fügezone wesentlich beeinflusst werden. So konnte bei allen Spritzgießversuchen bei denen die zuerst eingespritzte (metallische) Komponente mindestens für 10 s in der Form verfestigte bis der Kern gezogen und die zweite (keramische) Komponente nachgespritzt wurde, eine geometrisch exakt abgeformte Fügefläche erhalten werden (z.B. Bild 71 und 73). Die Kühlzeit wurde jeweils so gewählt, dass der 2K-Probekörper eine ausreichende Festigkeit, die das defektfreie Auswerfen aus der Werkzeugform gewährleistet, aufweist.

Tabelle 27 -Verarbeitungsparameter der korrespondierenden Feedstocks beim 2K-PIM

Feedstock	Spritz-druck	Nachdruck								Kühlzeit	Kernzug
	p [bar]	p [bar]	t [s]	p [bar]	t [s]	p [bar]	t [s]	p [bar]	t [s]	t [s]	
Catamold TZP-C	900	700	1,2	700	0,7	500	0,3	300	0,0	7	15
Catamold TZP-F315	800	700	1,2	700	0,7	500	0,3	300	0,0		
Catamold TZP-C	1000	800	1,0	800	0,5	-	-	-	-	30	5
Catamold 430 modif (47 Vol.-%)	600	500	1,0	500	0,5	-	-	-	-		
Licomont-TZ3YE (55 Vol.-%)	1500	1300	1,0	1300	0,5	1100	0,3	500	0,0	40	5 / 15
Licomont-St430 (55 Vol.-%)	800	500	1,2	500	0,7	300	0,3	100	0,0		
Mirathen-TZ3YE (55 Vol.-%)	1800	1600	1,2	1600	0,7	1500	0,3	500	0,0	30	10
Mirathen-St430 (55 Vol.-%)	1000	500	1,2	400	0,7	300	0,3	100	0,0		

Eine geometrisch exakt abgeformte, plane Fügefläche bedingt jedoch eine minimale Kontaktfläche zwischen den korrespondierenden Werkstoffsystemen, deren Verbund als äußerst instabil eingeschätzt werden muss. Der Erhalt des Werkstoffverbundes beim thermischen Entbinderungs- und Sinterprozess kann dabei nur durch die

Oberflächenrauhigkeit der aneinander grenzenden und leicht verzahnten Fügeflächen realisiert werden. I.d.R. wird jedoch die Oberflächenrauhigkeit durch die mittlere Partikelgröße des jeweiligen Feedstockpulvers begrenzt. Aus diesem Grunde ist es zunächst nicht weiter verwunderlich, dass entsprechende Stahl-Zirkonoxid-Verbunde, wenn schon nicht beim Entbindern (Bild 71), so doch immer beim Sintern (Bild 72), zerstört wurden. Eine Ausnahme stellen die 2K-Probekörper (Bild 73) bestehend aus zwei Zirkonoxidkomponenten, wobei eine davon schwarz eingefärbt ist, dar. Hier reicht offenbar die Verzahnung der Fügeflächen aus um den Werkstoffverbund auch während der Entbinderung zu erhalten. Als wesentlich für den Erhalt des Materialverbundes während der Sinterung ist jedoch die, aufgrund der Werkstoffgleichheit (Catamold TZP-C, TZP-F315, beides ZrO_2), nahezu deckungsgleiche Schwindungsdynamik (Kapitel 4.2) beider Materialsysteme anzusehen. Durch das gleichzeitige Einsetzen der Sinterschwindung, sowie durch die nur geringfügig von einander abweichenden Schwindungsgeschwindigkeiten werden die bezüglich ihres Schwindungsbetrages identischen Formkomponenten in ihrer Fügezone nur minimal beansprucht, so dass eine stabile Versinterung der Fügeflächen erzielt werden konnte.

Bild 71 - 2K-Stäbe Licomontbasis, vorentbindert

Bild 72 - 2k-Stäbe Licomontbasis, gesintert (1450°C)

Bild 73 - 2K-Stäbe ZrO2 gesintert, Catamold

Durch Ziehen des Kerns mit nur geringer Verzögerungszeit (z.B. 5s) ist es möglich, die zweite Komponente in die Werkzeugform einzuspritzen, wenn die zuvor eingespritzte Komponente noch nicht vollständig verfestigt ist. Trifft die zweite Komponente auf die noch angeschmolzene erste Komponente, so vermischen sich beide untereinander und bilden so eine gradierte Fügezone (Bild 74) aus. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass entsprechende 2K-Probekörper den Materialverbund während der Entbinderung, sowie während der Sinterung beibehalten können (Bild 75 und 76). Durch die Ausbildung einer gradierten

Fügezone wird die Verzahnung der beiden Werkstoffkomponenten verstärkt und zusätzlich wird die, die Fügezone schädigende, Wirkung der jeweils den beiden Werkstoffen eigenen unterschiedlichen Schwindungsdynamik kompensiert. Die so erhaltenen Materialverbunde sind jedoch von minderer Stabilität, da die durch Überspritzen der Feedstocks entstandene gradierte Fügezone zum Teil starke Mischungsinhomogenitäten aufweist, welche beim Sintern oftmals zu Rissen in der Fügezone geführt haben. Bei den Zylinderformkörpern (Bild 77), welche durch Einlegespritzen hergestellt wurden, war es nicht möglich eine vergleichbare Strategie zur sinterfähigen Verbundrealisierung anzuwenden. Nicht zuletzt durch die im Vergleich zum stirnseitig angespritzten Stab (49mm^2) um ein Vielfaches größere Fügefläche (314mm^2), kam es bei allen zylinderförmigen Stahl-Zirkonoxid-Verbunden zur Delamination während der Sinterung.

Bild 74 - Überspritzung, 2K-Stab Licomontbasis , grün

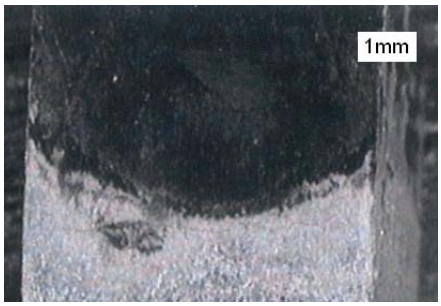

Bild 75 - Überspritzung, 2K-Stab Licomontbasis , gesintert

Bild 76 - 2K-Stab Licomontbasis, gesintert (1450°C)

Bild 77 - 2K-Probekörper, Mirathenbasis, grün

Bei der Kombination des Catamold TZP-C und des modifizierten Catamold 430 –Feedstocks im Stabformwerkzeug, ließ sich durch verfrühtes Kernziehen (nach 5s) die in Bild 81 dargestellte Überspritzung realisieren. Dabei wird der zuerst eingespritzte Catamold 430-Feedstock mit dem unter erhöhtem Druck (Tabelle 26) nachgespritzten Catamold TZP-C derart penetriert, dass sich eine stiftförmige Überspritzung der keramischen Komponente im metallischen Grundkörper ausbildet (Bild 80). Der auf diese Weise erhaltene Werkstoffverbund blieb während der Entbinderung und der Sinterung erhalten (Bild 78 und 79). Die von außen zu erkennende Fügezone weist dabei keine Überlappungen oder Durchmischungen der beiden Werkstoffpartner auf (Bild 82). Genauer genommen handelt es

sich bei dieser Verbundrealisierung um eine Mischung aus stoffschlüssigem und formschlüssigen Werkstoffverbund, wobei die Verbundstabilität durch eine Materialverklammerung gewährleistet wird. Dabei kann es zur Rissbildung (Bild 83) infolge erhöhter Eigenspannungen kommen. Fehlen die Klammerkräfte zwischen beiden Werkstoffpartnern, kann es leicht zum Aufheben des (offenbar nur schwachen) stoffschlüssigen Verbundes und zur Spaltbildung kommen (Bild 84).

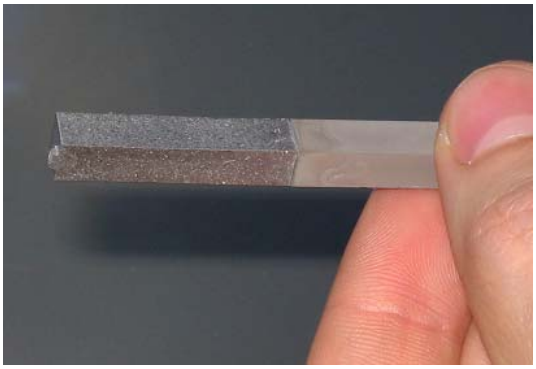

Bild 78 -2K-Stab Catamoldbasis, gesintert (1350°C)

Bild 79 - 2K-Stäbe Vergleich grün, gesintert

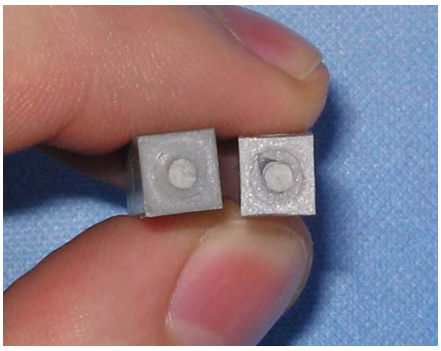

Bild 80 - Überspritzung in Fügezone, 2K-Stab, Catamoldbasis, gesintert

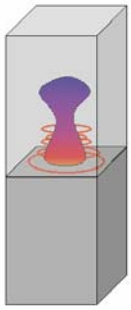

Bild 81 - Überspritzung schematisch

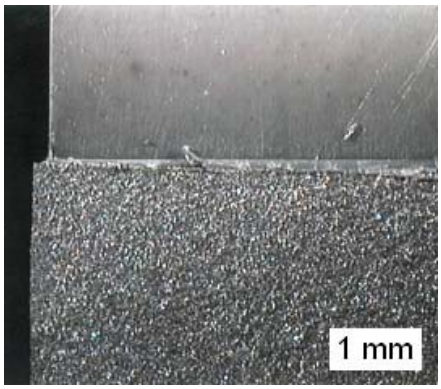

Bild 82 - Fügezone 2K-Stab gesintert, Catamoldbasis

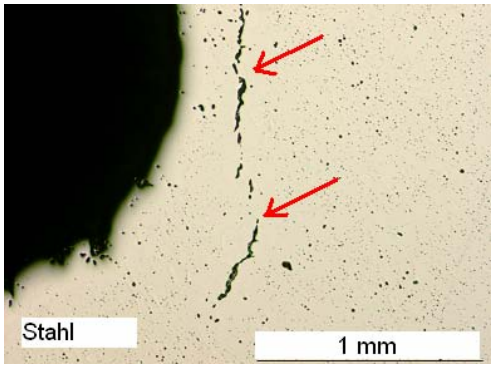

Bild 83 - Schliffbild, Catamold Überspritzung I

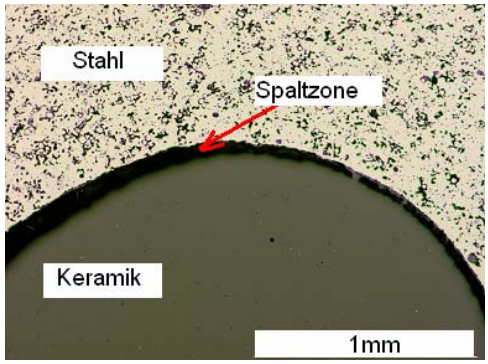

Bild 84 - Schliffbild, Catamold Überspritzung II

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das prozessinterne Fügen von Stahl und Keramik mit Hilfe des 2K-Pulverspritzgießens ist technologisches Neuland, und wurde in dieser Arbeit grundlegend untersucht. Da die kommerziell erhältlichen Spritzgussmassen i.d.R. nicht für den 2K-PIM ausgelegt sind, erfolgte eine Neuentwicklung von Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks auf Basis verschiedener Bindersysteme zur wässrigen, sowie zur thermischen Entbinderung. Da die Prozessfähigkeit kommerzieller Feedstocksysteme gewährleistet ist, wurden unter diesen Catamold®TZP-C, TZP-F315, 430 und 316LB aus dem Hause BASF für Untersuchungen zum Verarbeitungs- und Sinterverhalten ausgewählt. Aus verschiedenen Pulvern wurde St430 von Sandvik Osprey und TZ3YE (ZrO_2) von TOSOH Corp. zur Feedstockentwicklung ausgewählt. Die selbst entwickelten, wie auch die kommerziellen Feedstocks wurden bezüglich ihres rheologischen Verhaltens mit dem Messkneter und dem Hochdruckkapillarviskosimeter untersucht. Aus thermoanalytischen Messungen wurden Entbinderungsregimes für eine oxidative (Nach-) Entbinderung der entwickelten Spritzgussmassen abgeleitet. Das Schwindungsverhalten einzelner Materialsysteme während der Sinterung wurde an einkomponentigen Spritzgussprobekörpern durch Sinterversuche, sowie durch Dilatometeruntersuchungen bei den kommerziellen Feedstocks, charakterisiert. Feedstocks mit gleicher Feststoffbeladung schwinden bei vollständiger Sinterverdichtung um den gleichen Betrag. In der Praxis muss jedoch die werkstoffspezifische Restporosität bei der Schwindungsanpassung zu kombinierender Stahl- bzw. ZrO_2-Feedstocks berücksichtigt werden, welche eine Schwindungsdifferenz von bis zu 5% bewirken kann. Die in dieser Arbeit erreichten Sinterdichten für ZrO_2 lagen unabhängig vom Feedstockfüllgrad (47 Vol.-% und 55 Vol.-%) bei jeweils 98%. Für St430 wurden Sinterdichten von 96% (Φ_B = 55 Vol%) bei einer Sintertemperatur von 1450°C und 94% (Φ_B = 47 Vol.-%) bei einer Sintertemperatur von 1350°C erreicht. Da der Stahl bei 1450°C bereits Schmelzerscheinungen zeigt, sollte die Sintertemperatur hier nicht höher als 1400°C gewählt werden. Um in Zukunft eine optimale Verdichtung bei der Stahlsinterung zu erreichen, ist es auch notwendig zu klären, wie das Temperaturfeld im Sinterofen (Heidorn) beschaffen ist, denn bei den durchgeführten Versuchen kam es zu einer inhomogenen Sinterschwindung der Stahlproben (identischer Zusammensetzung). Die in einem 2K-Formwerkzeug miteinander kombinierten Zirkonoxid- und St430-Feedstocks jeweils gleicher Feststoffbeladung (47 Vol.-% und 55 Vol.-%) wiesen nach dem Sintern eine Schwindungsdifferenz von 1,20% bzw. 2,02% auf. Durch das Überspritzen von Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks gleicher Feststoffbeladung konnte ein sinterstabiler Materialverbund erhalten werden. 2K-Probekörper (St430/ZrO_2) mit planer

Fügefläche wiesen oftmals Delaminationserscheinungen während der oxidativen Nachentbinderung, immer jedoch während der Sinterung auf. Das Überspritzen zweier Feedstocks bewirkt eine Durchmischung beider Werkstoffsysteme, welche dadurch untereinander eine gewisse mechanische Verklammerung aufbauen. Außerdem werden die unterschiedlichen Schwindungsdynamiken beider Werkstoffpartner innerhalb des gradierten Mischsystems kompensiert, so dass die sich aufbauenden Spannungsspitzen während der Sinterung vom Material aufgenommen werden können und nicht zum Zerbrechen des Verbundes führen. Bei den kombinierten ZrO_2- Feedstocks Catamold TZP-C und TZP-F315 kam es trotz planer Fügefläche nicht zur Delamination während der Sinterung. Ausgehend von den Dilatometeruntersuchungen kann hier geschlussfolgert werden, dass Werkstoffsysteme mit weitestgehend ähnlicher Sinterschwindungscharakteristik (d.h. gleicher Schwindungsbetrag, gleiche Schwindungs-geschwindigkeit, Einsetzen der Sinterschwindung bei gleicher Temperatur) potentielle Fügepartner darstellen. Die Untersuchungen zur Feedstockentwicklung haben gezeigt, dass die Wahl des Bindersystems i.d.R. ausschlaggebend für die Prozessfähigkeit des Feedstocks ist. Agar-Feedstocks trocknen leicht aus, und konnten daher in dieser Arbeit nicht verarbeitet werden. Mirathen-Feedstocks ließen sich im Falle der Stahl-Feedstocks aufgrund des hohen Dampfdruckes nicht bauteilschonend entbindern. Gegebenenfalls sollten hier Modifizierungen im Entbinderungsregime (längere Haltezeiten) wie auch in der Binderzusammensetzung (höherer Parrafinanteil) vorgenommen werden. Unter den selbst entwickelten Feedstocksystemen gelten die Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks auf Licomontbasis als am aussichtsreichsten für die Weiterführung der Versuche. Die Möglichkeit der wässrigen Vorentbinderung ist von großem Vorteil für eine bauteilschonende Entbinderung. Durch das Einbringen eines geringen HDPE-Anteils konnte die Festigkeit der Stahl-Feedstocks gesteigert werden, so dass ein stabiler Formkörper, welcher defektfrei aus der Werkzeugform ausgeworfen wird, erhalten werden konnte. Da die hochgefüllten ZrO_2-Feedstocks (Mirathen- und Licomont-Basis zu je 55 Vol.-%) nur unter sehr hohen Spritzdrücken (1800 bar bzw. 1500 bar) zu verarbeiten waren, wird empfohlen, die Feedstockbeladung auf 50 Vol.-% zu senken. Entsprechende ZrO_2 -Feedstocks könnten dann mit den korrespondierenden Stahl-Feedstocks (z.B. Licomont-St430 50 Vol.-%), welche in dieser Arbeit bereits verarbeitet wurden kombiniert werden. Des weiteren muss bei einer oxidativen Nachentbinderung der Stahl-Feedstocks die Neigung zur Oberflächenkorrosion von St430 berücksichtigt werden. Dabei sollten Temperaturen oberhalb 320°C stets vermieden werden, um die Sinterfähigkeit des Stahlpulvers nicht zu gefährden. Sollte sich das Bindersystem nicht bei dieser Temperatur ausbrennen lassen, so muss die Entbinderung unter

Argonatmosphäre bei entsprechend höherer Temperatur durchgeführt werden. Zusammenfassend können für zu fügende Werkstoffsysteme im 2K-PIM drei Bedingungen für das Zustandekommen eines sinterfähigen Werkstoffverbundes formuliert werden:

- korrespondierende Materialsysteme müssen bezüglich ihrer Sinterschwindung betragsmäßig einander angepasst sein,
- die Schwindungsgeschwindigkeiten beider Materialsysteme müssen möglichst gleich groß sein und
- das Einsetzen der Sinterschwindung muss möglichst bei der selben Temperatur bzw. zur gleichen Zeit erfolgen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit, erfolgte eine Anpassung des Schwindungsbetrages von Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks, womit die erste der drei Bedingungen erfüllt wurde. Für zukünftige Versuche wird empfohlen, mit gradierten Werkstoffmischsystemen zu arbeiten, um so die als zweite Bedingung genannte Anpassung der Schwindungsgeschwindigkeiten beider Werkstoffe zu realisieren. Dabei kann es sich als aussichtsreich erweisen, wenn zur besseren Verbundrealisierung eine gradierte Zwischenschicht (Mischsystem aus beiden Werkstoffpartnern) zwischen die zu verbindenden Werkstoffe eingebracht wird. Zur Erhöhung der Verbundfestigkeit kann ebenfalls eine formschlüssige Verklammerung zwischen den zu fügenden Werkstoffen, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt wurde, beitragen. Eine Möglichkeit, die dritte Bedingung zu realisieren, könnte darin bestehen den 2K-Probekörper in einem Schnellbrandofen unter sehr hohen Aufheizgeschwindigkeiten (z.B. 200K/min) zu sintern. Damit würde der Startpunkt der Sinterschwindung beider Werkstoffpartner auf den gleichen Zeitpunkt fallen.

Literaturverzeichnis

[1] anonym (2005):
Powder injection molding worldwide market report and industry directory, Innovative Material Solutions Inc., 2005, URL: http://www.imspowder.com/marketinfo.html

[2] German M.R., Cornwall R.G. (2001):
Powder injection molding year 2000 market and industry report, International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 37 No. 1, 2001, S. 40-41

[3] Greim J. (1990):
Keramische Formmassen – Anwendungen und Verarbeiten durch Spritzgießen, in: Neue Werkstoffe und Verfahren beim Spritzgießen, VDI-Verlag, Düsseldorf 1990, S.81-100

[4] German M.R., Bose A. (1997):
Injection molding of metals and ceramics, Existing applications, Metal Powder Industries Federation, Princeton 1997, S. 305-337

[5] Eckardt H. (1990):
Mehrkomponentenspritzgießen, in: Neue Werkstoffe und Verfahren beim Spritzgießen, VDI-Verlag, Düsseldorf 1990, S.149-194

[6] Wohlfromm H., Blömacher M., Weinand D. (1998):
Rostfreie Stähle im Pulverspritzguss – Verarbeitung, Eigenschaften und Anwendungen, Seminar Werkstoffe im Pulverspritzguss, SKZ Stuttgart, 1998.

[7] DIN EN 657 (1994):
Thermisches Spritzen – Begriffe, Einleitung, Beuth-Verlag, Berlin, 1994.

[8] Heinz A. (o.J.):
Verbindungen und Verbunde – Integration von Keramik in Geräte, CERAM, System- und Verschleißteile GmbH, Hermsdorf, URL: http://www.keramverband.de/keramik/pdf/02/sem02_18.pdf

[9] Schnieders J., Potente H. (2002):
Möglichkeiten und Grenzen des Fügens von Sinterkeramiken und –metallen im Grünlingstadium, Abschlussbericht zum AiF-Forschungsprojekt Nr. 12.672N, Universität Paderborn Institut für Kunststofftechnik 2002.

[10] Schwister K. (1999):
Taschenbuch der Chemie, Fachbuchverlag Leipzig, 1999: S. 363 - 365

[11] Evans J.R.G., Edirisinghe M.J., Zhang J.G. (1989):
A catalogue of ceramic injection moulding defects and their causes, Industrial Ceramics Vol. 9 No. 2, 1989: S. 72 – 82

[12] Walcher H., von Witzleben M. (2005):
Aufbereitung von keramischen Spritzgussmassen, Sonderdruck aus Werkstoffe in der Fertigung, Inmatec GmbH Rheinbach, 2005

[13] German R.M., Bose A. (1997):
Injection molding of metals and ceramics, Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1997: S. 26 – 50

[14] anonym (2005):
Produktinformation Scherwalzenkompaktor Bellaform, Ingelheim, 2005, URL: http://www.bellaform.com

[15] Merz P., Spur G. (1997):
Compounding of feedstocks for injection moulding, CFI Berichte DKG 74 No. 7/8, 1997: S.371 – 375

[16] Elsner P., Uhlmann E. (o.J.):
Analysis of compounding and injection moulding process of ceramic powders, Institute for Machine Tools and Factory Management, TU Berlin.

[17] Bühler A., Grifoni M., Jorio M., Kaiser W. (2001):
Exakt optimierte Strukturen im Nanobereich in Griffnähe, CIM-Technologie, Kunststoffe-Synthetics Heft 1, 2001 : S.7

[18] Rath S., Merz L., Ritzhaupt-Kleissl H.J., Ruprecht R., Haußelt J. (2002):
Ceramic feedstocks for micro powder injection molding, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung III, 2002.

[19] Gauckler L.J. (2001):
Ingenieurkeramik 2 – Herstellung von Keramik, Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich, 2001: S. 206

[20] Rief B. (2003):
Mehrkomponentenwerkzeuge- Mehr Farbe und Funktion, in: Kunststoffe 6, Carl Hanser Verlag, München, 2003.

[21] Haußelt J., Ruprecht R., Finnah G., Piotter V., Örlygsson G. (2002):
Ceramic microparts by multi-component powder injection molding, Forschungszentrum Karlsruhe Institut für Materialforschung, 2002.

[22] Stephenson D.J., Logan P.M., Alcock J.R. (1998):
Surface engineering by co-injection moulding, Surface & Coatings Technology 105, 1998: S.65-71

[23] Hanson S. (1999):
Surface engineering by powder coinjection moulding, Surface Engineering Vol. 15 No. 2, 1999: S. 159-182

[24] Davies S., Eckardt H. (o.J.):
An introduction to multicomponent (sandwich) injection moulding, in: Plastics and Rubber International Vol. 4 No. 2.

[25] Finnah G., Örlygsson G., Piotter V., Rupprecht R., Haußelt J. (2005):
Drei Sonderverfahren in einem- 2K Mikropulverspritzgießen, Kunststoffe 1, Carl Hanser Verlag München, 2005.

[26] Schneider J., Iwanek H., Zum Gahr K.H. (2004):
Charakterisierung des Verschleißverhaltens von Formeinsatz-Werkstoffen für das Mikro-Pulverspritzgießen, Materialwissenschaften und Werkstofftechnik 35 Nr. 10/11, 2004: S.729 – 735

[27] Schneegans D., Gattringer R., Emmerich (2005):
Mehrkomponenten-Spritzguss, KGK Kautschuk-Gummi-Kunststoffe 01-02

[28] German R.M., Bose A. (1997):
Injection molding of metals and ceramics, Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1997: S. 138 – 140

[29] anonym (2005):
Schulungsunterlagen Maschineneinstellkurs, Arburg GmbH & Co KG Lossburg, 2005.

[30] Steinbichler G. (1995):
Verbundspritzgiesstechnik- Multifunktionalität in einem Arbeitsschritt, in: Kunsstoffe 9, Carl Hanser Verlag, München, 1995.

Verzeichnis der Abbildungen

Bild 1- ausgewählte Verfahren zur Herstellung stoffschlüssiger Werkstoffverbunde 11
Bild 2 - Phasenumwandlungen bei Zirkoniumdioxid (ZrO2) 13
Bild 3 - Sigma-Kneter [13] 15
Bild 4- Walzenkneter [13] 15
Bild 5- Doppelschneckenextruder (nach [13]) 15
Bild 6 - Scherwalzenkompaktor [14] 15
Bild 7- Drehmoment-Zeit-Schaubild verschiedener Feedstockbeladungen (nach [13]) 16
Bild 8- Zusammenhang zwischen Feedstock-Dichte und –Füllgrad für einen Metall-Feedstock (nach [13]) 17
Bild 9-kommerzielle Feedstock- und Bindersysteme 21
Bild 10- Binder-Pulver-Compound im Feedstock (nach [13]) 22
Bild 11 - Verfahrensübersicht nach [20] 24
Bild 12 – Co-Injection Moulding Variante I [24] 26
Bild 13 - Co-Injection Moulding Variante II [24] 26
Bild 14 - Drehtischkonzept für den Mehrkomponentenspritzguss [5] 27
Bild 15 - Kernzugwerkzeug für den Verbundspritzguss [5] 27
Bild 16 - Verbundspritzen durch Einlegen [5] 28
Bild 17 - 2K Spritzgussmaschine, schematisch (nach [28]) 29
Bild 18 - Spritzeinheit (nach [28]) 29
Bild 19 - Zylinderkopf (nach [28]) 29
Bild 20 - Grundablauf Spritzguss (nach [29]) 30
Bild 21 - Messkneter 34
Bild 22 - Hochdruckkapillarviskosimeter 35
Bild 23 - Feedstockgranulat 38
Bild 24 - 2Liter Kneter Firma Linden 39
Bild 25 - Scherwalzenkompaktor 39
Bild 26 - Maße an Stabformkörpern 41
Bild 27 - Maße an Zylinderformkörpern 41
Bild 28 - Lagerung entbinderter Proben 41
Bild 29 - Vorentbinderung im Wasserbad 42
Bild 30 - Verteilungssumme der Ausgangspulver 44
Bild 31 – ZrO2 TZ-3Y-E 45

Bild 32 - St 316 Osprey - gasverdüst 45
Bild 33 - St 430 HC-Starck - wasserverdüst 45
Bild 34 - St 316 HC-Starck - gasverdüst 45
Bild 35 - Dilatometerkurven Catamold TZP-C / TZP-F 315 unter Luftatmosphäre 47
Bild 36 - Dilatometerkurven Catamold TZP-C / 430 / 316LB unter H2-Atmosphäre 49
Bild 37 - Drehmomentkurven verdünnter Catamold 430-Feedstocks bei 180°C 52
Bild 38 - Scherviskositäten verdünnter Catamold 430-Feedstocks bei 180°C 52
Bild 39 - Drehmomentkurven aufkonzentrierter Catamold TZP-C –Feedstocks bei 170°C ... 53
Bild 40 - Scherviskositäten aufkonzentrierter Catamold TZP-C -Feedstocks bei 170°C 53
Bild 41 - Temperatur-Zeit-Verhalten eines Agar-Feedstocks 56
Bild 42 - Festikeitssteigerung von Licomont-Stahlfeedstocks durch HDPE-Zugabe (prozentuale Angaben in der Legende bezogen auf Licomontmassenanteil), Messtemperatur 130°C 57
Bild 43 - Temperaturverhalten eines Licomont-Stahl-Feedstocks (45vol%) 58
Bild 44 - Drehmoment-Temperatur-Verhalten von eines Licomont ZrO2-Feedstocks (55vol%) 58
Bild 45 - Scherviskositäten von Licomont-Zirkonoxid-Feedstock (55vol%) Mischaggregat: Scherwalze 59
Bild 46 - Scherviskositäten von Licomont-Stahl-Feedstock (45vol%) Mischaggregat: Messkneter 60
Bild 47 - Scherviskositäten von Licomont-Stahl-Feedstock (55vol%) Compoundierung: Scherwalze 60
Bild 48 - Variation des Paraffinanteils bei Mirathen-St430-Feedstocks (T=130°C) 61
Bild 49 - Temperaturabhängigkeit des Mirathen-ZrO2-Feedstock (55vol%) 62
Bild 50 - Mi-St430 (40vol%) 64
Bild 51 - Mi-St430 (50vol%) 64
Bild 52 - Mi-St430 (55vol%) 64
Bild 53 - Mi-ZrO2 (55vol%) 64
Bild 54 - Massenabnahme bei wässriger Vorentbinderung von Licomont-Feedstocks bei 70°C 66
Bild 55 - Ableitung eines Entbinderungsregimes für Agar-Feedstocks 68
Bild 56 - Ableitung eines Entbinderungsregimes für Licomont-Feedstocks 69
Bild 57 - thermische Analyse des Licomont-ZrO2-Feedstocks 70
Bild 58 - Ableitung eines Entbinderungsregimes für Mirathen-Feedstocks 71

Bild 59 - Sinterschwindung ausgewählter Feedstocks (in Tabelle 25 grau hinterlegt)..... 72
Bild 60 - 2K-Stäbe bei 1450°C gesintert (Licomont-Basis) 74
Bild 61 - 2K-Stäbe nach Sinterung bei 1350°C unter inhomogenem Ofentemperaturfeld (Catamold-Basis)..... 74
Bild 62 - Catamold TZP-C 76
Bild 63 - Catamold St430..... 76
Bild 64 - Licomont TZ3YE..... 76
Bild 65 - Licomont St430..... 76
Bild 66 - Mirathen TZ3YE..... 76
Bild 67 - Mirathen St430..... 76
Bild 68 - Korrosionserscheinung bei St 430 (TA Ag_St430) 78
Bild 69 - Röntgenbeugungsspektren St430..... 78
Bild 70 - pH-Wert von wässrigen St430 Suspensionen bei 70°C 78
Bild 71 - 2K-Stäbe Licomontbasis, vorentbindert 80
Bild 72 - 2k-Stäbe Licomontbasis, gesintert (1450°C) 80
Bild 73 - 2K-Stäbe ZrO2 gesintert, Catamold..... 80
Bild 74 - Überspritzung, 2K-Stab Licomontbasis , grün..... 81
Bild 75 - Überspritzung, 2K-Stab Licomontbasis , gesintert 81
Bild 76 - 2K-Stab Licomontbasis, gesintert (1450°C) 81
Bild 77 - 2K-Probekörper, Mirathenbasis, grün..... 81
Bild 78 -2K-Stab Catamoldbasis, gesintert (1350°C) 82
Bild 79 - 2K-Stäbe Vergleich grün, gesintert..... 82
Bild 80 - Überspritzung in Fügezone, 2K-Stab, Catamoldbasis, gesintert 82
Bild 81 - Überspritzung schematisch 82
Bild 82 - Fügezone 2K-Stab gesintert, Catamoldbasis 82
Bild 83 - Schliffbild, Catamold Überspritzung I..... 82
Bild 84 - Schliffbild, Catamold Überspritzung II 82

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1 - Werkstoffkennwerte 10
Tabelle 2 - Pulvercharakterisierung laut Hersteller 31
Tabelle 3 – Sinterschwindung kommerzieller Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks 32
Tabelle 4 - Kennzeichnung der Bindersysteme 33
Tabelle 5 - Kennung Messkneter 34
Tabelle 6 - Kennung HKV 35
Tabelle 7 - Feedstockkennung für die thermische Analyse 35
Tabelle 8 - Versuchsbedingungen für die thermische Analyse 35
Tabelle 9 - Feedstocks zur Dilatometeruntersuchung 36
Tabelle 10 - Dilatometerregimes 36
Tabelle 11 - Modifizierung des Catamold-Feedstocks 38
Tabelle 12 - Zusammensetzung der Feedstocks zur Werkstoffpaarungauf Mirathenbasis 38
Tabelle 13 - Misch- und Compoundier-Parameter 39
Tabelle 14 - Spritzgießparameter Werkstoffpaarung III 40
Tabelle 15 - Spritzgießparameter Werkstoffpaarung IV 40
Tabelle 16 - Regime zur Nachentbinderung von Licomont-Feedstocks 42
Tabelle 17 - Entbinderungsregime Mirathen-basierter Feedstocks 42
Tabelle 18 - Regime zur katalytischen 43
Tabelle 19 - Regime zur Nachentbinderung der Catamold- Feedstocks 43
Tabelle 20 - Sinterregimes 43
Tabelle 21 - Pulvereigenschaften 45
Tabelle 22 - Lokalisierung der Dilatometerpeaks für Catamold TZP-C / F 315 unter Luftatmosphäre 46
Tabelle 23 – Schwindungsbeträge für Catamold TZP-C / F 315 unter Luftatmosphäre 46
Tabelle 24 - Lokalisierung der Dilatometerpeaks für Catamold TZP-C / 430 / 316LB unter H_2-Atmosphäre 48
Tabelle 25 – Schwindungsbeträge für Catamold TZP-C / 430 / 316LB unter H_2-Atmosphäre 48
Tabelle 26 - Sintereigenschaften der Feedstocks 73
Tabelle 27 -Verarbeitungsparameter der korrespondierenden Feedstocks beim 2K-PIM 79

Verzeichnis der Anlagen

Anlagenteil

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir am heutigen Tage beim Prüfungsamt der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden eingereichte

Diplomarbeit zum Thema:

„2 Komponenten-Spritzguß, Entwicklung von Stahl-Keramik-Verbunden“

vollkommen selbständig verfasst und keine als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Dresden, 15.11.2005 Andreas Baumann

Thesen zur Diplomarbeit

„2-Komponenten-Spritzguss, Entwicklung von Stahl-Keramik-Verbunden“

1 Im 2K-Pulverspritzguss zu kombinierende Stahl- bzw. Keramik-Feedstocks müssen bezüglich ihres Schwindungsbetrages einander angeglichen werden, um die in der Fügezone wirkenden Eigenspannungen, die zur Rissbildung führen können, zu minimieren.

2 Ausgehend von den Feststoffbeladungen kommerzieller Stahl- und Zirkonoxid-Feedstocks ist eine Schwindungsanpassung im Bereich von ca. 45 Vol.-% bis 55 Vol.-% durchzuführen.

3 Stahlpulver unterliegen bei oxidativen Entbinderungsprozessen korrosiven Einflüssen. Um deren Sinterfähigkeit nicht zu gefährden, dürfen unter Luftatmosphäre Temperaturen von 320°C nicht überschritten werden.

4 Die betragsmäßige Schwindungsanpassung korrespondierender Feedstocksysteme, sowie die Anpassung der Schwindungsdynamik der beiden Werkstoffpartner stellen ein notwendiges Kriterium für den Erhalt eines sinterfähigen Werkstoffverbundes dar.

5 In der Sintertechnik übliche geringe Aufheizraten (1 K/min bis 5 K/min) führen i.d.R. dazu, dass die Werkstoffpartner zeitversetzt schwinden, und bedingen so die Aufhebung des Verbundes, der nur durch ihre Oberflächenrauhigkeit verzahnten Fügeflächen. Durch das Einbringen einer (gradierten) Mischzone im Fügebereich kann dem entgegengewirkt werden und ein sinterstabiler 2K-Formkörper (Stahl/ZrO_2) erhalten werden.

Dresden, 15.11.2005

Andreas Baumann